

Frank Graf

**Pyrolyse- und Aufkohlungs-
verhalten von C_2H_2 bei der
Vakuumaufkohlung von Stahl**



Frank Graf

**Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C_2H_2
bei der Vakuumaufkohlung von Stahl**

Pyrolyse- und Aufkohlungs- verhalten von C_2H_2 bei der Vakuumaufkohlung von Stahl

von
Frank Graf



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2007

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-193-4

Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURSWISSENSCHAFTEN

(Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Frank Graf

aus Baden-Baden

Tag des Kolloquiums: 27.06.2007

Referent: Prof. Dr.-Ing. R. Reimert

Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe (TH).

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. *Rainer Reimert*, danke ich sehr herzlich für die stetige Unterstützung und Förderung meiner Arbeit sowie für die zahlreichen sowohl fachlichen als auch privaten Diskussionen. Außerdem möchte ich ihm für das Vertrauen und den großen Entscheidungsfreiraum danken, die er mir entgegengebracht hat. Herrn Prof. Dr.-Ing. *Olaf Deutschmann* danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und für die wertvollen Anregungen zu meiner Arbeit.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter am Institut gilt mein Dank. Besonderer Dank für ihre große Hilfsbereitschaft und ihr Engagement gilt Frau *Sabina Hug*, die mir bei allen analytischen Fragen zur Seite stand, den Herren *Frank Herter* und *Horst Haldenwang* für die anlagentechnische Unterstützung, dem leider viel zu früh verstorbenen Herrn *Klaus Peter Kiefer*, der durch sein umfangreiches und vielseitiges Wissen immer eine Idee parat hatte sowie Frau *Inga Schlien* und Frau *Sabine Hecht* für die Unterstützung bei allen organisatorischen und verwaltungstechnischen Fragen.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen, die mich im Rahmen einer Studien-, Diplomarbeit oder als internationale Seminaristen auf dem Gebiet der Vakuumaufkohlung unterstützt haben. In der Reihenfolge ihres Erscheinens waren dies *Gelase Mbadanga Muanda*, *Christina Haunss*, *Ali Sinag*, *Thomas Thömmes*, *Walter Sawady*, *Tomás Suchý*, *José Entalba García*, *Carlos Alexander Trujillo*, *Dominik Lasch*. Hervorzuheben ist hierbei *Dominic Buchholz*, der mich in der Endphase meiner Arbeit entscheidend weitergebracht und durch seine eigenständige Arbeitsweise entlastet hat. Mein besonderer Dank gilt meinem langjährigen Wegbegleiter *Siegfried Bajohr* dessen Arbeit ich nahtlos weiterführen und mit dem ich in fruchtbaren Diskussionen viele offene Fragestellungen beantworten konnte. Weiterhin möchte ich meinen ehemaligen Arbeitskollegen *Markus Brune*, *Ullrich Hennigs*, *Agnes von Garnier*, *Martin Rohde*, *Marc Schier*, *Hannes Storch*, *Dominic Unruh*, *Vincent van Buren* und *Markus Wolf* sowie allen anderen Kollegen für die sehr schöne Zeit danken, die ich auch außerhalb des Arbeitsgeschehens im Rahmen zahlreicher Freizeitaktivitäten mit ihnen verbringen durfte.

Der Firma Robert Bosch GmbH danke ich für die finanzielle Unterstützung ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre und für die vielen Hinweise auf praxisrelevante Aspekte. Den Mitarbeitern Herrn Dr. Steffen Hein, Herrn Dr. Johannes Koke, Herrn Dr. Thomas Waldenmeier und der ehemaligen Doktorandin Frau Claudia Sauerborn danke ich für die intensiven Diskussion und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle einen besonders großen Dank aussprechen, da sich mich während meines gesamten Ausbildungsweges unterstützt haben. Die Mitarbeit im elterlichen Heizungsbetrieb hat mich schon frühzeitig zu verantwortungsvollem und selbständigem Handeln ermutigt.

Bei meiner Lebensgefährtin Christiane, die mich schon seit meiner Schulzeit begleitet, bedanke ich mich für die moralische Unterstützung und das Verständnis, das sie mir nicht nur in arbeitsreichen Zeiten entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Technische Aspekte des Einsatzhärtens	5
2.1 Wärmebehandlung von Werkstücken.....	5
2.2 Einsatzhärten von Stahlbauteilen.....	7
2.2.1 Teilprozess Aufkohlen.....	7
2.2.2 Kohlenstofffreisetzung und -aufnahme.....	13
2.2.3 Härten.....	20
2.2.4 Vakuumaufkohlung mit Gashochdruckabschreckung.....	22
3 Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen	24
3.1 Pyrolyse von Ethin.....	24
3.2 Bildung von Aufbauprodukten.....	27
3.2.1 Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Ruß.....	27
3.2.2 Bildung von Pyrokohlenstoff.....	29
3.3 Bewertung und Ableiten des weiteren Vorgehens.....	31
4 Versuchsapparaturen und -durchführung	32
4.1 Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“.....	32
4.1.1 Versuchsaufbau.....	32
4.1.2 Analytik.....	33
4.1.3 Versuchsdurchführung.....	35
4.1.4 Versuchsauswertung.....	35
4.2 Thermowaage.....	37
4.2.1 Versuchsaufbau.....	37
4.2.2 Analytik.....	41
4.2.3 Versuchsdurchführung.....	43

4.2.4	Versuchsauswertung	45
4.3	Vakuumapparatur	47
4.3.1	Versuchsaufbau.....	47
4.3.2	Analytik.....	51
4.3.3	Versuchsdurchführung	52
4.3.4	Versuchsauswertung.....	52
5	Strömungsmechanische Simulation der verwendeten Reaktoren.....	54
5.1	Grundlagen zur CFD-Simulation.....	54
5.1.1	Bilanzgleichungen	54
5.1.2	Diskretisierung.....	55
5.2	CFD-Programm FLUENT	56
5.3	CFD-Simulation „Thermowaage“	57
5.3.1	Geometrie- und Netzgenerierung	57
5.3.2	Randbedingungen	57
5.3.3	Simulationsergebnisse	58
5.4	CFD-Simulation „Vakuumapparatur“	60
5.4.1	Geometrie- und Netzgenerierung	60
5.4.2	Randbedingungen	62
5.4.3	Simulationsergebnisse	62
6	Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse von Ethin	67
6.1	Versuche an der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“	67
6.1.1	Umsatz von Ethin	68
6.1.2	Ausbeute an Methan und Ethen	69
6.1.3	Ausbeute an C ₄ - und C ₆ -Kohlenwasserstoffen und an Ruß	71
6.1.4	Wasserstoffbilanz	75
6.1.5	Formalkinetische Modellierung der Ethinpyrolyse	75
6.2	Versuche an der Thermowaage	80
6.2.1	Versuche mit acetonfreiem Ethin.....	80
6.2.2	Vergleichende Untersuchungen mit anderen Kohlenwasserstoffen und Einfluss der Wasserstoffzugabe auf die Ethinpyrolyse	86

6.3	Versuche an der Vakuumapparatur.....	89
7	Untersuchungen zum Aufkohlungsverhalten von Ethin	91
7.1	Vorbemerkungen.....	91
7.2	Versuche an der Thermowaage	92
7.2.1	Versuchsprogramm.....	92
7.2.2	Voruntersuchungen.....	93
7.2.3	Maxima des Aufkohlungsnutzungsgrads und der Aufkohlungsstromdichte bei der Aufkohlung mit Ethin	96
7.2.4	Zeitlicher Verlauf der Aufkohlung mit Ethin	101
7.2.5	Vergleichende Untersuchungen mit Ethen, Propan, Vinylacetylen und mit Ethin unter Wasserstoffzugabe.....	105
7.3	Versuche an der Vakuumapparatur.....	109
7.3.1	Versuchsprogramm.....	109
7.3.2	Kohlenstoffverteilung und Aufkohlungszahl.....	110
7.3.3	Zeitliche Verläufe der Abgaszusammensetzung	111
8	Zusammenfassung	114
9	Literaturverzeichnis	118
A	Ergänzungen zu den Versuchsapparaturen und -durchführungen	139
A.1	Verwendete Gase.....	139
A.2	Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“	140
A.2.1	Temperaturprofile	140
A.2.2	Analytik.....	142
A.2.3	Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl.....	147
A.2.4	Berechnung der Verweilzeit	149
A.3	Apparatur „Thermowaage“	151
A.3.1	Abmessungen und Anordnung der Stahlproben im Reaktor	151
A.3.2	Analytik.....	153
A.3.3	Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl.....	154
A.4	Vakuumapparatur	155
A.4.1	Temperaturprofile	155

A.4.2	Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl	156
A.4.3	Berechnung der Gaszusammensetzung	157
A.4.4	Berechnung der austretenden Stoffströme.....	158
A.4.5	Abschätzung der Ethinverarmung während der Aufkohlung.....	159
B	Ergänzungen zur CFD-Simulation	163
B.1	Berücksichtigung von Wärmestrahlung	163
B.1.1	Grundbegriffe der Wärmestrahlung	163
B.1.2	Formulierung der Strahlungstransportgleichung.....	164
B.1.3	Beschreibung des DO-Strahlungsmodells.....	166
B.2	Vereinfachende Annahmen für Stoffdaten.....	167
B.3	Ergänzungen zur CFD-Simulation „Thermowaage“	167
B.4	Ergänzungen zur CFD-Simulation „Vakuumapparatur“	168
B.4.1	Geometrie.....	168
B.4.2	CFD-Simulation der homogenen Pyrolyse von Propan	169
C	Modellierung der Ethinpyrolyse.....	172
C.1	Modellgleichungen.....	172
C.2	Ergänzende Berechnungsergebnisse.....	173
D	Ergänzungen zu den Versuchen zur homogenen Pyrolyse von Ethin	176
D.1	Versuche an der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“	176
D.2	Versuche an der Thermowaage	181
D.2.1	Ethinpyrolyse.....	181
D.2.2	Vergleich mit anderen Kohlenwasserstoffen	189
D.2.3	Vergleichende Untersuchungen mit acetonhaltigem Ethin	192
D.3	Versuche an der Vakuumapparatur.....	193
E	Ergänzungen zu den Versuchen zum Aufkohlungsverhalten von Ethin .	199
E.1	Thermogravimetrische Untersuchungen zur Stahlaufkohlung	199
E.1.1	Versuchsprogramm	199
E.1.2	Ergebnisse der Vorversuche	201
E.1.3	Kohlenstoffverteilung und Aufkohlungszahl.....	203
E.1.4	Zeitlich aufgelöste Darstellung der Aufkohlungsversuche	207

E.2 Aufkohlungsversuche an der Vakuumapparatur.....	208
F Messdaten.....	210
F.1 Versuche zur homogenen Pyrolyse von Ethin.....	210
F.1.1 Versuche an der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“	210
F.1.2 Versuche an der Thermowaage	214
F.1.3 Versuche an der Vakuumapparatur.....	215
F.2 Aufkohlungsversuche	217
F.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen zur Stahlaufkohlung.....	217
F.2.2 Aufkohlungsversuche an der Vakuumapparatur	219

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
a_c	Kohlenstoffaktivität	$\frac{p_c}{p_c^D}$	-
$a - f$	Koeffizienten	-	-
\bar{a}	differenzielles Flächenelement	$dx \cdot dy$	m ²
A	Fläche	L^2	m ²
A_{C3}	Austenitisierungstemperatur	-	°C
A_i	kohlenstoffbezogene Ausbeute	$\frac{n_{c,i}}{n_{c,0}}$	-
$A(T)$	Anpassungsfunktion	s. Gl. (2.24)	m ² /s
b	Beschleunigung	$\frac{dv}{dt}$	m/s ²
$B(T)$	Anpassungsfunktion	s. Gl. (2.25)	m ² /s
c_i	Konzentration	$\frac{n_i}{V}$	mol/m ³
c_p	Isobare spezifische Wärmekapazität	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=konst}$	J/(g K)
c_V	Isochore spezifische Wärmekapazität	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=konst}$	J/(g K)
d	Durchmesser	L	m
D_{ax}	axialer Diffusionskoeffizient	$\frac{n \Phi_i}{A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}$	m ² /s

D_i	Diffusionskoeffizient	$\frac{n \Phi_i}{A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}$	m^2/s
D_0	Aktivierungsfaktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} D(T)$	m^2/s
e	Stoffmengenänderungsfaktor	$\frac{n_{aus}}{n_0}$	-
\bar{e}_z	Einheitsvektor in z-Richtung	$(0, 0, 1)$	-
E_a	Aktivierungsenergie	$R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_{V=konst}$	$\text{J}/(\text{mol K})$
f_i	Aktivitätskoeffizient	$\frac{a_i}{x_i}$	-
f_{grav}	Volumenbezogene Gravitationskraft	$\rho \cdot g$	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s}^2)$
F	Kraft	$m \cdot \frac{\partial v}{\partial t}$	N
$F_{CO},$ F_{CO2}	Flächeneinheiten Binosmessgerät	-	Vol.-% mm^2
$F_C^l(x_l)$	Legierungsfaktor	-	-
FE	Flächeneinheiten	-	-
H	Enthalpie	$U + p \cdot V$	J
G	Freie Enthalpie	$H - T \cdot S$	J
I	Strahlungsintensität	$\frac{P_{Strahlung}}{A}$	W/m^2
I_λ	Spektrale Intensität	$\frac{dI}{d\lambda}$	W/m^3
k	Laufzahl	-	-
K_{ad}	Gleichgewichtskonstante	$\frac{P_{H_2O}}{P_0 \cdot P_{H_2}}$	$1/\text{bar}$
k_0	Häufigkeitsfaktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k_i(T)$	$1/\text{s}$

k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonst.	$\frac{r_i}{f(c_i)}$	1/s
$K_{a,\lambda}$	Spektraler Absorptionskoeffizient	$\frac{-1}{c_i \cdot l} \ln \frac{I}{I_0}$	m ² /mol
$K_{e,\lambda}$	Spektraler Emissionskoeffizient	$\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,S}}$	1/m
l	Weglänge	L	m
L	Länge, Entfernung	Basisgröße	m
m	Laufzahl	-	-
m	Masse	Basisgröße	kg
M_i	Molmasse der Komponente i	$\frac{m_i}{n_i}$	g/mol
n	Stoffmenge	Basisgröße	mol
p	Druck	$\frac{F}{A}$	N/m ²
P_λ	spektrale Strahlungsleistung	$\frac{E_{\text{Strahlung},\lambda}}{t}$	W
q_{Quell}	Quellterm	$\frac{E_{\text{quell}}}{t \cdot A}$	W/m ²
q_s	Strahlungsdichte schwarzer Strahler	$\frac{P_s}{A}$	W/m ²
Q	Wärmeenergie	$\Delta U = Q + W$	J
Q	Aktivierungsenergie für Diffusion	$R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right)_{V=\text{konst}}$	J/(mol K)
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial t}$	mol/(m ³ s)
$r_{i,A}$	flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{1}{A} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial t}$	mol/(m ² s)
$R_{C_2H_2}$	Restgehalt an C ₂ H ₂	$\frac{n_{c,C_2H_2,\text{aus}}}{n_{c,C_2H_2,0}}$	-
RF	Responsefaktor	-	-

R_i	Koeffizient	-	
S	Entropie	$\frac{Q}{T}$	J/K
S_{Binos}	Umrechnungsfaktor	-	Vol.-%/ mm ²
$S_{i,j}$	Selektivität der Komponente i	$\frac{A_i}{U_j}$	-
S_j	Koeffizient	-	-
t	Zeit	<i>Basisgröße</i>	s
T	Temperatur	<i>Basisgröße</i>	K
u	Geschwindigkeit in x-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
U	Innere Energie	$\sum E_i$	J
U	Umsatz, stationär	$\frac{n_0 - n_1}{n_0}$	-
v	Reaktionsordnung	-	-
v	Geschwindigkeit, Geschwindigkeit in y-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
V_{Charge}	Chargierdichte	$\frac{V_P}{V_R}$	-
V	Volumen	L^3	m ³
w	Geschwindigkeit in z-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
W	Arbeit	$\int F \cdot dl$	J
x	Raumkoordinate in x-Richtung	L	m
$X_{C,Stahl}$	Aufkohlungsnutzungsgrad	$\frac{n_{C,Stahl}}{n_{C,ges,0}}$	-
x_i	Massenanteil	$\frac{m_i}{m_{ges}}$	-

y	Raumkoordinate in y-Richtung	L	m
y_i	Stoffmengenanteil	$\frac{n_i}{n_{ges}}$	-
z	Raumkoordinate in z-Richtung	L	m
$z_{C,i}$	Kohlenstoffanzahl im Molekül	$\frac{n_{C,i}}{n_i}$	-
z_H	Wasserstoffanzahl im Molekül	$\frac{n_{H,i}}{n_i}$	-

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Absorptionsgrad	$\frac{E_{\Phi_{Strahl,abs}}}{E_{\Phi_{Strahl,0}}}$	-
β	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{n_{\Phi}}{A \cdot \Delta c}$	m/s
β	Reflexionsgrad	$\frac{E_{\Phi_{Strahl,reflektiert}}}{E_{\Phi_{Strahl,0}}}$	-
β_H	Wasserstoffbildungsgrad	s. Gl. (4.10)	-
ϕ	Konzentrationsfunktion des Diffusionskoeffizienten	$f(x_C)$	-
ε	Emissionsgrad	$\frac{E_{\Phi_{Strahl,real}}}{E_{\Phi_{Strahl,s}}}$	-
ε_i	Lennard-Jones-Parameter	$E_{Pot} = 4 \varepsilon_i \left\{ \left(\frac{\sigma_i}{l} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{l} \right)^6 \right\}$	J
η	Dynamische Viskosität	$\frac{\tau}{\partial v / \partial y}$	kg/(m s)
λ	Wellenlänge	L	m
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{-E_{\Phi}}{A} \frac{1}{dT/dx}$	W/(m K)
κ	Optische Dicke	Gl. (B.14)	-

$\kappa_{Ru\beta,j}$	Änderung der Rußselektivität	Gl. (4.22)	-
μ_i	Chemisches Potenzial	$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n \neq n_i}$	J/mol
ν	Kinematische Viskosität	$\frac{\eta}{\rho}$	m ² /s
ν_i	stöchiometrischer Faktor d. Komp. i	-	mol
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	kg/m ³
χ	Winkel	Basisgröße	°
σ_i	Lennard-Jones-Parameter	$E_{Pot} = 4 \varepsilon_i \left\{ \left(\frac{\sigma_i}{l}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{l}\right)^6 \right\}$	m
τ	Transmissionsgrad	$\frac{E \Phi_{Strahl,trans}}{E \Phi_{Strahl,0}}$	-
τ	Schubspannung	$\frac{F}{A}$	N/m ²
τ_V	Verweilzeit	$\frac{V_R}{v \Phi_{ges}}$	s
θ_j	Umsatzänderung	Gl. (4.20)	-
${}^n \varphi$	Stoffmengenstromdichte	$\frac{{}^n \Phi}{A}$	mol/(m ² s)
${}^E \Phi$	Energietransportstrom	$\frac{dE}{dt}$	J/s
${}^m \Phi$	Massentransportstrom	$\frac{dm}{dt}$	kg/s
${}^n \Phi$	Stoffmengentransportstrom	$\frac{dn}{dt}$	mol/s
${}^V \Phi$	Volumentransportstrom	$\frac{dV}{dt}$	m ³ /s
ψ_{AK}	differenzielle Aufkohlungszahl	s. Gl. (4.16)	mol/(m ² s)
$\bar{\psi}_{AK}$	integrale Aufkohlungszahl	s. Gl. (4.24)	mol/(m ² s)

Ω	Raumwinkel	$\iint_A \frac{d \vec{e}_{\text{Ursprung}} \cdot d \vec{a}}{l_{\text{Ursprung}}^2}$	sr
Ω_{AB}	Kollisionsintegral	$f\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}}\right)$	m
$\zeta_{Ru\beta,j}$	Änderung der Rußausbeute	Gl. (4.21)	-

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Definition
Bo	Bodenstein-Zahl	$\frac{v \cdot L}{D_{ax}}$
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta}$
Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{\beta \cdot d_K}{D_p}$

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit	$2,99792458 \cdot 10^8$	m/s
g	Normfallbeschleunigung	9,80665	m/s ²
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$	Js
\hbar	Planck Konstante	$\frac{h}{2\pi}$	Js
k_B	Boltzmann Konstante	$\frac{R}{N_A}$	J/K
N_A	Avogadro Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$	1/mol
R	Universelle Gaskonstante	8,31451	J/(mol K)
σ_S	Strahlungskonstante	$5,67 \cdot 10^{-23}$	J/K

Indices

Index	Bedeutung
<i>0</i>	Anfangs-, Standard- oder Bezugswert
<i>Abbr</i>	Abbrand
<i>abs</i>	absorbiert
<i>ad</i>	adsorbiert
<i>AG</i>	Aufkohlungsgas
<i>AK</i>	Aufkohlung
<i>aus</i>	Austritt
<i>Bulk</i>	Bulkphase
<i>D</i>	Dampfdruck
<i>Diff</i>	Diffusion
<i>E</i>	Energie
<i>EK</i>	Entkohlung
<i>g</i>	gasförmig
<i>ges</i>	gesamt
<i>hydr</i>	hydrodynamisch
<i>i</i>	Koeffizient, Spezies, innen
<i>j</i>	Koeffizient, Spezies

<i>Kern</i>	im Innern eines Materials
<i>KF</i>	Klein-Flansch
<i>KW</i>	Kohlenwasserstoff
<i>l</i>	Legierungselement
<i>m</i>	massenbezogen
<i>m</i>	Koeffizient
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal
<i>n</i>	stoffmengenbezogen
<i>NTP</i>	Normalbedingungen
<i>P</i>	Probe
<i>R</i>	Reaktor
<i>Rand</i>	Randschicht
<i>real</i>	realer Körper
<i>reflektiert</i>	reflektiert
<i>Reg</i>	Regler
<i>S</i>	schwarz
<i>Sätt</i>	Sättigung
<i>Stahl</i>	bezogen auf den Stahl

<i>Strahlung</i>	bezüglich der Strahlung
<i>trans</i>	transmitiert
<i>T</i>	Träger
<i>U</i>	bezogen auf die Umgebung
<i>Ursprung</i>	bezogen auf den Ursprung
<i>v</i>	Verweilzeit
<i>V</i>	bezogen auf den Versuch
<i>V</i>	volumenbezogen
<i>V</i>	Vorversuch
<i>x</i>	in Richtung der Raumkoordinate
<i>y</i>	in Richtung der Raumkoordinate
<i>z</i>	in Richtung der Raumkoordinate

Abkürzungen

Index	Bedeutung
α -Eisen	Ferrit
γ -Eisen	Austenit
DMF	Dimethylformamid
FID	Flammenionisationsdetektor

FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
GC	Gaschromatograph
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
KWST	Kohlenwasserstoff
MFC	Massendurchflussregler
NTP	Normalbedingungen
PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
trz	tetragonal-raumzentriert
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZTU-Diagramm	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm

Chemische Substanzen und Elemente

Index	Bedeutung
C	Kohlenstoff
C_{ad}	adsorbierter Kohlenstoff
$C_{\text{gelöst}}$	gelöstes Kohlenstoffatom
$C_{(\text{s})}$	fester Kohlenstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid

CO_2	Kohlenstoffdioxid
CH_{ad}	adsorbiertes CH-Radikal
$\text{CH}_{2,\text{ad}}$	adsorbiertes CH_2 -Radikal
$\text{CH}_{3,\text{ad}}$	adsorbiertes Methylradikal
CH_4	Methan
C_2H	C_2H -Radikal
C_2H_2	Ethin, Acetylen
C_2H_3	Ethylradikal
C_2H_4	Ethen, Ethylen
C_2H_6	Ethan
C_3H_3	C_3H_3 -Radikal
C_3H_6	Propen, Propylen
$1,3\text{-C}_3\text{H}_4$	1,3-Propadien
C_3H_4	Propin
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Aceton
$\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	Dimethylformamid
C_3H_8	Propan
C_4H_2	1,3-Butadiin, Diacetylen
C_4H_3	C_4H_3 -Radikal

C_4H_4	1-Buten-3-in, Vinylacetylen
C_4H_5	C_4H_5 -Radikal
1,3- C_4H_6	1,3-Butadien
1- C_4H_6	1-Butin
C_4H_8	Buten
C_4H_{10}	Butan
1,3- C_5H_6	1,3-Pentadien
c- C_5H_6	Cyclo-Pentadien
C_6H_5	Phenylradikal
1,3- C_6H_6	1-Hexen-3in
C_6H_6	Benzol
C_6H_7	C_6H_7 -Radikal
C_7H_8	Toluol
$C_{10}H_8$	Naphthalin
H	Wasserstoffradikal
H_{ad}	adsorbiertes Wasserstoffradikal
H_2	Wasserstoffmolekül
H_2O	Wasser
O_{ad}	adsorbiertes Sauerstoffradikal

1 Einleitung

Die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen ist Basis vieler industrieller Verfahren. Als Beispiele sind die Herstellung von Industrieruß, die Produktion von Olefinen im Steamcracker und die Herstellung von kohlenstoffbasierten Werkstoffen zu nennen. Durch Kohlenstoffabscheidung und -infiltration hergestellte Werkstoffe werden als Materialien für Bremsscheiben von Flugzeugen verwendet. Sie weisen neben einer Temperaturbeständigkeit bis zu 3000 °C eine hohe Verschleißfestigkeit auf [1-4]. Weitere Anwendungsfelder von Pyrolyseverfahren sind die Abfallbehandlung und die stoffliche und die energetische Nutzung von Biomasse. Beispielsweise kann mit Hilfe einer Flash-Pyrolyse dezentral anfallende Biomasse in kleinen Anlagen in ein Pyrolyseöl umgewandelt werden. Dieses weist im Vergleich zum Ausgangsstoff eine höhere Energiedichte auf und kann in Tanks zu Großanlagen transportiert und dort zu synthetischem Kraftstoff umgewandelt werden [5].

Auch in der Werkstoffwissenschaft spielen Pyrolysereaktionen von Kohlenwasserstoffen eine entscheidende Rolle. Bei der Herstellung von selbstschmierenden oder schützenden Schichten werden durch das Verfahren des „Chemical Vapor Deposition“ Oberflächen mit den gewünschten Eigenschaften durch Abscheidung von Kohlenstoff erzeugt. Die gezielte Aufkohlung von Stahloberflächen, d.h. die Kohlenstoffaufnahme in der Randschicht des Bauteils, ist ein wichtiger Prozessschritt beim Verfahren des Einsatzhärtens, der durch die Kohlenstofffreisetzung aus Kohlenwasserstoffen abläuft [6,7].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen unter den Bedingungen der Vakuumaufkohlung von Stahl untersucht. Die Vakuumaufkohlung von Stahl ist ein modernes Wärmebehandlungsverfahren, mit dem Stahlbauteile für eine anschließende Randschichthärtung aufgekühlt werden können [8]. Das Ziel besteht darin, Bauteile mit harter, verschleißfester Oberfläche bei gleichzeitig duktilem Kern zu erzeugen. Als Kohlenstoffquellen dienen kurzkettenige Kohlenwasserstoffe (z.B. Propan oder Ethin), die in Gegenwart der zu behandelnden Werkstücke bei Temperaturen zwischen 930 – 1050 °C und bei Gesamtdrücken kleiner 20 mbar durch Pyrolyse den für die Aufkohlung der Bauteile notwendigen Kohlenstoff bereitstellen. Der aufgenommene Kohlenstoff diffundiert in das Bauteil und führt zu einer Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in der Randschicht.

Im Anschluss an die Aufkohlung werden die Bauteile mit einer ausreichend hohen Temperaturänderungsgeschwindigkeit abgeschreckt, damit sich in den aufgekohl-

ten Randzonen ein hartes Martensitgefüge ausbilden kann. Der Prozess wird bei reduziertem Druck durchgeführt, um als Aufkohlungsmedien unverdünnte Kohlenwasserstoffe verwenden zu können ohne dabei eine starke Rußbildung in den Anlagen zu bewirken.

Der Aufkohlungsprozess von Stahl kann in fünf, zeitlich nacheinander aber teilweise auch parallel ablaufende physikalische und chemische Teilprozesse unterteilt werden (Abb. 1.1). Die Strömungsverhältnisse (1) im Reaktor beeinflussen die Pyrolyse (2) und den Stofftransport der Kohlenwasserstoffspezies (3) maßgeblich. So kann es beispielsweise durch Totwassergebiete zu ungewollter Rußbildung aufgrund einer erhöhten Verweilzeit kommen. Beim industriellen Prozess muss besonders bei komplizierten Bauteilgeometrien und bei dichter Chargierung der Bauteile an jedem Ort im Ofen eine ausreichende Versorgung mit Aufkohlungsgas sichergestellt werden. Nach dem Antransport und der Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe im Gasraum folgt die Kohlenstofffreisetzung an der Bauteiloberfläche (4). Der letzte Teilprozess ist die Diffusion des Kohlenstoffs im Stahl (5). Die Diffusion bewirkt eine Änderung der Kohlenstoffkonzentration an der Stahloberfläche. Diese beeinflusst wiederum die Kohlenstofffreisetzung und damit auch rückgekoppelt die Pyrolysereaktionen in der Gasphase.

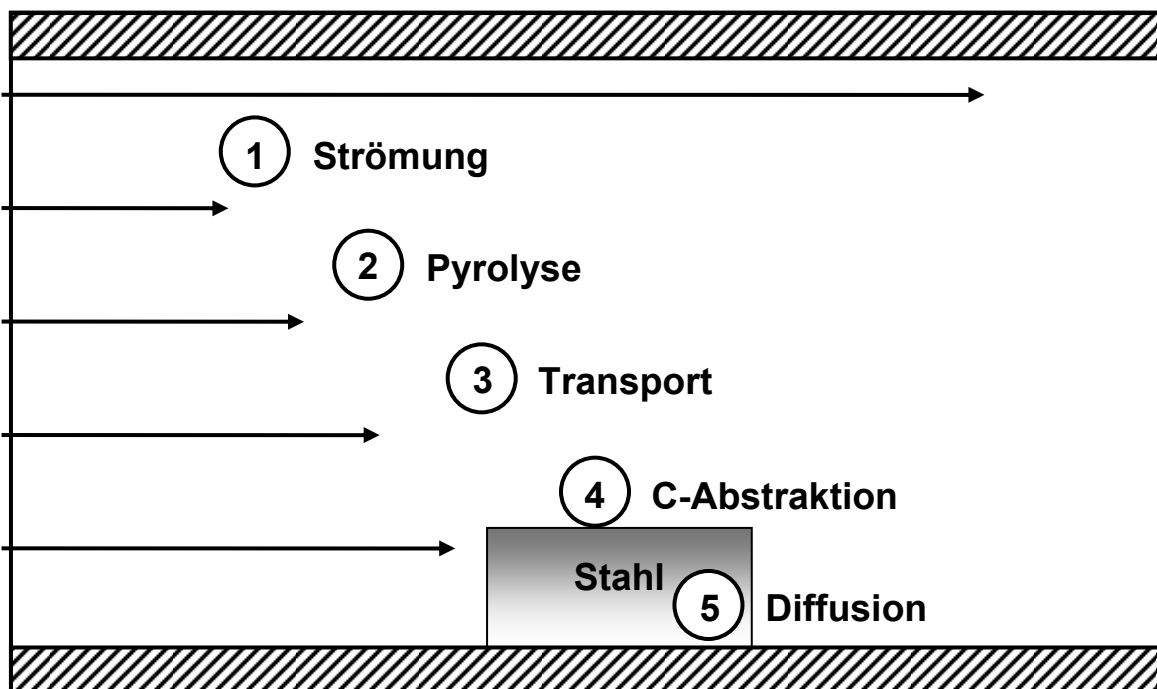


Abb. 1.1: Physikalische und chemische Prozesse bei der Aufkohlung

Für die Automobilindustrie werden mit diesem Verfahren beispielsweise Getriebebauteile wie Zahnräder und Wellen sowie Düsen und Pumpengehäuse für Diesel-

einspritzsysteme aufgekohlt. Die Vorteile des Verfahrens der Vakuumaufkohlung liegen in der aus einer nahezu sauerstofffreien Atmosphäre resultierende hohen Homogenität und Güte des Aufkohlungsergebnisses, in der guten Dosierbarkeit des Aufkohlungsmediums und in der hohen Automatisierbarkeit des Prozesses. In Kombination mit einer Gashochdruckabschreckung ist das Verfahren sehr umweltfreundlich, da Ölabschreckbäder entfallen und das entstehende Abgas durch Abfackeln unschädlich gemacht oder durch Verdünnen tolerierbar entsorgt werden kann [9,10]. Mit der Weiterentwicklung von Ofen- und Dichtungsmaterialien seit den Anfängen der Vakuumaufkohlungsverfahren stellen auch die apparativen Anforderungen kein Hindernis für die großtechnische Nutzung des Verfahrens mehr dar.

Eine Herausforderung stellt die Prozesssteuerung dar. Während die Gasaufkohlung mit Endogas, bestehend aus CO, CH₄, H₂, H₂O und weiteren kurzkettingen Kohlenwasserstoffen, über thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen zwischen Aufkohlungsatmosphäre und Bauteiloberfläche vorausberechnet und gesteuert werden kann, ist dies bei der Vakuumaufkohlung mit reinen Kohlenwasserstoffen nicht möglich. Sowohl die Pyrolysereaktionen in der Gasphase als auch die Aufkohlungsreaktionen an der Oberfläche sind reaktionskinetisch kontrollierte, instationäre Vorgänge. Da die Kohlenstoffbereitstellung aus der Gasphase wesentlich größer als bei der Gasaufkohlung und vor allem schneller ist als die Kohlenstoffaufnahme durch die Stahloberfläche, wird der Aufkohlungsprozess stufenweise durchgeführt, d.h. Aufkohlungs- und Diffusionsphasen, bei denen gaseitig kein Kohlenstoff zur Verfügung gestellt wird, wechseln sich ab. Die Festlegung eines Aufkohlungsprogramms für neue Bauteile gestaltet sich deshalb schwierig und erfolgt bisher nur empirisch. Wirtschaftlich kann das Verfahren bisher nur für Großserien bzw. unter Vorgabe einer bekannten Aufkohlungsprozedur für ähnliche Bauteile eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang sind auch die Bildung von auskondensierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen und von Rußablagerungen in den Öfen und den nachfolgenden Anlagenteile zu nennen, die die Anlagenverfügbarkeit einschränken und den Wartungsaufwand erhöhen.

Zur besseren Beschreibung und Regelbarkeit der Vakuumaufkohlung werden am Engler-Bunte-Institut seit mehreren Jahren speziell die bei der Aufkohlung ablaufenden Pyrolyseprozesse untersucht. Ziel der Untersuchungen war bisher die qualitative und die quantitative Beschreibung der instationären Pyrolysevorgänge während der Aufkohlung für das Aufkohlungsgas Propan [11]. In diesem Zusammenhang wurde ein formalkinetisches Reaktionsnetz für die homogene Propanpyrolyse entwickelt [12].

In letzter Zeit hat sich gezeigt, dass für komplizierte Bauteile mit innenliegenden Oberflächen (z.B. Sacklochbohrungen) Ethin das aufkohlungswirksamste Aufkoh-

lungsmedium ist [13,14]. Ethin neigt aber gleichzeitig auch sehr stark zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und von festen Kohlenstoffverbindungen.

Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die instationären Aufkohlungs- und Pyrolysevorgänge mit Ethin als Einsatzstoff umfassend untersucht und damit die früheren Arbeiten zum Einsatzstoff Propan ergänzend weitergeführt. Ziel war es, einerseits ein formalkinetisches Modell zur Beschreibung der homogenen Ethinpyrolyse zu erstellen und andererseits die Wechselwirkungen zwischen Aufkohlungs- und Pyrolysereaktionen zu erklären. Dazu wurde zunächst die homogene Pyrolyse von Ethin unter typischen Verfahrensbedingungen untersucht, um aus den Messdaten reaktionskinetische Daten für ein formalkinetisches Modell zu generieren. Im nächsten Schritt wurden in einer Thermowaage mit gekoppelter FTIR- und WLD-Gasanalyse Aufkohlungsexperimente durchgeführt, mit denen der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffaufnahme der Stahlbauteile und die gleichzeitige Änderung der Aufkohlungsabgase unter Variation der wichtigsten Prozessparameter erfasst werden konnten. Abschließend wurden Versuche an einer halbtechnischen Vakuumapparatur unter industriellen Aufkohlungsbedingungen durchgeführt, um die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf den industriellen Aufkohlungsprozess zu überprüfen. Um den Einfluss möglicher apparaturbedingter Strömungseigenschaften wie Vermischungszonen oder Totwassergebiete auf die Versuchsergebnisse erkennen und bewerten zu können, wurden die Strömungs- und Temperaturverhältnisse in den verwendeten Reaktoren durch CFD-Simulationen untersucht.

2 Technische Aspekte des Einsatzhärtens

Für das Studium und für die verfahrenstechnische Beschreibung der Pyrolyse- und der Aufkohlungsvorgänge beim Wärmebehandlungsverfahren Einsatzhärten ist ein grundsätzliches Verständnis des Härteprozesses notwendig. In Kap. 2.1 wird zunächst eine grundlegende Einführung in die Wärmebehandlung von Stahlbauteilen gegeben, bevor die Teilprozesse des Einsatzhärtens Aufkohlung, Diffusion und Härten, in Kap. 2.2 näher erläutert werden. Abschließend wird auf das Verfahren der Vakuumaufkohlung und auf die Kopplung mit der Gashochdruckabschreckung eingegangen.

2.1 Wärmebehandlung von Werkstücken

Eisen ist sehr weich und leicht verformbar (duktil) und wird deshalb in reiner Form nicht als Konstruktionswerkstoff verwendet. Erst durch die herstellungsbedingte oder die gezielte Aufnahme von Legierungselementen wie Chrom, Nickel oder Mangan und von Kohlenstoff erhält es die mechanischen Eigenschaften, die es zu einem der bedeutendsten Werkstoffe machen [6]. Die mechanischen und die chemischen Eigenschaften des nach dem Zusatz von Kohlenstoff und eventuell Legierungselementen als Stahl bezeichneten Werkstoffes (Kohlenstoffgehalt $x_c < 2\%$) werden schon durch geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung entscheidend beeinflusst. Bei einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,8 % erreicht ein unlegierter Stahl seine größte Härte, während die Duktilität entsprechend abnimmt.

Die mechanischen Eigenschaften von Stahl können durch geeignete Wärmebehandlungsverfahren [7] verändert werden. Unter Wärmebehandlung wird allgemein ein Verfahren verstanden, bei dem ein Werkstück im festen Zustand Temperaturveränderungen unterzogen wird, die zur gezielten Einstellung von bestimmten Werkstoffeigenschaften führen [6]. Sind bei der Wärmehandlung weitere Medien beteiligt, kann es auch zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung kommen (z.B. Aufkohlen, Aufsticken, Borieren). Die Wärmebehandlungsverfahren können in die zwei Hauptgruppen Glühen und Härten eingeteilt werden [6]. Bei Glühbehandlungsverfahren wird das Gefüge in einen gleichgewichtsnahen Zustand versetzt, d.h. die Abkühlung erfolgt langsam. Dagegen wird das Werkstück beim Härten mit ausreichend hoher Geschwindigkeit abgeschreckt, um aus dem austenistischen Gleichgewichtsgefüge ein martensitisches Ungleichgewichtsgefüge auszubilden.

Viele Bauteile, wie beispielsweise Getriebezahnräder oder Wälzlager, müssen sowohl eine hohe Oberflächenhärte zur Reduzierung von Verschleiß und Abrieb besitzen als auch ausreichend duktil sein, um stoßenden Belastungen standhalten zu können und um eine hohe Schwingungsfestigkeit zu gewährleisten. Um beide Voraussetzungen zu erfüllen, werden die Bauteile einer Oberflächenhärtung unterzogen. Die Verfahren zur Oberflächenhärtung werden nach Bargel/Schulze [6] in reine Härteverfahren (Randschichthärten) und in thermochemische Diffusions-Behandlungsverfahren eingeteilt (Abb. 2.1). Beim Randschichthärten erfolgt das Härten ausschließlich über Temperaturwechsel. Dagegen wird bei den Verfahren mit thermochemischer Diffusion die chemische Zusammensetzung des Werkstücks durch Aufnahme von Fremdatomen verändert. Eine Veränderung des Härteverlaufs kann hierbei mit oder ohne anschließende Wärmebehandlung erzielt werden. Gerade bei den Verfahren mit thermochemischer Diffusion wurden in den letzten Jahren viele neue Verfahrensvarianten getestet und Verfahrensoptimierungen vorgenommen [15]. Das Einsatzhärtens gehört zu den Verfahren mit thermochemischer Diffusionsbehandlung und wird im Folgenden genauer erläutert.

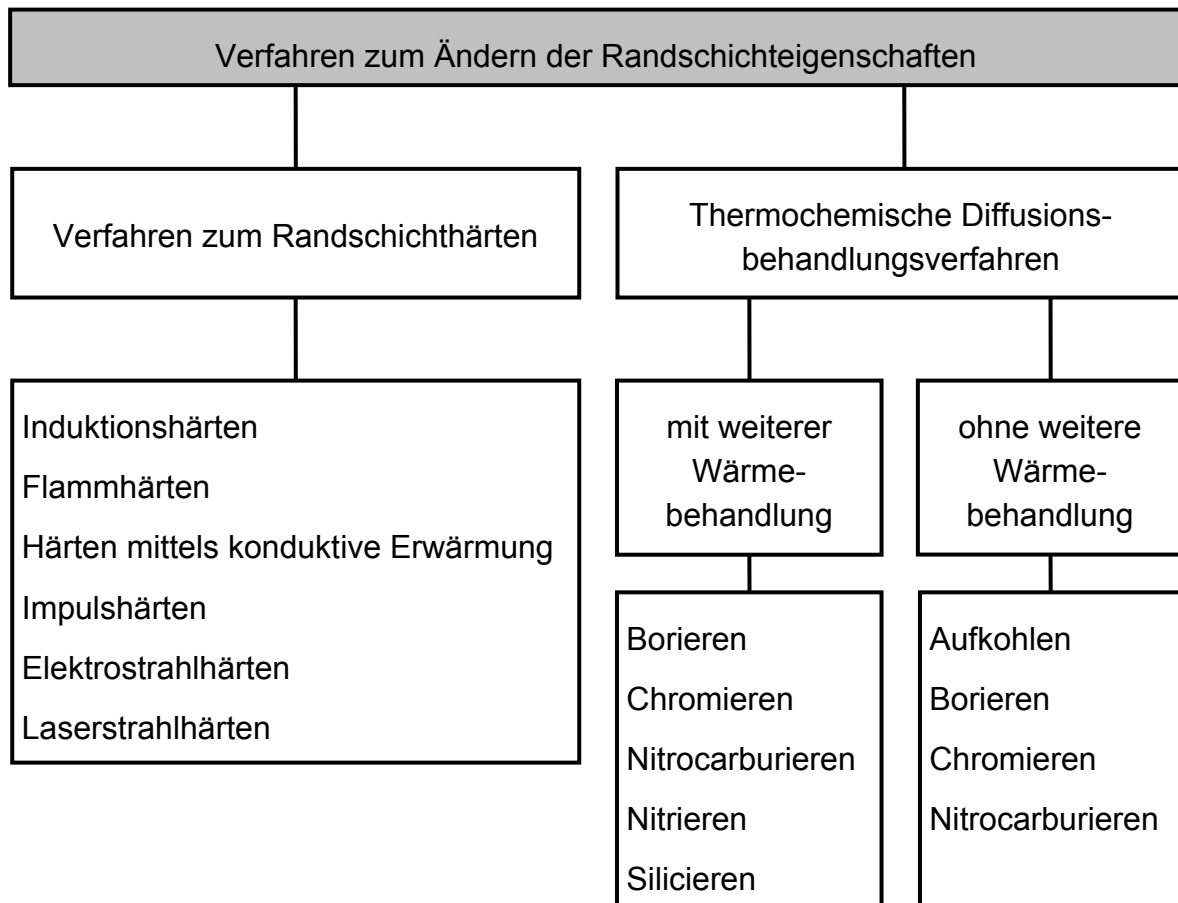


Abb. 2.1: Wärmebehandlungsverfahren zum Ändern von Randschichteigenschaften [6]

2.2 Einsatzhärten von Stahlbauteilen

Ein wichtiges Härteverfahren ist das Einsatzhärten [16], das aus den zeitlich nacheinander ablaufenden Teilprozessen Aufkohlen und Härten besteht. Beim Aufkohlen erfolgt eine gezielte Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration, die beim anschließenden Abschrecken zu einer Härtezunahme infolge der Martensitbildung in der kohlenstoffreichen Randschicht führt. Im Folgenden werden die Prozessschritte Aufkohlen und Härten näher beschrieben. Dabei wird zum einen auf die physikalischen und chemischen Abläufe eingegangen und abschließend ein Überblick über die wichtigsten industriellen Aufkohlungs- und Härteverfahren gegeben.

2.2.1 Teilprozess Aufkohlen

2.2.1.1 Metallurgische Grundlagen

Bei Raumtemperatur liegt Stahl im Gleichgewichtszustand in Form des kubisch-raumzentrierten (krz) Ferrits (α -Eisen) vor, in dem maximal 0,02 Ma-% Kohlenstoff gelöst werden können. Bei höheren Temperaturen wandelt sich der krz-Ferrit in ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) Austenitgitter (γ -Eisen) um. Bei reinem Eisen liegt die Austenitisierungstemperatur A_{C3} bei 911 °C. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt sie ab und erreicht bei 0,8 Mass-% Kohlenstoff ein Minimum bei 768 °C. Danach steigt sie bis zum Maximum von 1147 °C bei einem Kohlenstoffgehalt von 2,06 Mass-% an (Abb. 2.2). Legierungselemente haben einen wesentlichen Einfluss auf die Austenitisierungstemperatur. Die Elemente Nickel, Cobalt, Mangan, Kohlenstoff und Stickstoff senken die Austenitisierungstemperatur, wohingegen diese durch die Elemente Chrom, Aluminium, Titan, Tantal, Silicium, Molybdän, Vanadium und Wolfram erhöht wird [6].

Trotz einer höheren Packungsdichte besitzt Austenit eine 100-fach höhere Kohlenstofflöslichkeit als Ferrit. Als Kohlenstofflöslichkeit wird der Kohlenstoffmassenanteil bezeichnet, bei dem noch keine Karbidausscheidung auftritt. Daher ist es vorteilhaft, den Werkstoff vor der Aufkohlung zu austenitisierten, d.h. das Stahlgefüge in Austenit umzuwandeln [6]. Eine entscheidende Bedeutung kommt hierbei den Austenitisierungsbedingungen (z.B. der Aufheizrate) zu. Sie bestimmen die Austenitkorngröße, den Grad der Auflösung von Karbiden und die Verteilung von Legierungselementen im Austenit. Aus diesen Gründen sind die Austenitisierungsbedingungen neben der Abkühlgeschwindigkeit beim Härten die wichtigsten Einflussfaktoren für die Erzeugung des gewünschten Gefüges und für die Einstellung der damit verbundenen mechanischen Eigenschaften. Entscheidend für die spätere Aufkohlung sind im Stahlgefüge enthaltene Karbide wie beispielsweise

Fe₃C. Karbide können keinen Kohlenstoff lösen und behindern dessen Diffusion im Stahlgefüge. Viele Legierungselemente fördern die Bildung von Karbiden. Dies ist besonders bei hochlegierten hitzebeständigen Stählen zu beachten.

Der zweite entscheidende Vorgang bei der Aufkohlung ist die Diffusion von Kohlenstoff in Stahl (vgl. Kap. 2.2.2.3). Da die Diffusionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur steigt und damit die notwendigen Aufkohlungszeiten verringert werden können, wird eine möglichst hohe Aufkohlungstemperatur angestrebt [17]. Diese ist jedoch durch eine mit der Temperatur steigende Grobkornbildung und durch die zunehmende Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und von Ruß durch unerwünschte Pyrolysereaktion des Aufkohlungsmediums in der Aufkohlungskammer limitiert.

Die Kohlenstofflöslichkeit von Stahl steigt mit zunehmender Temperatur, Gleichung (2.1). In der Zahlenwertgleichung (2.1) ist die Temperatur in K einzusetzen und der Sättigungsmassenanteil ergibt sich in Mass-% [13].

$$x_{C,Sätt} = -0,70597 + 7,21098 \cdot 10^{-4} \cdot T + 6,1345 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1,6667 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad (2.1)$$

Legierungselemente können die Löslichkeit erhöhen oder erniedrigen, da die Kohlenstoffaktivität verändert wird.

Als Triebkraft für die Aufnahme von Kohlenstoff wirkt die Differenz im chemischen Potenzial des Kohlenstoffs im γ -Mischkristall μ_C und des reinen Kohlenstoffs μ_C^D [19,20]:

$$\Delta\mu_C = \mu_C - \mu_C^D \quad (2.2)$$

Diese Potenzialdifferenz lässt sich mit Hilfe der Aktivität a_C des Kohlenstoffs ausdrücken:

$$\Delta\mu_C = R \cdot T \cdot \ln a_C \quad (2.3)$$

Die Kohlenstoffaktivität stellt das Verhältnis des Dampfdrucks von Kohlenstoff im Stahl p_C zum Dampfdruck p_C^D von reinem Kohlenstoff (Graphit) dar. Die Kohlenstoffaktivität reiner Eisen-Kohlenstofflegierungen kann mit der Näherungsgleichung [22]

$$\lg a_C = \frac{2300 K}{T} + 0,15 x_C + \lg x_C - 2,21 \quad (2.4)$$

oder über den Aktivitätskoeffizienten f_C berechnet werden:

$$a_C = f_C^{Fe-C} \cdot x_C \quad (2.5)$$

Die Aktivität wird für die Zulegierung von Legierungselementen mit einem konzentrationsabhängigen Legierungsfaktor $F_C^l(x_i)$ korrigiert, für den Näherungsformeln existieren [20,23-25]:

$$a_C^{Fe-C-l} = F_C^l(x_i) \cdot f_C \cdot x_C \quad (2.6)$$

Aus Tab. 2.1 ist deutlich zu erkennen, dass die Kohlenstofflöslichkeit für Einsatzstähle geringer ist als für reines Eisen [20]. Bei hitzebeständigen Stählen kann die Löslichkeit bei 950 °C Werte kleiner 0,8 Mass-% erreichen, da die typischen Legierungselemente Ni, Mn und Cr starke Karbidbildner sind.

Tab. 2.1: Maximale Kohlenstofflöslichkeit bei 950 °C [20]

Material	$x_{C,Sättigung}$ in Mass.-%
Fe	1,40
17 CrNiMo 6 [21]	1,21
16 MnCr 5 [21]	1,29
15 CrNi 6 [21]	1,21

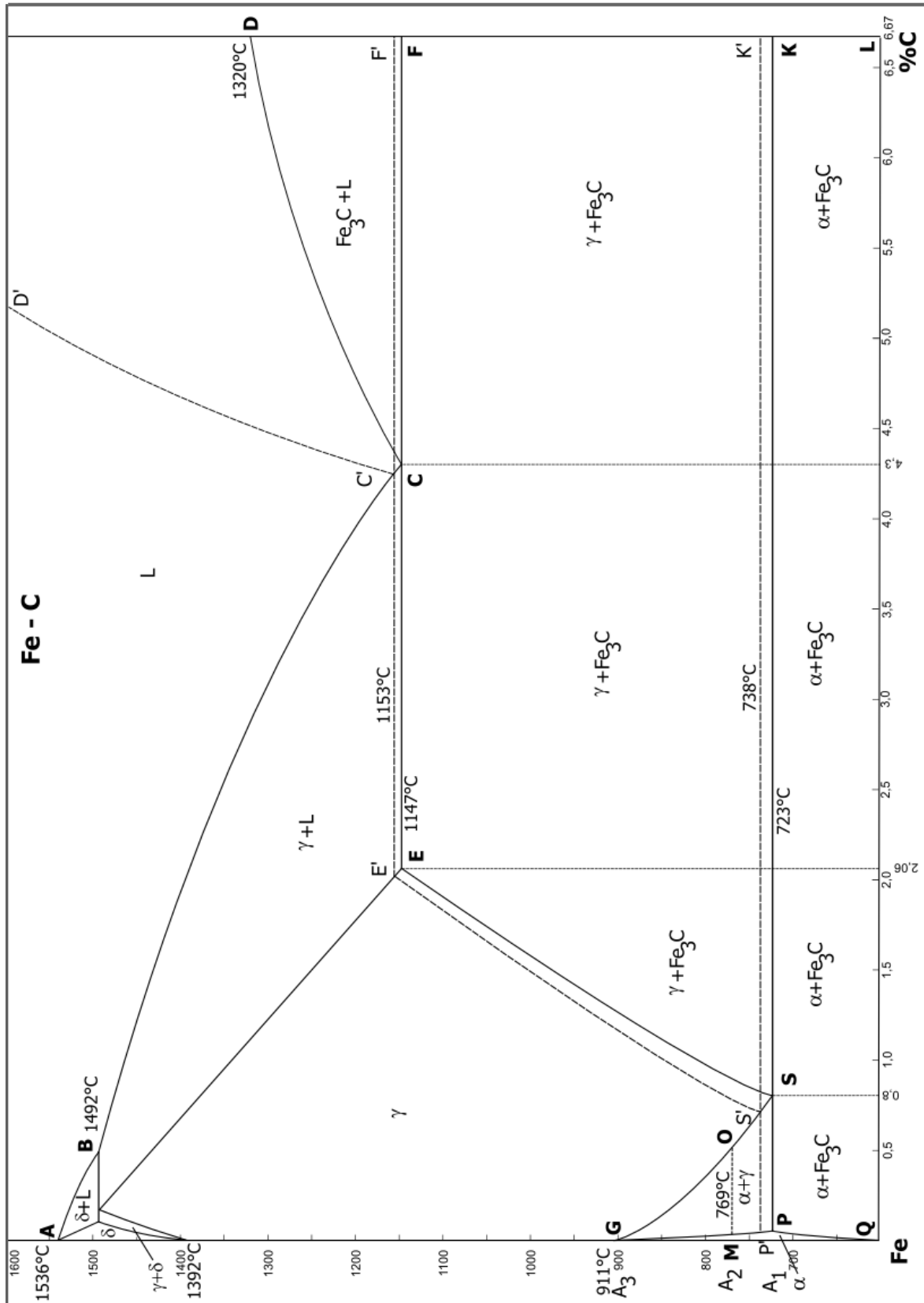


Abb. 2.2: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm [18]

2.2.1.2 Aufkohlungsverfahren

Bei dem als Aufkohlung bezeichneten Prozess wird der Randkohlenstoffgehalt von Stahlbauteile bei Temperaturen zwischen 930 bis 1050 °C durch gezielte Kohlenstoffaufnahme erhöht. Dazu werden die aufzukohlenden Bauteile einem kohlenstoffabgebenden Medium ausgesetzt. Der an der Bauteiloberfläche adsorbierte Kohlenstoff diffundiert anschließend in das Bauteil ein und erhöht den Kohlenstoffgehalt in der Randschicht. Die für die Aufkohlung verwendeten Kohlenstoffdonatoren können sowohl fest, flüssig als auch gasförmig sein.

Feste Aufkohlungsmedien sind Aufkohlungspulver oder Granulate, die aus Holzkohle, Aktivierungszusätzen wie BaCO_3 und Bindemitteln bestehen [26]. Die aufzukohlenden Proben werden zusammen mit den Aufkohlungsmedien in Kästen gegeben und auf die gewünschte Aufkohlungstemperatur erhitzt. Flüssige Aufkohlungsmedien sind Salzschnmelzen aus Natriumcyanid als Kohlenstoffspender und (Erd-) Alkalichloride als Aktivatoren. Ähnlich der Aufkohlung mit festen Medien werden die Proben in ein mit der heißen Salzschnmelze gefülltes Becken gegeben und darin aufgekohlt. Aufgrund der geringen Automatisierbarkeit, der schlechten Regelbarkeit, geringer Homogenität des Aufkohlungsverlaufs und der hohen Umweltbelastung verlieren die Aufkohlungsverfahren mit festen und flüssigen Aufkohlungsmedien zunehmend an Bedeutung.

Moderne Aufkohlungsverfahren sind Gasaufkohlungsverfahren, die sich nach der Art der Atmosphärenherstellung bzw. in regelbare und nicht-regelbare Verfahren einteilen lassen (Abb. 2.3). Bei einigen Verfahren muss die aufkohlende Atmosphäre zunächst in einem Spaltreaktor (Endogasgenerator) beispielsweise durch eine katalytisch aktivierte, unterstöchiometrische Teilverbrennung von Erdgas hergestellt werden. Das Aufkohlungsvermögen des dabei entstehenden Endogases (bestehend aus H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , N_2) kann durch Zugabe von gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Propan oder Butan oder von flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Ethylacetat oder Isopropanol erhöht werden. Daneben existieren auch Verfahren bei denen ein aufkohlungsunwirksames Trägergas mit einem Kohlenwasserstoff gemischt und anschließend in den Aufkohlungsofen geleitet wird.

Das modernste Gasaufkohlungsverfahren ist neben der Plasmaaufkohlung die Vakuum- oder Niederdruckaufkohlung mit kurzkettingen Kohlenwasserstoffen, auf die in Kap. 2.2.4 näher eingegangen wird. Insgesamt sind die Gasaufkohlungsverfahren wesentlich wirtschaftlicher und umweltfreundlicher als die Aufkohlungsverfahren mit festen oder flüssigen Kohlenstoffdonatoren und weisen auch in punkto Aufkohlungsqualität und Dosierung erhebliche Vorteile auf. Um eine Regelung des Aufkohlungsvorgangs vornehmen zu können, muss in der Aufkohlungsatmosphäre mindestens 5 Vol.-% CO enthalten sein. Bei niedrigeren CO -gehalten kann die Aufkohlung nicht mehr durch thermodynamische Gleichgewichte betrachtet wer-

den und ist durch reaktionskinetische Effekte bestimmt. Auf diese Phänomene wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

Da die Kohlenstofffreisetzung an der Bauteiloberfläche wesentlich schneller abläuft als die Diffusion von Kohlenstoff im Bauteil, erfolgt die Aufkohlung mit stark kohlenstoffhaltigen gasförmigen Aufkohlungsmedien in zeitlich nacheinander ablaufende Aufkohlungs- und Diffusionsphasen. D.h., die Bauteile werden während eines Aufkohlungszyklus einer kohlenstoffabgebenden Atmosphäre ausgesetzt, die während der Diffusionsphasen durch ein Inertgas ersetzt, bzw. im Fall der Unterdruckaufkohlung durch Absaugen entfernt wird. In Abb. 2.4 ist schematisch der zeitliche Ablauf der Vakuumaufkohlung gekoppelt mit der Gashochdruckabschreckung dargestellt.

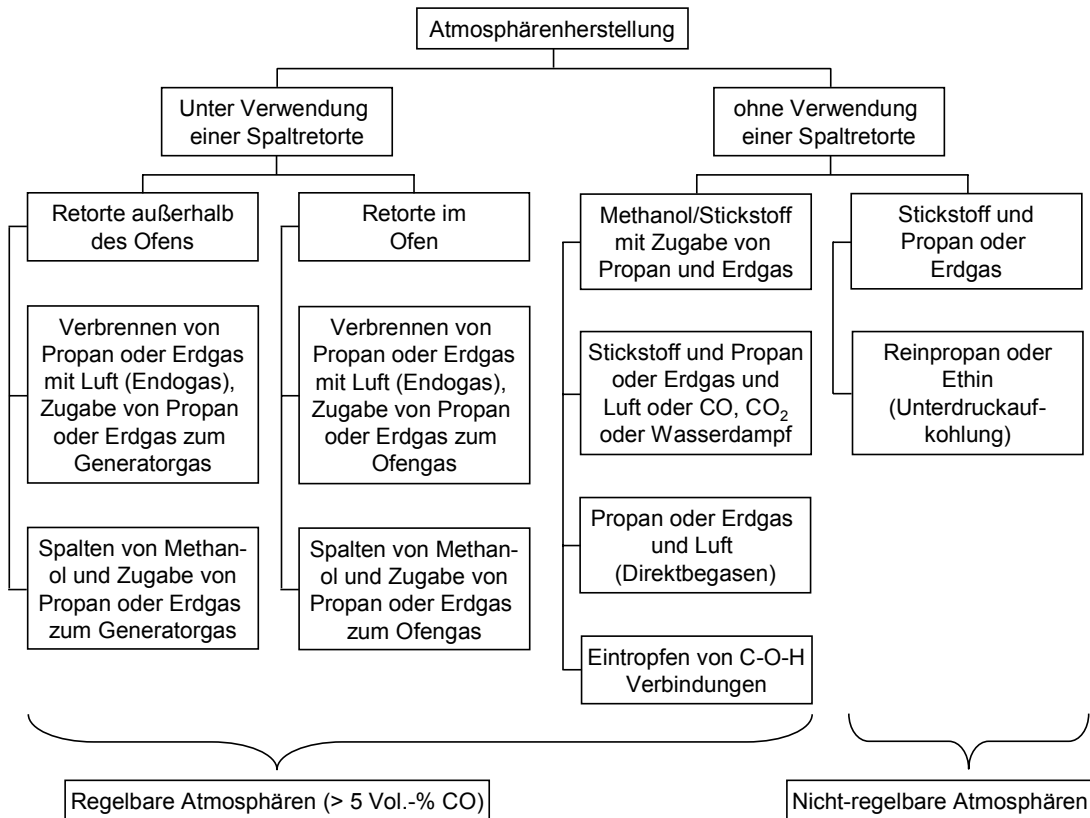


Abb. 2.3: Einteilung der Gasaufkohlungsverfahren (in Anlehnung an [26])

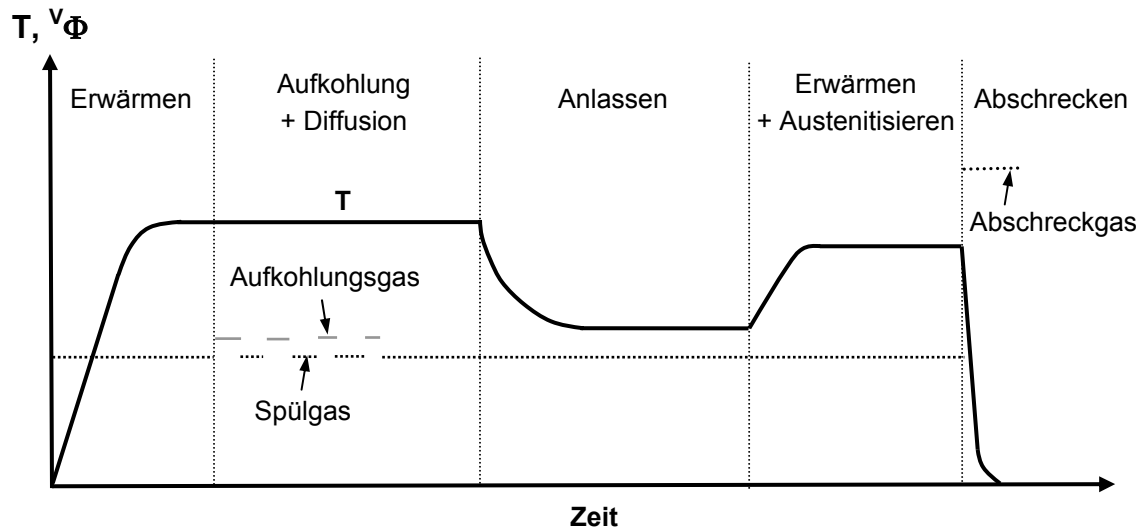


Abb. 2.4: Zeitlicher Ablauf bei der Vakuumaufkohlung mit Gashochdruckabschreckung

2.2.2 Kohlenstofffreisetzung und -aufnahme

Bei der Freisetzung von Kohlenstoff an den aufzukohlenden Bauteilen ist zwischen sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Aufkohlungsmedien zu unterscheiden. Während das Aufkohlungsverhalten in sauerstoffhaltiger Aufkohlungsatmosphäre mit Hilfe von Berechnungen zur Thermodynamik möglich ist, kann die Aufkohlung mit sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen nur mit Hilfe von geeigneten kinetischen Ansätzen beschrieben werden. Dies liegt daran, dass die Aufkohlungsreaktionen sauerstoffhaltiger Medien im relevanten Temperaturbereich einerseits ausreichend schnell, andererseits nur bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes der Stahloberfläche ablaufen. In diesem Gleichgewichtszustand nimmt die Oberfläche nur soviel Kohlenstoff auf wie durch Diffusion in das Bauteilinnere und durch die Bildung von CO an die Aufkohlungsatmosphäre abgegeben werden kann. Dies ist bei der Aufkohlung mit reinen Kohlenwasserstoffen nicht der Fall, da die Kohlenstoffabgabe von der Oberfläche an die Gasphase aufgrund der fehlenden sauerstoffhaltigen Spezies wesentlich langsamer abläuft als die Kohlenstoffaufnahme.

2.2.2.1 Kohlenstofffreisetzung in sauerstoffhaltigen Aufkohlungsatmosphären

In sauerstoffhaltigen Aufkohlungsatmosphären werden Bauteile solange aufgekocht, bis das thermodynamische Gleichgewicht von Kohlenstoff in der Gasphase und im Stahl erreicht ist. Der Kohlenstoffgehalt $x_{C,GGW}$ der sich im Gleichgewicht im Bauteil einstellt, wird als C-Pegel bezeichnet. Der C-Pegel ist ein Maß für die Aufkohlungswirkung des Aufkohlungsmittels. Nach DIN EN 10052 Teil 1 wird der C-Pegel definiert als Kohlenstoffgehalt, den eine Probe aus Reineisen innerhalb des Löslichkeitsbereichs des Austenits bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium annimmt [27].

Die für die Freisetzung von Kohlenstoff an Stahlbauteilen verantwortlichen Reaktionen sind für sauerstoffhaltige Aufkohlungsmedien aller Aggregatzustände bekannt. Im Folgenden sind die wichtigsten Aufkohlungsreaktionen dargestellt [28]:

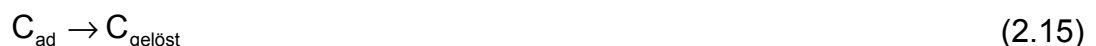
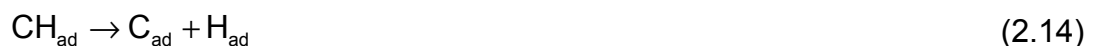


Die Aufkohlung läuft hauptsächlich über CO ab. Es ist zu beachten, dass die Aufkohlung bei üblichen Aufkohlungsbedingungen über das heterogenen Wassergasgleichgewicht (Gl. (2.8)) wesentlich schneller abläuft als über das Boudouard-Gleichgewicht (Gl. (2.7)). Da sich diese Reaktion bei den üblichen Prozessbedingungen im Gegensatz zu den beiden anderen Aufkohlungsreaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kann die Kohlenstoffverfügbarkeit der Aufkohlungsatmosphäre einfach berechnet werden [28,29]. Die Kohlenstoffverfügbarkeit der Ofenatmosphäre lässt sich direkt über die Messung des Kohlenstoffgehalts in den aufgekochten Bauteilen [30] oder indirekt über die Bestimmung der CO_2 -, der H_2O - oder der O_2 -Konzentration in der Aufkohlungsatmosphäre regeln [30-34]. Die Aufkohlung mit Pulvern und mit Schmelzen läuft ebenfalls über CO ab [26].

Neben der Aufkohlung über CO findet auch eine Aufkohlung mit CH_4 statt (Gl. (2.9)). Bei großen Bauteiloberflächen/Reaktorvolumen-Verhältnissen kann es zu Störungen des Aufkohlungsvorgangs kommen, wenn die Zufuhrgeschwindigkeit des Aufkohlungsmediums zu gering ist [35,36] oder wenn der Methangehalt in der Aufkohlungsatmosphäre erhöht wird [37]. Im ersten Fall tritt eine Unterversorgung der Bauteile mit Kohlenstoff auf, im zweiten Fall wird das thermodynamische Gleichgewicht in der Gasphase verschoben.

2.2.2.2 Kohlenstofffreisetzung in sauerstofffreien Aufkohlungsatmosphären

Für die Aufkohlung mit Kohlenwasserstoffen kann die Kohlenstofffreisetzung nicht über thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen vorausberechnet werden, weil die ablaufenden Reaktionen kinetisch bestimmt sind. Außerdem liegt die Kohlenstofffreisetzung wesentlich höher, da sie nicht bei Erreichen eines Gleichgewichtswertes gestoppt wird. Da kein CO in der Aufkohlungsatmosphäre enthalten ist, lassen sich die bei der Aufkohlung mit Endogas bewährten Regelungsmethoden des Aufkohlungsprozesses nicht bei der Aufkohlung mit Kohlenwasserstoffen anwenden. Bisher gibt es wenige Untersuchungen über die Zerfallmechanismen von Kohlenwasserstoffen an einer Stahloberfläche unter den Bedingungen der Vakuumaufkohlung. Die aus der Katalysatorforschung bekannten Mechanismen lassen sich nur bedingt anwenden, da bei der industriellen Aufkohlung wesentlich höhere Temperaturen herrschen als bei katalytisch aktivierten Prozessen. Arbeiten aus der Werkstoffwissenschaft untersuchen fast ausschließlich Oberflächenreaktionen an reinen Metallen [35,38-42] bzw. an Modelllegierungen [43-45], d. h. es wurden bisher keine Untersuchungen an typischen Einsatzstählen durchgeführt. Des Weiteren ist anzumerken, dass die meisten mechanistischen Untersuchungen beispielsweise zu den Adsorptions- und Desorptionsvorgängen von Methan an Eisen im Ultrahochvakuum bei Drücken von z. B. 10^{-4} Pa durchgeführt wurden, um mögliche Gasphasenreaktionen zu vermeiden. Da die Aufkohlung mit reinen Kohlenwasserstoffen üblicherweise bei Gesamtdrücken von 2 - 20 mbar durchgeführt wird, dürfen die beteiligten homogenen und heterogenen Pyrolysereaktionen bei der Betrachtung des Gesamtprozesses nicht vernachlässigt werden. Für die Oberflächenreaktionen von CH_4 an reinem Eisen hat Grabke [35] folgenden Mechanismus aufgestellt:



Es handelt sich nicht um Gleichgewichtsreaktionen, und sowohl die in den Gl. (2.10) - (2.15) dargestellten Hin- als auch die dazugehörigen Rückreaktionen sind möglich, d.h. es läuft sowohl die Aufkohlung der Oberfläche mit Kohlenstoff als

auch die Bildung von Methan aus dem adsorbierten Kohlenstoff unter Anwesenheit von Wasserstoff ab. Die merkliche Aufkohlung mit Methan geschieht bei üblichen Verweilzeiten von 1 bis 3 s nur bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C. Grabke et al. [44] fanden für die Auf- und Entkohlung von Eisenfolien bzw. Eisenlegierungen folgenden kinetischen Ansatz:

$$r_{C,A} = k_{AK} \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{(4-v)/2}} - k_{EK} \cdot c_{C,Rand} \cdot P_{H_2}^{v/2} \quad (2.16)$$

Die experimentell bestimmten kinetischen Parameter hängen von der Legierungszusammensetzung ab. Kaspersma und Shay haben zusätzlich noch die Anwesenheit von Oberflächenoxiden mit Hilfe eines Langmuir Ansatzes berücksichtigt [46]:

$$r_{C,A} = \frac{k_1 \cdot P_{CH_4}^v}{1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot K_{ad}}} \quad (2.17)$$

K_{ad} ist die Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion



Die Aufkohlung mit C₂- oder höheren Kohlenwasserstoffen läuft über andere Mechanismen ab. In der Gasphase wird bei der Verwendung von Propan zunächst durch homogene Pyrolyse Ethin gebildet, das sich anschließend an der Bauteiloberfläche zersetzt [11-48]. Bei der Verwendung von Ethin steht dieses direkt für die Aufkohlung zur Verfügung. Die Kohlenstofffreisetzung läuft durch physikalische und chemische Sorption des Ethins ab, wobei die chemische Sorption überwiegt. Ryzhov et al. [49,50] schlagen einen Mechanismus vor, bei dem Ethin an der Oberfläche als Molekül physikalisch gebunden und anschließend an Eisenatomen katalytisch dissoziiert wird. Aufgrund der im Vergleich zu einer C-H Bindung niedrigeren Bindungsenergie der C≡C Bindung (276,7 J/Atom gegenüber 378,3 J/Atom) gehen die Autoren von einem Zerfall des Ethinmoleküls in zwei C-H Radikale aus. Diese spalten dann jeweils ein Wasserstoffradikal unter Bildung von molekularem Wasserstoff ab, der die Oberfläche verlässt. Weiterhin zeigt Ryzhov, dass die mit 10¹⁵ C-Atomen/cm² vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Ethin aufgrund der hohen Kollisionszahl von 10²¹/(cm²s) bei einer Temperatur von 940 °C und einem Druck von 5,3 mbar nahezu sofort nach Beginn der Aufkohlung mit Kohlenstoff erreicht wird. Danach bildet sich eine Karbidschicht aus, die zu einer Passivierung der Oberfläche führt und damit die weitere Dissoziation von Ethin behindert. Diese Karbidschicht löst sich dadurch auf, dass Kohlenstoff in das Bauteilinnere diffundiert. Es ist zu beachten, dass diese Untersuchungen für einen warmfesten Stahl durchgeführt wurden, der bei einer Temperatur von 940 °C eine

Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff von 0,6 Mass-% hat. Diese ist bei gängigen Einsatzstählen wie z. B. 16 MnCr 5 (vgl. Kap. 2.2.1.1) etwa doppelt so hoch. Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, dass auch hier die Kohlenstofffreisetzung noch derart schnell geschieht, dass ebenfalls kurz nach Beginn der Aufkohlung Carbide an der Oberfläche entstehen. Etwas anders läuft die Aufkohlung von reinem Nickel bzw. von stark nickelhaltigen Stählen ab. Hier bildet sich schon unterhalb der Sättigungsgrenze eine passivierende Kohlenstoffmonoschicht, die sich erst nach Abtransport von Kohlenstoff ins Innere wieder abbaut [43-45].

2.2.2.3 Diffusion von Kohlenstoff in Stahl

Unter dem Begriff Diffusion wird die thermisch ermöglichte Bewegung einzelner Teilchen (Atome, Ionen oder auch niedermolekulare Verbindungen) über Distanzen, die deutlich über dem Atomabstand liegen, verstanden. Diffusionsprozesse finden in allen drei Aggregatzuständen statt [51].

Die Konzentrationsunterschiede zwischen der Werkstückoberfläche und seinem Inneren führen zu einer gerichteten Diffusion der Kohlenstoffatome von der Bauteiloberfläche ins Innere, die durch das 1. Fick'sche Gesetz quantitativ beschrieben werden kann [52]:

$${}^n \varphi_{C,Diff} = -D \cdot (\vec{e}_z \cdot \frac{dc_C}{dz}) \quad (2.19)$$

Die Diffusion in Metallen (z.B. Kohlenstoff im Stahlgitter) läuft generell über Platzwechselfvorgänge von Teilchen ab. Die Art dieser Platzwechselfvorgänge hängt von der Molekülgröße und von den Wechselwirkungen mit dem Metallgitter ab. Es wird zwischen direktem Platzwechsel, Leerstellenmechanismus und Zwischengittermechanismus unterschieden [6]. Kohlenstoff diffundiert in Metallgittern ausschließlich über Zwischengitterplätze [53]. Es gibt oktaedrische und tetraedrische Zwischengitterplätze, die sich in der Größe unterscheiden und daher die Diffusion von Fremdatomen beeinflussen. Für die Diffusion auf den Zwischengitterplätzen muss dem diffundierenden Atom eine für die herrschenden Bindungsverhältnisse charakteristische Aktivierungsenergie Q zugeführt werden. Die Temperatur- und die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für die Diffusion über Zwischengitterplätze lässt sich mit Hilfe eines modifizierten Arrhenius-Ansatzes darstellen:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot \phi(x_C) \quad (2.20)$$

Der Faktor $\phi(x_C)$ gibt den Konzentrationseinfluss wieder und lässt sich aus der thermodynamischen Aktivität berechnen [53].

In der Literatur finden sich zahlreiche Ansätze zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit [54-62]. Es werden lineare und exponentielle Ansätze unterschieden. Als Beispiel für einen exponentiellen Ansatz ist im Folgenden der empirische Ansatz von Leyens [56] dargestellt:

$$D = D_0^* \cdot e^{\left(\frac{4300}{T} - 2,63\right) \cdot x_C^{1,5}} \quad (2.21)$$

mit

$$D_0^* = e^{-\left(\frac{18900}{T} + 0,38\right)} \quad (2.22)$$

Die Temperatur wird in K, der Kohlenstoffgehalt in Mass-% eingesetzt.

Einen vielversprechenden Ansatz für eine lineare Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten stellt Gegner für Temperaturen zwischen 800 und 1100 °C und für Kohlenstoffkonzentrationen kleiner 1,4 Mass-% auf [62]:

$$D(x_C, T) = A(T) + B(T) \cdot x_C \quad (2.23)$$

Die Koeffizienten $A(T)$ und $B(T)$ sind Polynome, die durch Anpassung an Messdaten erhalten wurden:

$$A(T) = R_0 + R_1 \cdot T + R_2 \cdot T^2 + R_3 \cdot T^3 \quad (2.24)$$

$$B(T) = S_0 + S_1 \cdot T + S_2 \cdot T^2 + S_3 \cdot T^3 \quad (2.25)$$

Die nach den Gleichungen (2.21) mit (2.22) und (2.23) bis (2.25) berechneten Diffusionskoeffizienten weisen deutliche Unterschiede auf (Tab. 2.2). Die Richtung und Größe der Abweichungen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Kohlenstoffgehalt variieren sehr stark. Durch die Streuung in den Werten der berechneten Diffusionskoeffizienten variieren die berechneten Kohlenstoffverläufe bei gängigen Aufkohlungsbedingungen teilweise um bis zu 20 % [63]. Dies führt zu erheblichen Unsicherheiten bei der Wahl von Aufkohlungs- und Diffusionszeiten. Um eine ausreichende Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in der Randschicht der aufzukohlenden Bauteile gewährleisten zu können, werden die Aufkohlungs- und die Diffusionszyklen oft großzügig eingestellt. Die daraus resultierenden, verlängerten Prozesszeiten führen letztendlich zu erhöhten Kosten.

Tab. 2.2: Nach Leyens und nach Gegner berechnete Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit

Bedingungen	D_{Leyens} in $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [56]	D_{Gegner} in $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [62]
$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{C}} = 0,2 \%$	7,54	12,10
$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{C}} = 0,2 \%$	19,37	18,13
$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{C}} = 1,0 \%$	26,07	33,19
$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{C}} = 1,0 \%$	51,51	41,75

Mit Hilfe von Finiten-Differenzen [64] oder Finiten-Elementen [65] lässt sich der Diffusionsverlauf für von der Konzentration abhängige Diffusionskoeffizienten numerisch berechnen. Aufwändigere Modelle berücksichtigen zusätzlich Verzunderung [65], Phasenübergänge [65,66] und Karbidbildung [66] für den Fall von höher legierten Stählen. In Abb. 2.5 sind schematisch Kohlenstoffverläufe in der Bauteilrandschicht nach Aufkohlungspulsen und nach Diffusionsphasen dargestellt.

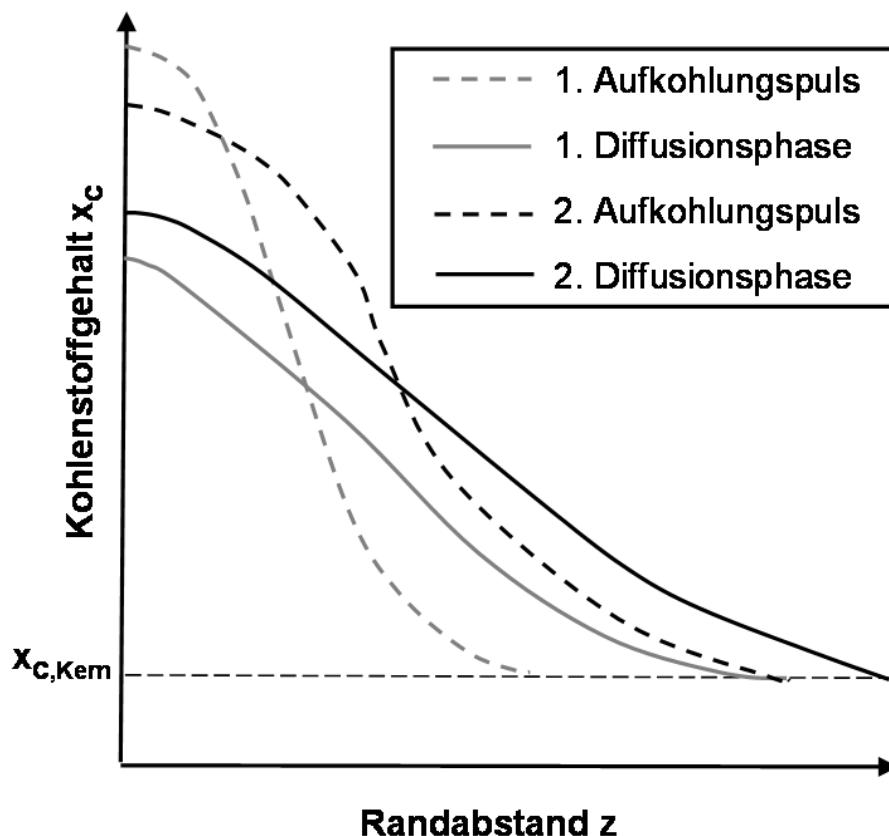


Abb. 2.5: Kohlenstoffverläufe bei der Aufkohlung

2.2.3 Härten

2.2.3.1 Grundlagen der Wärmebehandlung

Härten ist ein Verfahren mit dem die Oberflächenhärte von Bauteilen erhöht werden kann [67]. Gegenstand des Härtens ist eine ausreichend schnelle Abkühlung von Stahlbauteilen, die eine Strukturveränderung des Gefüges in Form einer Verzerrung der Gitterstruktur zur Folge hat. Diese Verzerrung des Gefüges ist nur bei ausreichend schneller Abkühlung möglich, da sich sonst ein unverzerrtes, im thermodynamischen Gleichgewicht stehendes Gefüge ausbildet. Damit der Stahl gehärtet werden kann, muss er bei der Abschreckung einen Phasenwechsel von der Modifikation mit höherer Kohlenstofflöslichkeit (γ -Eisen) in eine Modifikation mit niedrigerer Kohlenstofflöslichkeit (α -Eisen) erfahren. Das sich bei ausreichend hoher Abschreckgeschwindigkeit einstellende metastabile Gefüge besteht überwiegend aus Martensit. Bei der Martensitbildung handelt es sich um eine diffusionslose Phasenumwandlung des kubisch-flächenzentrierten Austenits in das tetragonal-raumzentrierte (trz) Martensitgefüge, in dem der Kohlenstoff zwangsweise gelöst ist und zur gewünschten Verzerrung des Raumgitters führt. Neben dem Martensitgefüge kann auch ein Bainitgefüge erzeugt werden, das aufgrund von feinen Karbidausscheidungen eine geringere Verzerrung aufweist. Die höchste Härtesteigerung wird erreicht, wenn das gehärtete Gefüge ausschließlich aus Martensit besteht.

Die Härbarkeit eines Werkstoffs gibt die Eignung eines Werkstoffs zum Härten an [68]. Es wird zwischen Aufhärbarkeit und Einhärbarkeit unterschieden. Die Aufhärbarkeit bezeichnet die maximal erreichbare Härte und hängt entscheidend von der Kohlenstoffmenge ab, die im Austenit in Lösung gebracht werden kann. Die Einhärbarkeit beschreibt den Härteverlauf im Bauteil. Die Auf- und die Einhärbarkeit können durch die gezielte Zugabe von Legierungselementen beeinflusst werden. Wie bereits erwähnt, bildet sich das martensitische Ungleichgewichtsgefüge nur bei ausreichend schneller Abschreckung des aufgekohlten Bauteils aus. Die erforderliche Geschwindigkeit kann aus einem Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU-Diagramm) ermittelt werden [6]. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigt die Verformungsarbeit, die für die Bildung des Martensitgefüges geleistet werden muss. Damit sinkt die Temperatur, bei der sich das Gefüge vollständig in Martensit umwandelt (Martensit-finishing-temperature). Wird diese Temperatur beim Abschrecken nicht erreicht, bildet sich weicher Restaustenit. Durch den direkten Zusammenhang zwischen Kohlenstoffkonzentration und Härte kann vom Kohlenstoffprofil auf den Härte-Tiefe-Verlauf und damit auf die Werkstoffeigenschaften des aufgekohlten Bauteils geschlossen werden [6].

Abhängig vom Temperatur-Zeit-Verlauf wird zwischen Direkt- und Einfachhärten unterschieden [6]. Unter Direkthärten wird das Abschrecken direkt von der jeweiligen Aufkohlungstemperatur verstanden. Das Ergebnis ist ein grobes Martensitgefüge mit einem hohen Restaustenitgehalt. Beim Einfachhärten wird das Gefüge im Anschluss an die Aufkohlung zunächst durch Abkühlen auf Temperaturen um 600 °C in feinlamellaren Perlit umgewandelt, bevor die Temperatur wieder auf Austenitisierungstemperatur erhöht und durch anschließendes Abschrecken gehärtet wird. Dadurch entsteht ein Gefüge mit besseren mechanischen Eigenschaften als beim Direkthärten.

2.2.3.2 Industrielle Härteverfahren

Die industriell verwendeten Härteverfahren werden nach dem Aggregatzustand des Abschreckmediums in Ölbadabschreckung und in Gashochdruckabschreckung eingeteilt. Das herkömmliche und auch am weitesten verbreitete Verfahren ist das Härten in Ölbadern. Die zu härtenden Bauteile werden von der Austenitisierungstemperatur auf die gewünschte Abschreckendtemperatur durch Kontakt mit einem Wärmeträgeröl abgekühlt. Das Härten im Ölbad hat den Vorteil, dass bedingt durch die im Vergleich zur Gasabschreckung höheren Wärmeübergangskoeffizienten sehr hohe Abschreckgeschwindigkeiten realisiert werden können. Deshalb können dickwandige Bauteile nur in Ölbadern abgeschreckt werden. Auch Bauteile mit Einhärtetiefen von mehreren Millimetern werden in Ölbadern abgeschreckt.

Die Gashochdruckabschreckung ist eher für kleinere Bauteile mit dünnen zu härtenden Randzonen geeignet. Als Wärmeträger dienen Gase wie Helium, Stickstoff oder Wasserstoff. Die abzuschreckenden Bauteile werden dem Abschreckgas in druckfesten Kammern bei Drücken zwischen 20 und 40 bar ausgesetzt. Der große Vorteil der Gashochdruckabschreckung ist der Wegfall einer Nachreinigung und der geringere Verzug der gehärteten Bauteile aufgrund einer gleichmäßigeren Wärmeabfuhr. Der Verzug ist bei der Ölbadabschreckung wesentlich größer, da örtlich und zeitlich verschiedene Siedezuständen auftreten können, die zu unterschiedlichen Abschreckgeschwindigkeiten führen (Leidenfrost-Phänomen). Bei der Gasabschreckung entfallen damit teure Nachbehandlungsschritte zur Beseitigung der Verzugsphänomene. Zusammen mit der Vakuumaufkohlung von Stahl kann der komplette Härteprozess ohne das Auftreten von unerwünschter Randoxidation voll automatisiert in quasi-kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden. Da Randoxidation die mechanischen Eigenschaften der Bauteile verschlechtert (z.B. Schwingfestigkeit [69]) ergibt sich auch eine Verbesserung der Produktqualität.

Nachteile der Gashochdruckabschreckung sind höhere Kosten für Energie und für das Abschreckmedium sowie die beschränkte Einsetzbarkeit des Verfahrens. In den letzten Jahren konnte das Verfahren durch technische Verbesserungen an den Abschreckanlagen weiter optimiert werden. Zur Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten wurden mehrere konstruktive und prozessbedingte Maßnahmen entwickelt. Zu nennen sind höhere Gasdrücke- und -geschwindigkeiten, verringerte Strömungswiderstände, eine verbesserte Gasrückkühlung oder die Düsenfeldabschreckung [70-77]. Des Weiteren wurden neue Stähle entwickelt, die sich aufgrund niedrigerer Mindestabkühlgeschwindigkeiten mittels Gashochdruckabschreckung härten lassen [78].

2.2.4 Vakuumaufkohlung mit Gashochdruckabschreckung

Das noch recht junge Verfahren der Vakuumaufkohlung wurde in Deutschland erstmals 1963 von Luiten [79] erwähnt. In den folgenden zwei Jahrzehnten gab es zahlreiche Untersuchungen und Neuentwicklungen auf dem Gebiet [80-86]. Die ersten Verfahren arbeiteten mit Gesamtdrücken von einigen Hundert Millibar und führten aufgrund von hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen zu einer starken Verschmutzung der Anlagen durch teerartige Kohlenwasserstoffe und Ruß. Als Aufkohlungsgase wurden Mischungen aus Propan bzw. Methan mit Stickstoff als Verdünnungsgas verwendet. Die Regelung des Prozesses erfolgte mit einem so genannten Rußsensor, der den bei der Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase auftretenden Rußnebel durch Adsorption eines Lichtstrahls detektierte und darüber die Gaszufuhr steuerte [81]. Unzureichende Dichtwerkstoffe, die starke Verrußung der Anlagen und niedrige Chargierdichten verhinderten zunächst eine breite Nutzung des Verfahrens in der Industrie.

Mitte der Achtziger Jahre führten Pourprix und Naudot [87] Versuche zur Unterdruckaufkohlung mit reinem Propan im Druckbereich zwischen 2 und 5 mbar durch. Durch die reduzierten Kohlenwasserstoffkonzentrationen konnte eine Verringerung der Rußbildung bei gleichmäßiger Aufkohlung ohne Randoxidation erreicht werden. In den letzten 10 Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, in denen die wichtigsten Prozessparameter variiert wurden [8-9]. Mit zunehmender Einführung des Verfahrens in der Industrie ergaben sich differenziertere Untersuchungsgegenstände. Zum einen wurden werkstoffspezifische Aspekte wie Aufkohlungsergebnis, Randoxidation und Kombination mit Gashochdruckabschreckung untersucht [13,70,90-10], zum anderen rückten verfahrenstechnische Fragestellungen wie Aufkohlungsprogramme, Gasphasen- und Oberflächenreaktionen unterschiedlicher Aufkohlungsgase und Aufkohlungsverhalten in Bohrungen in den Vordergrund der Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten

[13,94-96]. Auch die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und von Ruß in industriellen Anlagen wurde untersucht [97,98], wobei bisher noch nicht über ein Modellierung der Zusammenhänge in Industrieanlagen berichtet wurde. Am Engler-Bunte-Institut wurde damit begonnen, die Pyrolysevorgänge bei typischen Aufkohlungsbedingungen ohne parallele Betrachtung von Aufkohlungsprozessen zu modellieren [11]. Bisher gelingt es jedoch nicht, den Aufkohlungsprozess in einem Modell abzubilden, in dem die physikalischen und die chemischen Vorgänge in ihrer jeweiligen und ihrer zeitlichen Abhängigkeit komplett beschrieben werden können. In den letzten Jahren wurde die Aufkohlung mit Ethin ausgiebig untersucht. Es zeigte sich sehr deutlich, dass sich besonders bei komplizierten Bauteilgeometrien mit tiefen Bohrungen mit Ethin die besten Aufkohlungsergebnisse erzielen lassen [47,99-103]. Anlagentechnisch wird die Unterdruckaufkohlung gekoppelt mit einer Gashochdruckabschreckung absatzweise in Einkammeröfen oder quasikontinuierlich in modular aufgebauten Mehrkammervakuumöfen durchgeführt [104,105].

3 Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen

Für das Verständnis des Aufkohlungsprozesses spielen die parallel zur Aufkohlung ablaufenden Pyrolysereaktionen eine entscheidende Rolle. In diesem Kapitel wird zunächst auf die Pyrolyse von Ethin in dem für die Vakuumaufkohlung interessanten Temperaturbereich und auf den Einfluss von Aceton, das bei der Entnahme des Ethins aus Gasflaschen mit ausgezogen wird, eingegangen (Kap. 3.1). Im Anschluss daran wird ein Überblick über vorgeschlagene Mechanismen der Aufbauproduktbildung bis hin zu Ruß angegeben (Kap. 3.2).

3.1 Pyrolyse von Ethin

Die Pyrolyse von C_2H_2 wird schon seit vielen Jahrzehnten wissenschaftlich untersucht. Im Gegensatz zu anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen nimmt die thermische Stabilität von C_2H_2 mit der Temperatur zu. Deshalb ist C_2H_2 ein typisches Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen. Anfangs wurden grundlegende Untersuchungen zur Qualifizierung der wichtigsten Reaktionsprodukte unter Variation der Temperatur, der Eingangszusammensetzung und des Drucks in Rührkesselreaktoren und in Durchströmungsanlagen untersucht. Es wurden Reaktionsordnungen von 1,7 bis 2 für die Zersetzung von Ethin im Temperaturbereich von 400 - 1200 °C gefunden [106-112]. Gasförmige Hauptprodukte der Ethinpyrolyse sind Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4), Ethen (C_2H_4), 1-Buten-3-in (C_4H_4 , auch Vinylacetylen genannt), 1,3-Butadiin (C_4H_2 , auch Diacetylen genannt) und Benzen C_6H_6 , das im Folgenden als Benzol bezeichnet wird. Als weitere Aufbauprodukte entstehen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Polyine, Pyrokohlenstoff und Ruß (Kap. 3.2).

Initiiert wird die Reaktion durch die Reaktion von C_2H_2 zu C_4H_4 , aus dem dann die weiteren Produkte entstehen. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus haben gezeigt, dass es sich um Radikalkettenreaktionen handelt, die bei Zugabe von Radikalfängern nahezu vollständig unterdrückt werden können [106,108,112]. Es wird angenommen, dass es sich um eine molekulare Polymerisation ohne Fragmentierung von C_2H_2 handelt. Ein weiterer Beweis für das Vorliegen von Radikalkettenreaktionen ist das Auftreten einer Induktionsperiode, die im Bereich von 35 bis 150 ms bei Temperaturen von 580 und 700 °C liegt [113] und sich für Temperaturen von 1100 bis 1400 °C auf 2 bis 20 ms verkürzt [114]. Mit Hilfe von Stoßwellenreaktoren können Verweilzeiten im Millisekundenbereich realisiert und eine

Vielzahl der bereits theoretisch abgeleiteten Elementarreaktionen messtechnisch erfasst werden [115-119]. Weiterhin bestand die Frage, ob es sich bei der Ethinpyrolyse um molekulare oder radikalische Polymerisation oder um eine Mischung aus beiden handelt [120]. In Kombination mit Berechnungen zur thermodynamischen Wahrscheinlichkeit von ausgewählten Elementarreaktionen wurden umfangreiche Reaktionsmechanismen mit einigen hundert Elementarreaktionen zur Beschreibung der Gasphasenreaktionen aufgestellt [121].

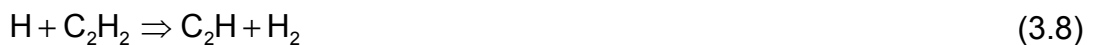
Eine Vielzahl der bereits zuvor gewonnen Erkenntnisse konnte durch die Stoßwellenversuche bestätigt werden. Es wurden abhängig von der Temperatur unterschiedliche Start- und Kettenwachstumsreaktionen gefunden. Diese lassen sich in zwei Bereiche einteilen, deren Grenze bei etwa 1000 °C liegt. Für den unteren Temperaturbereich wurden folgende Start- und Fortpflanzungsreaktionen vorgeschlagen:



Als weitere mögliche Startreaktion wird die Disproportionierung von C_2H_2 erwähnt [122]:



Für den Bereich über 1000 °C laufen folgende Reaktionen ab:



Während bei tieferen Temperaturen vor allem Vinylacetylen (C_4H_4) gebildet wird, dominiert bei höheren Temperaturen die Bildung von Diacetylen (C_4H_2). Neben den radikalischen Polymerisationsreaktionen in den Gleichungen (3.1) - (3.9) laufen gleichzeitig molekulare Polymerisationsreaktionen ab [123]:



Das Verhältnis der molekularen zur radikalischen Polymerisation nimmt mit steigender Temperatur ab. Nach Kiefer und Drasek [124] ergibt sich folgender Kernmechanismus für die Ethinpyrolyse:



In weiterführenden Arbeiten wurde die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen bis hin zu Ruß in die Reaktionsmechanismen integriert [121,125-128]. In Kap. 3.2 wird genauer auf die Bildung von Aufbauprodukten eingegangen.

Ein wichtiger Aspekt für die Pyrolysevorgänge, gerade für die Nutzung von Ethin für die Vakuumaufkohlung, ist die Tatsache, dass das in der Industrie verwendete Ethin mit Lösungsmittel verunreinigt ist. Aus Sicherheitsgründen wird Ethin zur Lagerung in Gasflaschen in Lösungsmitteln wie Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) oder DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$) gelöst, die bei der Entnahme aus den Gebinden mit ausgetragen werden. Da in Deutschland überwiegend Aceton als Lösungsmittel für Ethin verwendet wird, wird DMF bei der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt. In Abb. 3.1 ist die Dampfdruckkurve von Aceton dargestellt. Bei einer Temperatur von 20 °C liegt der Dampfdruck beispielsweise bei 240 mbar. Da das Ethin bei der Entnahme mit Aceton gesättigt ist bzw. bei zu großen Entnahmeströmen auch Acetontröpfchen mitgerissen werden können, liegt der Acetongehalt bei der Entnahme aus Gasflaschen bei Werten zwischen 0,5 und 2 Vol-% bei Umgebungsbedingungen.

Die Anwesenheit von Aceton bei der Pyrolyse verändert die Reaktionsmechanismen entscheidend, da einerseits zusätzliche Methylradikale entstehen und andererseits Sauerstoff in das System eingetragen wird. Dadurch laufen zusätzliche Startreaktionen ab, die die Ethinpyrolyse beschleunigen [129]. Nach experimentellen Befunden von Dimitrijevic et al. [130] wird die Bildung der Pyrolyseprodukte C_4H_4 und C_6H_6 abhängig von der Temperatur und der Acetoneingangskonzentration um den Faktor 2 bis 4 erhöht. Dies führt auch zu einer verstärkten Bildung von Aufbauprodukten. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch die Annahme einer oxidationsfreien Atmosphäre als kritisch zu beurteilen, da bereits geringe Sauerstoffpartialdrücke zu einer Ausbildung von Oxidschichten führen können [131].

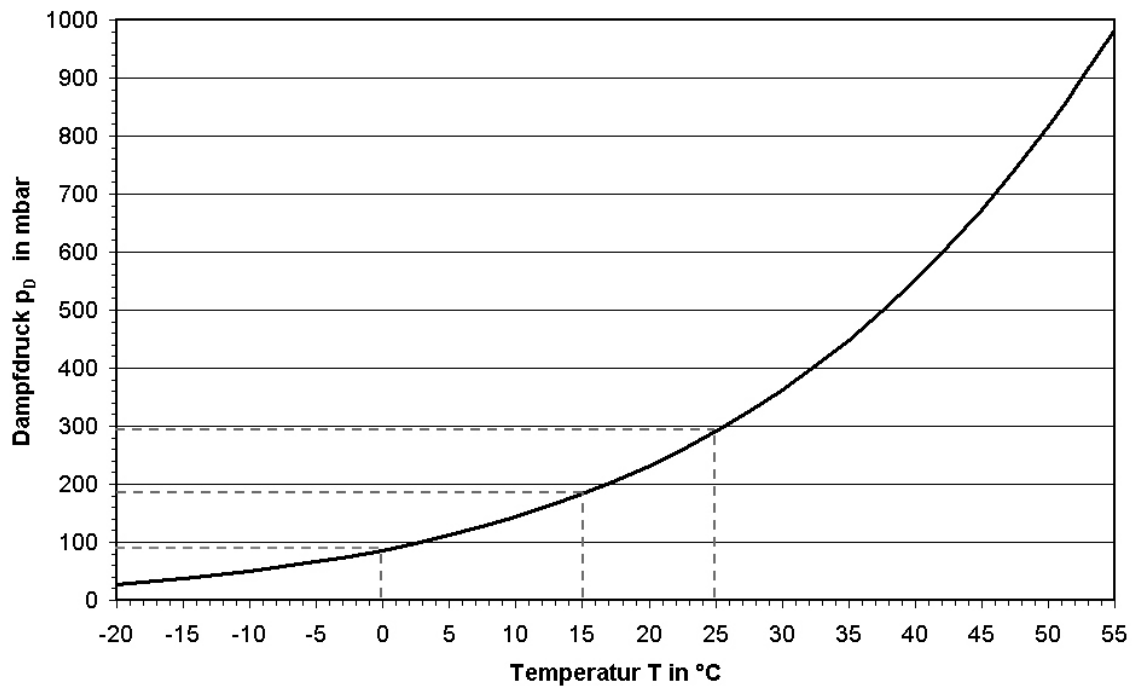
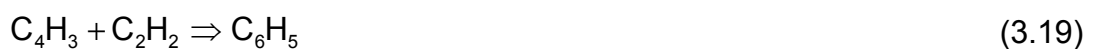


Abb. 3.1: Dampfdruckkurve von Ethin [132]

3.2 Bildung von Aufbauprodukten

3.2.1 Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Ruß

Bei der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen werden zwei Phasen unterschieden. In der ersten Phase wird ein aromatischer Ring durch Zyklisierung von radikalischen Verbindungen gebildet. Die genauen Bildungsmechanismen sind bisher noch nicht bekannt. Nach Meinung der Fachliteratur läuft die Bildung über mehrere Pfade parallel ab. Einen guten Überblick über die Thematik liefert der Übersichtsartikel von Richter [133]. Es gibt zahlreiche Ansätze, die verschiedene Pfade angeben, die je nach Reaktionsbedingungen und Einsatzstoffen dominant sind [124,134-143]. Überwiegend wird die Meinung vertreten, dass die Bildung des aromatischen Rings über C_3H_3 -Radikale [139,140,142], bzw. C_4H_3 - und C_4H_5 -Radikale abläuft [135-138,141,142]:



Daneben existieren Ansätze, in denen eine Ringbildung über C_4H_2 und C_2H [134] oder über C_4H_4 und C_2H_3 [143] vorgeschlagen wird.

In der 2. Phase wachsen einzelne Aromaten zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) [144-147]. Dies kann durch Anlagerung von kurzkettigen Radikalen oder durch Kombination von Aromaten geschehen. Am bekanntesten ist der Mechanismus nach Frenklach [148]. Er unterscheidet Aromatenwachstum durch Addition von Ethin (Abb. 3.2) sowie durch Aromatenkoagulation (Abb. 3.3). Ein Ringwachstum über Anlagerung von Ethin wird als HACA-Mechanismus bezeichnet (**H-Abstraktion-C₂H₂-Addition**). Auf beiden Wegen startet die Reaktion mit einem Phenylradikal. Die PAK lagern sich zu dreidimensionalen Gebilden an, die Wasserstoff abspalten und bei Erreichen einer bestimmten Größe zu festen Kohlenwasserstoffverbindungen auskondensieren, die als Ruß bezeichnet werden.

Neben diesem Bildungsmechanismus für kondensierte Kohlenstoffverbindungen aus Aromaten gibt es noch weitere Modelle, mit denen die Bildung von Ruß bei der Verbrennung und bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen beschrieben werden kann. Für reine Verbrennungsprozesse existieren Modelle, die die Rußbildung durch Reaktionen ionischer Spezies erklären [149,150]. Ein weiteres Modell, das sich besonders gut für reine Pyrolysevorgänge eignet, ist das Polyinmodell, bei dem die Bildung von pyrolytischem Kohlenstoff aus Polyinen ($C_{2n+2}H_2$) durch Polymerisation angenommen wird [151-154]. Es können langkettige Moleküle oder Aromaten gebildet werden, die bei Erreichen einer kritischen Größe auskondensieren. In neueren Modellen werden verschiedene Mechanismen kombiniert [155,156]. Das Modell von Vlasov [155] besteht beispielsweise aus einem Modell zur Beschreibung der Ethinpyrolyse, dem HACA-Mechanismus von Frenklach, dem Polyinmodell von Krestinin sowie einem Modell zur Clusterbildung [157].

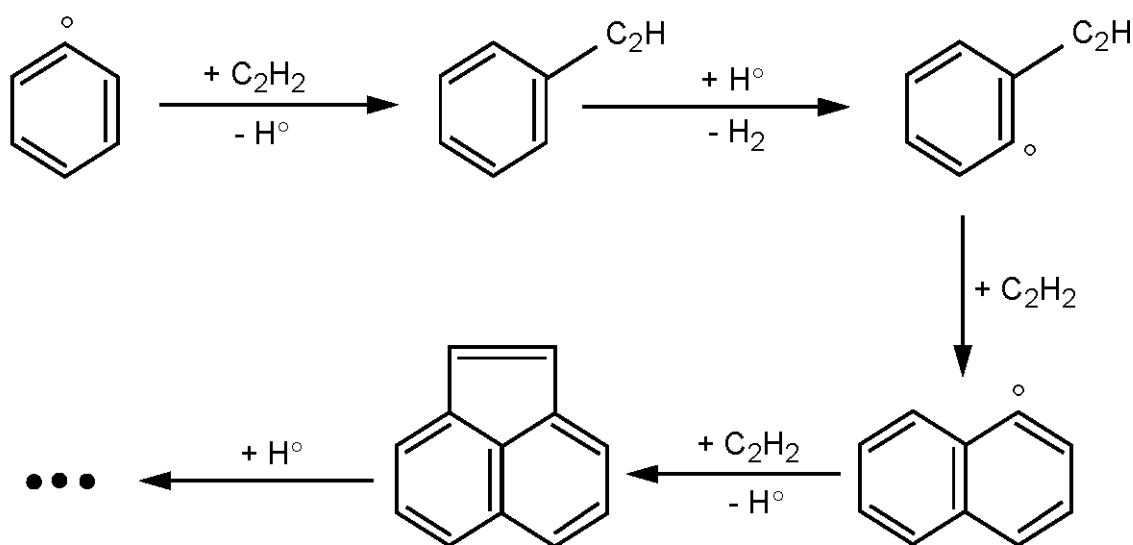


Abb. 3.2: Aromatenwachstum durch C_2H_2 -Addition [148]

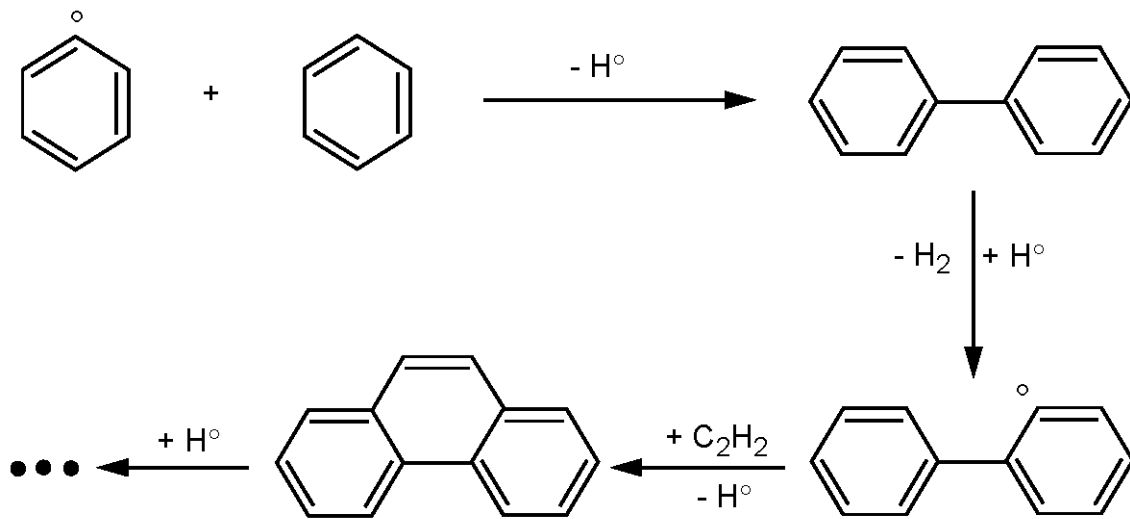


Abb. 3.3: Aromatenwachstum durch Aromatenkoagulation [148]

3.2.2 Bildung von Pyrokohlenstoff

Neben Ruß in der Gasphase entsteht sogenannter Pyrokohlenstoff durch heterogene Pyrolysereaktionen an Oberflächen [158]. Diese Reaktionen können an Reaktorwänden, an Katalysatoroberflächen oder an Faserverbunden ablaufen. Es wird zwischen der Kohlenstoffabscheidung an glatten Oberflächen und der Kohlenstoffinfiltration von Faserverbunden unterschieden. Bei der Infiltration wird Kohlenstoff an einem porösen Faserverbund pyrolytisch abgeschieden. Mit fortschreitender Kohlenstoffanlagerung nimmt die Porosität immer weiter ab, bis letztendlich ein hochfester Verbundwerkstoff entsteht. Industriell werden beispielsweise hitzebeständige Bremscheiben für Flugzeuge mittels Kohlenstoffinfiltration von Graphitfasern hergestellt [1-4]. Die Graphitfasern werden über mehrere Tage einer kohlenstoffabgebenden Atmosphäre bei einer Temperatur um 1000 °C und Drücken um 100 mbar ausgesetzt. Üblicherweise wird Methan als Prozessgas verwendet. Mit diesem Herstellungsverfahren können sehr harte und bis zu 3000 °C temperaturbeständige Werkstoffe erzeugt werden.

Der industrielle Aufkohlungsprozess von Stahl läuft bei ähnlichen Temperaturen und Drücken ab. Mit Ethin als Aufkohlungsgas wird sogar eine reaktivere Spezies als Kohlenstoffdonator verwendet. Außerdem sind mit den Reaktorwänden, den Graphitheizungen, den Chargiergestellen samt aufzukohlenden Bauteilen zahlreiche glatte, poröse und katalytisch aktive Oberflächen an den Pyrolyseprozessen beteiligt, die sich unterschiedlich auf die Pyrolyse auswirken können. Aus diesem Grund soll hier ein kurzer Überblick über diese Form von festen Kohlenstoffverbindungen gegeben werden.

Hüttinger et al. haben in einer Vielzahl von Untersuchungen die Einflüsse von Temperatur, Druck, Verweilzeit, Einsatzgas und Oberflächen/Reaktorvolumenverhältnis auf die Bildung von Pyrokohlenstoff erforscht [159-170]. Die Bildung von Pyrokohlenstoff läuft über die Anlagerung von C_1 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffen an aktivierten Oberflächen ab. In Abb. 3.4 ist der Ablauf für die Kohlenwasserstoffe Ethin (links) und Benzol (rechts) dargestellt. Während für die Addition von Propen und Benzol eine freie, aktivierte Stelle vorhanden sein muss, kann sich Ethin auf Grund der Dreifachbindung auch an besetzte Stellen anlagern. Es bildet sich eine geordnete graphitähnliche Struktur unter Abspaltung von Wasserstoff.

Während C_2H_2 auch unter Anwesenheit von Wasserstoff sehr stark zur Bildung von Pyrokohlenstoff neigt, bildet sich aus CH_4 bei Wasserstoffzugabe weniger Pyrokohlenstoff. Die Bildung von Pyrokohlenstoff an aktivierten Oberflächen läuft zusätzlich zur Rußbildung in der Gasphase ab. Das Verhältnis der Umsätze nach diesen beiden Mechanismen hängt hauptsächlich vom dem auf das Reaktorvolumen bezogene spezifischen Oberflächenangebot ab. Ist dieses groß und sind genügend aktive Zentren vorhanden, läuft die Pyrokohlenstoffbildung bevorzugt gegenüber der Rußbildung über Aromaten aus der Gasphase ab.

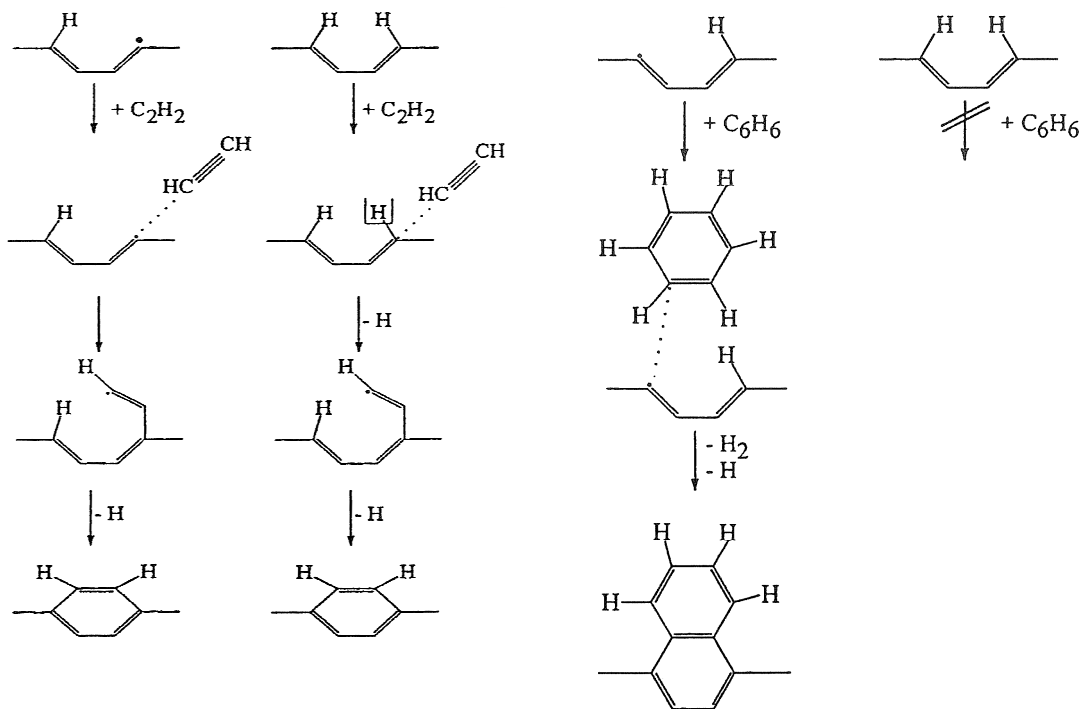


Abb. 3.4: Bildung von Pyrokohlenstoff [171]

3.3 Bewertung und Ableiten des weiteren Vorgehens

In Kap. 2 und in Kap. 3 wurden die theoretischen Hintergründe der bei der Vakuumaufkohlung von Stahl ablaufenden Prozessschritte vorgestellt. Zum einen geschieht die gewünschte Aufkohlung von Bauteilen durch Zersetzung eines Aufkohlungsgases an der heißen Bauteiloberfläche, zum anderen laufen parallel dazu unerwünschte Pyrolysereaktionen ab, die zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und von Ruß führen.

Obwohl der Prozess der Unterdruckaufkohlung mit Ethin industriell schon eine beachtliche Verbreitung erreicht hat, liegen bisher wenige Erkenntnisse zum Aufkohlungsverhalten von Einsatzstählen vor. Weder die Aufkohlungsreaktionen noch die Interaktion mit der Gasphase sind bisher bekannt. Die vorgestellten Untersuchungen wurden ausnahmslos an Produktionsanlagen durchgeführt und fokussieren sich eher auf produktionstechnische Fragestellungen. Gasseitige Aspekte wurden bisher nur rudimentär untersucht.

Dagegen ist die wissenschaftliche Betrachtung der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen sehr weit gediehen. Es existieren beliebig umfangreiche Reaktionsmechanismen, die aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen bestehen. Allerdings ist anzumerken, dass eine Großzahl dieser Mechanismen für Verbrennungsprozesse entwickelt wurde und deshalb nicht uneingeschränkt für reine Pyrolyseprozesse eingesetzt werden kann. Für die ingenieurmäßige Betrachtung des instationären Aufkohlungsprozesses erscheint die Anwendung von Elementarreaktionsmechanismen als zu aufwändig und nicht zielführend. Für das weitere Vorgehen lassen sich folgende Untersuchungsziele ableiten:

1. Aufstellen eines reduzierten, formalkinetischen Ansatzes für die homogene Pyrolyse von Ethin
2. Untersuchungen zum instationären Aufkohlungsvorgang und Aufdecken der Interaktionen zwischen der Aufkohlung und den parallel ablaufenden Gasphasenreaktionen
3. Übertragung der Ergebnisse auf die Bedingungen des technischen Aufkohlungsprozesses

4 Versuchsapparaturen und -durchführung

Für die Durchführung der Versuche standen drei Apparaturen zur Verfügung. In der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“ (Kap. 4.1) wurden Experimente zur homogenen Pyrolyse durchgeführt, die als Grundlage für die Erstellung einer Formalkinetik zur Ethinpyrolyse dienten. In einer Thermowaage wurde der instationäre Verlauf der Kohlenstoffaufnahme von Stahlproben in Verbindung mit der sich ausbildenden Abgaszusammensetzung und der Bildung von Ruß untersucht (Kap. 4.2). In einer halbtechnischen Vakuumapparatur wurde die Aufkohlung von Stahlproben unter industriellen Bedingungen simuliert (Kap. 4.3). Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten vorgestellt, und es wird auf die verwendeten analytischen Methoden eingegangen. Außerdem wird auf die in den Reaktoren herrschenden Strömungs-, Temperatur- und Verweilzeitbedingungen eingegangen.

4.1 Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

4.1.1 Versuchsaufbau

Mit Hilfe der Versuchsapparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“ werden Pyrolyseversuche in einem indirekt beheizbaren Durchströmungsreaktor durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einer Gasdosierung, einem Reaktor und verschiedenen Analyseeinrichtungen (Abb. 4.1).

Die Dosierung der Gase erfolgt mit Massendurchflussreglern (MFC) der Firmen Brooks (Modell 5850) und Bronkhorst (Modell EL-Flow). Es lassen sich insgesamt sechs Gase parallel dosieren. Im Standardfall wird ein Trägergas (N_2) zusammen mit einem Kohlenwasserstoff (C_2H_2) und gegebenenfalls mit einem Zusatzgas (H_2) in die Anlage geleitet. Außerdem besteht die Möglichkeit, einen inneren Standard vor der Gasprobennahme zuzudosieren, um eine quantitative Gaszusammensetzung zu erhalten. Für den Abbrand des in einem Filter abgeschiedenen Rußes kann zusätzlich Sauerstoff zudosiert werden. Vor Eintritt in den Reaktor werden die Gasströme auf eine Temperatur von 200 °C vorgeheizt und in einem statischen Mischer gemischt. Alle verwendeten Gase besitzen eine definierte Qualität und werden handelsüblichen Gasflaschen entnommen. Eine Übersicht findet sich im Anhang (Kap. A.1).

Der Reaktor besteht aus einer Al_2O_3 -Keramik und lässt sich bis zu Temperaturen von 1100 °C über eine elektrische Widerstandsheizung beheizen. Der Innendurchmesser beträgt 20 mm. Im Reaktor ist ein keramisches Thermoelementfüh-

rungsrrohr mit einem Außendurchmesser von 6 mm angebracht, in dem ein axial verschiebbares Thermoelement zur Aufnahme der axialen Temperaturverteilung geführt werden kann. Al_2O_3 wurde als Reaktormaterial gewählt, weil es sich nahezu inert bezüglich der homogenen Pyrolyse verhält [12], d.h. anders als beispielsweise bei einem Quarzreaktor, wird nach Ausbildung einer dünnen Kohlenstoffschicht kein weiterer Kohlenstoff mehr auf dem Reaktor abgeschieden. Trotzdem kann das Reaktormaterial als Stoßpartner für heterogene Reaktionen agieren. Der Reaktor ist an beiden Enden mit einer einzölligen Edelstahlverschraubung mit der Apparatur verbunden. Die Abdichtung erfolgt mit Hilfe einer Graphitstopfbuchsenpackung. Am Ende des Reaktors befindet sich eine Schüttung aus Keramikfasern, die als Rußfänger dient. Ein Feinfilter aus Sintermetall mit einem mittleren Porendurchmesser von $15\ \mu\text{m}$ soll darüber hinaus den Austrag von feinen Rußpartikeln verhindern. Um ein Auskondensieren von höheren Kohlenwasserstoffen in den Leitungen zu verhindern, werden sämtliche Rohrleitungen nach dem Reaktor und vor den Kühlfällen auf $200\ \text{°C}$ temperiert.

4.1.2 Analytik

Für die Analyse der Pyrolyseprodukte stehen verschiedene Geräte zur Verfügung. C_1 - C_7 Kohlenwasserstoffe können mit einem online-Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor gemessen werden, wobei eine Analyse etwa 30 Minuten dauert. Für die Analyse von höheren Kohlenwasserstoffen lassen sich evakuierte Glasampullen an einem Ampullenprobennehmer mit Pyrolysegas befüllen und mit einem externen Gaschromatographen untersuchen. Mit dieser Methode lässt sich das Messintervall auf ca. 1 min verkürzen. Es ist zu beachten, dass beim Abschmelzen der Ampullen ein Teil des Ethins mit verschiedenen Reaktionspartnern vornehmlich zu Methan und Ethen reagiert (Kap. A.2.2). Für die in Kap. 6.1 dargestellten Ergebnisse wurden nur die mit dem online-GC ermittelten Gasanalysen verwendet. Die im Filter zurückgehaltene Rußmenge wird mit einem definierten O_2/N_2 -Gemisch abgebrannt und durch Detektieren der entstehenden CO und CO_2 -Menge mit einem IR-Spektrometer quantifiziert. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich bei den im Filter zurückgehaltenen Spezies um nahezu reinen Kohlenstoff handelt [12]. Um ein Verschmutzen des IR-Geräts mit höheren Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, wird das Abgas durch 2 Kühlfällen geleitet. Die erste Kühlfalle wird bei Umgebungstemperatur, die zweite Kühlfalle bei $-20\ \text{°C}$ betrieben. Nähere Angaben zu den Analysegeräten und -methoden finden sich im Anhang in Kap. A.2.2.

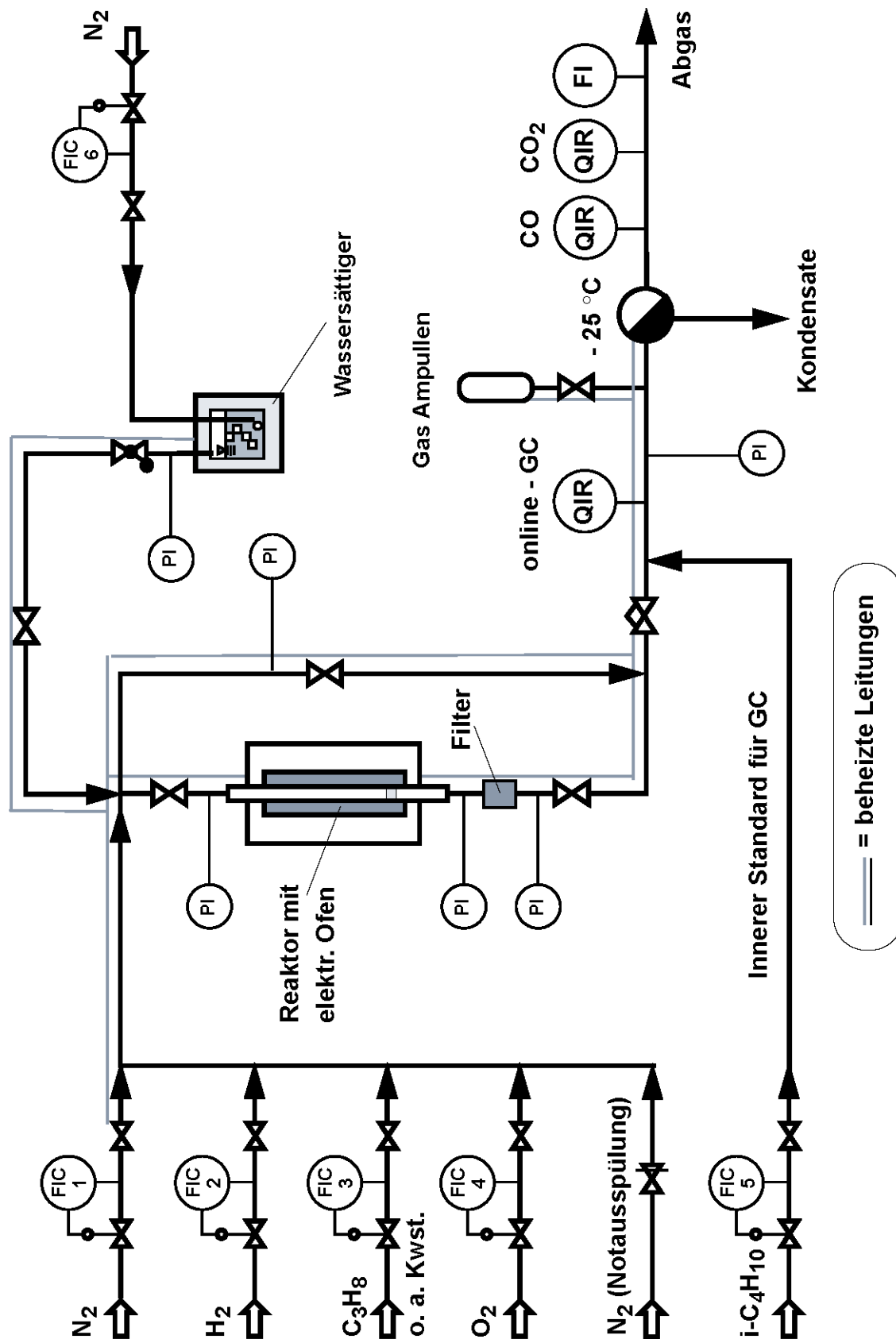


Abb. 4.1: Fließbild Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“ [12]

4.1.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden bei einem Gesamtdruck von 1,6 bar durchgeführt, um die Durchströmung der Apparatur zu gewährleisten. Als Gesamteintrittsvolumenstrom $V\Phi_{\text{ges},0,\text{NTP}}$ wurde 150 l/h (NTP) gewählt. Für diesen Volumenstrom liegen Bodenzahlen Bo größer 100 vor, und der Reaktor kann für die spätere Modellierung als ideales Strömungsrohr betrachtet werden, d.h. die axiale Rückvermischung im Reaktor kann vernachlässigt werden (Kap. A.2.3).

Nach Erreichen einer stationären Temperatur im Reaktor wurde für jede Reglereinstellung das axiale Temperaturprofil gemessen (Kap. A.2.1). Anschließend wurde pro Versuchspunkt für 30 Minuten Ethin zusammen mit Stickstoff zudosiert. Nach etwa 20 Minuten wurde eine Gasprobe in den online-Gaschromatograph geschleust, und es wurden zusätzlich mehrere Glasampullen gefüllt. Im Anschluss daran wurde der bei dem Versuch entstehende Ruß mit einem O_2/N_2 -Gemisch abgebrannt. Danach folgte nach einer Inertisierung mit N_2 die nächste Versuchseinstellung. Vor Beginn der Untersuchungen wurden Proben des verwendeten Ethins genommen. Außerdem wurde die Vergleichbarkeit der Gasanalyse am online-GC mit der Analyse der Gase der Ampullenproben überprüft (Kap. A.2.2). Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass der Acetongehalt im eingeleiteten Ethin bei den an der Versuchsapparatur herrschenden Bedingungen kleiner 1 Vol.-% und ungefähr konstant ist.

4.1.4 Versuchsauswertung

Für die Auswertung der Versuchsergebnisse wurden die in Tab. 4.1 aufgeführten Messgrößen verwendet. Die auf den eingesetzten Kohlenstoff bezogene Rußausbeute $A_{\text{Ruß}}$ wird folgendermaßen berechnet:

$$A_{\text{Ruß}} = \frac{z_{\text{C,Ruß}} \cdot n_{\text{Ruß}}}{n \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0,\text{NTP}} \cdot z_{\text{C,C}_2\text{H}_2} \cdot t_V} \quad (4.1)$$

Unter der Annahme, dass Ruß vereinfachend als Kohlenstoff angenommen werden kann, ergibt sich mit $z_{\text{C,Ruß}} = 1$:

$$A_{\text{Ruß}} = \frac{n_{\text{Ruß}}}{n \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0,\text{NTP}} \cdot z_{\text{C,C}_2\text{H}_2} \cdot t_V} \quad (4.2)$$

Die pro Versuch entstandene Stoffmenge an Ruß $n_{\text{Ruß}}$ wird aus dem beim Abbrennen entstehenden CO und CO_2 berechnet:

$$n_{\text{Ruß}} = \frac{V \Phi_{\text{Abbr,NTP}}}{R \cdot T_0} \cdot \left(\int_0^{t_{\text{Abbr}}} y_{\text{CO}}(t) \cdot dt + \int_0^{t_{\text{Abbr}}} y_{\text{CO}_2}(t) \cdot dt \right) \quad (4.3)$$

Ausgedrückt mit den planimetrisch ermittelten Flächen des Schreiberdiagramms ergibt sich folgender Zusammenhang (Kap. A.2.2). S_{Binos} ist der auf 1 mm^2 bezogene spezifische Anteil an Kohlenstoff:

$$n_{Ru\beta} = \frac{V \cdot \Phi_{Abbr, NTP}}{R \cdot T_0} \cdot S_{Binos} \cdot (F_{CO} + F_{CO_2}) \quad (4.4)$$

Die kohlenstoffbezogene Ausbeute A_i einer gasförmigen Komponente i berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$A_i = \frac{{}^n\Phi_{i,aus} \cdot z_{C,i}}{{}^n\Phi_{C_2H_2,0} \cdot z_{C,C_2H_2}} \quad (4.5)$$

Ausgedrückt mit den Flächeneinheiten der gaschromatographischen Analyse, den für die jeweiligen Komponenten spezifischen Responsefaktoren RF_i des FID (Kap. A.2.2) und der Rußausbeute lässt sich A_i auch schreiben als:

$$A_i = \frac{RF_i \cdot FE_i}{\sum_{i=1}^n RF_i \cdot FE_i} \cdot (1 - A_{Ru\beta}) \quad (4.6)$$

Der Umsatz des eingesetzten Ethins ergibt sich im stationären Fall zu:

$$U_{C_2H_2} = \frac{{}^n\Phi_{C_2H_2,0} - {}^n\Phi_{C_2H_2,aus}}{{}^n\Phi_{C_2H_2,0}} \quad (4.7)$$

Mit Hilfe der Rußausbeute und der kohlenstoffbezogenen Ausbeuten der gaschromatographisch erfassten Kohlenwasserstoffe kann für den Umsatz folgender Zusammenhang definiert werden:

$$U_{C_2H_2} = 1 - R_{C_2H_2} \quad (4.8)$$

$R_{C_2H_2}$ beschreibt den Restgehalt an Ethin im Abgas.

Der freigesetzte molekulare Wasserstoff ${}^n\Phi_{H_2,aus}$ errechnet sich mit der Annahme $z_{H,Ru\beta} = 0$ aus einer Wasserstoffbilanz mit den Stoffströmen der gasförmigen Spezies.

$$\sum_{i=1}^k z_{H,KW_i} \cdot {}^n\Phi_{KW_i,0} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,0} = \sum_{j=1}^m z_{H,KW_j} \cdot {}^n\Phi_{KW_j,aus} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,aus} \quad (4.9)$$

Um die Freisetzung bzw. den Verbrauch von Wasserstoff infolge der Pyrolyseaktionen zu bestimmen, wird ein Bildungsgrad β_H definiert:

$$\beta_H = \frac{2 \cdot \left({}^n\Phi_{H_2,aus} - {}^n\Phi_{H_2,0} \right)}{\sum_{i=1}^k z_{H,KW_i} \cdot {}^n\Phi_{KW_i,0} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,0}} \quad (4.10)$$

Tab. 4.1: Messgrößen „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

Messgröße	Symbol
Umgebungstemperatur	T_U
Reglertemperatur der Reaktorbeheizung	T_{Reg}
lokale Temperatur im Reaktor	$T_R(T_{Reg}, z)$
Umgebungsdruck	p_U
Druck im Reaktor	p_{ges}
Volumenstrom	${}^V\Phi(p, T)$
Versuchsdauer	t_V
Abbrand-Volumenstrom	${}^V\Phi_{Abbr}(p, T)$
Abbranddauer	t_{Abbr}
Peakfläche des GC-Signals der Analyse von Komponente i	FE_i
Volumenanteil an CO bzw. CO ₂	y_{CO}, y_{CO_2}

4.2 Thermowaage

4.2.1 Versuchsaufbau

Mit der verwendeten Thermowaage (NETSCH STA-409 CD) lässt sich der Verlauf der Massezunahme von Stahlproben während der Aufkohlung messen. Die Thermowaage hat einen Messbereich von 0 bis 18 g und eine Genauigkeit von 5 µg. In Abb. 4.2 ist das Fließbild der gesamten Apparatur dargestellt. Es zeigt die Verschaltung der Thermowaage mit der Gasdosiereinheit und mit der Analytik.

In der Gasdosiereinheit können die Volumenströme von maximal sechs verschiedenen Gasen mittels Massendurchflussreglern (MFC) geregelt und gemischt wer-

den. Über Drei-Wege-Hähne können sie entweder zu einer Kalibriereinrichtung oder in einer gemeinsamen Leitung in den Reaktor der Thermowaage geleitet werden. Bei der verwendeten Thermowaage ist der Wägeraum nicht vom Reaktorraum getrennt, d. h., das Wägesystem muss vor Eintritt von Partikeln, korrosiven oder reaktiven Gasen geschützt werden. Deshalb wird der Wägeraum separat mit einem Inertgas (Ar) durchspült. Der Volumenstrom der Waagenspülung wird in einer so genannten Pulsbox über separate Massendurchflussregler zudosiert. Mit dieser Pulsbox lassen sich außerdem definierte Gasvolumina über zwei Proben-schleifen in die Thermowaage eindosieren. Über einen Spülanschluss kann der Reaktor auch direkt mit Inertgas durchströmt werden. Der maximale Normvolumenstrom sollte 9 l/h nicht überschreiten, da sonst die Wägung von der Anströmung zu stark beeinflusst wird und der Probenträger zu schwingen beginnt und die Wägegenauigkeit abnimmt.

Bedingt durch die niedrigen Volumenströme liegen die Bodensteinzahlen bei Werten kleiner 20 (Kap. A.3.3). Damit kann die axiale Rückvermischung durch Diffusion in einer mathematischen Modellierung nicht vernachlässigt werden. Vom Reaktorausgang fließen die Abgase entweder über einen Bypass in den Abzug oder über eine auf 200 °C beheizte Leitung in ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (Kap. 4.2.2.1). Um die nachfolgenden Analytikgeräte vor teerartigen Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln zu schützen, wurde ein beheizter Feinfilter aus Sintermetall mit einem mittleren Porendurchmesser von 15 µm vorgeschaltet. Nach Durchlaufen der IR-Gasmesszelle wird der Wasserstoffgehalt des Abgases in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen (Kap. 4.2.2.3). Außerdem durchläuft ein Teilstrom des Abgases einen Mikro-Gaschromatographen (Kap. 4.2.2.2). Die Abgase werden nach Verlassen der Analysegeräte in den Abzug geleitet. An die Thermowaage ist eine ölfrei fördernde Vakuumpumpe (BOC Edwards XDS5-S) angeschlossen, mit der die Apparatur einschließlich der Gasmesszelle des FTIR evakuiert werden kann. Der maximale Überdruck in der Anlage sollte 0,1 bar nicht überschreiten.

In Abb. 4.3 sind der Längsschnitt des Reaktors samt Probenträger und zwei axiale Temperaturprofile für Reglereinstellungen von 950 und 1000 °C dargestellt. Der Reaktor, der Probenträger und die in der heißen Zone liegenden Strahlschutzschirme bestehen aus Al₂O₃ und sind für Temperaturen bis 1600 °C ausgelegt. Am oberen Ende des Probenträgers misst ein Thermoelement (Typ S) die Temperatur in der Probe. Der Reaktor wird von außen mit einer elektrischen Widerstandsheizung beheizt. Die Ofentemperatur wird nach der am Probenträger gemessenen Temperatur geregelt. Das Reaktionsgas tritt über einen Ringspalt von unten in den Reaktor ein und strömt, vermischt mit dem Waagen-Spülgas, an den Strahlschirmen vorbei in Richtung Probe. Die höchste Temperatur wird am Ende des Probenträgers erreicht. Durch das Innenrohr am Reaktoreintritt strömt das das

Wägesystems verlassende Spülgas in den Reaktor ein. Um auszuschließen, dass die Aufkohlung durch eine Nitrierung der Probe mit N_2 als Trägergas gestört wird, wurde Ar eingesetzt. Als Stahlproben wurden unterschiedliche Zylinder aus 16 MnCr 5 verwendet, deren Abmessungen und Anordnungen auf dem Probenträger in Kap. A.3.1 dargestellt sind.

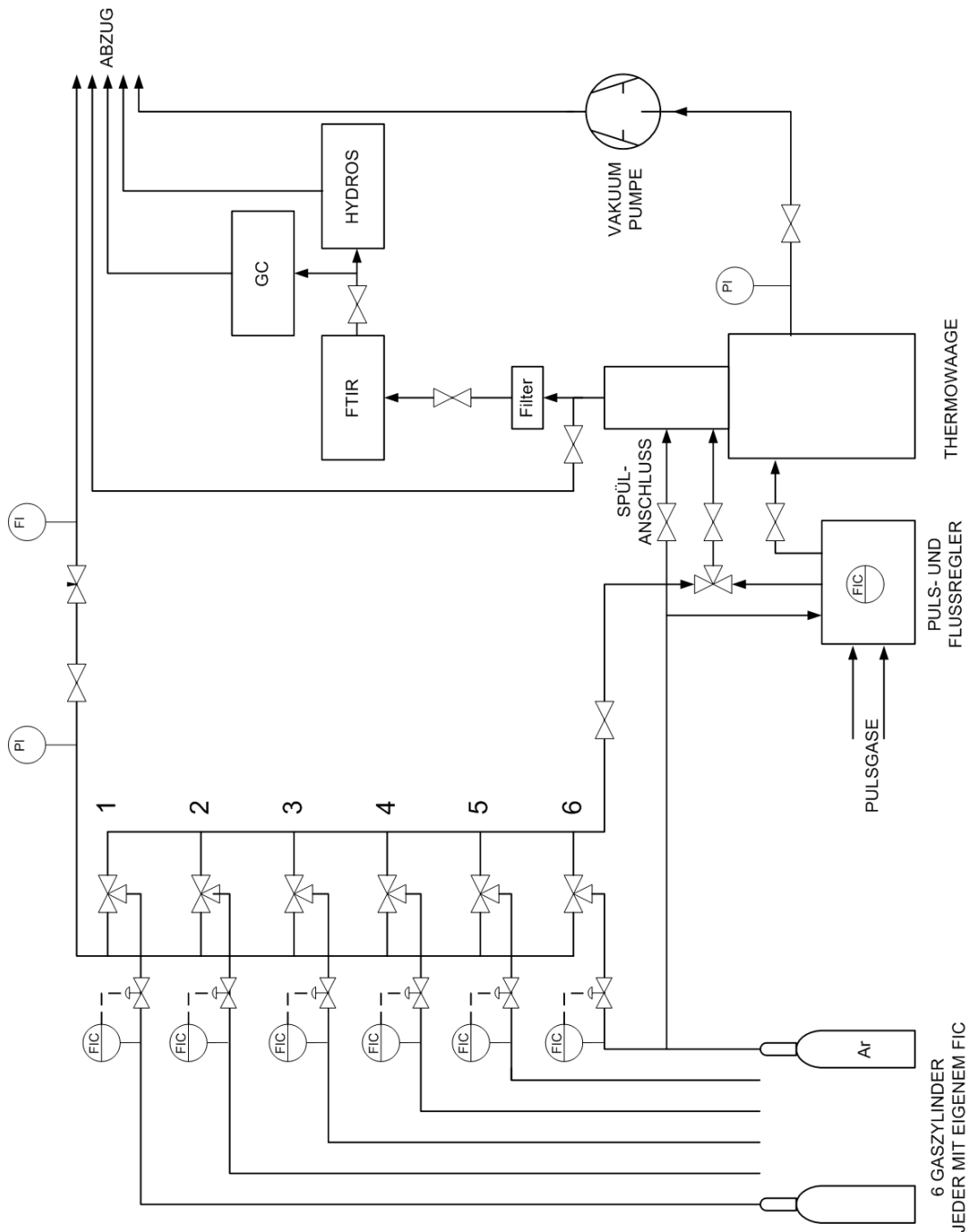


Abb. 4.2: Fließbild Thermowaage

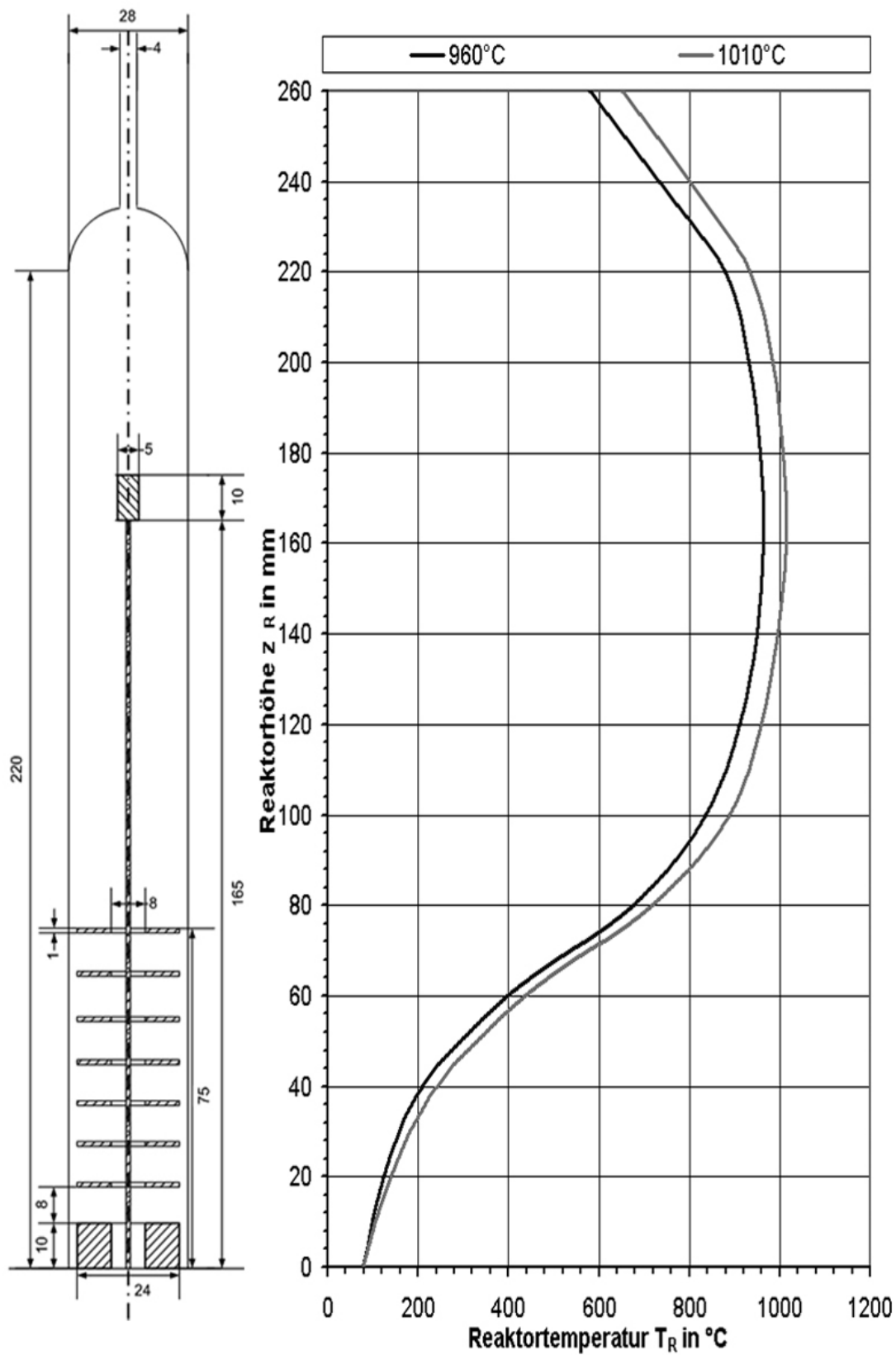


Abb. 4.3: Reaktor mit Probenträger und Temperaturprofile für eine Reglereinstellung T_{Reg} von 950 und von 1000 °C

4.2.2 Analytik

Neben der Wägung der untersuchten Proben in der Thermowaage stehen verschiedene Analysengeräte zur Erfassung der gasförmigen Reaktionsprodukte zur Verfügung. Dies sind wie bereits erwähnt ein Mikro-Gaschromatograph (Mikro-GC), ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) sowie ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur H₂-Analyse. Zeitweise wurde zusätzlich ein CO/CO₂-Messgerät eingesetzt. Mit den verwendeten Messgeräten wurden Ar, N₂, O₂, CO, CO₂, H₂ und die detektierbaren Kohlenwasserstoffe (C₁ - C₁₀) quantitativ bestimmt.

4.2.2.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Bei der Infrarot-Spektroskopie wird die von einer Strahlungsquelle ausgesendete Infrarot-Strahlung durch das zu analysierende Gas geleitet. Die Moleküle absorbieren aufgrund ihrer Schwingungen die Strahlung mit spezifischen Frequenzen [173]. Diese Schwingungen können an einzelnen Bindungen und auch an größeren Struktureinheiten auftreten. Die Frequenzen der meisten Bindungstypen sind bekannt. Die Valenzschwingungen von Dreifach- und von Doppelbindungen und die von C-H-Bindungen verursachen Absorptionsbanden, die zur Identifizierung dieser Strukturen dienen. Die restlichen Schwingungen eines Moleküls führen zu einer Serie von Banden, die als sog. Fingerabdruck zur Charakterisierung einer Verbindung und zur Unterscheidung von anderen Spezies benutzt werden können. Bei der Dispersionsspektroskopie werden die Frequenzen des Infrarot-Spektrums nacheinander in die Gasmesszelle eingestrahlt. Bei der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie wird im Gegensatz der gesamte Frequenzbereich gleichzeitig aufgegeben und aufgenommen und mittels Fouriertransformation von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne transformiert. Dies hat den Vorteil, dass sich die Messgeschwindigkeit erhöht und dass das Auflösungsvermögen über den gesamten Spektralbereich konstant ist. Außerdem steigt das Signal/Rausch-Verhältnis an.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein FTIR der Firma BRUKER, Typ IR-TGA verwendet, welches mit der FTIR-Software OPUS gekoppelt ist. Der Messbereich des IR-Detektors umfasst den Wellenzahlenbereich von 12000 - 600 cm⁻¹. Die Auflösung liegt im Bereich kleiner 1 cm⁻¹ und die Wellenzahlgenauigkeit bei Werten kleiner 0,01 cm⁻¹. Die Zeitintervalle der Messungen betragen bei einer Wiederholung von 16 Scans pro Messung ca. 7,5 Sekunden. Um quantifizierbare Analysen durchführen zu können, wurde vor Beginn der Versuche eine Matrixkalibrierung für die Substanzen CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₄H₄ und C₆H₆ durchgeführt. Dazu wurde das FTIR mit definierten Mischungen dieser Gase kalibriert. Da zwischen den

Gasen bei der IR-Messung Querempfindlichkeiten auftreten, können diese im Gegensatz zur GC-Analyse nicht einzeln kalibriert werden. Die Messgenauigkeit liegt deutlich geringer als bei der Gaschromatographie und erreicht je nach Substanz Werte von 50 ppm(v). Es ist anzumerken, dass das gemessene Spektrogramm nur nach den kalibrierten Substanzen transformiert wird. Weitere Einzelheiten finden sich im Anhang (Kap. A.3.2).

4.2.2.2 Gaschromatographie

Es wird ein Mikrogaschromatograph der Firma VARIAN, Typ CP-4900 mit vier Trennsäulen verwendet. Jede Säule ist für einen Trennbereich optimiert. Säule I (Molsieb) wird für die Trennung von H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO verwendet. Säule II (PPQ) trennt CO₂, C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe und H₂O. Trennsäule III (5CB) trennt C₄- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe. Mit Säule IV (Al₂O₃) lassen sich die C₂-Kohlenwasserstoffe trennen. Höhere Kohlenwasserstoffe können nicht analysiert werden, da die maximale Detektortemperatur bei 110 °C liegt. Um ein Verschmutzen der Säulen mit flüssigen, höheren Kohlenwasserstoffen und festen Rußpartikeln zu vermeiden, werden diese vor Eintritt in den Mikro-GC in einem Filter abgeschieden. Nach der Auftrennung in den Säulen werden die Substanzen in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert. Die Nachweisgrenze liegt abhängig von der Substanz im ppm-Bereich. Für eine quantifizierbare Analyse wurde der Mikro-GC mit den wichtigsten Substanzen in den zu erwartenden Messbereichen kalibriert. Die Analysendauer hängt von der gewünschten Trennschärfe der zu analysierenden Gase ab. Bei den durchgeführten Versuchen beträgt die Analysendauer inklusive Rückspülen etwa fünf Minuten.

4.2.2.3 Messung von H₂, CO und CO₂

Die Messung der Wasserstoffkonzentration im Abgas erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma HARTMANN & BRAUN, Typ Caldos 17. CO und CO₂ wurden mit einem IR-Messgerät (Hartmann & Braun, Typ Uras 14) gemessen. In den verwendeten Geräten sind für jede Messkomponente Kalibrierküvetten eingebaut, so dass die Kalibrierung mit Kalibriergasen entfällt. Ein nicht zu vernachlässigendes Problem stellt sowohl bei der IR-Spektroskopie als auch bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung die Querempfindlichkeit dar. Darunter versteht man den Einfluss eines Begleitgases auf die Absorptionsbanden bzw. die Wärmeleitfähigkeit der zu messenden Komponente. So bewirkt z. B. Kohlendioxid einen signifikanten Ausschlag bei CO, auch wenn kein CO im Messgas enthalten ist. Sowohl im URAS 14 als auch im CALDOS 17 werden diese Querempfindlichkeiten intern mit

Hilfe einer werkseitig angepassten Software kompensiert. Weitere Einzelheiten zu den Messgeräten finden sich im Anhang (Kap. A.3.2).

4.2.3 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuche werden die Stahlproben mit Aceton gereinigt und an einer externen Waage gewogen. Danach werden die Proben auf dem Probenträger platziert, die Thermowaage wird verschlossen und mehrmals evakuiert und mit Inertgas geflutet. Anschließend wird das eigentliche Versuchsprogramm gestartet (Abb. 4.4). Zunächst wird der Reaktor mit der vorgegebenen Aufheizrate aufgeheizt. Während des Aufheizvorgangs wird der Reaktor mit Argon durchströmt. Die Aufheizrate muss so gewählt werden, dass die vom Hersteller vorgegebene, maximal zulässige Temperaturdifferenz von 300 K zwischen den Thermoelementen der Ofenheizung und der Stahlprobe nicht überschritten wird. Beim größten Teil der Versuche wird beim Aufheizen Wasserstoff zugegeben ($y_{H_2,0} = 3,4 \text{ Vol-\%}$), um die Stahloberfläche von Oxiden zu befreien. Nach Erreichen der Versuchstemperatur und nach Ablauf einer Haltezeit von 10 min wird das Aufkohlungsgasgemisch für 20 Minuten durch den Reaktor geleitet. Nach Beendigung des Aufkohlungsversuchs erfolgt eine weitere zehnminütige Haltephase, bevor die Probe abgekühlt wird. Während der Haltephase und während des Abkühlvorgangs wird Argon und ab 800 °C Wasserstoff zugegeben, um die Bildung von Oxiden zu verhindern. Es ist anzumerken, dass bei der gewählten H_2 -Konzentration weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen die Stahlproben entkohlten, was durch Fehlen von CH_4 im Gasstrom und durch fehlende Masseabnahme der Probe festgestellt werden konnte. Zur Kontrolle der Messung werden die Stahlproben zusätzlich nach einem Versuch an einer externen Waage rückgewogen. Voruntersuchungen haben keine nennenswerten Differenzen zwischen der internen und der externen Wägung erkennen lassen. Für die Versuche wird angenommen, dass die gemessene Massenzunahme der in den Stahl eindiffundierten Kohlenstoffmenge entspricht.

Um den Einfluss des Probenträgers und der Reaktorwand auf die Aufkohlung zu minimieren, wurde das gesamte System vor Beginn der Versuche mit Kohlenstoff nahezu vollständig gesättigt, so dass nur ein geringer Anteil der gemessenen Massenzunahme aus der Kohlenstoffaufnahme des Trägers resultiert (Abb. E.1, Kap. E.1.2). Um eine Verfälschung der Versuchsergebnisse beispielsweise durch Auftriebs- und Temperatureffekte zu vermeiden, wird für jede Versuchseinstellung eine Ausgleichsmessung mit Ar als Inertgas durchgeführt, die als Standard für die reale Messung herangezogen, d.h. vom Signal der bei der Aufkohlung gemessenen Massenänderung der Stahlprobe abgezogen wird. In Abb. 4.5 ist als Beispiel

für den Verlauf der FTIR- und der TG-Messung ein Aufkohlungsversuch mit Ethen bei 1010 °C Probertemperatur dargestellt.

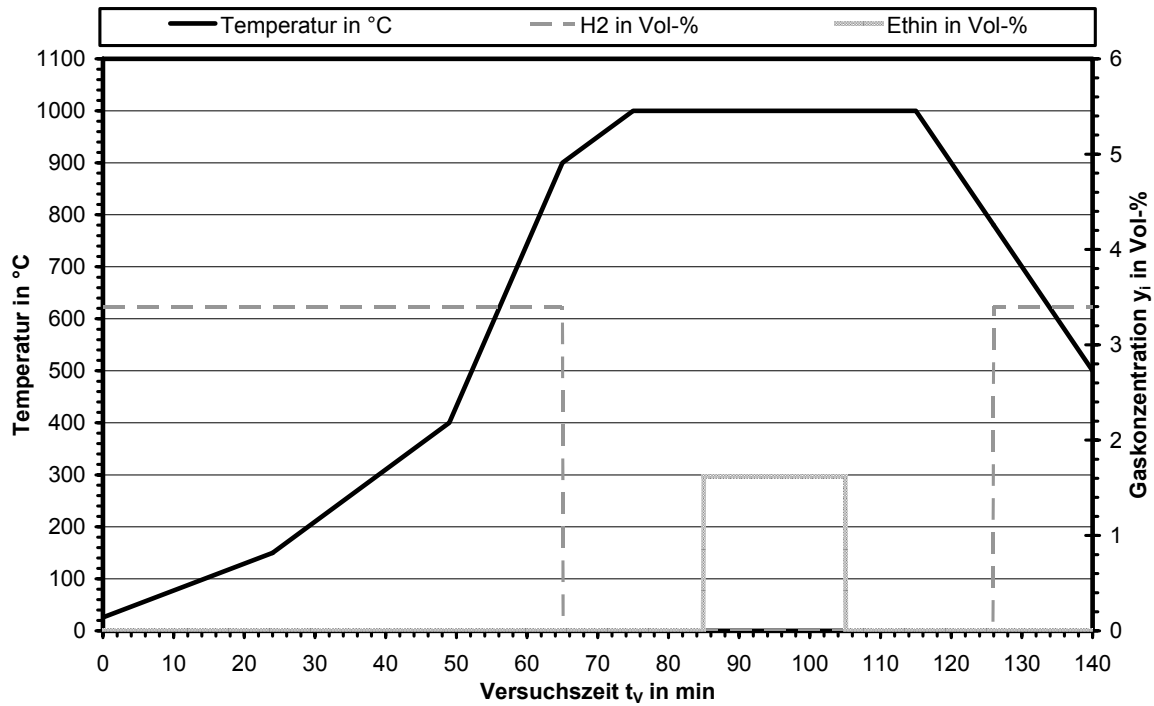


Abb. 4.4: Versuchsablauf für einen Aufkohlungsversuch bei einer Reglertemperatur von 1000 °C

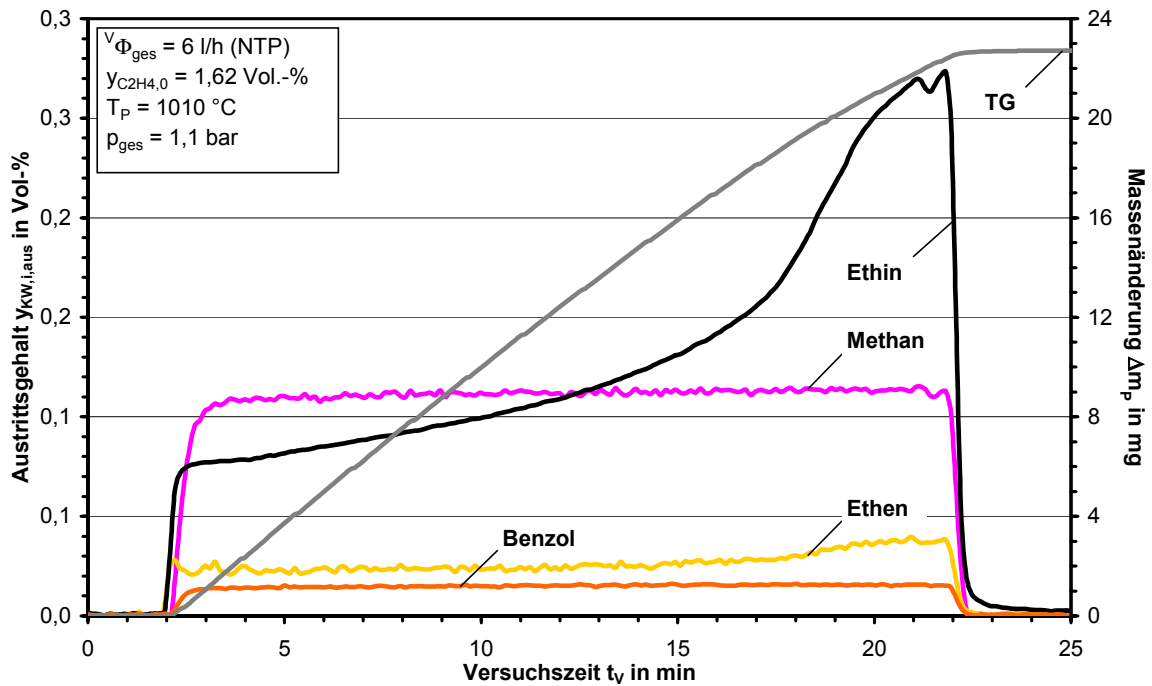


Abb. 4.5: Beispiel für die bei einem Aufkohlungsversuch an der TGA erhaltenen Messkurven

4.2.4 Versuchsauswertung

Für die Auswertung der instationären Aufkohlungsversuche werden der zeitliche Verlauf der Massenänderung der Stahlprobe mit den Verläufen der Gasanalyse des FTIR, des Mikro-GC und des H₂-Sensors verknüpft. Die verwendeten Messgrößen sind ergänzend zu Tab. 4.1 in Tab. 4.2 dargestellt.

Tab. 4.2: Messgrößen „Thermogravimetrische Untersuchungen“

Messgröße	Symbol
Temperatur in der Probe	$T_p(t)$
Wasserstoffanteil im Abgas	$y_{H_2,aus}(t)$
Anteil des Kohlenwasserstoffs j im Abgas	$y_{KW_j,aus}(t)$
Massenänderung der Stahlprobe	$\Delta m_p(t)$

Der zeitliche Verlauf der Rußbildung lässt sich rechnerisch aus einer Kohlenstoffbilanz ermitteln:

$$\sum_i^m z_{C,KW_i} \cdot {}^n\Phi_{KW_i,0} = {}^n\Phi_{C,Stahl}(t) + \sum_{j=1}^n z_{C,KW_j} \cdot {}^n\Phi_{KW_j,aus}(t) + z_{C,Ruß} \cdot {}^n\Phi_{Ruß}(t) \quad (4.11)$$

Wie bereits in Kap. 4.1.4 erwähnt wird Ruß vereinfachend als elementarer Kohlenstoff angenommen. Analog zur Kohlenstoffbilanz lässt sich eine Wasserstoffbilanz aufstellen:

$$\sum_i^m z_{H,KW_i} \cdot {}^n\Phi_{KW_i,0} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,0} = \sum_{j=1}^m z_{H,KW_j} \cdot {}^n\Phi_{KW_j,aus}(t) + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,aus}(t) \quad (4.12)$$

Die berechneten und die gemessenen Werte stimmen für Wasserstoffanteile größer 0,5 Vol.-% gut überein (Abb. E.2 in Kap. E.1.2).

Eine wichtige Größe für die Auswertung der Aufkohlungsversuche ist der Aufkohlungsnutzungsgrad, der den Anteil des eingesetzten Kohlenstoffs, der für die Aufkohlung genutzt werden kann, beschreibt.

$$x_{C,Stahl}(t) = \frac{{}^n\Phi_{C,Stahl}(t)}{\sum_i^m z_{C,KW_i} \cdot {}^n\Phi_{KW_i,0}} \quad (4.13)$$

Ein Maß für die Aufkohlungsgeschwindigkeit stellt die oberflächenbezogene Aufkohlungsstromdichte dar.

$${}^n\varphi_{C,Stahl}(t) = \frac{{}^n\Phi_{C,Stahl}(t)}{A_P} \quad (4.14)$$

Das spezifische Kohlenstoffangebot wird folgendermaßen definiert:

$${}^n\varphi_{C,ges} = \frac{{}^n\Phi_{C,ges}}{A_P} \quad (4.15)$$

Um die Güte des Aufkohlungsvorgangs in Bezug auf den Aufkohlungsnutzungsgrad, die Aufkohlungsstromdichte und die Chargierdichte bewerten zu können, wird die differenzielle Aufkohlungszahl definiert. Wie die Versuchsergebnisse in Kap.7.2.4 und Kap. 7.2.5 zeigen werden, lassen sich mit dieser Definition die wichtigsten prozessrelevanten Größen in einer Kennzahl zusammenfassen. Je höher die differenzielle Aufkohlungszahl ist, umso besser ist der Aufkohlungsprozess einzustufen.

$$\Psi_{AK}(t) = x_{C,Stahl}(t) \cdot {}^n\varphi_{C,Stahl}(t) \cdot v_{Charge} \quad (4.16)$$

Die volumenbezogene Chargierdichte ergibt sich aus dem Verhältnis des Proben- und des Reaktorvolumens. Die Chargierdichte ist ein Maß für die Beladung des Ofens mit Stahlproben und spielt im Hinblick auf den industriellen Aufkohlungsprozess eine große Rolle. Als relevantes Reaktorvolumen wurde die Zone mit einer Temperatur größer als 700 °C gewählt.

$$v_{Charge} = \frac{V_P}{V_R} \quad (4.17)$$

Zur Quantifizierung der Rußbildung wird analog zu Gl. (4.2) die Rußausbeute definiert:

$$A_{Ru\beta}(t) = \frac{{}^n\Phi_{C,Ru\beta}(t)}{\sum_i^m z_{C,KW_i} \cdot {}^n\Phi_{KW_i,0}} \quad (4.18)$$

Für die Ausbeuten der gasförmigen Produkte wird die Definition (4.5) aus Kap. 4.1.4 verwendet. Als weitere Größe wird die kohlenstoffbezogene Produktselektivität definiert. Sie stellt das Verhältnis von kohlenstoffbezogener Ausbeute bzw. Rußbildungsgrad und dem Umsatzgrades des Kohlenwasserstoffs j dar.

$$S_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{U_j} \quad \text{bzw.} \quad S_{Ru\beta,j} = \frac{A_{C,Ru\beta}}{U_j} \quad (4.19)$$

Neben Ethin werden auch andere Kohlenwasserstoffe eingesetzt, um deren Pyrolyseverhalten speziell bezüglich der Bildung von Ruß zu vergleichen. Zur Beschreibung der relativen Änderung des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität

tät für ein beliebiges Einsatzgas j im Vergleich zu den Versuchen mit Ethin werden die folgenden Größen definiert:

$$\theta_j = \frac{U_j - U_{C_2H_2}}{U_{C_2H_2}} \quad (4.20)$$

$$\zeta_{Ru\beta,j} = \frac{A_{Ru\beta,j} - A_{Ru\beta,C_2H_2}}{A_{Ru\beta,C_2H_2}} \quad (4.21)$$

$$\kappa_{Ru\beta,j} = \frac{S_{Ru\beta,j} - S_{Ru\beta,C_2H_2}}{S_{Ru\beta,C_2H_2}} \quad (4.22)$$

4.3 Vakuumapparatur

4.3.1 Versuchsaufbau

Das Fließbild der Anlage ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem Ofen (Xerox XRetort 1150/80) mit elektrischer Beheizung bis 1150 °C und eingebauten Reglern (Eurotherm 2408) für die Regelung der Temperatur, des Drucks und der Durchflüsse von maximal 3 Gasen gleichzeitig. Nach Austritt aus dem Ofen strömt das Gas in eine Analyseneinheit, mit der verschiedene Abgasanalysen bei reduziertem Druck und bei Umgebungsdruck durchgeführt werden können. Die notwendigen Drücke werden mit einer ölfreien Scrollpumpe (BOC Edwards GVSP30) realisiert. Es wurde eine trockenlaufende Pumpe eingebaut, da mit einer herkömmlichen Drehschieberpumpe Pumpenöl in Richtung Ofen diffundiert und in den Gasanalysen zu finden war. Für die Analytik stehen ein kontinuierlich im Unterdruckbereich messender H_2 -Sensor (WLD-Detektor), ein Gesamtkohlenstoff-FID, mit dem der Kohlenstoffgehalt des Abgases gemessen wird und ein am Institut entwickeltes Gasprobennahmesystem für Glasampullen zur Verfügung. Mit diesem Probennahmesystem lassen sich Gasproben in 2-minütigen Intervallen ziehen. Die in den Glasampullen aufgefangenen Gasproben werden an einem externen Gaschromatographen auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen mittels GC-FID analysiert. Neben dieser quasikontinuierlichen Messung der Pyrolyseabgase wird die Kohlenstoffaufnahme der aufgekohlten Stahlproben gravimetrisch nach Beendigung des Versuchs gemessen.

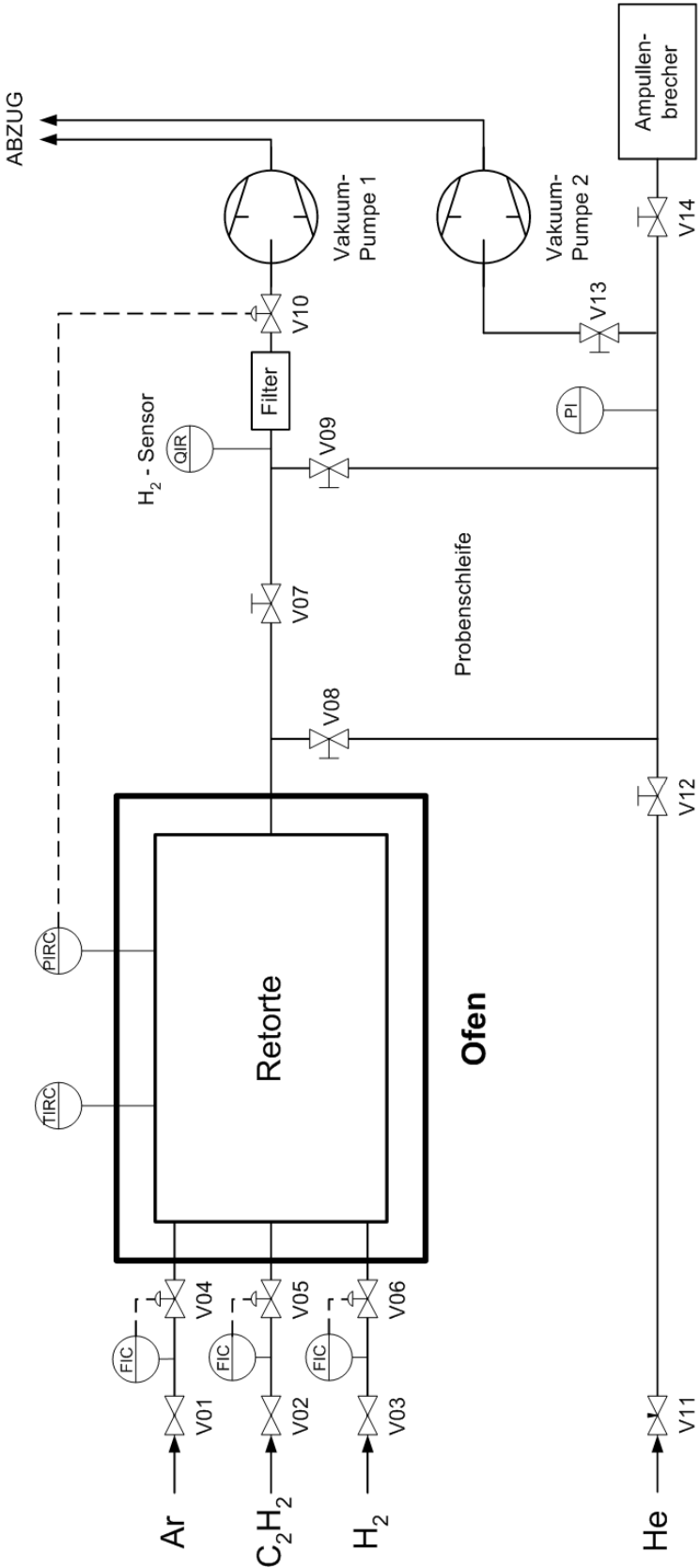


Abb. 4.6: Fließbild „Vakuumapparatur“

Der aus einer hochtemperaturfesten Legierung (Nicrofer HT 6025) bestehende Reaktor (Abb. 4.7) ist horizontal in den Ofen eingebaut und wird im mittleren Bereich auf einer Länge von 400 mm durch eine elektrische Widerstandsheizung beheizt. Damit während der Versuche möglichst wenig Kohlenstoff für die Aufkohlung des Reaktors verloren geht, wird dieser vor den Versuchen ausreichend aufgekohlt. Um den Reaktor beladen zu können, ist er einseitig geöffnet und lässt sich mit einer Flanschverbindung verschließen. Es sind drei Einlassstutzen für die Frischgase (I - III) und eine Auslassöffnung für die Abgase (VIII) angebracht. Daneben existiert jeweils ein Anschluss für die Druck- und für die Temperaturmessung (VI, VII). Um die Dichtung der Flanschverbindung vor thermischer Zerstörung zu schützen, wird der vordere Bereich des Reaktors über einen Kühlmantel mit einem Glykol/Wasser-Gemisch gekühlt (IV, V). Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 135 mm und eine Länge von 680 mm bei einer Wandstärke von 3 mm. Im vorderen und im hinteren Bereich sind Strahlschutzschirme angebracht. Die Anlage wird mit einer KF-Verbindung mit der nachfolgenden Analytik-einheit verbunden. Die Rohrleitungen bestehen aus 3/4 Zoll Edelstahlrohren. Sie werden auf etwa 200 °C beheizt, um das Auskondensieren von höheren Kohlenwasserstoffen zu verhindern. Für die Probennahme von Gasampullen wurden die pneumatisch betriebenen Kugelhähne V07 – V09 eingebaut. Die Leitungen der Probennahmeverrichtung sind mit 1/4 Zoll VCR Armaturen und Fittings ausgeführt.

4.3.2 Analytik

4.3.2.1 Probennahme von Gasproben mit Glasampullen

Da keine vakuumtauglichen Messgeräte zur online-Messung zur Verfügung standen, wurde ein Probennahmesystem entwickelt, mit dem sich in zweiminütigen Intervallen Gasproben via Ampullen ziehen lassen. Das Abgas strömt aus dem Ofen bei geschlossenem Ventil V07 durch die Probeschleife. Wenn eine Gasprobe entnommen werden soll, werden die Ventile V08 und V09 geschlossen und V07 geöffnet. Mit Hilfe von Helium, das über V11 und V12 zudosiert wird, wird das in der Probeschleife enthaltene Abgas auf leichten Überdruck ($p = 1,1 \text{ bar}$) verdichtet und durch Öffnen von V14 aus der Rohrleitung in eine evakuierte Glasampulle geleitet. Diese wird verschmolzen und anschließend an dem in Kap. A.2.2 beschriebenen Gaschromatographen analysiert.

4.3.2.2 Messen der Wasserstoffkonzentration

Zum Messen der Wasserstoffkonzentration im Abgas wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma STANGE Elektronik, Typ SE-502, benutzt. Dieser Sensor misst kontinuierlich den Wasserstoffgehalt auf der Unterdruckseite der Anlage in einem Messbereich von 0,01 - 100 Vol-%. Da die Wärmeleitfähigkeit druckabhängig ist, muss das Ausgangssignal bei Unterdruck korrigiert werden. Außerdem muss die Querempfindlichkeit für Kohlenwasserstoffe bei der Auswertung berücksichtigt werden.

4.3.2.3 Messen der Kohlenstoffkonzentration im Abgas

Die Kohlenstoffkonzentration im Abgas wird mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) der Firma HARTMANN & BRAUN Multi-FID 14 gemessen. Da mit dem FID keine Messung im Unterdruckbereich möglich ist, erfolgt die Probennahme nach der Vakuumpumpe, woraus eine zeitliche Verschiebung des Signals bzw. eine Akkumulation des Abgases nach der Pumpe resultiert. Die obere Messgrenze des FID liegt bei 10.000 mg/m^3 (NTP). Um diesen Bereich nicht zu überschreiten, wird dem Abgas ein definierter N_2 - Spülstrom zur Verdünnung zugegeben.

4.3.3 Versuchsdurchführung

Zunächst wird der Ofen mit den aufzukohlenden, fettfreien Stahlproben aus 16 MnCr 5 beladen. Die Abmessungen der Proben und die Anordnung im Reaktor sind in Abb. 4.8 dargestellt. Nachdem der Ofen verschlossen ist, wird er evakuiert und das Temperaturprogramm gestartet. Es ist zu beachten, dass die Aufheizrate 7 K/min nicht überschreitet und dass der Ofen während der Aufheizung mit Inertgas gespült wird. Bei Erreichen der gewünschten Ofentemperatur folgt eine Haltephase, um ein Durchwärmen der Proben gewährleisten zu können. Die Temperaturverteilungen entlang des Reaktors und in den Proben sind im Anhang dargestellt (Abb. A.5, Abb. A.6 in Kap. A.4.1). Nach Erreichen einer konstanten Proben-temperatur wird mit dem Versuchsprogramm begonnen. Es wurden Versuche mit einem oder mit mehreren Aufkohlungszyklen gefahren. Nach Beendigung des Versuchsprogramms wird die Ofenheizung ausgeschaltet und der Ofen mit Inertgas durchströmt bis die Temperatur in den Proben unter 150 °C liegt.

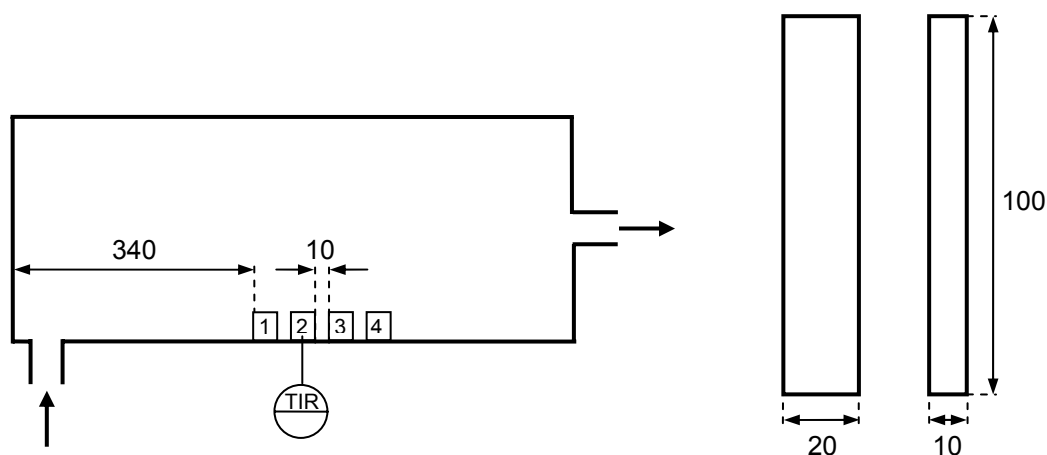


Abb. 4.8: Probengeometrie und -Aufstellung

4.3.4 Versuchsauswertung

Die Auswertung der Versuchsergebnisse läuft zweigeteilt ab. Während die Gasphasenzusammensetzung quasikontinuierlich, d.h. abhängig von den Intervallen der Gasprobennahme, angegeben wird, können die Rußbildung und die Kohlenstoffaufnahme der Stahlproben nur integral bestimmt werden. Die während eines Versuchs gebildete Rußmenge ergibt sich rechnerisch aus der Kohlenstoffbilanz:

$$n_{C,AG,0} = n_{C,Stahl} + \sum_{j=1}^n n_{C,KW_j,aus} + n_{C,Ruß} \quad (4.23)$$

Die die Anlage als flüchtige Kohlenwasserstoffe verlassende Kohlenstoffmenge wird durch Integration des FID-Signals über der Zeit bestimmt. Die Gasphasenzusammensetzung und die dazugehörigen Stoffströme werden rechnerisch aus den Gaschromatogrammen und dem gemessenen Wasserstoffanteil unter Beachtung der Querempfindlichkeit ermittelt (Kap. A.4.3, Kap. A.4.4). Die Zugabe eines inneren Standards vor der Probennahme erwies sich nicht als sinnvoll, da dieser in den Ofenraum diffundiert und die Messungen verfälscht.

Da der Aufkohlungsverlauf und die Rußbildung nicht zeitlich aufgelöst gemessen werden können, kann die in Kap. 4.2.4 eingeführte Aufkohlungsanzahl nur integral für einen kompletten Versuch angegeben werden. D.h die Berechnung erfolgt mit der über die Versuchsdauer gemittelten Größen mittlerer Aufkohlungsnutzungsgrad und mittlere Aufkohlungsstromdichte:

$$\bar{\Psi}_{AK} = V_{Charge} \cdot \bar{X}_{C,Stahl} \cdot \bar{\varphi}_{C,Stahl}^n \quad (4.24)$$

5 Strömungsmechanische Simulation der verwendeten Reaktoren

Da die Strömungsverhältnisse einen großen Einfluss auf die Verweilzeitverteilung und auf die örtliche Konzentrationsverteilung in den Reaktoren haben, wurde für die in den Kapiteln 4.2 und 4.3 vorgestellten Apparaturen Thermowaage und Vakuumapparatur strömungsmechanische Simulationen mit dem CFD-Programm FLUENT® [174] durchgeführt. Dies soll gleichzeitig ein erster Schritt für die in folgenden Arbeiten geplante Kopplung eines Aufkohlungs- und eines Pyrolysemodells in einer gemeinsamen Strömungssimulation sein.

5.1 Grundlagen zur CFD-Simulation

Die Modellierung von Strömungsphänomenen, die den Gesetzen der Kontinuumsmechanik gehorchen, basiert auf der Lösung der Massen-, Impuls- und Energiebilanzen [175,176]. Die rechnerunterstützte Modellierung, auch CFD-Simulation genannt (**C**omputational **F**luid **D**ynamics), löst diese Bilanzgleichungen numerisch für einen vorgegebenen Bilanzraum, der dazu in infinitesimale Volumenelemente eingeteilt wird [177].

5.1.1 Bilanzgleichungen

5.1.1.1 Kontinuitätsgleichung

Die zeitliche Änderung der Masse innerhalb eines Volumenelements entspricht der Differenz aus eintretenden und austretenden Massenströmen. Für alle Raumrichtungen ergibt sich daraus die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial z} = 0 \quad (5.1)$$

5.1.1.2 Impulsbilanz (Navier-Stokes-Gleichung)

Ausgangspunkt ist eine Kräftebilanz für alle an einem Volumenelement angreifenden Kräfte. Als Kräfte wirken Druckkräfte, Reibungskräfte und aufgeprägte Feldkräfte wie Schwerkraft, elektrische und magnetische Kräfte. Reibungskräfte resul-

tieren aus der Zähigkeit von realen Fluiden und werden in Normal- und Schubspannungen unterschieden. Einen Zusammenhang zwischen den Spannungen und der Deformationsbewegung liefert der Boussinesq-Ansatz [178]. Unter Berücksichtigung von Druckkräften, von Normal- und Schubspannungen sowie der Schwerkraft ergeben sich die Navier-Stokes-Gleichungen. Für eine instationäre, laminare und kompressible Strömung lautet sie für die x-Richtung [177]:

$$\begin{aligned} \rho \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \right) = f_{\text{Grav}} - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \cdot \left(2 \cdot \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \cdot (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

5.1.1.3 Energierbilanz

Der thermische Energieinhalt eines Volumenelements kann einerseits durch konvektive und konduktive Transportvorgänge, andererseits durch Quell- oder Senkenterme geändert werden. Als Quellterm kommt beispielsweise von außen in Form von Wärmestrahlung zugeführte Energie oder Wärmetönung in Folge einer exothermen chemischen Reaktionen in Frage. Die Energierbilanz für ein infinitesimal kleines Volumenelement lautet:

$$\frac{\partial(\rho \cdot c_p \cdot T)}{\partial t} = -\nabla(\rho \cdot c_p \cdot \vec{v} \cdot T) - \nabla(-\lambda \cdot \nabla T) + \rho \cdot q_{\text{Quell}} \quad (5.3)$$

Da in dem für die Arbeit relevanten Temperaturbereich die Wärmestrahlung berücksichtigt werden muss, wird im Anhang (Kap. B.1.2) die Energierbilanz unter Berücksichtigung von Strahlung detailliert hergeleitet.

5.1.2 Diskretisierung

Da die meisten der hier benutzten Differentialgleichungen nicht analytisch gelöst werden können, werden sie für eine numerische Lösung in algebraische Gleichungen umgewandelt. Dazu werden für den zu betrachtenden Bilanzraum Stützstellen generiert, an denen später die algebraischen Gleichungen gelöst werden. FLUENT[®] verwendet das Finite-Volumen-Verfahren zur Diskretisierung, bei dem die Bilanzgleichungen über die jeweiligen Volumenelemente integriert werden. Für die Energiegleichung im stationären Fall ergibt sich:

$$\int_V \text{div}(\rho \cdot c_v \cdot T) \cdot dV = \int_V \text{div}(\lambda \cdot \text{grad}(T)) \cdot dV + \int_V \rho \cdot q_{\text{Quell}} \cdot dV \quad (5.4)$$

Diese Volumenintegrale werden mit dem Satz von Gauss in Oberflächenintegrale umgewandelt [177].

5.2 CFD-Programm FLUENT

Die Simulation mit Hilfe des bei dieser Arbeit verwendeten Programms FLUENT[®] gliedert sich in die drei Schritte

1. Preprocessing
2. Simulation
3. Postprocessing

Beim Preprocessing wird zunächst die Geometrie des zu betrachtenden Berechnungsgebiets erstellt. Anschließend erfolgt die Vernetzung, d.h. die Aufteilung des Berechnungsgebiets in diskrete Teilbereiche. Diese Arbeitsschritte werden mit dem Programm GAMBIT[®] durchgeführt [179]. Anschließend werden die Geometrie samt Rechenetz in FLUENT[®] eingelesen, die anzuwendenden Berechnungsmodelle und Randbedingungen ausgewählt und die Berechnung durchgeführt. In FLUENT[®] stehen zwei Gleichungslöser (coupled, segregated) zur Verfügung, die die zu lösenden Bilanzgleichungen nacheinander oder parallel lösen. Außerdem lässt sich die Genauigkeit der Rechnung mit verschiedenen Methoden erhöhen [180]. Eine Berechnung gilt als konvergiert, wenn die Änderungen der berechneten Größen mit fortschreitender Iterationszahl sehr klein sind. Im abschließenden Postprocessing werden die berechneten Ergebnisse visualisiert. Es bestehen viele Möglichkeiten, die berechneten Größen darzustellen. Beispiele sind Kontur- oder Stromliniendarstellung sowie Kurvenverläufe an bestimmten Schnittflächen im Bilanzraum. Die Modellierung von chemischen Reaktionen ist für Stoffe, die in der FLUENT-Stoffdatenbank hinterlegt sind, direkt durch Eingabe der Reaktionsgleichung samt kinetischen Daten möglich. Detaillierte, aus Elementarreaktion bestehende Reaktionsmechanismen können beispielsweise mit Hilfe der Software Detchem[®] in die Strömungssimulation eingebaut werden [181]. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Rechenaufwand für die Implementierung komplizierter Reaktionsmechanismen in die Strömungssimulation zu groß für die heute geläufigen Rechnerleistungen werden kann. Ein Ausweg ist beispielsweise die Kombination der Strömungssimulation mit einem einfachen Reaktionsansatz und einer anschließenden detaillierten chemischen Simulation mit festgehaltenem Strömungsfeld [182].

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Strömungssimulationen für die Reaktionsräume der Thermowaage und der Vakuumapparatur dargestellt. Bei den Simulati-

onen wurde neben der Strömungssimulation auch die Wärmeübertragung durch Strahlung berücksichtigt. Im Anhang finden sich Angaben zu den verwendeten Stoffdaten (Kap. B.2). Außerdem ist die Implementierung eines formalkinetischen Reaktionsnetzes am Beispiel der homogenen Propanpyrolyse dargestellt (Kap. B.4.2).

5.3 CFD-Simulation „Thermowaage“

5.3.1 Geometrie- und Netzgenerierung

Für die Thermowaage wurde eine CFD-Simulation für den Reaktor mit Probenträger samt Strahlschirmen und Probe (Abb. 4.3, Kap. 4.2.1) durchgeführt. Die Stirnfläche der Probe wurde von unten angeströmt (Einzelprobe_Quer in Abb. A.4, Kap. A.3.1). Da es sich um ein rotationssymmetrisches Problem handelt, wurde eine 2-D Simulation durchgeführt, die im Vergleich zu einer 3D-Simulation einen um 1 bis 2 Größenordnungen geringeren Rechenaufwand verursacht. Die Vernetzung wurde strukturiert mit viereckigen Flächen durchgeführt. Die Geometrie samt Vernetzung ist im Anhang dargestellt (Abb. B.1, Abb. B.2; Kap. B.3).

5.3.2 Randbedingungen

Für die durchgeführten Versuche, mit einem Gesamtvolumenstrom von $V_{\Phi_{\text{ges}}} = 6,0$ l/h (NTP) und Temperaturen von $T = 900$ °C bis 1000 °C, liegen die Reynoldszahlen im Reaktor im Bereich kleiner 1 (Kap. A.3.3). Die Bodensteinzahl für Ethin in Argon liegt für 900 °C bei $15,8$ (Kap. A.3.3), was auf eine starke Rückvermischung schließen lässt. Für die CFD-Simulation wurde das in FLUENT zur Verfügung stehende laminare Strömungsmodell ausgewählt. Die Eintrittstemperatur der Gase wurde mit 27 °C gewählt. Im Bereich der Ofenheizung wurde vereinfachend eine konstante Wandtemperatur von 900 °C angenommen. Diese Vereinfachung stimmt am Ein- und am Austritt des Reaktors nicht mit der Realität überein (vgl. Abb. 4.3, Kap. 4.2.1). Prinzipiell ist es möglich, die Wandtemperatur über eine User Defined Function (UDF) selbst vorzugeben [183]. Die Wärmestrahlung der Wände wurde mit dem DO-Strahlungsmodell (Kap. B.1.3) berücksichtigt. Als Gas wurde Argon verwendet, das sowohl über das Innenrohr, als auch über den Ringspalt zugegeben wurde. Der Eingangsdruck lag bei $1,1$ bar.

5.3.3 Simulationsergebnisse

In Abb. 5.1 ist das berechnete Strömungsfeld im Reaktor dargestellt. Die Geschwindigkeiten liegen im Rohr bei etwa 0,02 m/s und steigen am Austritt auf maximal 0,2 m/s an. Deutlich zu erkennen ist auch eine Beschleunigung im Bereich der Strahlschirme. In Abb. 5.2 und Abb. 5.3 sind die berechneten Geschwindigkeitsvektoren im Bereich der Strahlschirme und der Stahlprobe vergrößert dargestellt. Es ist deutlich der laminare Strömungsverlauf zu erkennen. Zwischen den Strahlschirmen kommt es zu einer Vermischung zwischen dem durch das Innenrohr eintretenden Spülgas und dem über den Ringspalt eintretenden Ar/Aufkohlungsgasgemisch. Bereits kurz nach Durchströmen des letzten Strahlschirms verlaufen die Geschwindigkeitsvektoren wieder parallel zur Reaktorachse. Im Bereich der Stahlprobe kommt es zu einer leichten Beschleunigung der Strömung ohne dass Nachlaufwirbel auftreten. Es werden Geschwindigkeiten bis zu 0,04 m/s erreicht. Da am Austritt des Reaktors eine Durchmesser-Reduzierung von 28 auf 3 mm vorliegt, erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit beträchtlich. Es werden Geschwindigkeiten bis zu 0,2 m/s erreicht. Aus Darstellungsgründen wurde als obere gezeigte Geschwindigkeit 0,1 m/s gewählt. Deshalb sind im Austrittsrohr keine Vektoren zu erkennen. Die berechneten Bodensteinzahlen von Werten kleiner 20 lassen eher auf ein Rührkesselverhalten des Reaktors schließen. Für eine mögliche Modellierung der Reaktionsvorgänge in der Gasphase kann deshalb nicht auf die Berücksichtigung der Diffusion verzichtet werden.

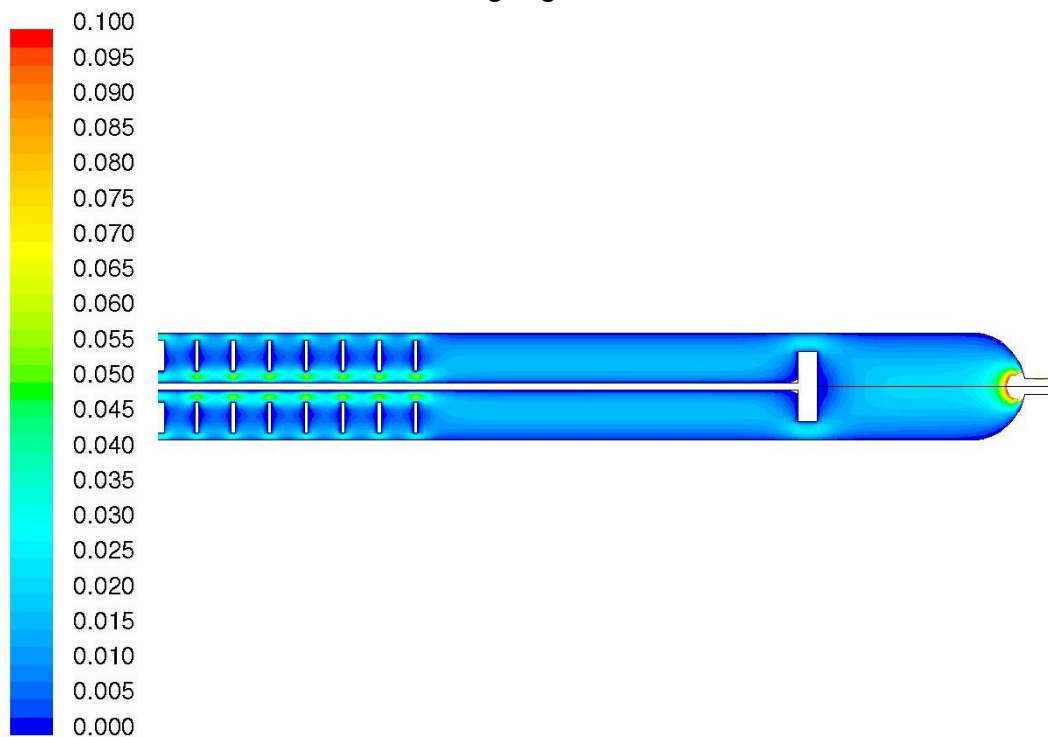


Abb. 5.1: Berechnetes Strömungsprofil für den Längsschnitt des Reaktors der Thermowaage bei 900 °C (Geschwindigkeit in m/s)

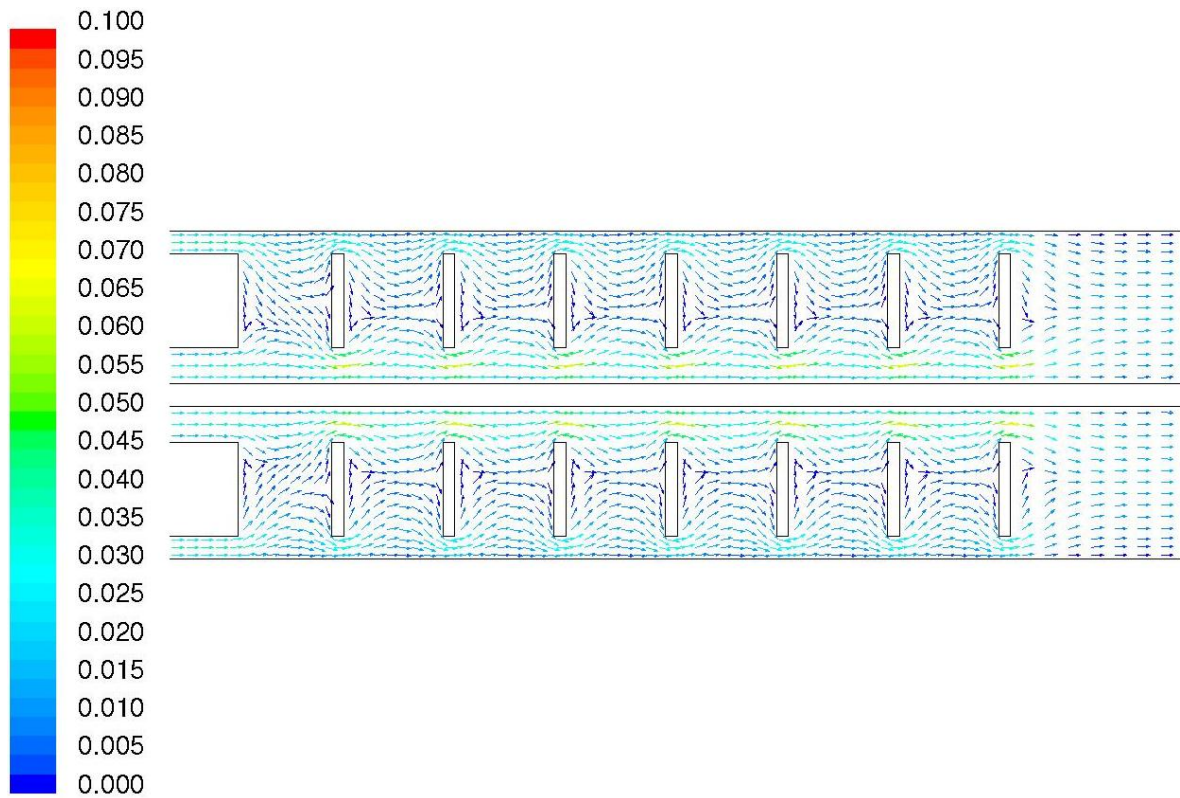


Abb. 5.2: Detailansicht des berechneten Strömungsprofils am Einlass (Geschwindigkeit in m/s)

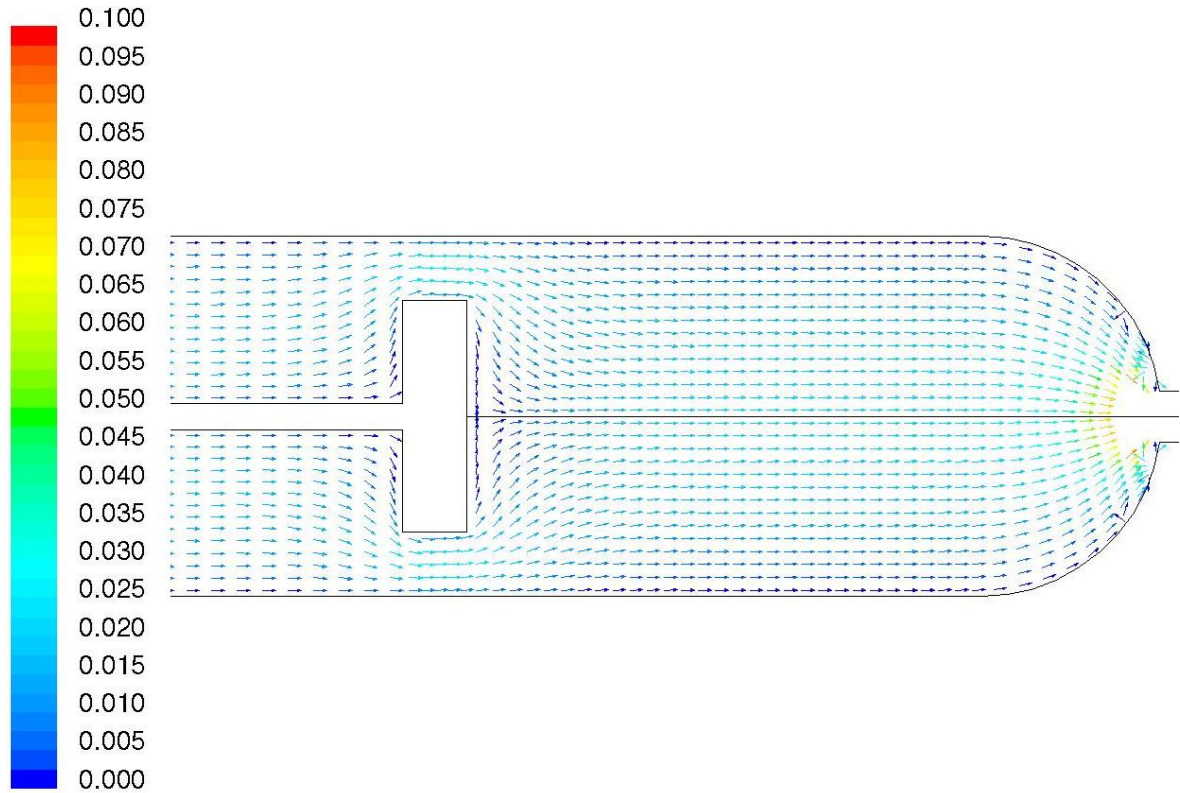


Abb. 5.3: Detailansicht des berechneten Strömungsprofils im Bereich der Probe (Geschwindigkeit in m/s)

5.4 CFD-Simulation „Vakuumpapparat“

5.4.1 Geometrie- und Netzgenerierung

Da die Strömung in der Vakuumpapparat nicht rotationssymmetrisch ist, wurden für die Simulation der bestehende Reaktor (Abb. 4.7; Kap. 4.3.1) in einer leicht vereinfachten 3D-Geometrie dargestellt und ein Rechennetz mit etwa 1.000.000 Zellen erstellt. Dieses Modell enthält anstatt der in Realität vorhanden drei Gaseinlässe nur noch einen Einlass. Außerdem wurde der Druckmessstutzen nicht berücksichtigt, da er im Versuchsbetrieb nicht durchströmt wird. Neben dem Reaktorrohr wurden auch die Strahlungsschutzschirme im vorderen und im hinteren Bereich des Reaktors berücksichtigt. Um die Netzgenerierung zu erleichtern, wurde nicht die bei den Versuchen übliche Probenanordnung gewählt (Abb. 4.8; Kap. 4.3.1), sondern eine quaderförmige Stahlprobe in die Geometrie implementiert. Weiterhin wurden die Strahlungsschutzschirme und die Stahlprobe derart an die Geometrie des Reaktors angepasst, dass diese bündig mit der unteren Reaktorwand abschließen. Damit konnten Vernetzungsprobleme, die bei der Vernetzung von Teilmolumina mit zu spitzen Winkeln auftreten können, vermieden werden (Abb. 5.4 und Abb. B.3; Kap. B.4.1).

Der Aufbau des Rechengitters unter Berücksichtigung der gegebenen Geometrie stellt bei der Strömungssimulation eine zentrale Aufgabe dar. Die Form und die Größe der Volumenelemente, die das Rechengitter für die spätere CFD-Simulation bilden, haben einen großen Einfluss nicht nur auf die Genauigkeit der Berechnung sondern auch auf das Gesamtergebnis der Simulation. In dieser Arbeit wurde die Volumenvernetzung mit Hexaedern als Grundkörpern durchgeführt. Damit kann ein strukturiertes Netz erzeugt werden, wodurch sich das Konvergenzverhalten bei der anschließende Simulation verbessert. Besonders feine Netze wurden in Bereiche mit großen Geschwindigkeitsgradienten und um die Stahlprobe gelegt. Der in Abb. 5.4 dargestellte Ausschnitt der Oberflächenvernetzung (oberes Bild) macht die geordnete Struktur und die höhere Netzfeinheit an der Probenoberfläche deutlich. Nachdem Kanten und Flächen vernetzt sind, führt GAMBIT® die Volumenvernetzung selbstständig durch. Ein Beispiel für eine solche Volumenvernetzung ist im unteren Bild der Abb. 5.4 dargestellt.

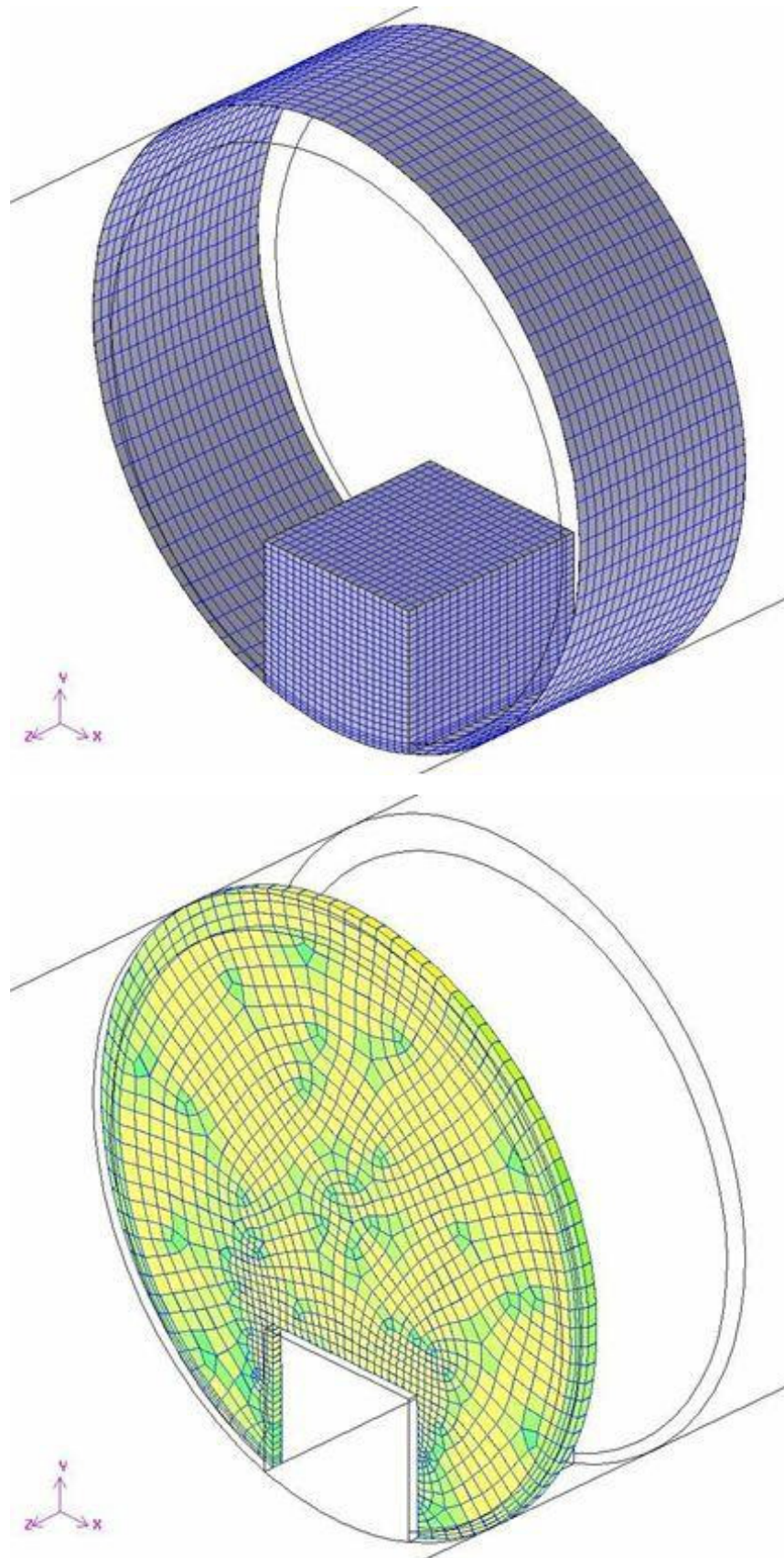


Abb. 5.4: Ausschnitt der Oberflächen- und Volumenvernetzung im Bereich der Probe

5.4.2 Randbedingungen

Die Simulation wurde für einen Gesamtdruck von 10 mbar und für eine Gaseintrittstemperatur von 27 °C durchgeführt. Der Eintrittsvolumenstrom an Stickstoff wurde mit 6,3 l/h (NTP) entsprechend den realen Versuchen gewählt. Um die Temperaturverhältnisse insbesondere im Bereich der Strahlungsschutzschirme realitätsnah beschreiben zu können, wurde die Wandstrahlung ebenfalls mit dem DO-Strahlungsmodell bei der Simulation berücksichtigt. Weil Stickstoff ein diathermales Gas ist, wurde keine Gasstrahlung betrachtet. Da die in der Vakuumapparatur bei typischen Versuchsbedingungen herrschende Strömung laminar ist ($Re < 1$), wurde das laminare Strömungsmodell in der Simulation verwendet.

Um den Einfluss des Strahlungswärmeaustauschs auf die Simulationsergebnisse unabhängig erklären zu können, wurde zunächst ein isothermes System ($T = 980$ °C) berechnet, für das die Energiebilanz nicht gelöst wurde. Erst danach wurde die Wärmestrahlung in der Berechnung berücksichtigt. Als beheizte Zone wurde eine Länge von 400 mm (entsprechend der realen Reaktorbeheizung) mit einer konstanten Wandtemperatur von 980 °C vorgegeben. Die Temperaturen an den Stirnflächen wurden mit 150 bzw. 727 °C vorgegeben (beide Werte stammen aus gemessenen Profilen). Für die Berechnung des Temperaturfeldes wurden sowohl der Wärmetransport durch Konvektion als auch die Aufheizung der kalten Ofenwände und Strahlschutzschirme aufgrund von Strahlung berücksichtigt. Die beheizten Ofenwände strahlen an die umliegenden kalten Bereiche und erhöhen deren Temperatur. Diese Temperaturerhöhung beeinflusst die Aufheizung der eintretenden Gase, da diese ausschließlich durch Kontakt mit der heißen Reaktorwand erfolgt.

5.4.3 Simulationsergebnisse

5.4.3.1 Berechnetes Strömungsfeld

In Abb. 5.5 ist das nicht-isotherm berechnete Strömungsfeld für den gesamten Reaktor dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im größten Teil des Reaktors Strömungsgeschwindigkeiten kleiner 0,2 m/s herrschen. Lediglich im Bereich der Strahlschirme und am Auslass steigen die Geschwindigkeiten teilweise deutlich an. Für den Fall der Aufkohlung mit verschiedenen Aufkohlungsgasen kann das Geschwindigkeitsniveau aufgrund einer reaktionsbedingten Stoffmengenänderung um den Faktor 2 bis 3 steigen (Kap. A.4.3).

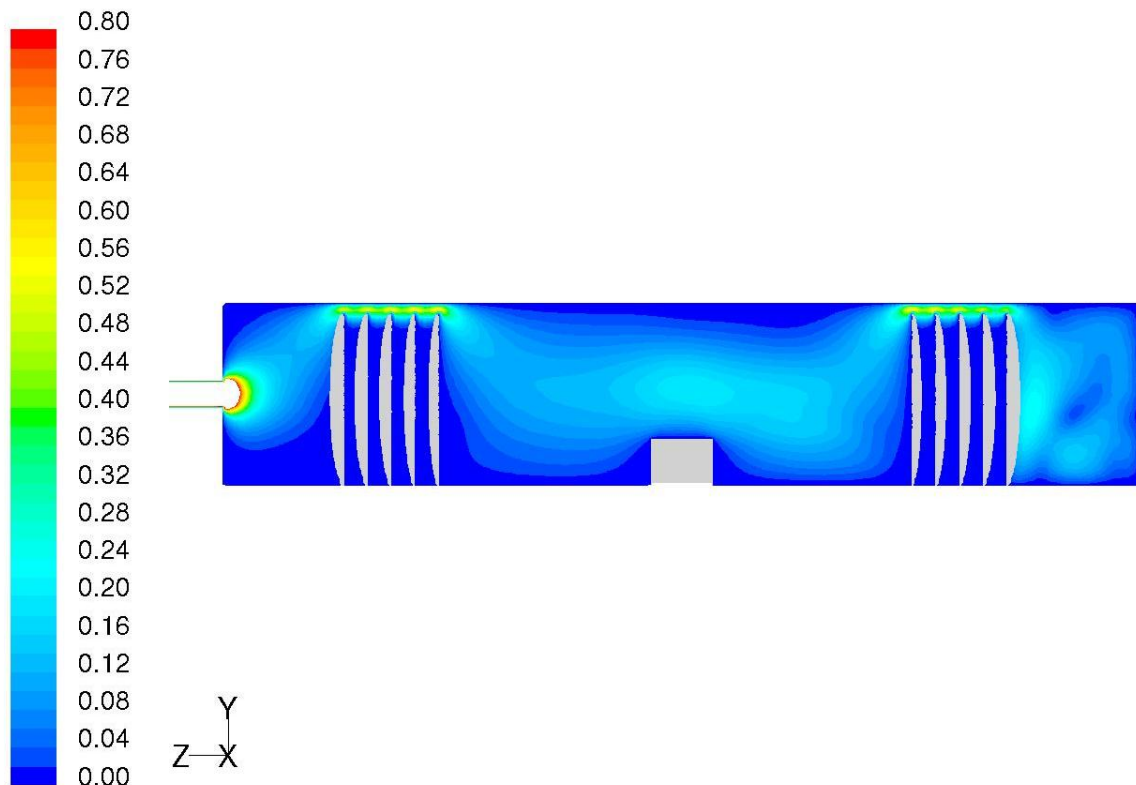


Abb. 5.5: Berechnetes Strömungsprofil entlang des Reaktors (Geschwindigkeit in m/s)

Aufgrund des tangentialen Einlasses stellt sich vor den Strahlschirmen eine Wirbelströmung ein (Abb. 5.6). Das Gas strömt über die Strahlschirme und erhöht dort seine Geschwindigkeit. Da im dargestellten Längsschnitt die Strahlschirme unten mit der Reaktorwand verbunden sind, strömt das Gas nur im oberen Bereich an den Strahlschirmen vorbei. Ein geringer Teil der Gase sammelt sich zwischen den Strahlschirmen. Dort liegen sehr geringe Strömungsgeschwindigkeiten und damit verbundene hohe Verweilzeiten vor. In diesem Bereich kommt es bei den Aufkohlungsversuchen daher auch zu einer starken Verrußung der Strahlschirme.

Im Bereich der Stahlprobe hat sich die erwartete laminare Strömung ausgebildet (Abb. 5.7). Sie verläuft parallel zur Rotationsachse, und die maximale Geschwindigkeit wird zwischen Reaktorwand und Stahlprobe erreicht. Eine entsprechende 3D-Darstellung macht deutlich, dass die laminare Strömung parallel zu allen in Strömungsrichtung liegenden Oberflächen der Stahlproben liegt (Abb. 5.8). Die am Einlass ausgebildete Wirbelströmung hat sich bis zur Stahlprobe in eine reine laminare Rohrströmung entwickelt. Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeiten und der bei der Aufkohlung herrschenden hohen Temperaturen und reduzierten Drücke ist die Diffusion der entscheidende Transportmechanismus für die Versorgung der Stahlprobe mit Aufkohlungsgas (vgl. Kap. A.4.5). Die berechnete Bo-Zahl von 0,33 (vgl. A.4.2) lässt sogar die Betrachtung des Reaktors als

durchströmter Rührkessel zu. Dass in Realität ein Zwischenzustand vorliegt, zeigen die im Anhang dargestellten Konzentrationsverläufe für eine Simulation der homogenen Propanpyrolyse (Kap. B.4.2).

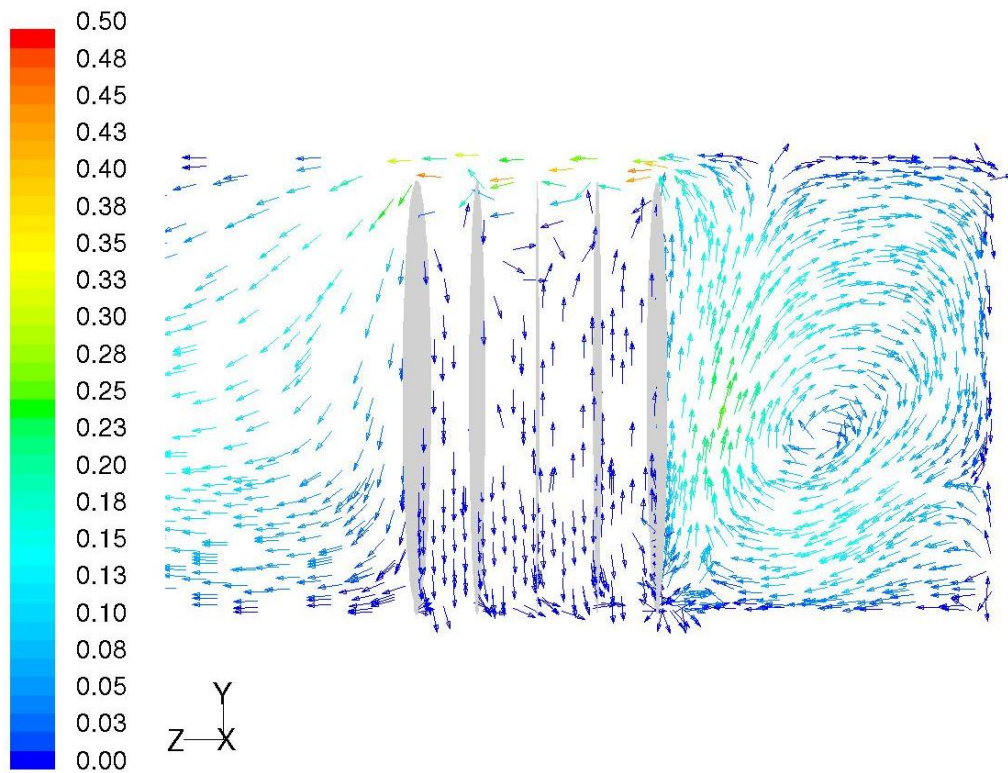


Abb. 5.6: Detailansicht der berechneten Strömungsvektoren im Bereich des Gaseintritts und der Strahlschutzschirme (Geschwindigkeit in m/s)

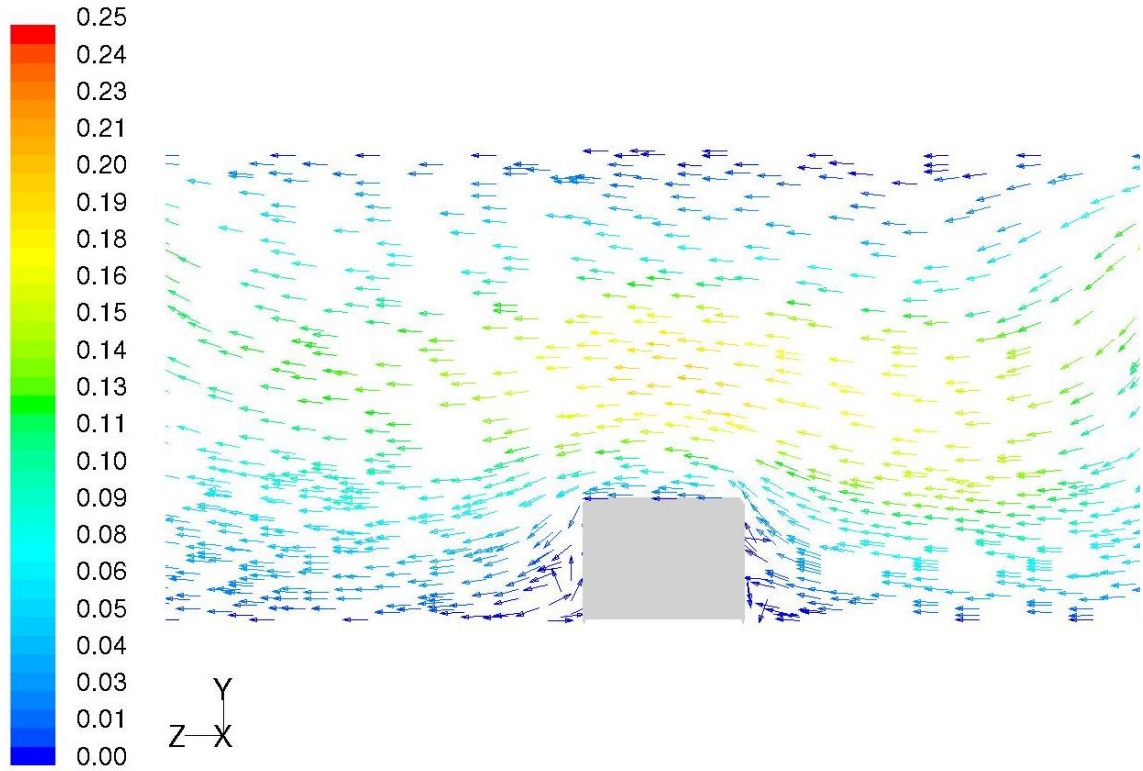


Abb. 5.7: Detailansicht der berechneten Strömungsvektoren im Bereich der Stahlprobe (Geschwindigkeit in m/s)

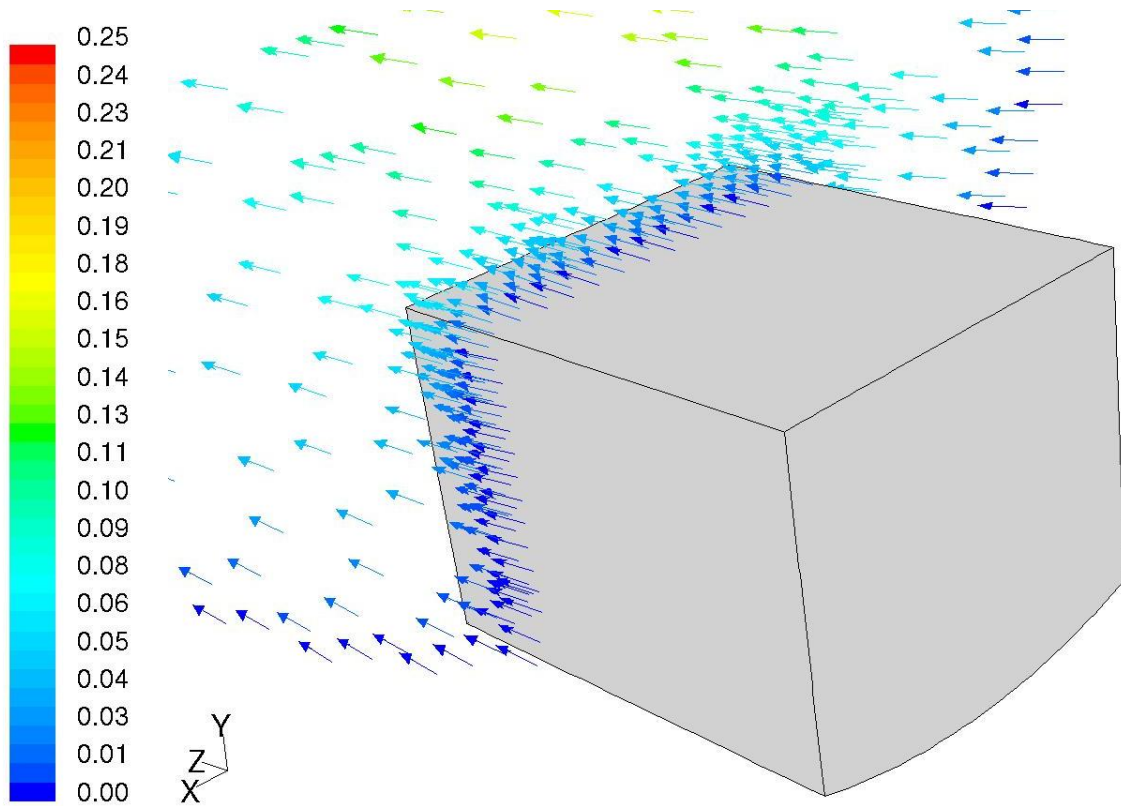


Abb. 5.8: Detailansicht der berechneten Strömungsvektoren im Bereich der Stahlprobe (Geschwindigkeit in m/s)

5.4.3.2 Berechnetes Temperaturfeld

Das für einen Längsschnitt des Reaktors berechnete Temperaturprofil ist in Abb. 5.9 dargestellt. Im Bereich des Einlasses steigt die Gastemperatur auf einen Wert von 430 °C an, zwischen den Strahlschirmen bis auf 900 °C und nach den Strahlschirmen bis auf 980 °C - der Temperatur der beheizten Ofenwände. Im Bereich der hinteren Strahlungsschirme, vor dem Auslass, kühlt sich das Gas von 1000 °C bis auf den vorgegebenen Wert von 600 °C ab. Für eine vereinfachende reaktionskinetische Modellierung der Pyrolysevorgänge könnte unter Betrachtung der Strömungsverhältnisse und des Temperaturprofils der Bereich zwischen den Strahlschirmen zukünftig als kontinuierlich durchströmter Rührkessel angenommen werden. Die im Anhang dargestellte Implementierung eines formalkinetischen Reaktionsansatzes für die Pyrolyse von Propan erhöhte den Rechenaufwand der Simulation erheblich. Die zusätzliche Rechendauer lag bei etwa 100 h, bei einer Berechnungsdauer für das Strömungsfeld von etwa 20 h.

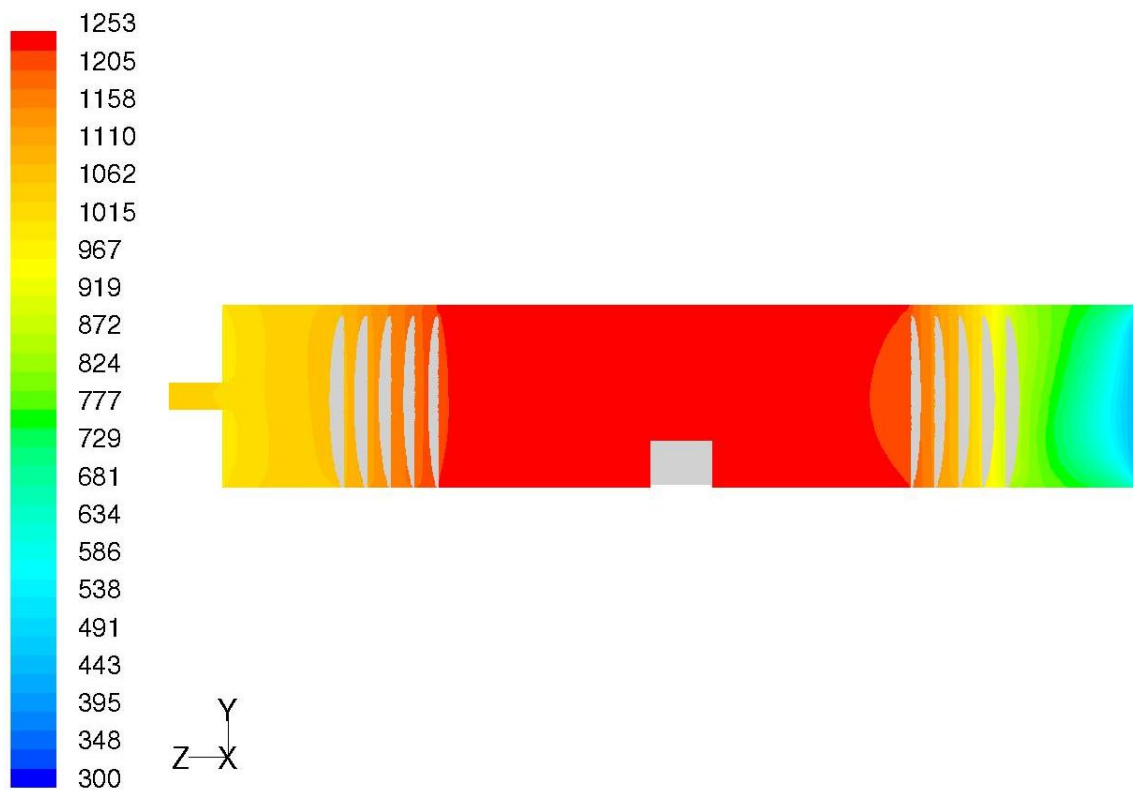


Abb. 5.9: Berechnetes Temperaturfeld (Temperatur in K)

6 Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse von Ethin

Im folgenden Kapitel werden die an den verschiedenen Apparaturen durchgeführten Versuche zur homogenen Pyrolyse von Ethin diskutiert. Die in Kap. 6.1 dargestellten experimentellen Ergebnisse dienen als Datengrundlage für die Berechnung von reaktionskinetischen Daten eines formalkinetischen Reaktionsnetzes zur homogenen Ethinpyrolyse (Kap. 6.1.5). Um die gegenseitige Beeinflussung der instationären Aufkohlung (Kap. 7) und der homogenen Pyrolyse des Aufkohlungsgases besser verstehen zu können, wurden in den Aufkohlungsapparaturen zusätzlich Versuche zur homogenen Pyrolyse unter typischen Aufkohlungsbedingungen durchgeführt. Es wurden außerdem vergleichende Untersuchungen mit anderen potenziellen Aufkohlungsgasen durchgeführt (Kap. 6.2.2) und der Einfluss von Aceton näher betrachtet (Kap. 6.3).

6.1 Versuche an der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

Mit Hilfe der experimentellen Befunde dieser Untersuchungen sollte ein formalkinetisches Modell erstellt werden, mit dem die homogene Ethinpyrolyse in dem für die Aufkohlung relevanten Temperatur- und Konzentrationsbereich ausreichend genau beschrieben werden kann. Zur Untersuchung wurden 12 Temperaturen im Intervall von 500 bis 1050 °C bei 3 verschiedenen Eingangszusammensetzungen eingestellt. In den folgenden Abbildungen wird als Temperatur die Reglertemperatur angegeben. Die aus den jeweiligen Reglertemperaturen und einem Gesamtvolumenstrom von 150 l/h (NTP) resultierenden Temperaturprofile sind in Kap. A.2.1 dargestellt. Vereinfachend kann festgehalten werden, dass die jeweiligen Maximaltemperaturen in etwa den Reglertemperaturen entsprechen. Basierend auf den gemessenen Temperaturprofilen sind die Verweilzeiten in Kap. A.2.4 für eine Reaktorlänge von 500 mm für die verschiedenen Reglereinstellungen berechnet.

Es wurden jeweils eine Versuchsreihen bei 10 mbar ($y_{\text{C}_2\text{H}_2,0} = 0,00625$) und bei 20 mbar ($y_{\text{C}_2\text{H}_2,0} = 0,0125$) Eingangspartialdruck Ethin gefahren. Diese Ethinpartialdrücke entsprechen in etwa den beim industriellen Aufkohlungsprozess üblichen Ethindrücken. Um den Einfluss von Wasserstoff auf die Ethinpyrolyse und speziell auf die Bildung von Aufbauprodukten zu untersuchen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe bei 20 mbar Ethin zusätzlich Wasserstoff mit 12 mbar Partialdruck hinzugegeben ($y_{\text{H}_2,0} = 0,0075$). Unter den gewählten Bedingungen wurden als Hauptprodukte Methan, Ethen, 1-Buten-3-in, Benzol, Ruß und Wasserstoff detek-

tiert. Als Nebenprodukte bildeten sich in reproduzierbaren Anteilen Ethan, Propin, Propadien, 1,3-Butadien, 1,3-Butadiin, 1-Penten-3-in, 1,3-Cyclopentadien, 1-Hexen-3-in und Toluol. Die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten dieser Komponenten sind im Anhang (Kap. D.1) wiedergegeben.

6.1.1 Umsatz von Ethin

Im untersuchten Temperatur- und Verweilzeitbereich lag der maximale Ethinumsatz bei 24,5 % (Abb. 6.1). Ein merklicher Umsatz konnte erst ab 600 °C festgestellt werden. Bis zu einer Temperatur von 850 °C steigt der Umsatz wie erwartet an. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt der Umsatz kaum noch zu und steigt erst ab 950 °C wieder stark an. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Elementarreaktionstypen, die in dem untersuchten Temperaturbereich ablaufen. Während bei Temperaturen kleiner 850 °C überwiegend molekulare Polymerisationsreaktionen ablaufen, findet bei höheren Temperaturen eine radikalische Polymerisation statt. Da Ethin mit steigender Temperatur thermodynamisch stabiler wird, zersetzten sich die gasförmigen Pyrolyseprodukte wie Ethen wieder zu Ethin (vgl. Abb. 6.3). Deshalb nimmt der Umsatz im Temperaturbereich von 850 °C und 950 °C nur noch leicht zu. Bei höheren Temperaturen dominiert dann die Bildung von Ruß, und der Umsatz steigt wieder stark an. Diese Besonderheit, die bei der Pyrolyse von anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen nicht auftritt [12], erschwert eine vereinfachte formalkinetische Modellierung der Ethinpyrolyse.

Bis zu einer Reglertemperatur von 1000 °C wirkt sich die Zugabe von Wasserstoff umsatzsteigernd aus. Der Grund hierfür liegt in der deutlich höheren Bildung der wasserstoffreichen Spezies Methan und Ethen (vgl. Kap. 6.1.2). Bei einer Reglertemperatur von 1050 °C ist dagegen eine Umsatzabnahme festzustellen. Diese resultiert aus der hemmenden Wirkung der Wasserstoffzugabe auf die Rußbildung (vgl. Kap. 6.1.3).

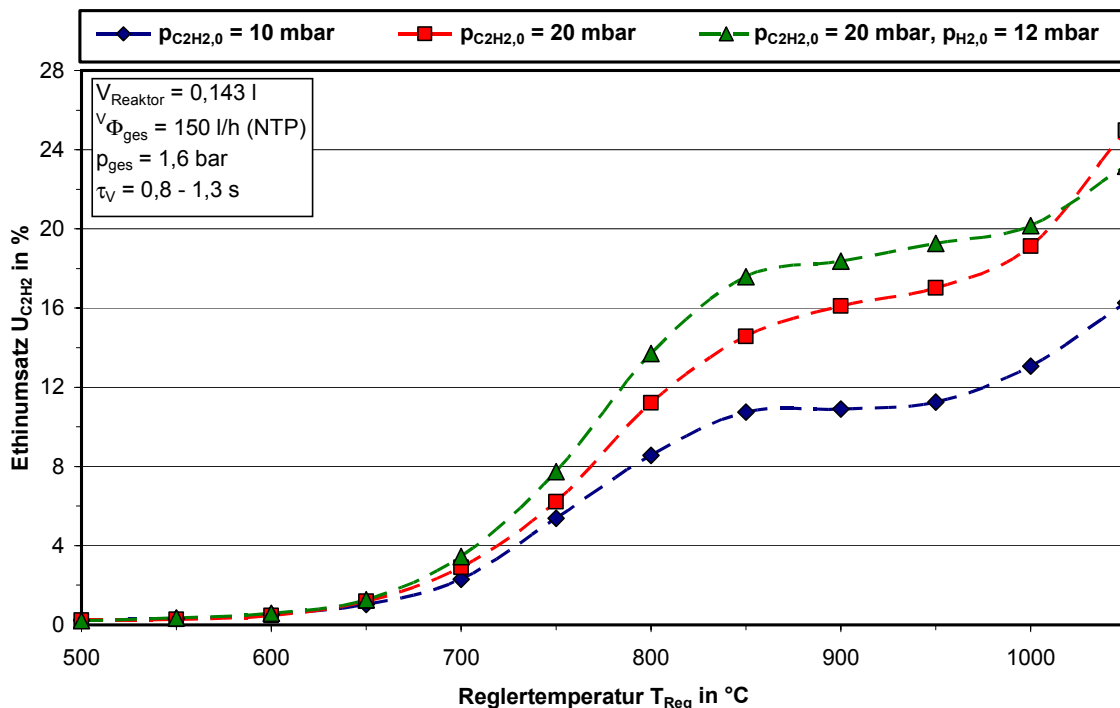


Abb. 6.1: Umsatz an Ethin in Abhängigkeit von der Temperatur und der Eingangsgaszusammensetzung

6.1.2 Ausbeute an Methan und Ethen

Die Bildung von Methan setzt merklich erst ab einer Temperatur von 700 °C ein und nimmt bis zu Temperaturen zwischen 1000 und 1050 °C zu (Abb. 6.2), bei denen in Abhängigkeit des Ethineingangspartialsdrucks ein Maximum der Methan ausbeute vorliegt. Bei höheren Temperaturen, die mit der verwendeten Laborapparatur nicht untersucht werden konnten, wird das gebildete Methan ebenfalls pyrolysiert [172], und die kohlenstoffbezogene Ausbeute nimmt wieder ab. Ähnlich verhält es sich mit Ethen, das seine maximale kohlenstoffbezogene Ausbeute schon zwischen 950 und 1000 °C erreicht (Abb. 6.3).

Da im verwendeten Ethin bereits geringe Mengen an Ethen vorhanden waren, liegt die vermeintliche Ausbeute zwischen 500 und 600 °C bei etwa 0,1 C-%. Dies deckt sich jedoch mit den im Einsatzgas Ethin detektierten Mengen an Ethen (Tab. A.7). Die Zugabe von Wasserstoff unterstützt erwartungsgemäß die Bildung der wasserstoffreicheren Spezies Methan und Ethen, die Maximalwerte liegen etwa um den Faktor 3 höher. Die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten steigen bis auf einen Wert von 1,4 C-% im Fall von Methan und 2,4 C-% für Ethen.

Die Zunahme von Methan ist für den Aufkohlungsprozess eher schlecht, da Methan bei den üblichen Aufkohlungstemperaturen nicht zur Aufkohlung beiträgt und

somit quasi ein Verdünnungsgas ist. Im Fall von Ethin als Aufkohlungsgas sind aufgrund der geringen Methangehalte keine großen Auswirkungen auf den Aufkohlungsprozess zu erwarten. Anders verhält es sich bei Propan, bei dem rund ein Drittel des eingesetzten Kohlenstoffs durch Methan für die Aufkohlung verloren gehen kann [12].

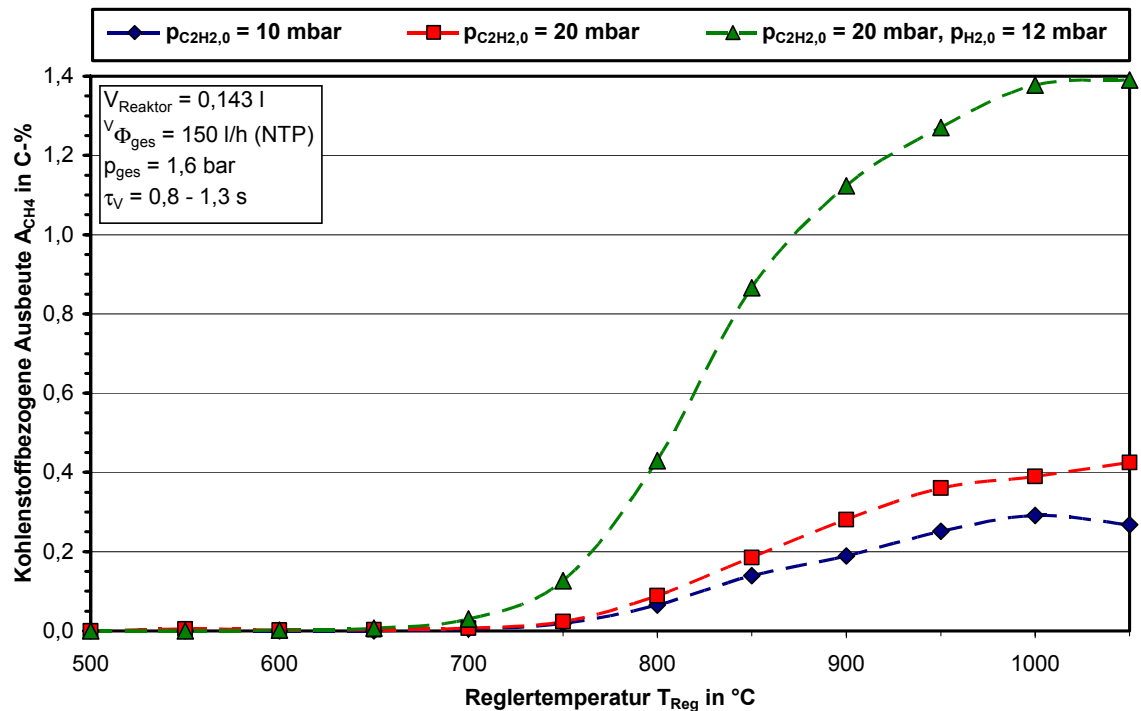


Abb. 6.2: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Methan von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

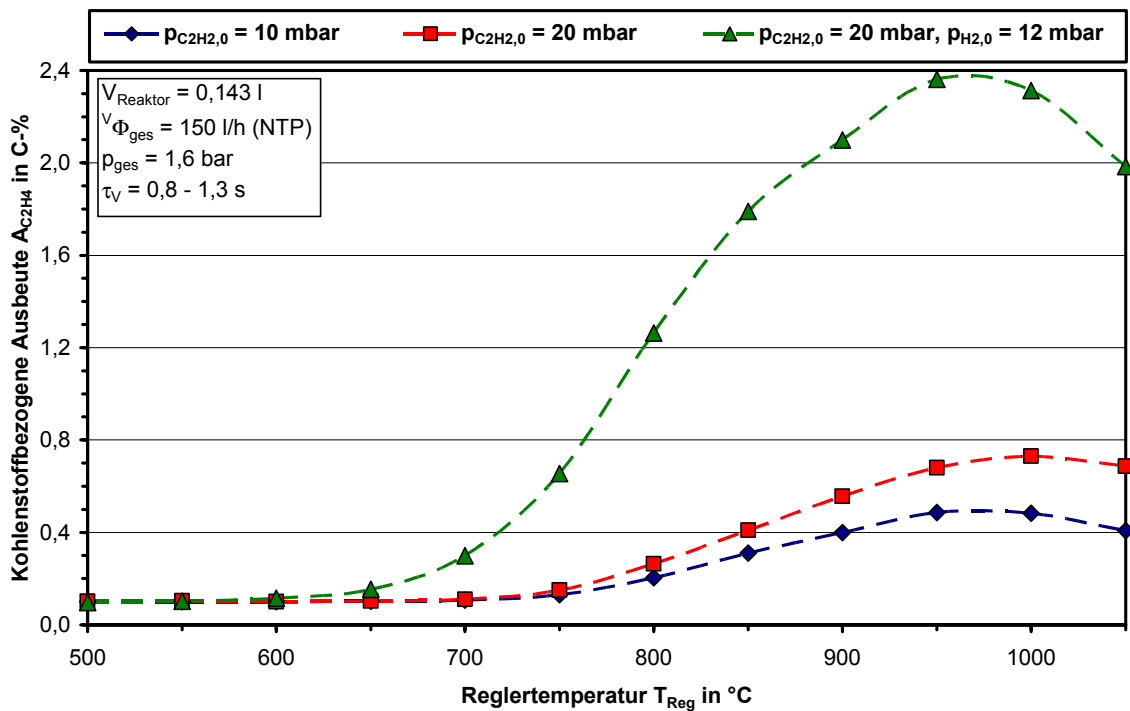


Abb. 6.3: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Ethen von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

6.1.3 Ausbeute an C_4 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen und an Ruß

1-Buten-3in bildet sich oberhalb von 600 °C, und die Ausbeute erreicht ein Maximum bei 850 °C. Die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten liegen bei maximal 4,5 % (Abb. 6.4). Die Zugabe von Wasserstoff hat keinen merklichen Einfluss auf die Bildung von Vinylacetylen. Dies ist verständlich, wenn wie im Reaktionsnetz (Abb. 6.9) angenommen, Vinylacetylen direkt durch Dimerisierung von Ethin und nicht durch Dehydrogenierung von wasserstoffreicheren C_4 -Kohlenwasserstoffen entsteht. Bei einem Ethineingangspartialdruck von 10 mbar liegen die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten deshalb deutlich unter denen bei 20 mbar.

1,3-Butadiin, das durch Wasserstoffabspaltung aus Vinylacetylen entsteht, wird erst oberhalb von 800 °C gebildet (Abb. 6.5). Es ist wiederum kein Einfluss durch die Zugabe von Wasserstoff zu erkennen. Bei niedrigeren Ethineingangspartialdrücken liegt die Bildung bei 1050 °C höher als bei 20 mbar. Dies ist damit zu erklären, dass Diacetylen durch Anlagerung von Ethin zu längererkettigen Polyinen weiterreagiert (C_6H_2 , C_8H_2 etc.) [154]. Die Bildung dieser Spezies steigt mit der Ethinkonzentration an. Längererkettige Polyine konnten mit der verwendeten Analytik nicht detektiert werden. Neben den stark ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffen entsteht in geringen Mengen auch noch Butadien (Abb. D.6).

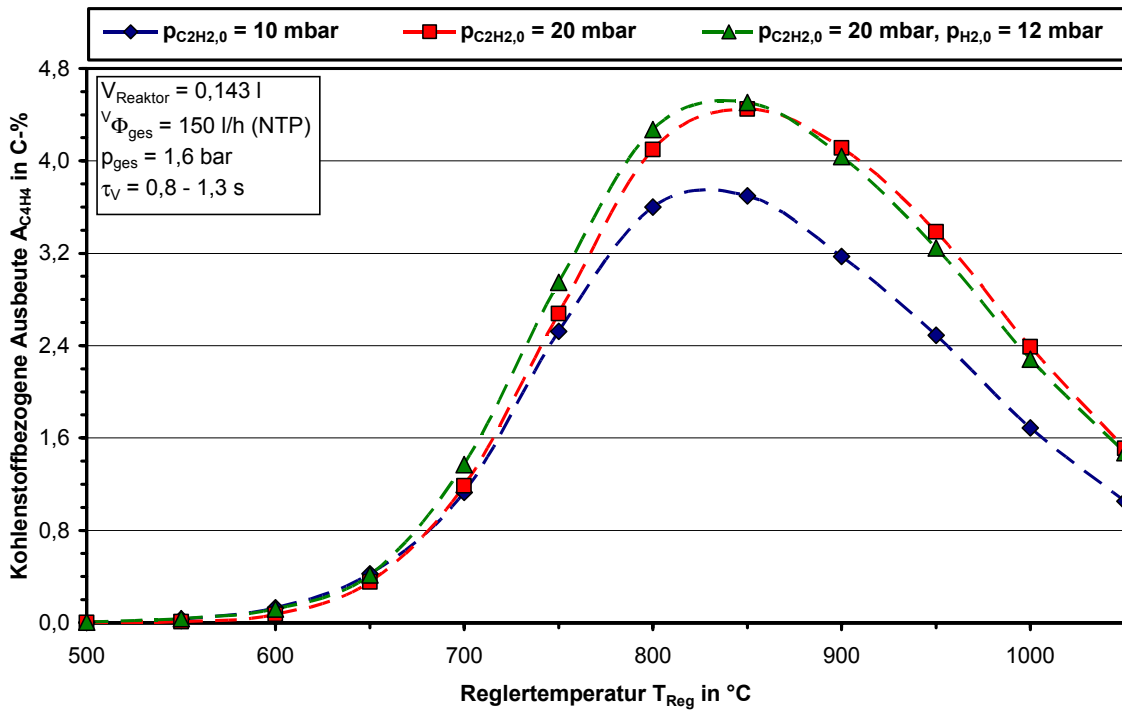


Abb. 6.4: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an 1-Buten-2-in von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

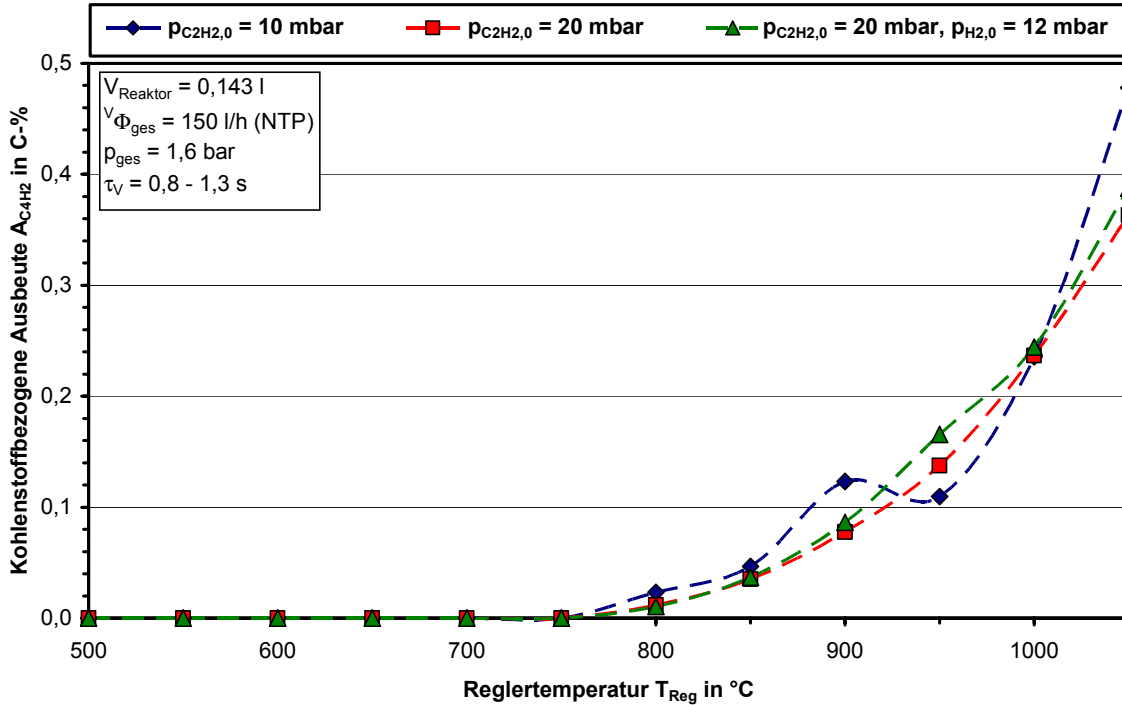


Abb. 6.5: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an 1,3-Butadiin von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

Die Bildung von Benzol beginnt schon bei Temperaturen von 600 °C und nimmt bis zu einer Temperatur von etwa 875 °C zu (Abb. 6.6). Es ist ein starker Einfluss der Ethineintrittskonzentration festzustellen. Die maximale Ausbeute liegt für $p_{C_2H_2,0} = 10$ mbar bei 1,8 % und steigt für $p_{C_2H_2,0} = 20$ mbar auf knapp 4 %. Die Zugabe von Wasserstoff erhöht die Bildung von Benzol um etwa 25 %. Dies liegt einerseits an einer Umsatzsteigerung im Vergleich zur Pyrolyse von reinem Ethin (Abb. 6.1), andererseits wird die Weiterreaktion von Benzol zu Polyaromaten bis hin zu Ruß durch den zusätzlichen Wasserstoff behindert, da die Wasserstoffabspaltung erschwert wird. Für den industriellen Aufkohlungsprozess hat das den Vorteil, dass höhersiedende aromatische Kohlenwasserstoffe in geringerem Umfang entstehen. Es ist jedoch zu beachten, dass durch die erhöhten Benzolemissionen eine Nachverbrennung der Aufkohlungsabgase notwendig werden kann.

Im Filter und im Reaktor zurückgehaltene Kohlenstoffverbindungen werden im Folgenden als Ruß bezeichnet. Bei Temperaturen oberhalb 950 °C stellt Ruß das Hauptpyrolyseprodukt dar (Abb. 6.7). Bei einer Reglertemperatur von 1050 °C entstehen nahezu 19 % Ruß. Die Rußbildung beginnt bei 700 °C, wobei in diesem Temperaturbereich nach Angaben aus der Literatur (vgl. Kap. 3.2) überwiegend polymerartige, langkettige Pyrolyseprodukte gebildet werden, während bei höheren Temperaturen Ruß vermutlich aus Polyaromaten bzw. in Form von Pyrokohlenstoff aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen gebildet wird. Da die festen Kohlenstoffverbindungen nicht analysiert wurden, kann diese Interpretation nicht belegt werden.

Die Zugabe von Wasserstoff führt zu einer Verringerung der Rußbildung um etwa 50 %, da wie schon erwähnt die Dehydrogenierung der Rußvorläufer durch die Anwesenheit von zusätzlichem Wasserstoff erschwert wird. Dies würde für die industrielle Anwendung wesentlich längere Wartungsintervalle ermöglichen und damit ein erhebliches Einsparpotenzial bedeuten. Allerdings ist anzumerken, dass Wasserstoff möglicherweise das Aufkohlungsergebnis verschlechtern kann. Gerade bei komplizierten Bauteilgeometrien mit inneren Bohrungen stört Wasserstoff bzw. die durch die Wasserstoffzugabe vermehrte Bildung von Methan und Ethen den Transport von Ethin an die aufzukohlende Bauteiloberfläche.

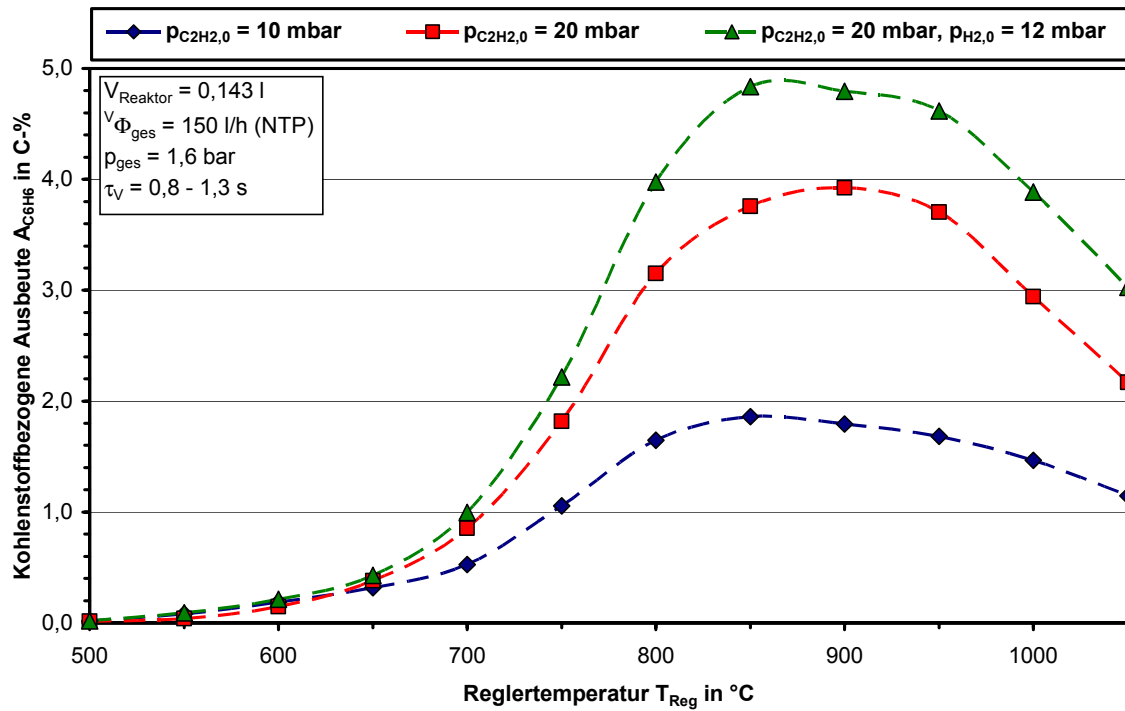


Abb. 6.6: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Benzol von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

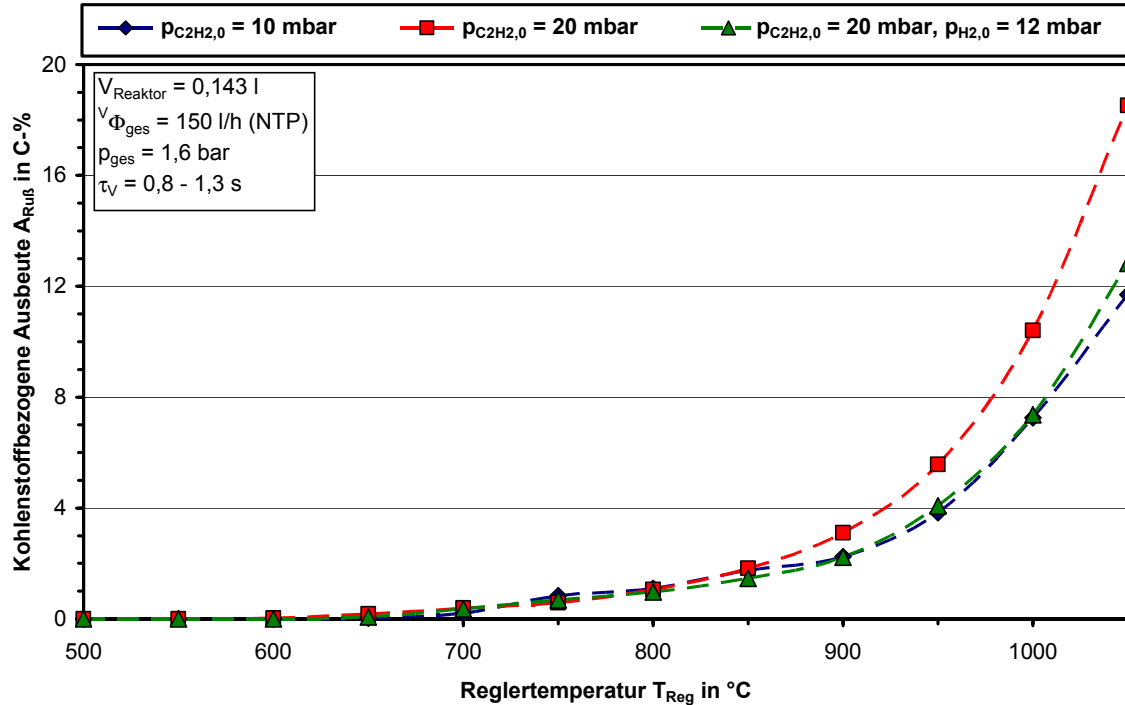


Abb. 6.7: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Ruß von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

6.1.4 Wasserstoffbilanz

Der bei der Pyrolyse freigesetzte bzw. verbrauchte Wasserstoff ist in Abb. 6.8 in Form der in Kap. 4.1.4 definierten H_2 -Freisetzung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass Wasserstoff merklich erst oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzt wird. Da die Rußbildung bei der Pyrolyse von Ethin die größte Wasserstoffquelle ist, verläuft die Wasserstofffreisetzung nahezu identisch mit der Rußbildung (vgl. Abb. 6.7). Die Zugabe von Wasserstoff zum Eduktgas führt zunächst zu einem Verbrauch an Wasserstoff bedingt durch die im Vergleich zu den Versuchen ohne Wasserstoffzugabe vermehrte Bildung wasserstoffreicher Spezies (vgl. Abb. 6.2, Abb. 6.3). Das Maximum des Wasserstoffverbrauchs wird bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Danach steigt die effektive Wasserstofffreisetzung wieder an und oberhalb von etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wird mehr Wasserstoff freigesetzt als dem Eduktgasstrom zugegeben wurde. Diese Wasserstofffreisetzung resultiert aus der zunehmenden Rußbildung.

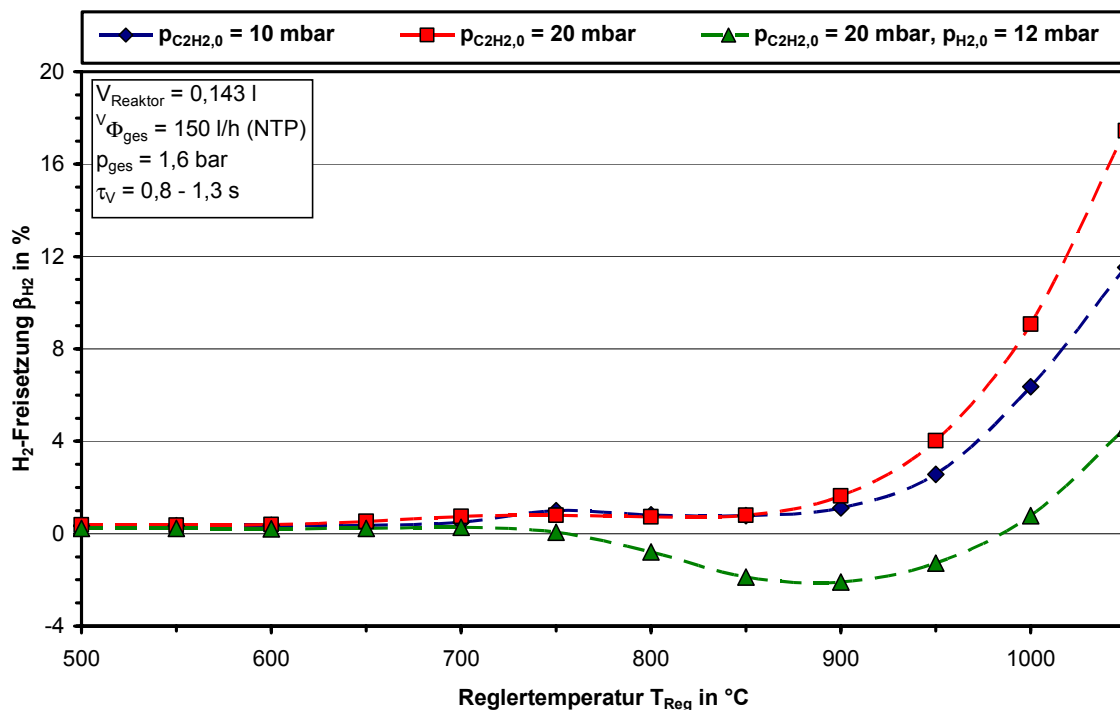


Abb. 6.8: Wasserstofffreisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Eingangsgaszusammensetzung

6.1.5 Formalkinetische Modellierung der Ethinpyrolyse

Basierend auf den experimentellen Untersuchungen und auf Angaben aus der Literatur wurde das in Abb. 6.9 dargestellte Reaktionsnetz entwickelt. Das Modell besteht aus 9 Reaktionen, an denen 7 Spezies beteiligt sind. Diese Komponenten stellen die bei den zuvor dargestellten experimentellen Untersuchungen detektier-

ten Hauptpyrolyseprodukte dar. Das Reaktionsnetz wurde in Anlehnung an die in Kap. 0 dargestellten Mechanismen zur Pyrolyse von Ethin und zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und Ruß aufgestellt. Ausgehend von Ethin verläuft die Bildung von Vinylacetylen durch Dimerisierung von Ethin. Durch weitere Reaktion mit Ethin entsteht Benzol. Die Ringbildung zu Benzol aus Vinylacetylen und Acetylen stellt eine Vereinfachung dar, da diese in Realität über Radikalreaktionen abläuft (vgl. Kap. 3.2.1). Aus Benzol wird durch Wasserstoffabspaltung vereinfachend direkt Ruß gebildet. Reaktion 9 soll stellvertretend die Bildung von Ruß aus Aromaten abbilden. Zusätzlich zur Bildung von Ruß aus Benzol wird fester Kohlenstoff direkt aus Ethin wie bei der Bildung von Pyrokohlenstoff produziert (vgl. Kap. 3.2.2). Reaktion 5 stellt damit die Bildung von Pyrokohlenstoff dar. Des Weiteren werden Methan und Ethen direkt aus Ethin gebildet. Im Fall von Methan stellt dies eine Vereinfachung dar, da es in Realität keinen direkten Reaktionspfad für die Bildung von Methan aus Ethin gibt.

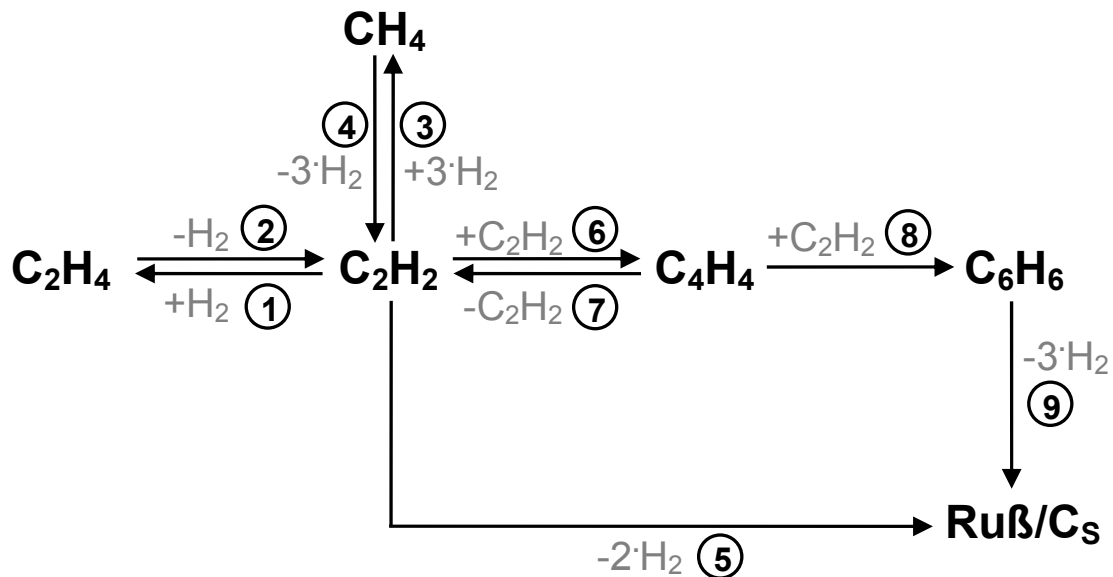


Abb. 6.9: Reaktionsnetz zur formalkinetischen Beschreibung der Ethinpyrolyse

Die reaktionskinetischen Größen wurden durch mathematische Anpassung des Modells an die Versuchsergebnisse durch Minimierung der Fehlerquadrate gewonnen. Als Modellreaktor wurde ein durchströmter Pfropfstromreaktor verwendet, bei dem die axiale Diffusion vernachlässigt wurde. Diese Vereinfachung ist aufgrund der berechneten Bodenstein-Zahlen ($Bo > 100$) zulässig (vgl. Kap. A.2.3). Bei der Modellierung wurde das nicht-isotherme Verhalten des Reaktors durch Einbinden einer axialen Temperaturfunktion berücksichtigt (Kap. A.2.1). Die Differentialgleichungen und die Quellterme der einzelnen Spezies sind im Anhang dargestellt (Kap. 0). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde in Form von Arrheniusansätzen berücksichtigt. Die Reaktionsglei-

chungen und die berechneten kinetischen Daten sind in Tab. 6.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Anpassungsparameter im üblichen Bereich liegen. Um den hemmenden Einfluss der Wasserstoffzugabe auf die Rußbildung zu berücksichtigen, wurde sowohl bei der direkten Rußbildung aus Ethin als auch bei der Rußbildung aus Benzol ein Hemmterm eingeführt. Im Gegensatz zu den Arrhenius-Parametern Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor ergaben sich die Reaktionsordnungen nicht als Ergebnis der mathematischen Anpassung. Sie wurden durch Ausprobieren erhalten. Um die Verläufe mit den ausgeprägten Maxima für die Pyrolyseprodukte Ethen, Vinylacetylen und Benzol sowie den ungewöhnlichen Umsatzverlauf von Ethin zu erhalten, mussten für die leichteren Komponenten mit $z_C < 6$ auch einige Rückreaktionen in das Modell eingebaut werden.

Tab. 6.1: Kinetische Parameter des Reaktionsnetzes zur Beschreibung der homogenen Ethinpyrolyse

Nr.	Reaktion	Kinetischer Ansatz	k_n	$E_{A,n}$ in kJ/mol
1	$C_2H_2 + H_2 \Rightarrow C_2H_4$	$r_1 = k_1(T) \cdot c_{C_2H_2} \cdot c_{H_2}^{0,36}$	$4,4 \cdot 10^3 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{-0,36}$	103,0
2	$C_2H_4 \Rightarrow C_2H_2 + H_2$	$r_2 = k_2(T) \cdot c_{C_2H_4}^{0,5}$	$3,8 \cdot 10^7 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{0,5}$	200,0
3	$C_2H_2 + 3H_2 \Rightarrow 2CH_4$	$r_3 = k_3(T) \cdot c_{C_2H_2}^{0,35} \cdot c_{H_2}^{0,22}$	$1,4 \cdot 10^5 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{0,23}$	150,0
4	$2CH_4 \Rightarrow C_2H_2 + 3H_2$	$r_4 = k_4(T) \cdot c_{CH_4}^{0,21}$	$8,6 \cdot 10^6 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{0,79}$	195,0
5	$C_2H_2 \Rightarrow 2C_{(s)} + H_2$	$r_5 = k_5(T) \cdot \frac{c_{C_2H_2}^{1,9}}{1 + 18 \frac{m^3}{mol} c_{H_2}}$	$5,5 \cdot 10^6 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{-0,9}$	165,0
6	$C_2H_2 + C_2H_2 \Rightarrow C_4H_4$	$r_6 = k_6(T) \cdot c_{C_2H_2}^{1,6}$	$1,2 \cdot 10^5 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{-0,6}$	120,7
7	$C_4H_4 \Rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$r_7 = k_7(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,75}$	$1,0 \cdot 10^{15} \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{0,25}$	335,2
8	$C_4H_4 + C_2H_2 \Rightarrow C_6H_6$	$r_8 = k_8(T) \cdot c_{C_2H_2}^{1,3} \cdot c_{C_4H_4}^{0,6}$	$1,8 \cdot 10^3 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{-0,9}$	64,5
9	$C_6H_6 \Rightarrow 6C_{(s)} + 3H_2$	$r_9 = k_9(T) \cdot \frac{c_{C_6H_6}^{0,75}}{1 + 22 \frac{m^3}{mol} c_{H_2}}$	$1,0 \cdot 10^3 \frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{0,25}$	75,0

Die mit dem formalkinetischen Ansatz und dem Reaktormodell berechneten Austrittskonzentrationen vergleichen sich mit den Messwerten sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr gut (Abb. 6.10 - Abb. 6.13), da die kinetischen Parameter an die Messergebnisse angepasst wurden. Der Einfluss der Zugabe von Wasserstoff kann mit dem Modell ebenfalls sehr gut abgebildet werden. Gewisse Abweichungen ergeben sich bei den Rußaustrittskonzentrationen. Auch der zunächst unerwartete Verlauf der Ethinkonzentration, der auf einem Wechsel im Mechanismus der Elementarkinetik beruht, kann mit dem Modell ausreichend genau beschrieben werden. Die Vergleiche für Methan, Vinylacetylen und Wasserstoff sind im Anhang dargestellt (Kap. C.2). Insbesondere bei Methan sind dort merkliche Abweichungen bei höheren Temperaturen und bei der Zugabe von H_2 festzustellen.

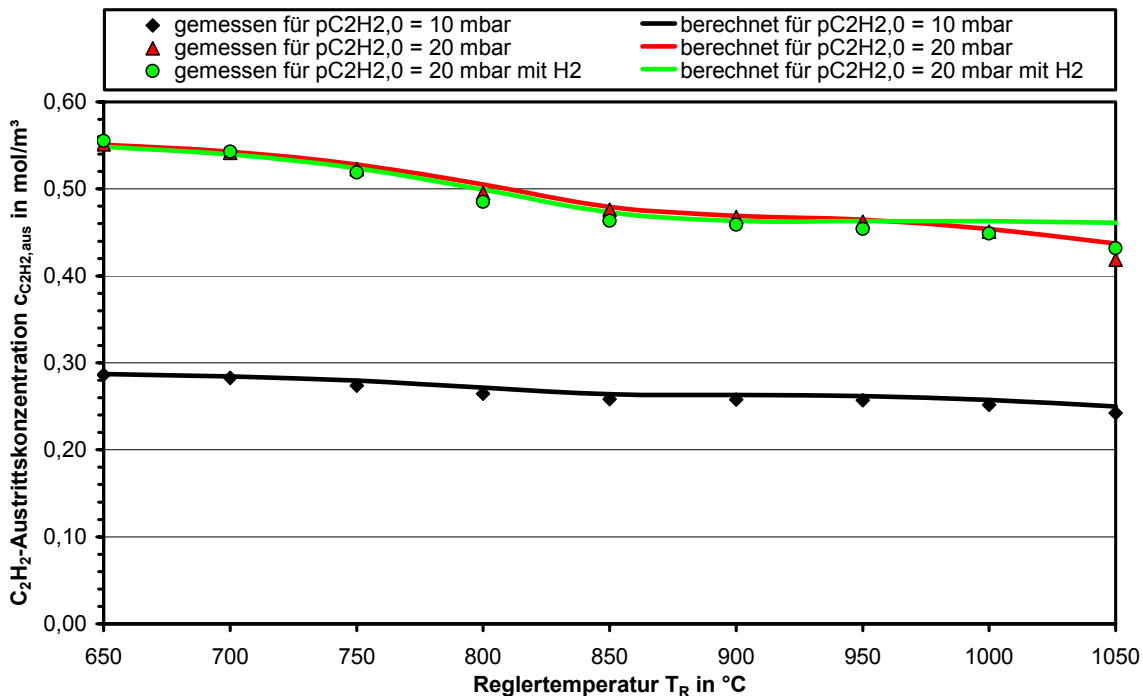
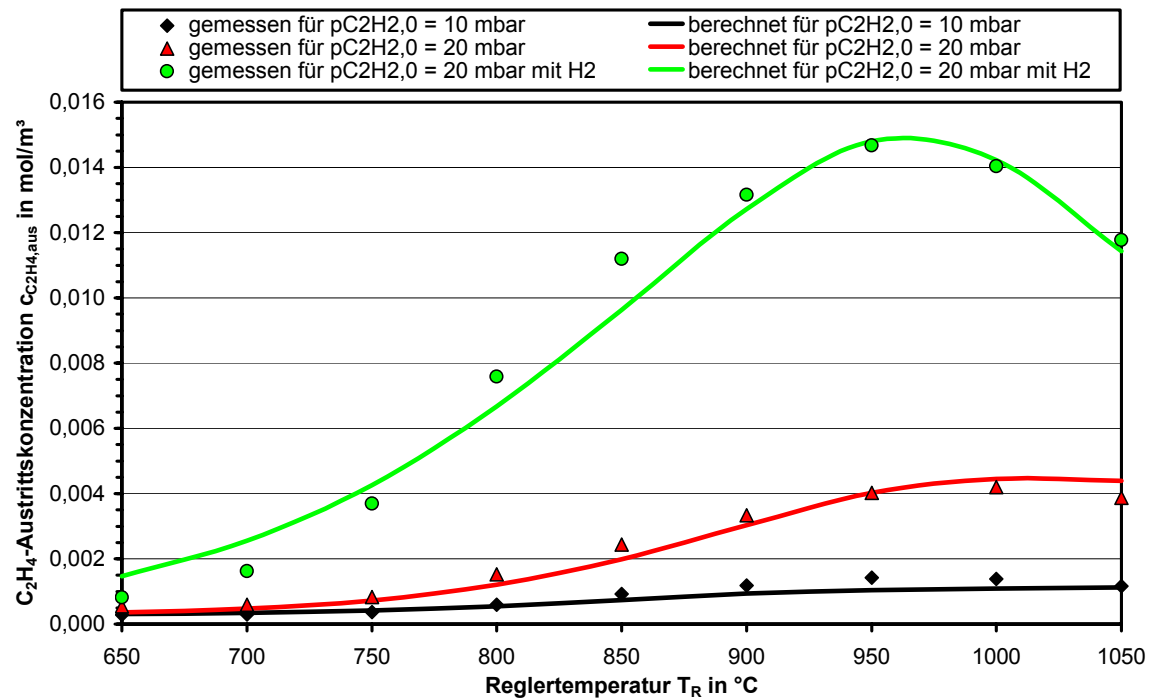
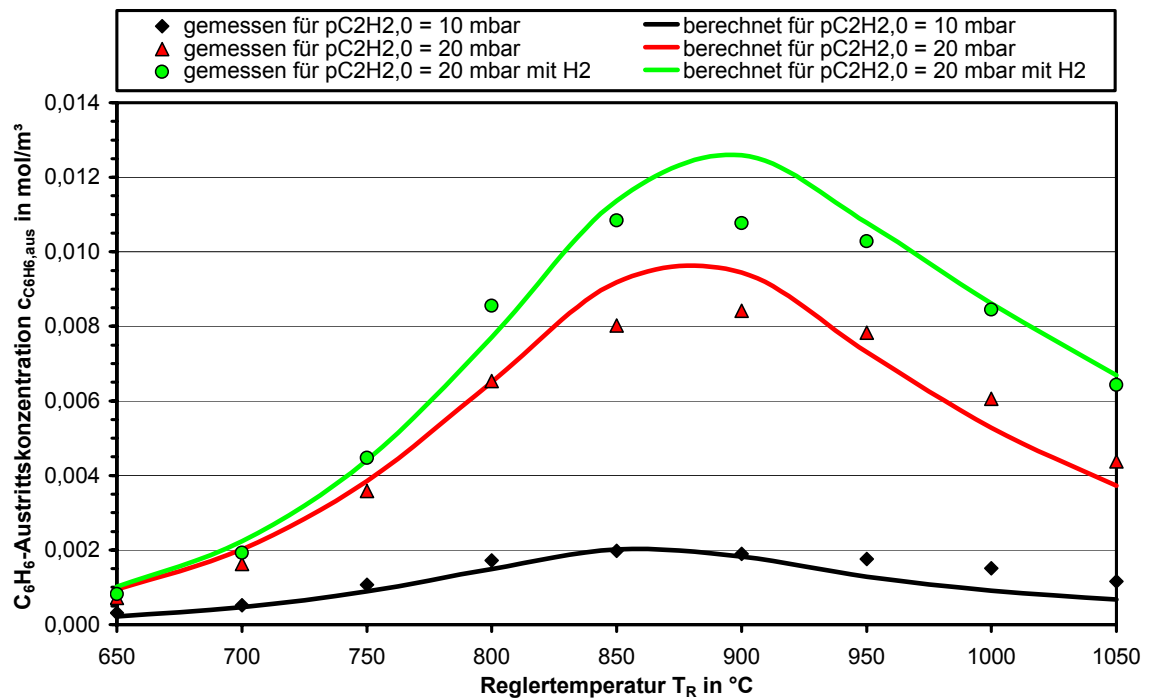


Abb. 6.10: Vergleich der berechneten und der gemessenen C_2H_2 -Austrittskonzentrationen

Abb. 6.11: Vergleich der berechneten und der gemessenen C_2H_4 -AustrittskonzentrationenAbb. 6.12: Vergleich der berechneten und der gemessenen C_6H_6 -Austrittskonzentrationen

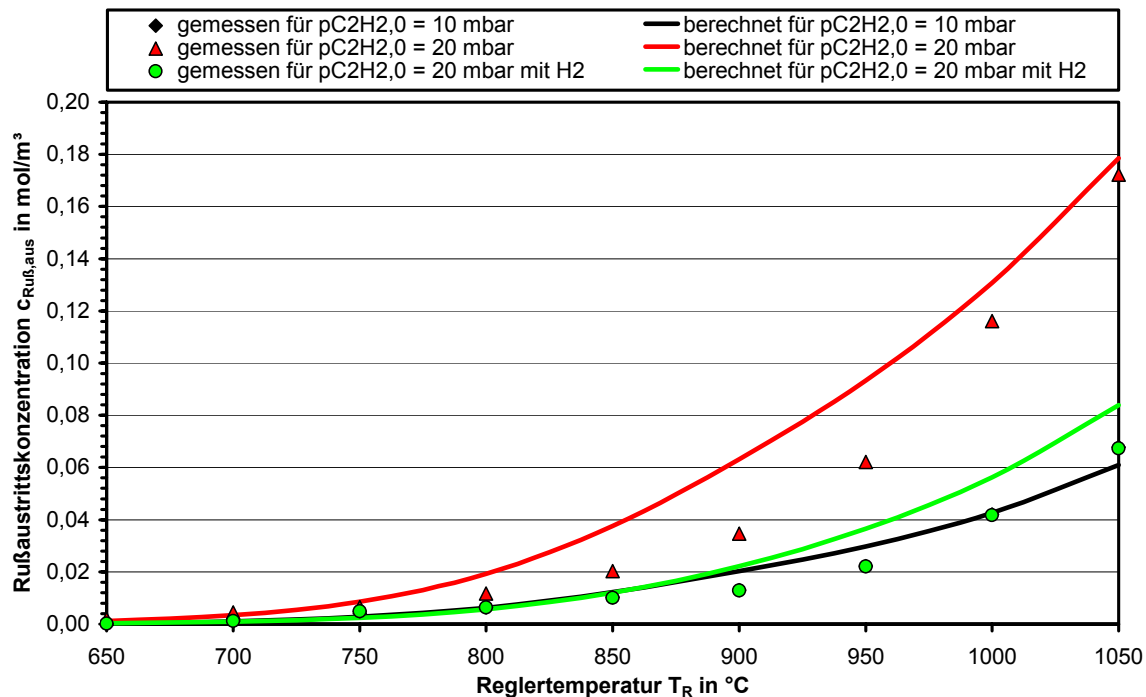


Abb. 6.13: Vergleich der berechneten und der gemessenen Ruß-Austrittskonzentrationen

6.2 Versuche an der Thermowaage

Im Folgenden werden die an der Thermowaage zu Vergleichszwecken durchgeführten Pyrolyseversuche diskutiert. Es ist anzumerken, dass ein Großteil der Experimente mit acetonfreiem Ethin durchgeführt wurde (Kap. 6.2.1). Dieses war zum Durchführungszeitpunkt der in Kap. 6.1 dargestellten Pyrolyseversuche kommerziell noch nicht erhältlich. Vergleichend wurden Versuche mit acetonhaltigem Ethin (Kap. D.2.3) und mit den Kohlenwasserstoffen Ethen, Propan, Vinylacetylen sowie mit einem Ethin/Wasserstoffgemisch (Kap. 6.2.2) durchgeführt.

6.2.1 Versuche mit acetonfreiem Ethin

Bei den Untersuchungen zur homogenen Ethinpyrolyse in der Thermowaage wurden der Volumenstrom (Verweilzeit), die Temperatur und die Ethineintrittskonzentration in den in Tab. 6.2 dargestellten Bereichen variiert. Exemplarisch werden im Folgenden einige Pyrolyseversuche für eine Reglertemperatur von 950 °C dargestellt und die wichtigsten Erkenntnisse der Versuche bei 900 und 1000 °C erläutert. Weitere Versuchsergebnisse sind in Kap. D.2 dargestellt. Die Reglertemperaturen 900, 950 und 1000 °C entsprechen bei den in Kap. 7.2 dargestellten Aufkoh-

lungsversuchen den Probertemperaturen 910, 960 und 1010 °C. Um die Ergebnisse zu veranschaulichen und Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen ziehen zu können, werden die kohlenstoffbezogene Ausbeute der wichtigsten Pyrolyseprodukte, die jeweiligen Produktselektivitäten, der Wasserstoffgehalt des Abgases und der Ethinumsatz über der Ethineintrittskonzentration aufgetragen (Abb. 6.15 - Abb. 6.19). Da Ruß unter den in der Thermowaage herrschenden Verweilzeiten das Hauptprodukt der Pyrolyse ist, wird zunächst in Abb. 6.14 der Rußbildungsgrad für alle bei 950 °C durchgeführten Versuche dargestellt.

Tab. 6.2: Variierte Parameter

Gesamtvolumenstrom $V\Phi_{0,ges,NTP}$ in l/h	3; 6; 9
Reglertemperatur T_{Reg} in °C	900; 950; 1000
Ethineingangsgehalt $y_{C_2H_2,0}$ in Vol.-%	0,25; 0,5; 1,0; 1,62

Der Rußbildungsgrad variiert für eine Reglertemperatur von 950 °C zwischen 7 und 69 C-% (Abb. 6.14). Bei niedrigem Ethineingangsgehalt und kurzer Verweilzeit (großer Volumenstrom) ist erwartungsgemäß mit niedrigen Rußausbeuten zu rechnen. Umgekehrt verhält es sich bei großer Verweilzeit und hohem Ethineingangsgehalt. Bei einer Temperatur von 1000 °C zeigen sich die gleichen Tendenzen, allerdings liegen die Rußausbeuten insgesamt auf höherem Niveau, zwischen 15 und 77 C-% (Abb. D.13, Kap. D.2).

Bei den beiden (Grenz-)Volumenströmen von 3 und 9 l/h (NTP) steigen die Ausbeuten von Methan und von Ethen mit steigendem Ethineingangsgehalt nahezu linear an (Abb. 6.15, Abb. 6.17). Dieser Anstieg resultiert hauptsächlich aus dem mit steigender Rußbildung vermehrt freigesetzten Wasserstoff, der die Hydrierung von Ethin begünstigt. Während die Rußausbeute bei allen Versuchen mit dem Ethineingangsgehalt ansteigt, ist bei der Benzol ausbeute eine Sättigung für die Versuche bei 950 °C (Abb. 6.16, Abb. 6.18) mit steigendem Eingangsgehalt zu erkennen. Dies resultiert daher, dass Benzol zwar mit steigendem Ethinangebot vermehrt gebildet wird, dass es aber als Zwischenprodukt für die Rußbildung weiterreagiert und deshalb keine höheren Ausbeuten erreicht werden können (vgl. Kap. 6.1.3). Das Gleiche gilt für Vinylacetylen, das direkt aus Ethin gebildet wird und ebenfalls nur ein Zwischenprodukt darstellt. Mit steigendem Ethineingangsgehalt wird die Weiterreaktion beschleunigt und die Ausbeuten nehmen nach Erreichen eines Maximums wieder ab. Die mit der Eingangskonzentration abnehmenden Ausbeuten an Diacetylen lassen eine mit steigendem Ethineingangsgehalt zunehmende Bildung von höheren Polyinen (z.B. C_6H_2 , C_8H_2) vermuten, die aber mit der bestehenden Analytik nicht identifiziert werden können.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die in der Literatur angegebenen Mechanismen der Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und Ruß qualitativ durch die Experimente bestätigt werden. Der Wasserstoffausgangsgehalt nimmt entsprechend der zunehmenden Rußbildung stark mit der Ethineintrittskonzentration zu.

Die in Abb. 6.19 und Abb. 6.20 dargestellten Verläufe der Selektivitäten in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt bestätigen die zuvor erläuterten Feststellungen weitestgehend. Die Selektivitäten von Methan und von Ethen steigen im unteren Konzentrationsbereich an und verlaufen für höhere Ethineintrittskonzentrationen flacher. Für einen Gesamtvolumenstrom von 9 l/h (NTP) durchläuft die Benzolselektivität ein Maximum, während die Rußselektivität über den gesamten Konzentrationsbereich zunimmt. Die Selektivitäten von Vinyl- und von Diacetylen nehmen dagegen mit steigender Ethineintrittskonzentration ab, da die Bildung von höheren Polyinen und von Aromaten mit steigender Ethineintrittskonzentration begünstigt wird.

Die unerwartete Abnahme der Rußselektivität mit steigendem Ethineingangsgehalt bei einem Gesamtvolumenstrom von 3 l/h (NTP) kann nicht eindeutig erklärt werden. Es ist jedoch festzuhalten, dass bei dieser Versuchseinstellung aufgrund der hohen Verweilzeit im Reaktor schon bei der niedrigsten untersuchten Ethineintrittskonzentration eine Rußselektivitäten von 94,4 % erreicht wird.

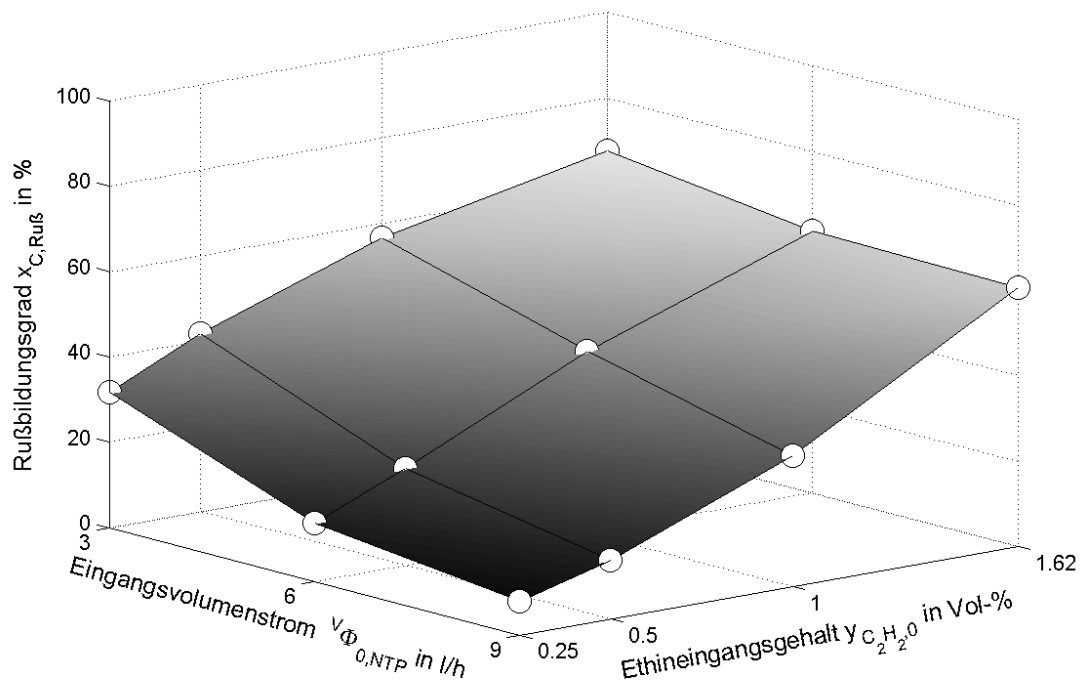


Abb. 6.14: Rußbildungsgrad als Funktion des Volumenstroms und des Ethineingangsgehalts bei der homogenen Pyrolyse bei einer Reglertemperatur von 950 °C

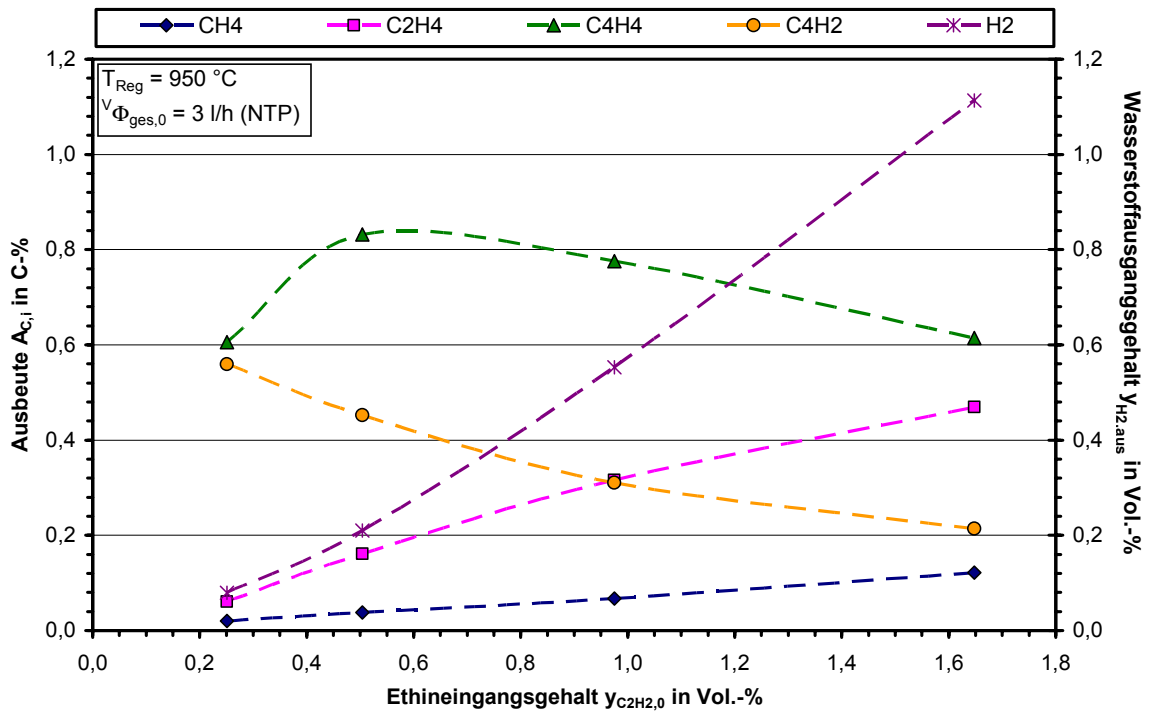


Abb. 6.15: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil I) und Wasserstoffaustrittsgehalt in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 3 \text{ l/h}$)

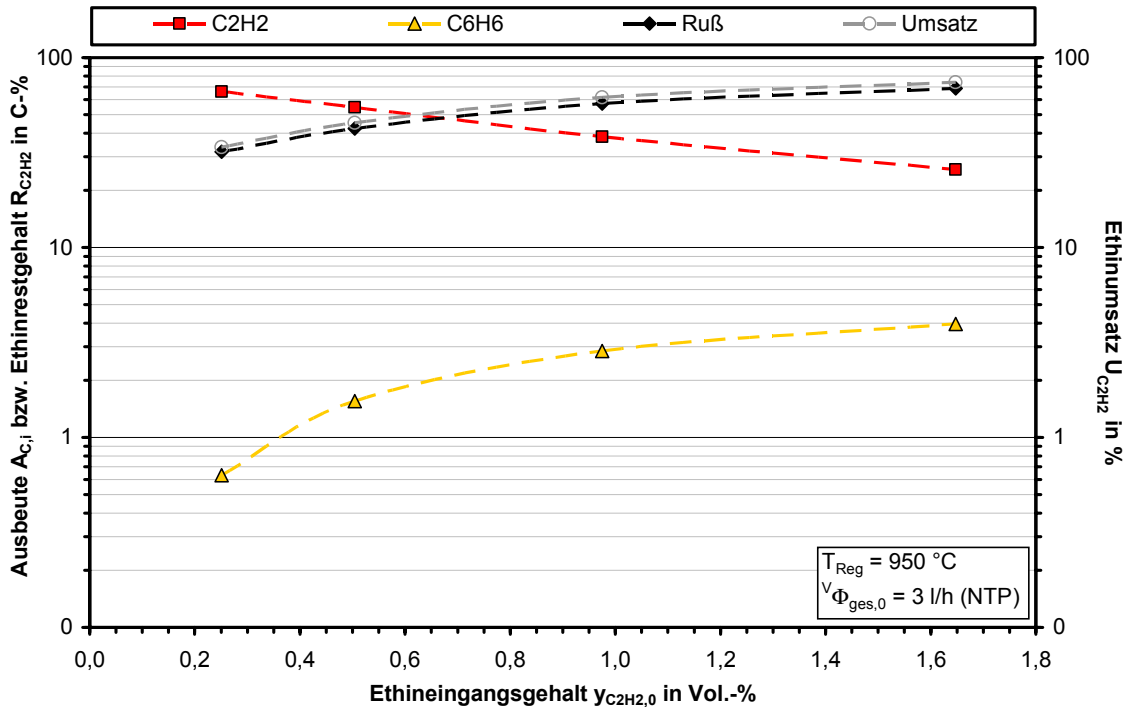


Abb. 6.16: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil II) und Ethinumsatz in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 3 \text{ l/h}$)

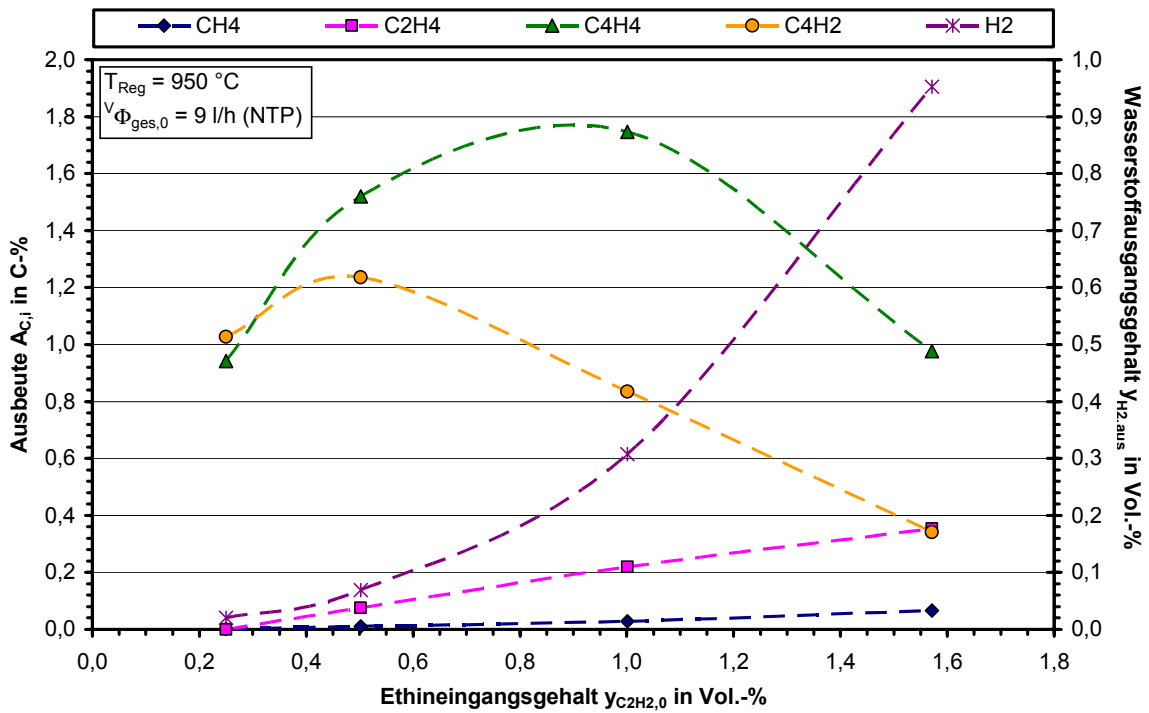


Abb. 6.17: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil I) und Wasserstoffaustrittsgehalt in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 9 \text{ l/h}$)

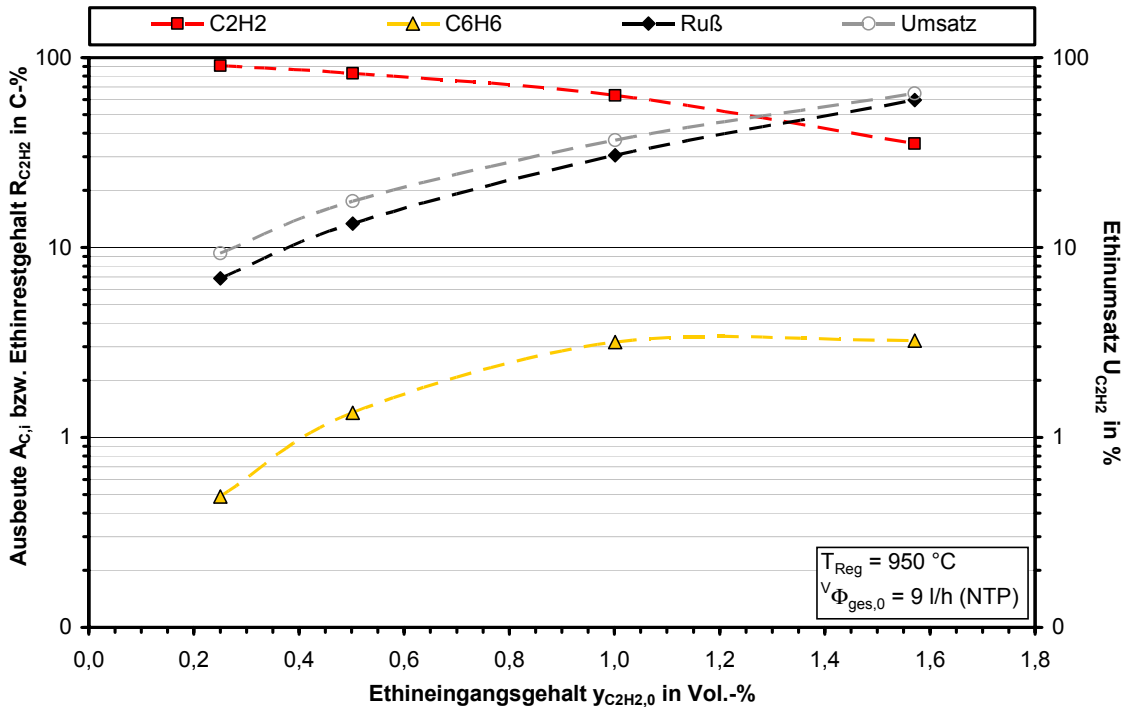


Abb. 6.18: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil II) und Ethinumsatz in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 9 \text{ l/h}$)

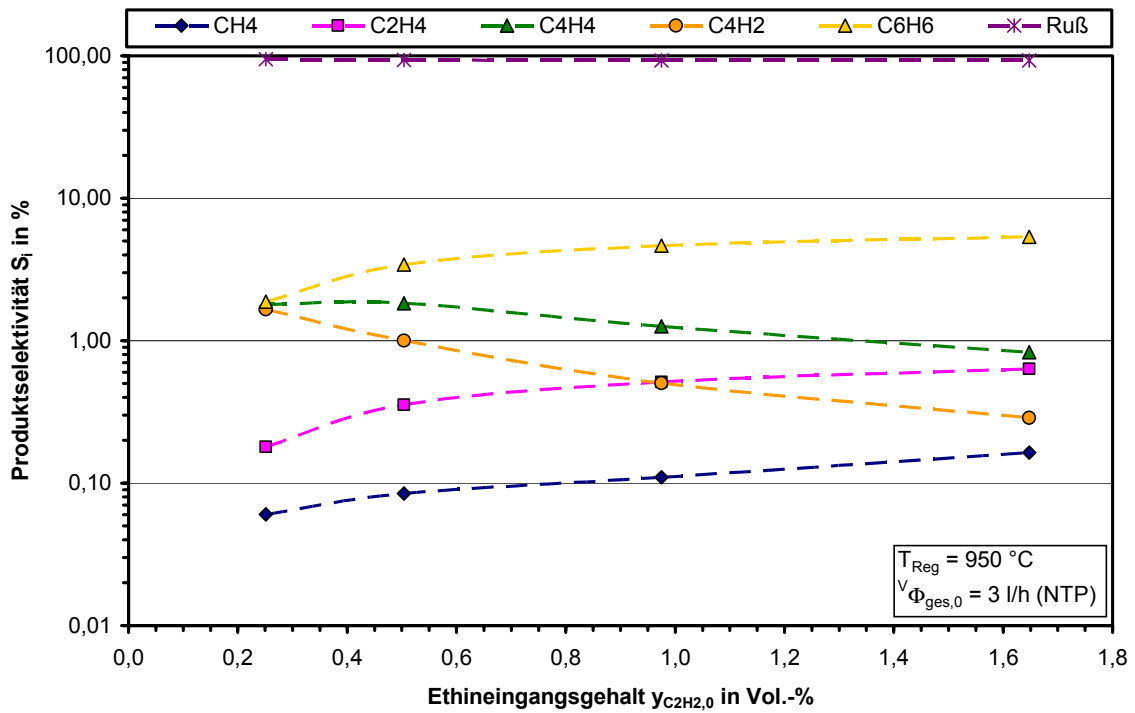


Abb. 6.19: Produktselektivität in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt
($T_R = 950\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 3\text{ l/h}$)

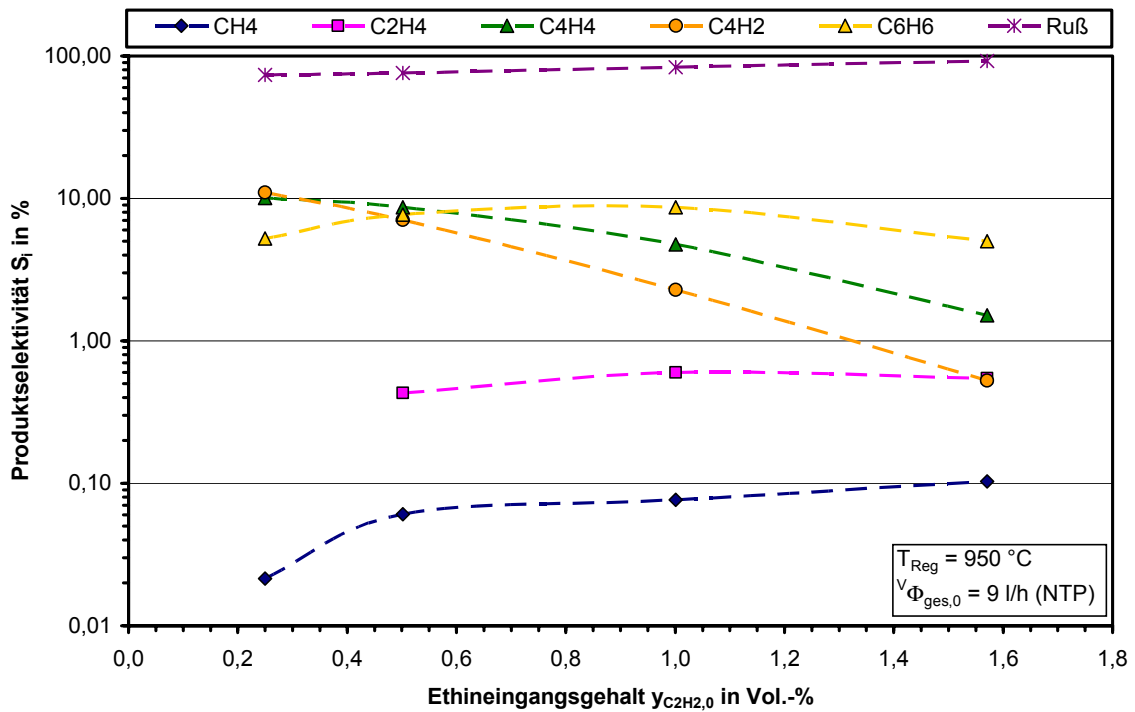


Abb. 6.20: Produktselektivität in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt
($T_R = 950\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 9\text{ l/h}$)

6.2.2 Vergleichende Untersuchungen mit anderen Kohlenwasserstoffen und Einfluss der Wasserstoffzugabe auf die Ethinpyrolyse

Um die Aufkohlungswirkung von Ethin in Relation zu anderen Aufkohlungsgasen bewerten zu können, werden in Kap. 7.2.5 Versuche mit den Aufkohlungsgasen Ethen, Propan, Vinylacetylen und mit Ethin unter Wasserstoffzugabe ($y_{\text{H}_2,0} = 3,4 \text{ Vol.-%}$) dargestellt. Da für eine Gesamtbewertung des Aufkohlungsergebnisses auch die Pyrolyse in der Gasphase eine entscheidende Einflussgröße ist, wurden vergleichend auch reine Pyrolyseversuche durchgeführt. Als Referenz wurden Versuche mit einem Ethineingangsgehalt von 1,62 Vol.-% bei einem Gesamtvolumenstrom von 6 l/h (NTP) für die Reglertemperaturen 900 und 1000 °C gewählt. Die Versuche wurden bei konstantem Kohlenstoffangebot gefahren, d. h. der Eingangsgehalt an Propan und Vinylacetylen lag damit nur bei 1,08 bzw. 0,81 Vol.-% entsprechend dem höheren Kohlenstoffangebot dieser Moleküle. In Abb. 6.21 werden die relativen Änderungen des Umsatzes θ_j (Gl. 4.20), der Rußausbeute $\zeta_{\text{Ruß},j}$ (Gl. 4.21) und der Ruß-Selektivität $\kappa_{\text{Ruß},j}$ (Gl. 4.22) im Vergleich zur Pyrolyse von acetonfreiem Ethin diskutiert. Die Abgaszusammensetzungen zu Abb. 6.21 finden sich im Anhang (Kap. D.2.2).

Im Vergleich zu lösungsmittelfreiem Ethin liegen die Umsatzgrade der anderen Kohlenwasserstoffe, besonders für Propan und Vinylacetylen, unter den gewählten Bedingungen wesentlich höher (Abb. 6.21, I). Eine deutliche Umsatzsteigerung bei einer Temperatur von 900 °C bewirkt die Zugabe von Wasserstoff zu Ethin. Diese führt sogar zu einer Steigerung des Rußbildungsgrads gegenüber der Pyrolyse von reinem Ethin (Abb. 6.21, II). Dieses Verhalten konnte bei den in Kap. 6.1 dargestellten Versuchen, die mit acetonhaltigem Ethin durchgeführt wurden, nicht beobachtet werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass die Pyrolyse des verwendeten acetonfreien Ethins durch den Wegfall oxidierender Radikale langsamer abläuft als bei Anwesenheit von Aceton und dass dessen Reaktivität durch zusätzliche Wasserstoffradikale erhöht werden kann (vgl. Kap. 6.3). Ein direkter Vergleich des Pyrolyseverhaltens von acetonfreiem und acetonhaltigem Ethin wird in Kap. 6.3 vorgenommen.

Bei Ethen und Propan ist eine Abnahme der Rußausbeute im Vergleich zu Ethin zu beobachten. Diese Kohlenwasserstoffen neigen bei gleichen Versuchsbedingungen aufgrund des höheren H/C-Verhältnisses vermehrt zur Bildung wasserstoffreicherer Pyrolyseprodukte und damit zu einer verringerten Rußbildung. Deutlich mehr Ruß bzw. feste Kohlenwasserstoffverbindungen, gerade bei niedrigen Temperaturen, werden aus Vinylacetylen gebildet. Die Ruß-Selektivität verringert sich im Vergleich zu Ethin bei allen anderen untersuchten Kohlenwasserstoffen und auch bei der Zugabe von Wasserstoff zu Ethin (Abb. 6.21, III). Dies verdeutlicht einmal mehr die besondere Stellung von Ethin bei der Bildung von festen

Aufbauprodukten (Pyrokohlenstoff, Ruß). Die Ruß-Selektivitäten von Ethen und Propan sind gerade bei 900 °C wesentlich geringer als bei Ethin, was für den Aufkohlungsprozess ein Vorteil sein könnte.

Im Vergleich dazu wirkt sich die Zugabe von Wasserstoff zu acetonfreiem Ethin nur marginal auf die Ruß-Selektivität aus. Dies bestätigt die Erkenntnisse von Becker [160] für die Bildung von Pyrokohlenstoff aus Ethin bei Zugabe von Wasserstoff. Durch die Dreifachbindung von Ethin kann sich dieses auch bei der Belegung von aktiven Zentren durch Wasserstoffradikale anlagern und selbst als aktives Zentrum für die weitere Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase agieren. Die Versuchsergebnisse sind ein Indiz dafür, dass unter den herrschenden Bedingungen hauptsächlich Pyrokohlenstoff und nicht Ruß aus Polyaromaten gebildet wird.

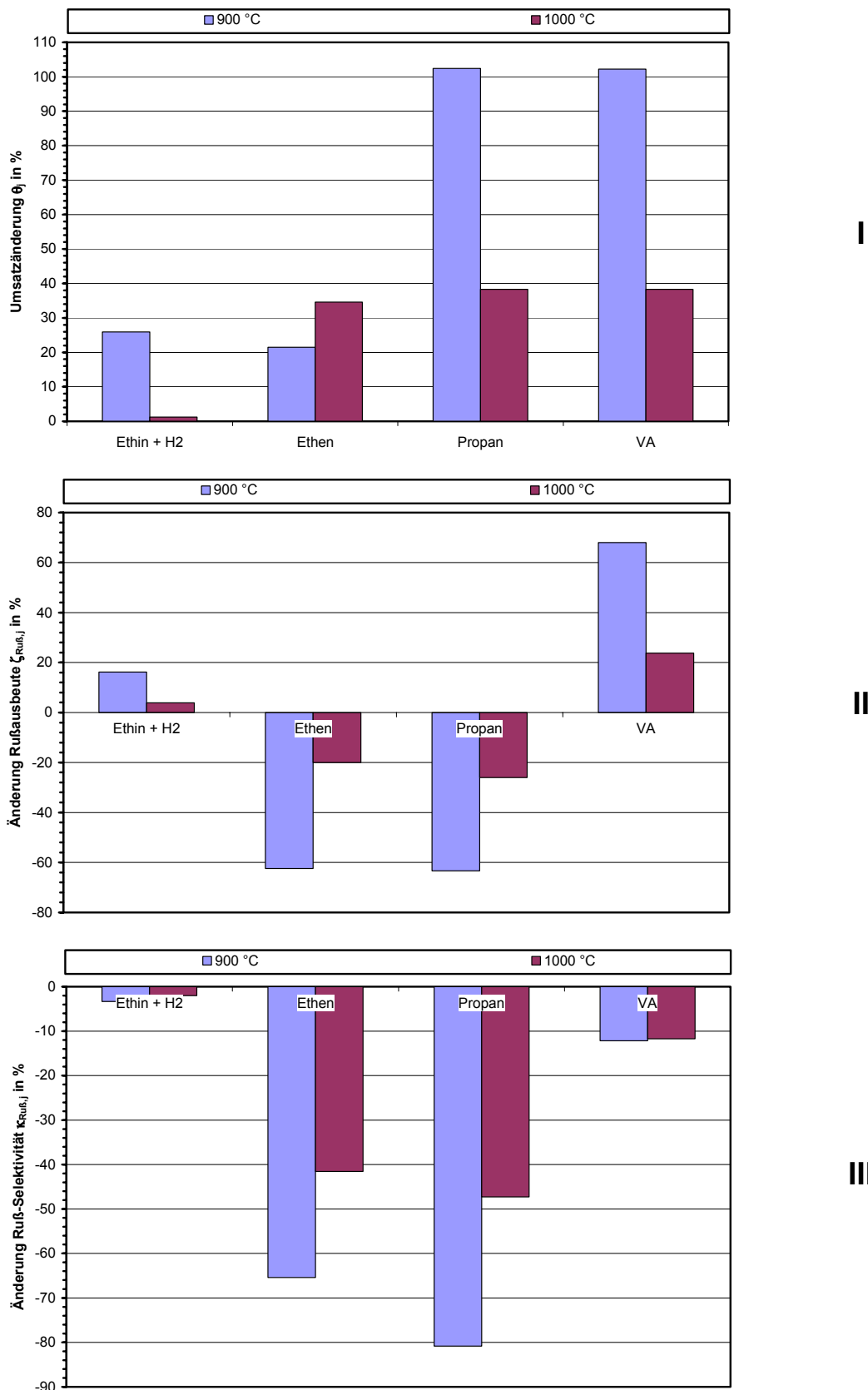


Abb. 6.21: Änderung des Umsatzes, der Rußausbeute und -selektivität für verschiedene Aufkohlungsgase in Abhängigkeit von der Reglertemperatur

6.3 Versuche an der Vakuumapparatur

An der Vakuumapparatur wurden ebenfalls Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse von Ethin durchgeführt. Der Fokus wurde dabei auf den Einfluss von Aceton auf die Pyrolyse gelegt. In Abb. 6.22 sind die Änderungen des Umsatzgrades, der Rußausbeute und -selektivität für einen Gesamtdruck von 10 mbar in Abhängigkeit von der Reglertemperatur und dem Eingangsvolumenstrom von acetonfreiem Ethin im Vergleich zu acetonhaltigem Ethin dargestellt. Es wurde der Eingangsvolumenstrom und nicht die Verweilzeit als Einflussgröße gewählt, da für die in Kap. 7 dargestellten Aufkohlungsversuche der Volumenstrom einen entscheidenden Einfluss auf das Kohlenstoffangebot hat. Die in den Versuchen erhaltenen Gaszusammensetzungen sind im Anhang (Kap. D.3) dargestellt.

Die wichtigste Erkenntnis ist die Tatsache, dass der Umsatz bei der Pyrolyse von acetonfreiem Ethin deutlich niedriger liegt als bei acetonhaltigem Ethin (Abb. 6.22, I). Je nach Reaktionsbedingungen liegt der Umsatz bis zu 25 % unter dem von acetonhaltigem Ethin. Aus Aceton werden sauerstoffhaltige Radikale gebildet, die zusätzliche Reaktionspfade ermöglichen. Besonders großen Einfluss haben diese auf die Bildung von Ruß. Die Änderungen der Rußausbeute betragen bis zu 33 % (Abb. 6.22, II). Die Betrachtung der Rußselektivität zeigt, dass mit acetonfreiem Ethin nicht nur die Rußausbeute sondern auch die Rußselektivität verringert werden kann (Abb. 6.22, III). Im Rahmen der durchgeführten Versuche lag die Änderung bei maximal 11 %. Für den Aufkohlungsprozess bedeutet dies, dass durch Einsatz von acetonfreiem Ethin mehr Ethin für die Aufkohlung zur Verfügung, weil einerseits der Umsatz der Gasphasenreaktionen abnimmt und weil andererseits auch eine niedrigere Rußselektivität zu verzeichnen ist. Der Einfluss von Aceton auf die Aufkohlung wird in Kap. 7.2.2 ausführlicher diskutiert.

Ein weiterer deutlicher Effekt von Aceton auf die Pyrolyse von Ethin konnte bezüglich der Bildung von Methan festgestellt werden (vgl. Abb. D.32 mit Abb. D.33 sowie Abb. D.36 mit Abb. D.37). Methan kann aus Ethin mit Hilfe von sauerstoffhaltigen Radikalen gebildet werden. Deshalb ist die Methanausbeute bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin wesentlich höher. Dies gilt folglich auch für die Methanselektivität, die für acetonhaltiges Ethin bis zu dreimal höher liegt (vgl. Abb. D.38).

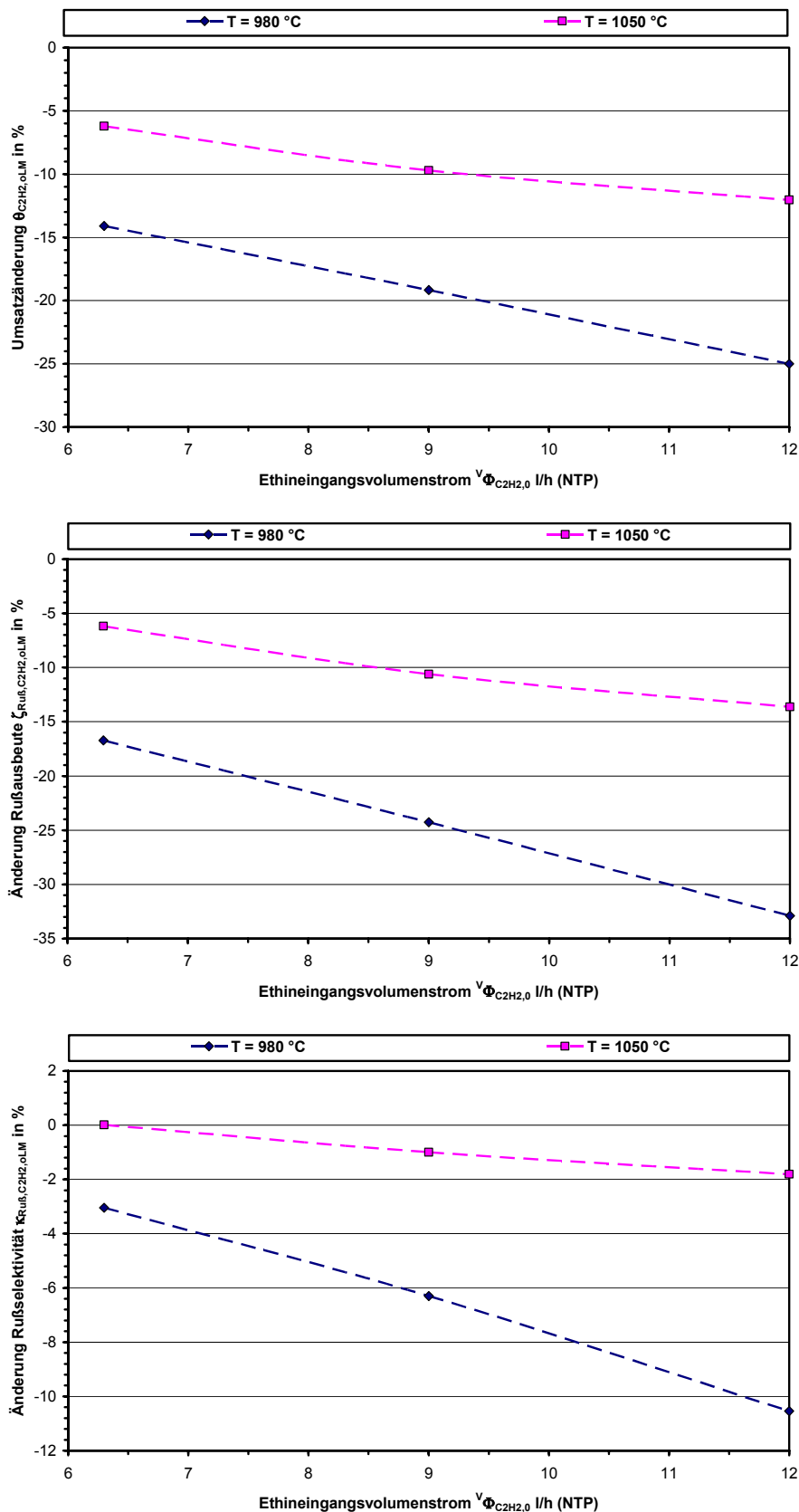


Abb. 6.22: Änderung des Umsatzes, der Rußausbeute und -selektivität bei acetonfreiem Ethin in Abhängigkeit vom Eingangsvolumenstrom und der Reglertemperatur

7 Untersuchungen zum Aufkohlungsverhalten von Ethin

Die im Folgenden dargestellten Aufkohlungsversuche wurden mit der in Kap. 4.2 vorgestellten Thermowaage und mit der in Kap. 4.3 beschriebenen halbtechnischen Vakuumapparatur durchgeführt. Anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen können wichtige Zusammenhänge zwischen den instationären Aufkohlungs- und Pyrolysereaktionen erkannt werden. Mit den Versuchen an der Vakuumapparatur konnte die prinzipielle Übertragbarkeit der zuvor gewonnenen Erkenntnisse auf industrielle Aufkohlungsbedingungen gezeigt werden.

7.1 Vorbemerkungen

Für eine sinnvolle Auswertung der Aufkohlungsversuche sind einige Vorbemerkungen notwendig. Die Aufkohlung der Stahlprobe muss immer in Zusammenhang mit den parallel in der Gasphase stattfindenden Pyrolysereaktionen gesehen werden. Beide Vorgänge beeinflussen sich gegenseitig. Während die homogene Pyrolyse in der Gasphase das Kohlenstoffangebot an der Stahlprobe begrenzt, wirkt sich die Aufkohlung durch eine Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentration in der Gasphase bei gleichzeitiger Freisetzung von Wasserstoff auf die Pyrolyse allgemein und entscheidend auf die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen aus.

Um die Versuche an der Thermowaage und an der Vakuumapparatur miteinander vergleichen und in Relation zu industriell üblichen Aufkohlungsbedingungen bringen zu können, werden zunächst die prozessrelevanten Größen spezifisches Kohlenstoffangebot, Proben-/Reaktorvolumen-Verhältnis sowie Reaktor-/Probenoberfläche-Verhältnis für die verwendeten Apparaturen und für eine industrielle Anlage miteinander verglichen (Tab. 7.1). Dabei wurden nur die Zonen der Versuchsreaktoren mit einer Temperatur größer 700 °C berücksichtigt, da die experimentellen Befunde der homogenen Pyrolyse (Kap. 6.1) gezeigt haben, dass bei niedrigeren Temperaturen kein nennenswerter Umsatz zu erwarten ist. Bei der Berechnung der Oberfläche des Vakuumreaktors wurden neben der Reaktorwand auch die Oberflächen der Strahlschutzschirme einbezogen. Zu berücksichtigen ist jedoch weiterhin, dass bei der industriellen Anwendung andere Ofenmaterialien verwendet werden.

Während das spezifische Kohlenstoffangebot in erster Linie für die Aufkohlgeschwindigkeit maßgeblich ist, lassen die Geometrieverhältnisse Rückschlüsse auf den Einfluss des Reaktors und auf die ablaufenden heterogenen Oberflächenreaktionen zu. Aus Tab. 7.1 ist zu erkennen, dass die Versuche an der Vakuumapparatur unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden wie die Experimente an der Thermowaage. Es ist festzustellen, dass bei den Experimenten in der Vakuumapparatur aber vor allem bei denen in der Thermowaage die spezifische Reaktoroberfläche deutlich höher ist als in den industriell verwendeten Anlagen. Dieser Umstand kann einen Einfluss auf die Pyrolysereaktionen, im Besonderen auf die Bildung von Pyrokohlenstoff haben. Im Kohlenstoffangebot liegen die Versuchseinstellungen im gleichen Bereich wie bei der industriellen Aufkohlung. Um den Einfluss der Reaktoroberflächen auf die Aufkohlungsexperimente zu minimieren, wurden diese vor den Versuchen aufgekohlt und mit einer Rußschicht bedeckt. Anschließend wurden solange Vorversuche durchgeführt, bis ein konstantes Aufkohlungsergebnis erreicht wurde.

Tab. 7.1: Vergleich wichtiger prozessspezifischer Größen

	Thermowaage	Vakuumapparatur	Industrieanlage
$\varphi_{C,ges}$ in mol/(m ² s)	$2,4 \cdot 10^{-4} - 2,1 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-2}$
A_R/A_P	9,5 - 131,2	18,2	1,7
A_R/V_R in 1/m	142,9	54,4	4,7
V_P/V_R	$9,4 \cdot 10^{-4} - 2,4 \cdot 10^{-2}$	$9,32 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$

7.2 Versuche an der Thermowaage

7.2.1 Versuchsprogramm

Die wichtigsten Versuchsparameter sind neben der Temperatur, die sowohl einen entscheidenden Einfluss auf die ablaufenden Pyrolysereaktion als auch auf die Löslichkeit und die Diffusion von Kohlenstoff in Stahl hat, das spezifische Kohlenstoffangebot und die Verweilzeit im Reaktor. Da eine Änderung der Verweilzeit mit einer Volumenstromänderung einhergeht, diese jedoch wiederum das Kohlenstoffangebot bei konstantem Kohlenwasserstoffeintrittsgehalt ändert, wird im Folgenden der Volumenstrom als Parameter betrachtet. Um Aussagen bei konstanter Verweilzeit und verändertem Kohlenstoffangebot treffen zu können, wurde die Ethineintrittskonzentration bei konstantem Volumenstrom variiert. Außerdem wurde das spezifische Kohlenstoffangebot bei konstanter Verweilzeit und festem Ein-

gangsgehalt durch Variation der Probenoberfläche verändert. Zu Vergleichszwecken wurden weiterhin die Aufkohlungsgase Ethen, Propan, Vinylacetylen und Ethin unter Wasserstoffzugabe untersucht. Eine detaillierte Aufstellung des Versuchsprogramms findet sich im Anhang (Kap. E.1.1; Tab. E.1, Tab. E.2).

7.2.2 Voruntersuchungen

Um die Zuverlässigkeit der Versuchsergebnisse zu überprüfen und um den Einfluss von verschiedenen Störfaktoren einschätzen zu können, wurden zahlreiche Voruntersuchungen durchgeführt (Tab. E.1). Im Einzelnen wurde untersucht wie sich das Trägergas, die Vorreduktion der Stahloberfläche mit Wasserstoff beim Aufheizen, die Reinheit des eingesetzten Ethins, die Probengeometrie und die Anordnung der Proben im Reaktor auf das Aufkohlungsverhalten auswirken. Außerdem wurde der Störeinfluss des Probenträgers und der Reaktorinnenwand auf das Aufkohlungsergebnis untersucht.

Einen großen Einfluss auf das Aufkohlungsergebnis hat die Vorreduktion der Stahlproben durch Zugabe von Wasserstoff während der Aufheizphase in Argon. Die Randoxidation konnte vor Aufkohlungsbeginn ohne eine Entkohlung der Oberfläche beseitigt und die Kohlenstoffaufnahme während der Aufkohlung mit Lösungsmittelhaltigem Acetylen um etwa 19 % gesteigert werden (Abb. 7.1). Auf Grund dieses Befundes wurden die Stahlproben während des Aufheizens bei allen Aufkohlungsversuchen mit H_2 reduziert. Die teilweise industriell auch schon praktizierte Vorreduktion der Stahlproben ermöglicht eine Reduktion der Oberfläche schon vor dem ersten Aufkohlungszyklus. Diese Maßnahme senkt den Verbrauch an Aufkohlungsgas und minimiert die Bildung von schädlichen Aufbauprodukten in den Anlagen bei gleichzeitig verkürzter Prozessdauer.

Die Verunreinigung von Ethin mit Aceton wirkt sich entscheidend auf die Aufkohlung aus. Bei der Aufkohlung mit acetonfreiem Ethin, das in Gebinden bis 18 bar vorliegt, erhöhte sich die aufgenommene Kohlenstoffmenge um 6 %-Punkte für einen kompletten Aufkohlungsversuch im Vergleich zur ursprünglichen Aufkohlung mit handelsüblichem, acetonbeladenem Ethin. In den ersten Minuten der Aufkohlung ist sogar ein deutlich größerer Unterschied festzustellen (Abb. 7.1). Während bei der Aufkohlung mit acetonhaltigem Ethin beträchtliche Mengen an CO gemessen wurden, sanken die CO-Konzentrationen im Abgas auf Werte kleiner 40 ppm(v) beim Einsatz von acetonfreiem Ethin (Abb. 7.2).

Diese Ergebnisse sind für die industrielle Praxis von entscheidender Bedeutung, da bei den geläufigen Ethinqualitäten (2.0 oder 2.6) der Sauerstoffanteil der Aufkohlungsatmosphäre durch den Austrag von Aceton aus den Gebinden und durch die enthaltene Restfeuchte im Prozentbereich liegen kann (vgl. Kap.3.1). In die-

sem Zusammenhang ist es auch durchaus denkbar, eine neue Ethinqualität einzuführen, bei der auf das Lösungsmittel gänzlich verzichtet wird. Da die Gaskosten nur etwa 3 % der Gesamtkosten des Einsatzhärtens ausmachen [103], würde ein eventuell erhöhter Preis kaum ins Gewicht fallen. Die durch diese Maßnahme erzielbaren Vorteile in puncto Prozesszeitverkürzung, Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit und Verringerung der Wartungskosten könnten jedoch entscheidend zu einer Optimierung des Verfahrens führen.

Um den Einfluss der Probengeometrie und der Anordnung im Reaktor zu untersuchen, wurden Zylinder- und Scheibenproben mit gleicher Oberfläche (Kap. A.3.1, Abb. A.4) aufgekocht und die Ergebnisse verglichen. Die Scheibenproben wurden sowohl mit der Mantel- als auch mit der Stirnfläche parallel zur Strömungsrichtung angeordnet, um den Einfluss der Anströmverhältnisse auf die Aufkohlung zu untersuchen. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass weder die Probengeometrie noch die Probenanordnung einen deutlichen Einfluss auf die Aufkohlung haben (Abb. 7.3).

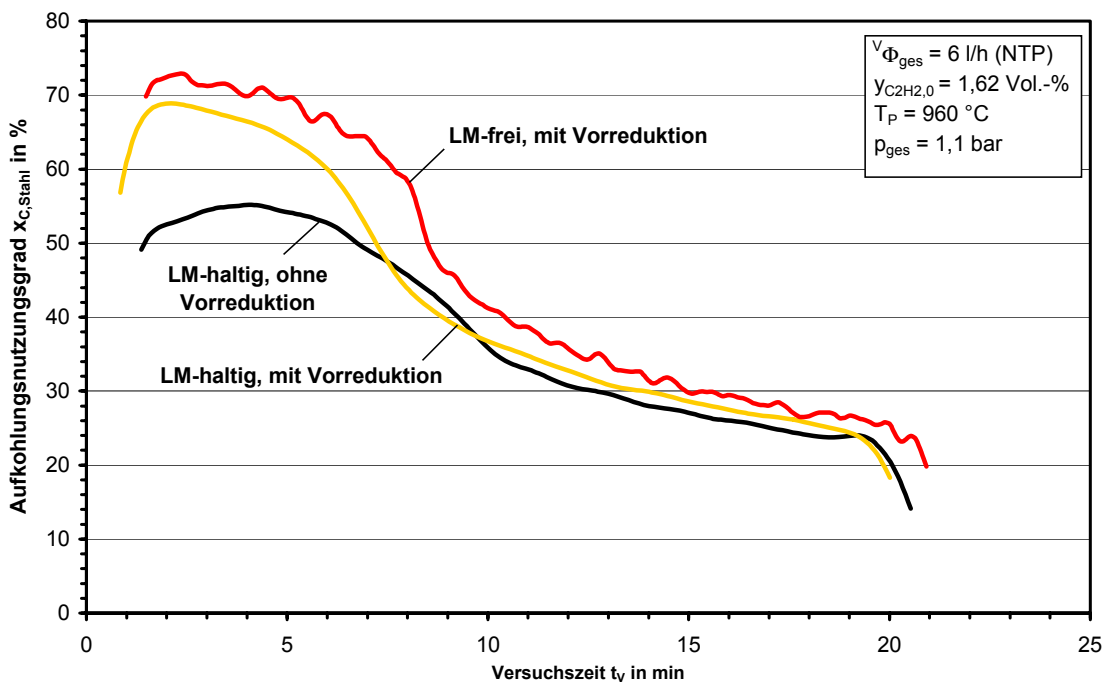


Abb. 7.1: Aufkohlungs nutzungsgrad in Abhängigkeit von der Vorreduktion mit H_2 und der Verwendung von lösungsmittelhaltigem Ethin (VV 5 - VV 7)

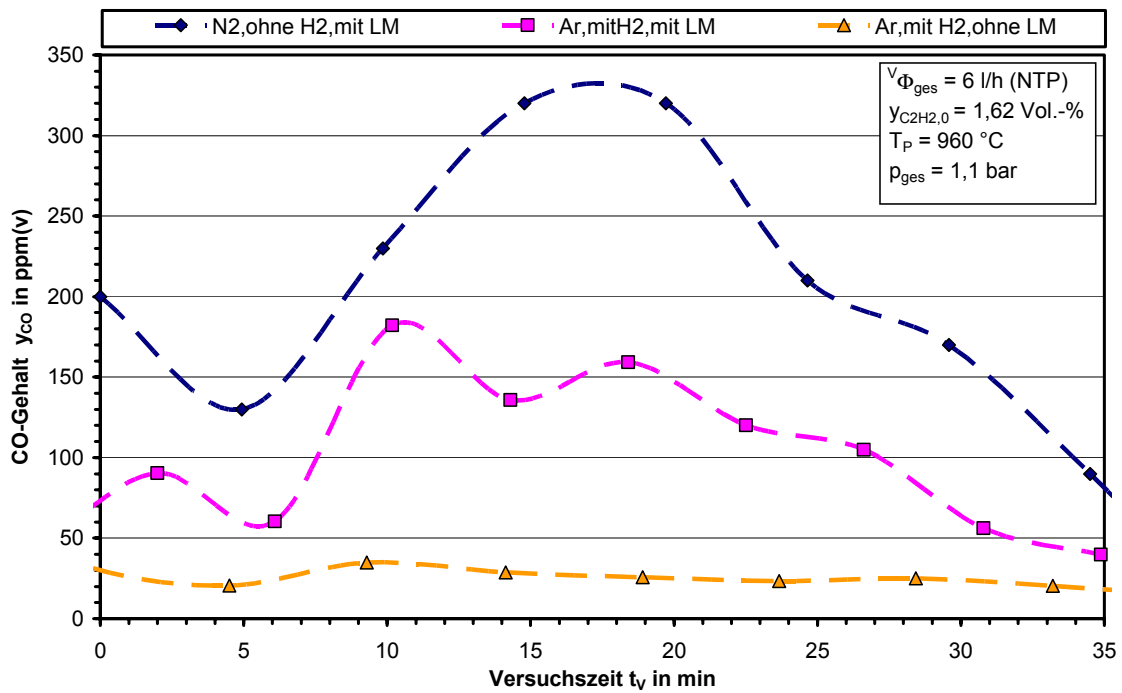


Abb. 7.2: CO-Abgasgehalt in Abhängigkeit von der Vorreduktion mit H₂ und der Verwendung von lösungsmittelhaltigem Ethin (VV 1, VV 3, VV 4)

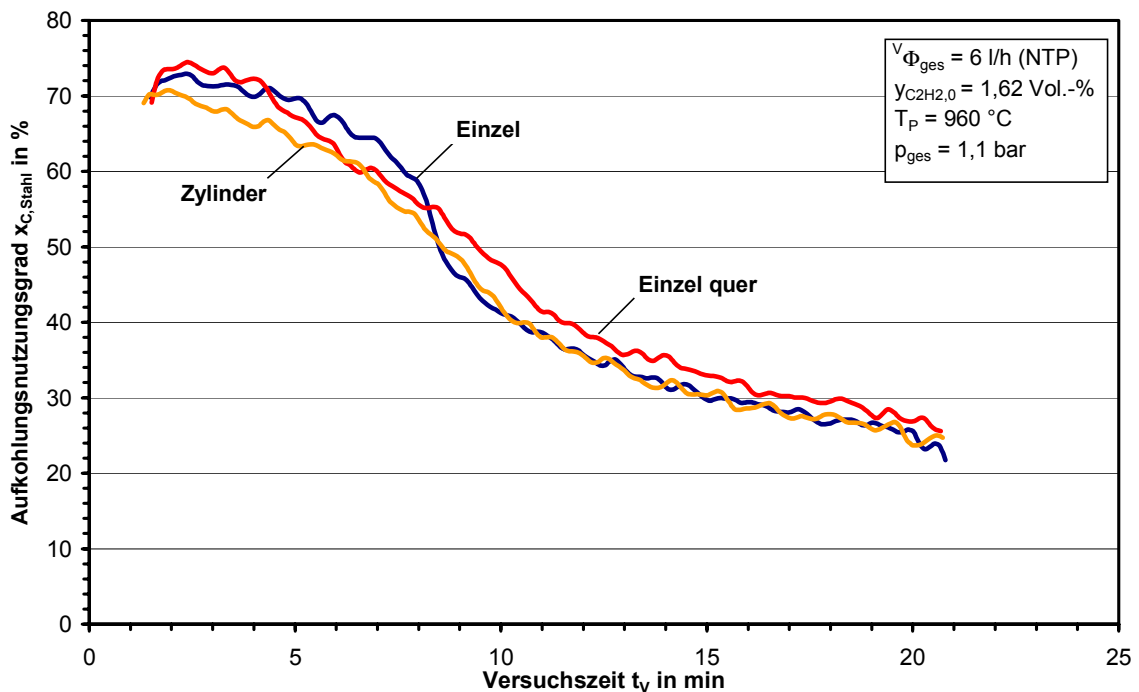


Abb. 7.3: Aufkohlungs nutzungsgrad in Abhängigkeit von der Probenanordnung und -geometrie (VV 7 - VV 9)

Da der Reaktor und der Probenträger an heterogenen Pyrolysereaktionen (vgl. Kap. 3.2.2) beteiligt sein können und damit die Aufkohlung maßgeblich beeinflussen würden, wurde vor der Durchführung der Aufkohlungsversuche eine „Inertisierung“ durchgeführt, um den Einfluss der Reaktoroberflächen zu minimieren. Bajohr hat gezeigt, dass sich bei Al_2O_3 -Reaktoren unter den gegebenen Bedingungen eine dünne Kohlenstoffschicht bildet, die nicht bei anschließenden Pyrolysereaktionen interagiert [12]. Um herauszufinden, inwieweit die durch das Wägesystem gemessene Masseänderung dem vom Stahl aufgenommenen Kohlenstoff entspricht, wurden Aufkohlungsversuche mit unterschiedlicher Dauer durchgeführt und sowohl die Stahlproben als auch der zuvor aufgekohlte Probenträger samt der Strahlschutzschirme rückgewogen. Die Verläufe in Abb. E.1 zeigen, dass das gemessene Wägesignal in guter Näherung als Kohlenstoffaufnahme der Stahlprobe angesehen werden kann. Als Ergebnis der Voruntersuchungen wurde für das weitere Vorgehen festgehalten, dass bei allen Aufkohlungsversuchen eine Vorreduktion der Proben mit Wasserstoff erfolgt, dass für die Versuche mit Ethin nur lösungsmittelfreies Ethin eingesetzt wird und dass der Reaktor samt Probenträger und Strahlschirmen vor den Aufkohlungsversuchen mit Kohlenstoff gesättigt sein soll, um den Einfluss der Oberflächen zu minimieren.

7.2.3 Maxima des Aufkohlungs nutzungsgrads und der Aufkohlungsstromdichte bei der Aufkohlung mit Ethin

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden für die Aufkohlungsversuche mit Ethin zunächst nur die Maximalwerte des Aufkohlungs nutzungsgrads und der Aufkohlungsstromdichte in Abhängigkeit von den genannten Versuchsparametern dargestellt. Sie werden normalerweise in den ersten Sekunden der Aufkohlung erreicht, wenn die Stahlprobe noch keinen Kohlenstoff aufgenommen hat.

7.2.3.1 Maxima des Aufkohlungs nutzungsgrads

In Abb. 7.4 und Abb. 7.5 ist der maximale Aufkohlungs nutzungsgrad $x_{C,Stahl,max}$ für eine Probentemperatur von 960 und 1010 °C in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom und - vom Ethineingangsgehalt dargestellt. Die Ergebnisse zeigen für geringe Ethineingangsgehalte einen nahezu identischen Verlauf bei beiden Probentemperaturen. Es kann bis zu 97,4 % des eingesetzten Kohlenstoffs für die Aufkohlung verwendet werden. Die parallel zur Aufkohlung ablaufenden Pyrolysereaktionen spielen aufgrund der niedrigen Kohlenwasserstoffanteile nur eine untergeordnete Rolle. In diesem Bereich wird die Kohlenstoffaufnahme nicht von der Sättigung des Stahls, sondern von der spezifisch bereitgestellten Kohlenstoffmen-

ge begrenzt. Prinzipiell wäre ein derart hoher Aufkohlungsanteil auch für den industriellen Aufkohlungsprozess interessant. Allerdings ist zu beachten, dass die später in Kap. 7.2.3.2 dargestellten maximalen Aufkohlungsstromdichten für geringe Kohlenstoffangebote bis zu einer Größenordnung unter der maximal möglichen Kohlenstoffaufnahme liegen und somit die Aufkohlungsgeschwindigkeit stark verringern.

Für höhere Kohlenstoffangebote ergibt sich ein etwas anderes Bild. Bei einer Proben temperatur von 960 °C können auch beim maximal zur Verfügung gestellten Kohlenstoffangebot noch 72 % für die Aufkohlung genutzt werden. Bei einer Proben temperatur von 1010 °C sinkt dieser Wert auf 47,5 % ab, obwohl die Löslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Stahl wesentlich höher liegen als bei 960 °C. Dieses Ergebnis zeigt sehr deutlich die Reduzierung der Kohlenstoffbereitstellung für die Aufkohlung durch die parallel und in Konkurrenz zur Aufkohlung ablaufenden Pyrolysereaktionen. Deshalb müssen bei der Erhöhung der Aufkohlungstemperatur zur Minimierung der Aufkohlungsdauer auch die Aspekte der Gasphasenreaktionen berücksichtigt werden.

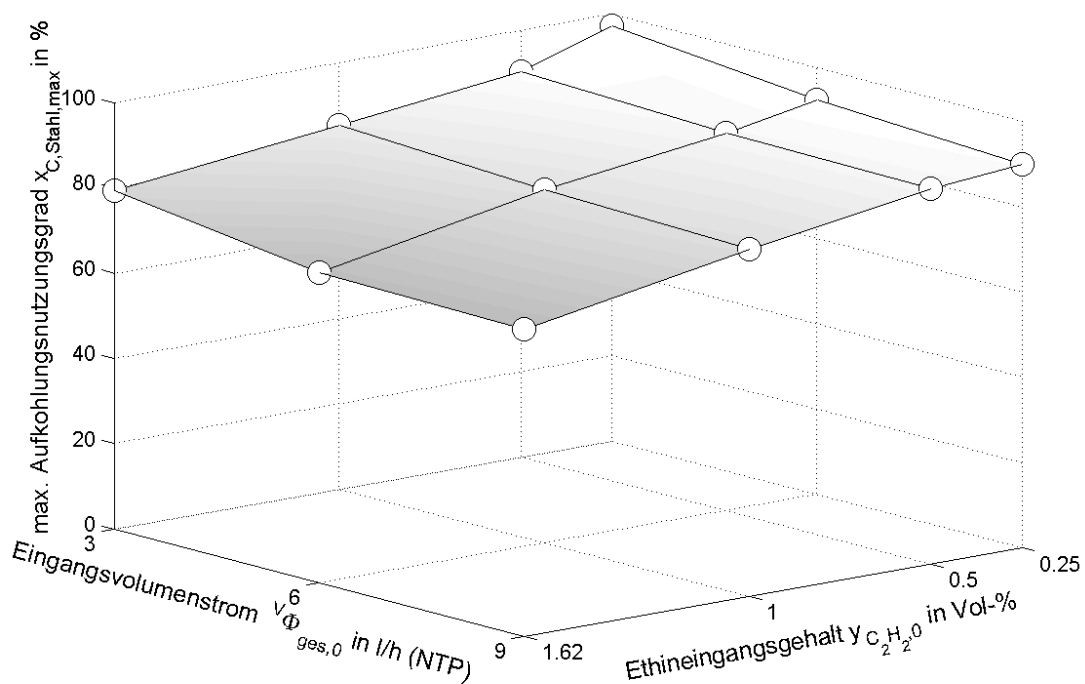


Abb. 7.4: Maximaler Aufkohlungs nutzungsgrad in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der Aufkohlung mit Ethin bei 960 °C

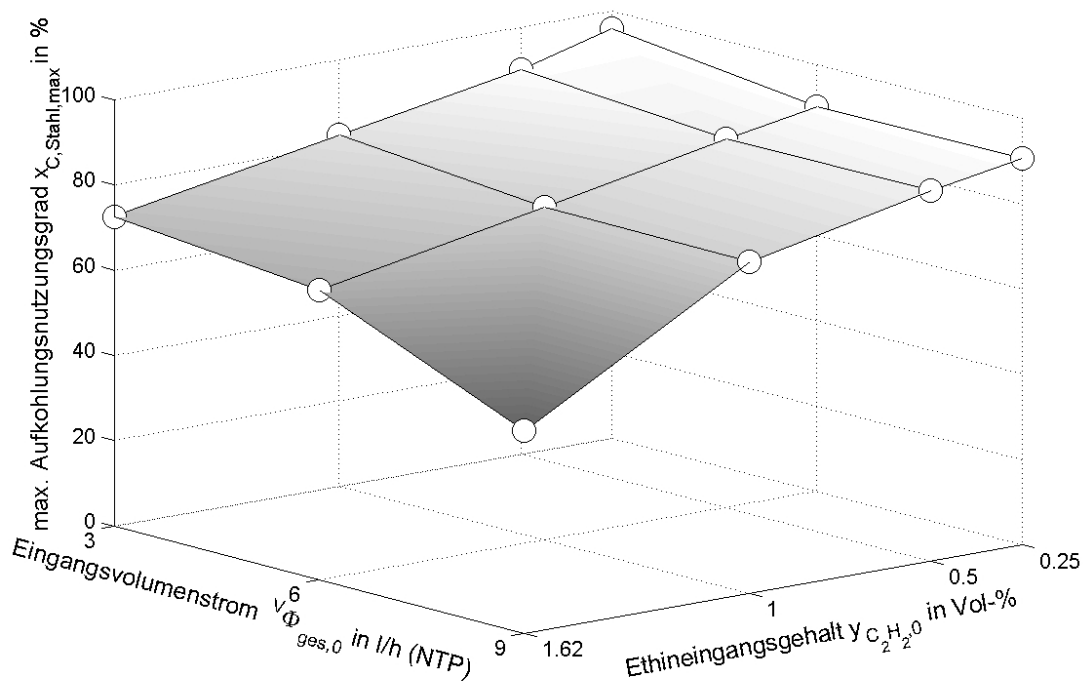


Abb. 7.5: Maximaler Aufkohlungsnutzungsgrad in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der Aufkohlung mit Ethin bei 1010 °C

7.2.3.2 Maxima der Aufkohlungsstromdichte

Für die Minimierung der Prozessdauer des industriellen Aufkohlungsprozesses ist der maximale Aufkohlungsstrom von entscheidender Bedeutung. In Abb. 7.6 - Abb. 7.8 sind die maximal gemessenen Aufkohlungsstromdichten dargestellt. Prinzipiell lässt sich festhalten, dass die maximale Aufkohlungsstromdichte sowohl mit steigendem Ethineingangsgehalt als auch mit steigendem Volumenstrom zunimmt. Die im Rahmen der Versuche maximal gemessene Aufkohlungsstromdichte der Standardprobe (Einzelprobe A) liegt bei einer Probenoberfläche von 960 °C bei $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Durch Verkleinern der Probenoberfläche bei konstantem Kohlenstoffangebot kann dieser Wert etwa um den Faktor 3 gesteigert werden (Abb. 7.8).

Bei einer Probenoberfläche von 1010 °C ist bei einem Ethineingangsgehalt von 1,62 Vol.-% nur eine Steigerung bis zu einem Volumenstrom von 6 l/h bzw. bei einem Volumenstrom von 9 l/h nur noch bis zu einem Ethineingangsgehalt von 1,0 Vol.-% zu erkennen. Bei einem größeren Ethinangebot gewinnen zunehmend die in der Gasphase parall ablaufenden Pyrolysereaktionen an Bedeutung. Insgesamt liegen die maximalen Aufkohlungsströme bei 960 °C über denen bei 1010 °C ob-

wohl die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit von Kohlenstoff in Stahl mit steigender Temperatur zunehmen. Dies ist ein weiteres Indiz für die Beeinträchtigung der Aufkohlung durch die Pyrolyse. Durch die insbesondere bei höheren Aufkohlungstemperaturen stattfindenden Pyrolysereaktionen wird das für die Aufkohlung zur Verfügung stehende Kohlenstoffangebot begrenzt.

Interessant ist die lineare Zunahme des spezifischen Aufkohlungsstroms mit steigendem spezifischem Kohlenstoffangebot $n_{\phi_{C,ges}}$. Um die Verweilzeit der Aufkohlungsgase im Reaktor nicht zu verändern, wurde bei diesen Versuchen die Probenoberfläche variiert. Bei 960 °C ergibt sich eine Verfünffachung bei einer Steigerung des spezifischen Kohlenstoffangebots um den Faktor 13,8. Wie aus Abb. 7.8 ersichtlich, ist in dem betrachteten Messbereich noch kein Grenzwert für den Aufkohlungsstrom festzustellen. Die maximalen gemessenen Aufkohlungsstromdichten liegen zwischen 0,0065 mol/(m²s) für 1010 °C und 0,01 mol/(m²s) für 960 °C. Damit liegen sie in der gleichen Größenordnung wie in den Untersuchungen von Kaspersma et al. [46]. Deren Untersuchungen wurden jedoch mit anderen Gaszusammensetzungen und Stahlproben durchgeführt. Eine weitere Steigerung des spezifischen Kohlenstoffangebots bei konstanter Ethineintrittskonzentration und bei konstantem Volumenstrom konnte aus apparatetechnischen Gründen leider nicht durchgeführt werden. Für die Praxis ist es durchaus sinnvoll, noch höhere Kohlenstoffstromdichten anzubieten, um auch eine ausreichende Versorgung von innenliegenden Oberflächen zu gewährleisten und um die Verweilzeit und damit die Bildung von unerwünschten Aufbauprodukten in der Anlage zu minimieren.

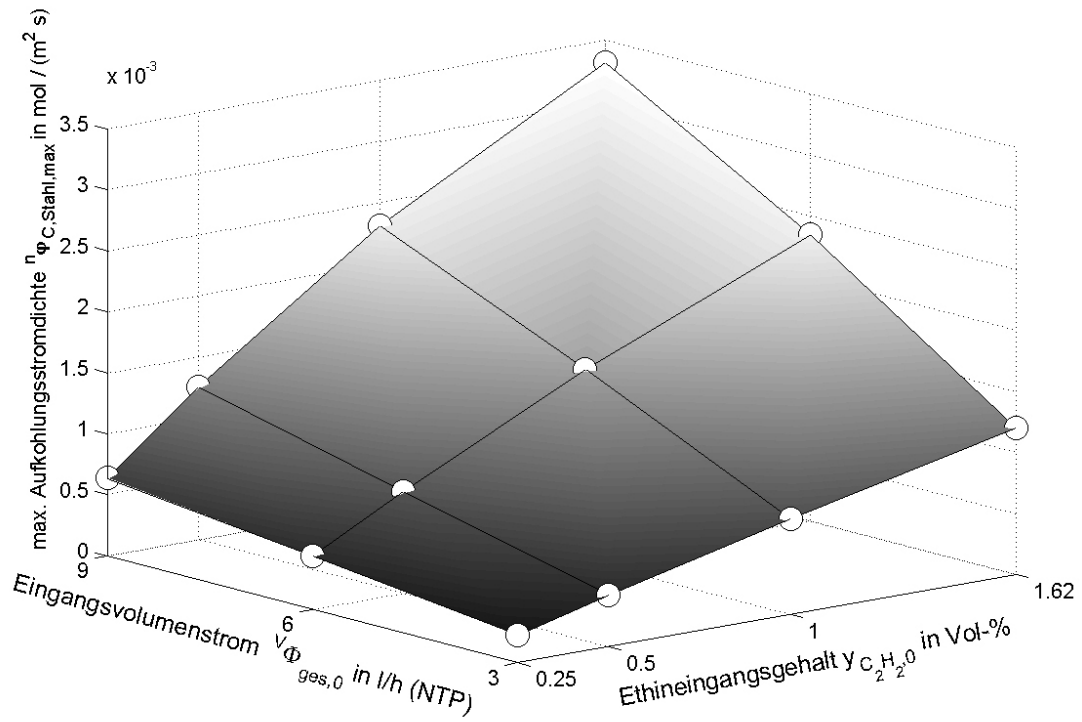


Abb. 7.6: Maximale Aufkohlungsstromdichte in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der Aufkohlung mit Ethin bei 960 °C

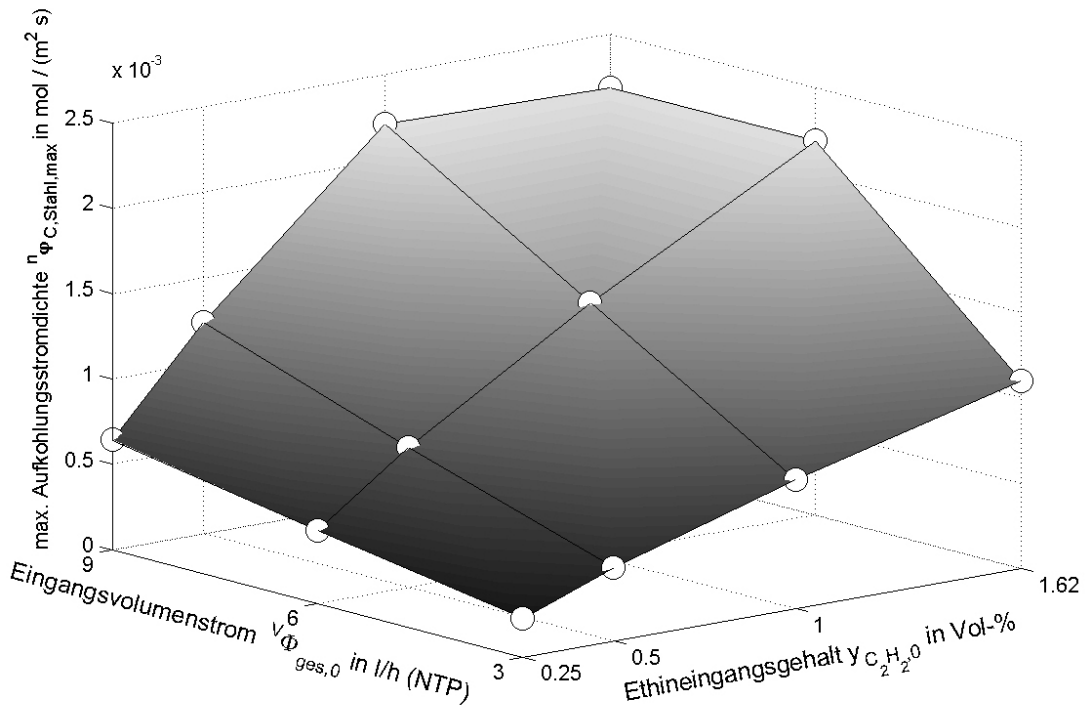


Abb. 7.7: Maximale Aufkohlungsstromdichte in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der Aufkohlung mit Ethin bei 1010 °C

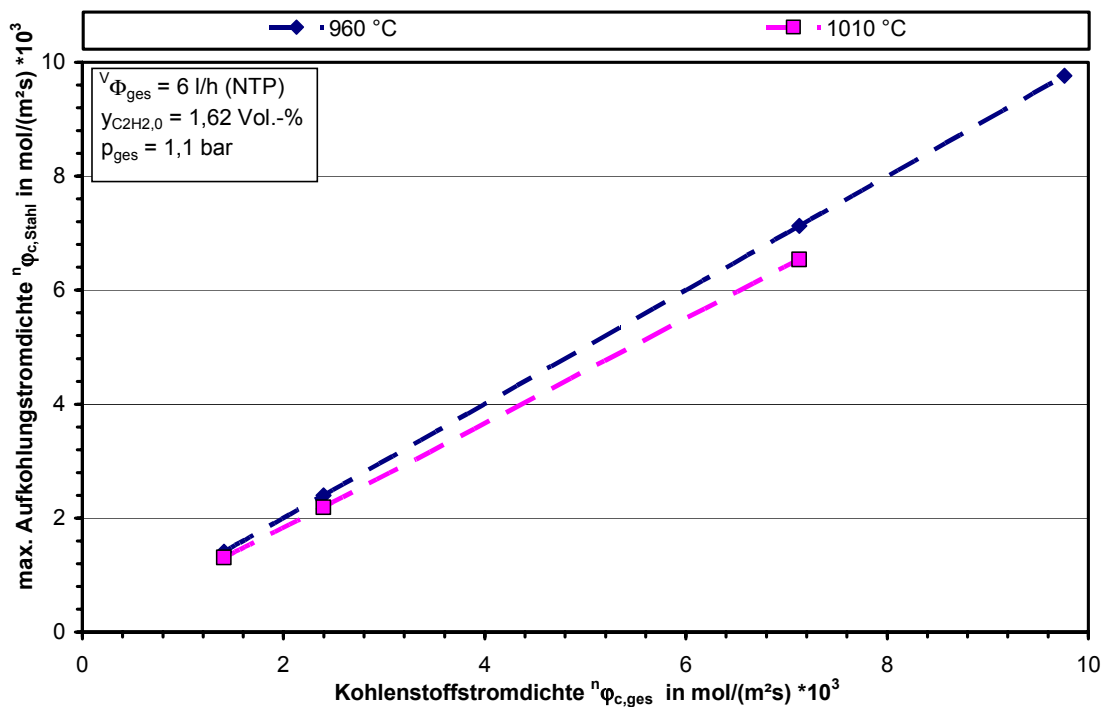


Abb. 7.8: Maximaler spezifischer Aufkohlungsstrom in Abhängigkeit von der Kohlenstoffstromdichte und der Probestemperatur bei einem Ethineingangsgehalt von 1,62 Vol.-% und einem Volumenstrom von 6 l/h (NTP)

7.2.4 Zeitlicher Verlauf der Aufkohlung mit Ethin

Um weitere Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf der Aufkohlung ziehen zu können, werden im Folgenden die wichtigsten Erkenntnisse anhand ausgewählter Versuche diskutiert. Es wurden Experimente mit geringem spezifischem Kohlenstoffangebot und hohem Aufkohlungsanteil mit solchen bei hohem Kohlenstoffangebot für verschiedene Temperaturen verglichen. Die gegenläufigen Abhängigkeiten des Aufkohlungs nutzungsgrades (Kap. 7.2.3.1) und der Aufkohlungsstromdichte (Kap. 7.2.3.2) von der Ethineintrittskonzentration und dem Eingangsvolumenstrom werden mit der in Kap. 4.2.4 eingeführten differentiellen Aufkohlungszahl verknüpft und der zeitliche Verlauf des Aufkohlungsprozess quantitativ beurteilt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aufkohlungsversuche lassen sich mit der differentiellen Aufkohlungszahl sehr gut vergleichen. Für die industrielle Anwendung könnte die differentielle Aufkohlungszahl als Korrelation für eine mögliche Prozesssteuerung genutzt werden, falls der Aufkohlungsverlauf im Bauteil mit Hilfe einer geeigneten Modellierung vorausberechnet werden kann. In Tab. 7.2 sind die Versuchseinstellungen für die in Abb. 7.9 und Abb. 7.10 dargestellten Aufkohlungsversuche aufgeführt.

Tab. 7.2: Versuchseinstellungen ausgewählter Aufkohlungsversuche

Versuch	A_P in mm^2	$y_{\text{C}_2\text{H}_2,0}$ in %	$v_{\Phi_{\text{ges},0,\text{NTP}}}$ in l/h	$n_{\Phi_{\text{ges}}}$ in $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$	T_P in $^\circ\text{C}$
$V_{\text{TG}1}$	787	0,25	3	$2,36 \cdot 10^{-4}$	960
$V_{\text{TG}4}$					1010
$V_{\text{TG}13}$	787	1,0	3	$9,45 \cdot 10^{-4}$	960
$V_{\text{TG}15}$	787	1,0	9	$2,84 \cdot 10^{-3}$	960
$V_{\text{TG}18}$					1010
$V_{\text{TG}22}$	787	1,62	9	$4,59 \cdot 10^{-3}$	960
$V_{\text{TG}25}$					1010
$V_{\text{TG}29}$	1571	1,62	6	$1,53 \cdot 10^{-3}$	960
$V_{\text{TG}31}$					1010

Für geringe Kohlenstoffangebote ($V_{\text{TG}1}$, $V_{\text{TG}4}$) verläuft die differenzielle Aufkohlungszahl konstant auf geringem Niveau, da trotz eines hohen Aufkohlungsanteils nur geringe spezifische Aufkohlungsstoffströme auftreten, die dann auch nicht zu einer Sättigung der Probenoberfläche mit Kohlenstoff führen. Mit zunehmendem Kohlenstoffangebot werden höhere differenzielle Aufkohlungszahlen erreicht. Die maximale differenzielle Aufkohlungszahl liegt für die ungesättigte Probe bei einer Probenoberfläche von 960°C im Bereich von $30 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s})$ ($V_{\text{TG}22}$). Bei größerem spezifischem Oberflächenangebot verlaufen die Kurven zunächst auf hohem Niveau und sinken erst am Ende der Aufkohlungszeit ab ($V_{\text{TG}29}$, $V_{\text{TG}31}$).

Bei einer Probenoberfläche von 1010°C fallen die Kurven, bedingt durch die höhere Aufnahmefähigkeit der Stahlproben für Kohlenstoff, wesentlich flacher ab (Abb. 7.10). Allerdings sind die differenziellen Aufkohlungszahlen im Vergleich zu den Experimenten bei 960°C kleiner, da die Pyrolysevorgänge in der Gasphase an Bedeutung gewinnen. Besonders verdeutlicht wird dies durch die Tatsache, dass bei einem Ethineingangsgehalt von 1,62 Vol.-% die Aufkohlung auf geringerem Niveau verläuft als bei einem Ethineingangsgehalt von 1,0 Vol.-%, während dies für eine Temperatur von 960°C umgekehrt der Fall ist. Würde die Aufkohlung nicht von der homogenen Pyrolyse in der Gasphase beeinflusst, müsste die differenzielle Aufkohlungszahl aufgrund der erhöhten Kohlenstoffaffinität bei 1010°C mit dem Ethineingangsgehalt ansteigen.

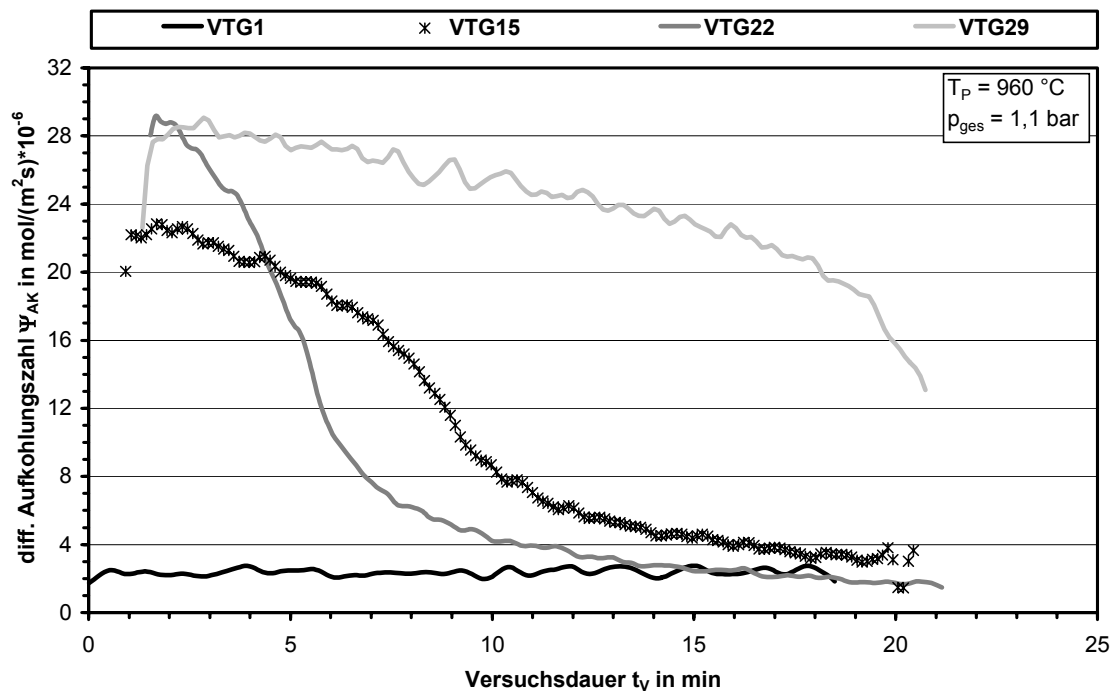


Abb. 7.9: Zeitlicher Verlauf der differentiellen Aufkohlungszahl bei Variation des Ethineingangsgehalts, der Gesamtvolumenstroms und des Probenotyps

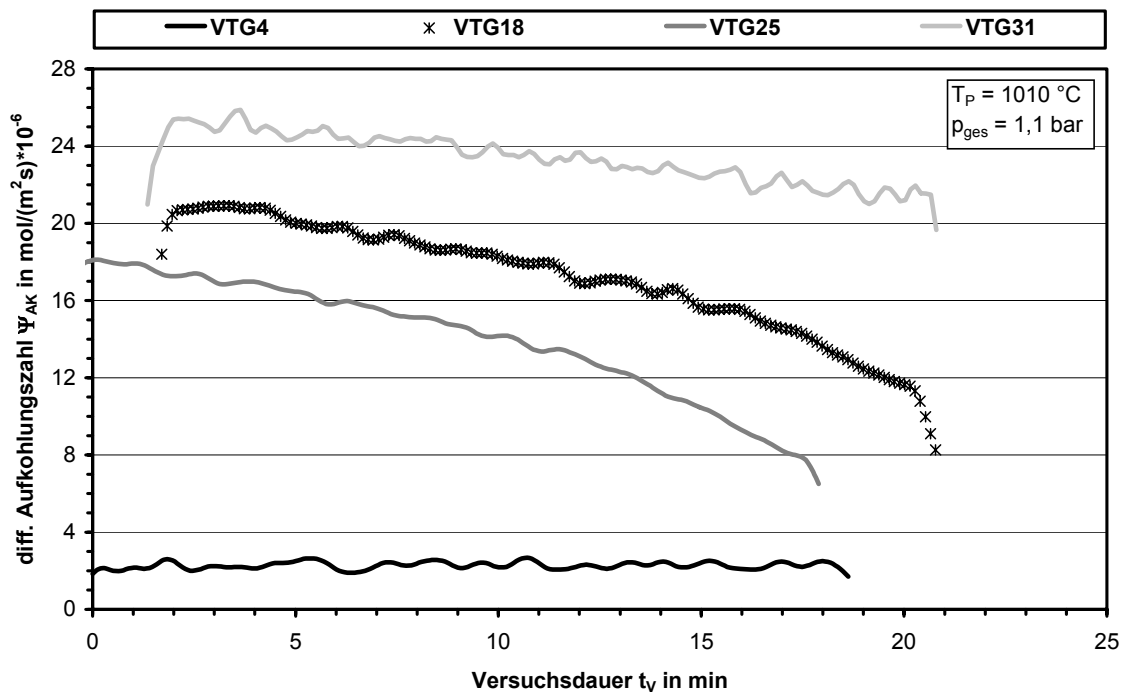


Abb. 7.10: Zeitlicher Verlauf der differentiellen Aufkohlungszahl bei Variation des Ethineingangsgehalts, der Gesamtvolumenstroms und des Probenotyps

Mit steigender Probenoberfläche von ZP_gkl zu DP_gesteckt (Abb. 7.11) ist ebenfalls eine Zunahme der differentiellen Aufkohlungszahl festzustellen. Dies liegt hauptsächlich an der erhöhten Chargierdichte. Bei den kleineren Proben tritt nach kurzer Zeit ein Sättigungszustand ein, und die Gaszusammensetzung nähert sich der bei der homogenen Pyrolyse an. Deutlich zu erkennen ist auch der Unterschied in der Aufkohlungszahl zwischen der geschweißten und der gesteckten Doppelprobe. Obwohl beide Proben vor der Aufkohlung mit Wasserstoff reduziert wurden, liegt die Aufkohlungszahl bei der geschweißten Doppelprobe über der gesamten Versuchsdauer niedriger als bei der gesteckten Doppelprobe. Dies lässt den Schluss zu, dass durch den Schweißvorgang Oxide vorhanden sind, die die Aufkohlung behindern, bzw. dass ein Teil des Aufkohlungsgases für deren Reduktion verbraucht wird. Die zeitlich konstanten Aufkohlungsverläufe lassen den Schluss zu, dass die Aufkohlung nur über das Kohlenstoffangebot limitiert ist und dass keine Sättigung an der Oberfläche vorliegt.

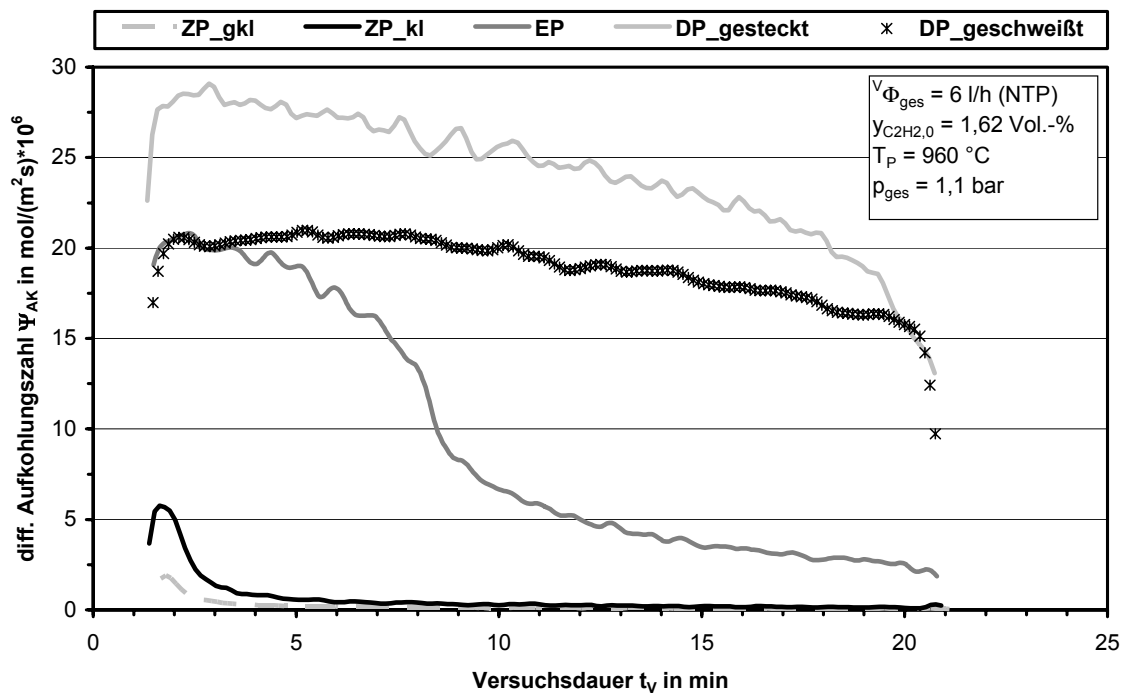


Abb. 7.11: Einfluss der Probengeometrie auf den Aufkohlungsverlauf bei einer Temperatur von 960 °C

7.2.5 Vergleichende Untersuchungen mit Ethen, Propan, Vinylacetylen und mit Ethin unter Wasserstoffzugabe

Bei den Untersuchungen wurde ein konstantes atomares Kohlenstoffangebot vorgegeben, um die Aufkohlungswirkung der untersuchten Gase miteinander vergleichen zu können. Der Einfluss der Eingangskonzentrationen der Aufkohlungsgase auf die Pyrolysereaktion wird bei dieser Betrachtung vernachlässigt. In Abb. 7.12 sind die maximalen Aufkohlungsstromdichten für die untersuchten Aufkohlungsgase für eine Proben­temperatur von 910 bzw. 1010 °C für ein konstantes spezifisches Kohlenstoffangebot dargestellt. Der Vergleich mit den anderen untersuchten Aufkohlungsgasen zeigt, dass Ethin besonders bei niedrigen Temperaturen das wirksamste Aufkohlungsgas ist. Bei einer Proben­temperatur von 910 °C liegt die maximale Aufkohlungsstromdichte bei der Aufkohlung mit Ethin etwa um 70 % höher als bei Ethen. Im Vergleich zur Verwendung von Propan bzw. Vinylacetylen liegt der Wert um bis zu 100 % höher. Eine weitere Erhöhung kann durch die Zugabe von Wasserstoff zu Ethin erzielt werden (Abb. 7.12).

Ein deutlich verändertes Bild zeigt sich bei höheren Temperaturen. Die maximalen Aufkohlungsstromdichten von Ethen, Propan und von Vinylacetylen nehmen zu, während der Wert für Ethin abnimmt. Dieses Verhalten ist mit der erhöhten Rußbildungs­neigung von Ethin bei steigender Temperatur zu erklären. Dass Ethen bei 1010 °C nahezu die gleiche Aufkohlungsstromdichte erreicht, liegt an der unter diesen Bedingungen fast vollständig erfolgten Dehydrogenierung von Ethen in der Gasphase zu Ethin und Wasserstoff. Das dabei gebildete Ethin steht anschließend für die Aufkohlung des Stahls zur Verfügung. Da die Dehydrogenierung bei einer Temperatur von 1010 °C nahezu einen vollständigen Ethenumsatz bewirkt, liegt das zur Verfügung stehende Ethinangebot im Bereich der Aufkohlung direkt mit Ethin als Einsatzgas.

Propan kann mit steigender Temperatur ebenfalls mehr Ethin freisetzen, allerdings entstehen bei der Propanpyrolyse beträchtliche Mengen an Methan, das bei Temperaturen um 1000 °C unter den gewählten Bedingungen nur eine minimale Aufkohlungswirkung besitzt und somit die Kohlenstoffausnutzung stark herabsetzt. Vinylacetylen neigt bei 1010 °C sehr stark zur Rußbildung und kann deshalb nur wenig zur Aufkohlung beitragen. Entsprechend fällt die maximale Aufkohlungs­stromdichte für Vinylacetylen am geringsten für alle untersuchten Aufkohlungsgase aus. Die Ergebnisse unterstützen die Aussage, dass Ethin unter typischen industriellen Bedingungen die aufkohlungswirksamste Substanz ist.

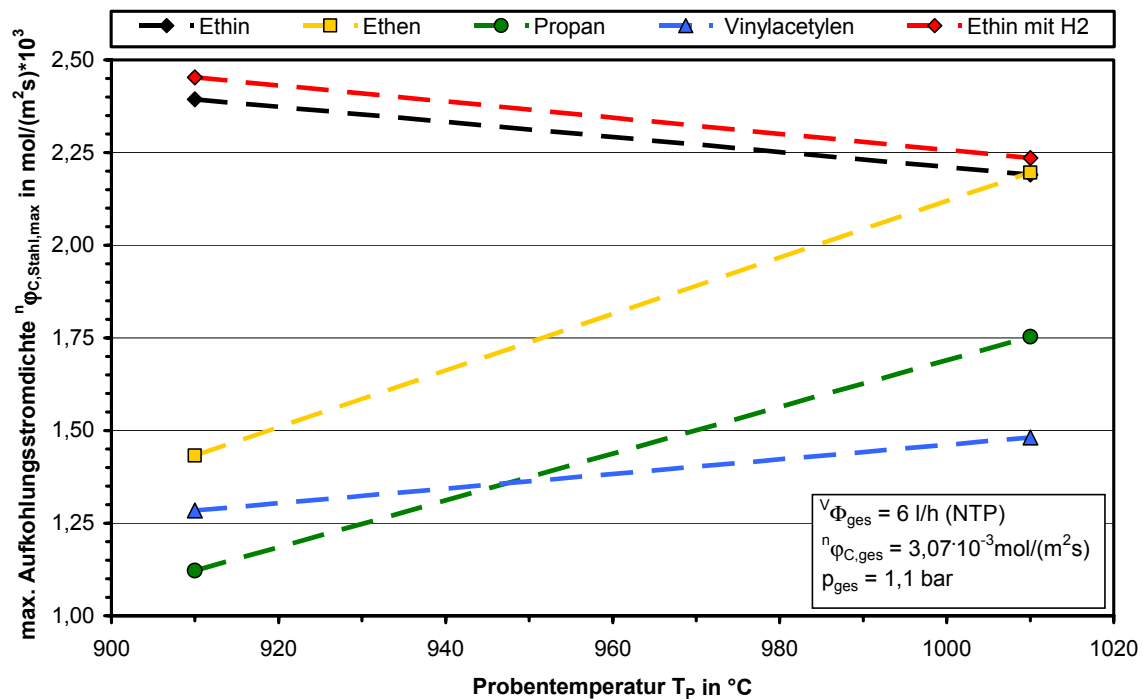


Abb. 7.12: Maximale Aufkohlungsstromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur und der Art des Aufkohlungsgases bei einem spezifischen Kohlenstoffangebot von $3,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{s})$ und einem Volumenstrom von 6 l/h (NTP)

Interessant sind auch die Aufkohlungsverläufe für die unterschiedlichen Aufkohlungsgase in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 7.13, Abb. 7.14). Bei 910 °C ist die differenzielle Aufkohlungsrate für Ethin bzw. Ethin unter Wasserstoffzugabe sehr hoch, und sie sinkt mit eintretender Sättigung der Oberfläche stark. Die differenziellen Aufkohlungsraten für Ethen, Propan und Vinylacetylen verlaufen dagegen während der gesamten Aufkohlungsdauer auf niedrigem Niveau und fallen wegen der fehlenden Sättigung der Stahloberfläche kaum ab. D.h. bei der relativ niedrigen Aufkohlungstemperatur von 910 °C kann bei diesen Aufkohlungsgasen nicht genügend Ethin durch homogene Pyrolyse erzeugt werden, was zu einer Verarmung an Ethin im probennahen Bereich führt. Bei 910 °C liegt die differenzielle Aufkohlungsrate bei der Aufkohlung mit Ethin bzw. mit Ethin/Wasserstoff bis zu einem Faktor 6 höher als bei der Aufkohlung mit Propan. Dieses Ergebnis zeigt sehr deutlich, dass Ethin bei sinnvoller Dauer der Aufkohlungspulse das ideale Aufkohlungsmedium darstellt. Die Aufkohlungszeiten können verringert und die Gasausnutzung erhöht werden, was auch zu deutlich geringerer Verschmutzung der Anlagen führt.

Eine signifikante Änderung ergibt sich bei einer Probentemperatur von 1010 °C. Hier verläuft die differenzielle Aufkohlungsrate für die Aufkohlung mit Ethen mit steigender Sättigung der Stahloberfläche sogar oberhalb des Verlaufs von Ethin.

Die Ethin/Wasserstoff-Mischung liegt dazwischen. Dies ist wiederum ein Indiz für die gegenseitige Beeinflussung der Aufkohlung und der Pyrolyse. Mit steigender Sättigung wird weniger Ethin für die Aufkohlung verbraucht und weniger Wasserstoff freigesetzt, was zu einem Anstieg der Ethinkonzentration in der Gasphase und damit zu einer vermehrten Rußbildung führt. Mit Ethen lassen sich bei hohen Temperaturen im Vergleich zur Aufkohlung mit Ethin höhere Werte für die differenzielle Aufkohlungszahl realisieren. Bedingt durch die starke Rußbildung bei hohen Temperaturen liegen diese Maximalwerte jedoch niedriger als bei der Aufkohlung mit Ethin bei 910 °C. Dies ist eine interessante Erkenntnis für die Aufkohlung von Stahlsorten, die sich nur bei hohen Temperaturen aufkohlen lassen oder für Bauteile, die aufgrund gewünschter großer Aufkohlungstiefe lange Aufkohlungsdauern erfordern. Zu bedenken ist allerdings, dass die Aufkohlung von innen liegenden Oberflächen mit Ethen im Vergleich zur Aufkohlung mit Ethin schlechter abläuft [13,96]. Die Aufkohlung mit den Aufkohlungsgasen Propan und Vinylacetylen läuft bei 1010 °C ebenfalls deutlich schlechter ab als mit Ethin und mit Ethen, wobei die Aufkohlungszahl bei der Aufkohlung mit Propan während der gesamten Aufkohlungsdauer nur noch um den Faktor 3 niedriger liegt. Mit Propan liegen die Aufkohlungszahlen ihrerseits dreimal höher als bei der Aufkohlung mit Vinylacetylen. Die Schwankungen bei der Aufkohlung mit Vinylacetylen resultieren aus der starken Bildung von festen Kohlenstoffverbindungen, die den Probenträger durch wechselnde Anlagerungs- und Abtransportvorgänge zum Schwingen anregen.

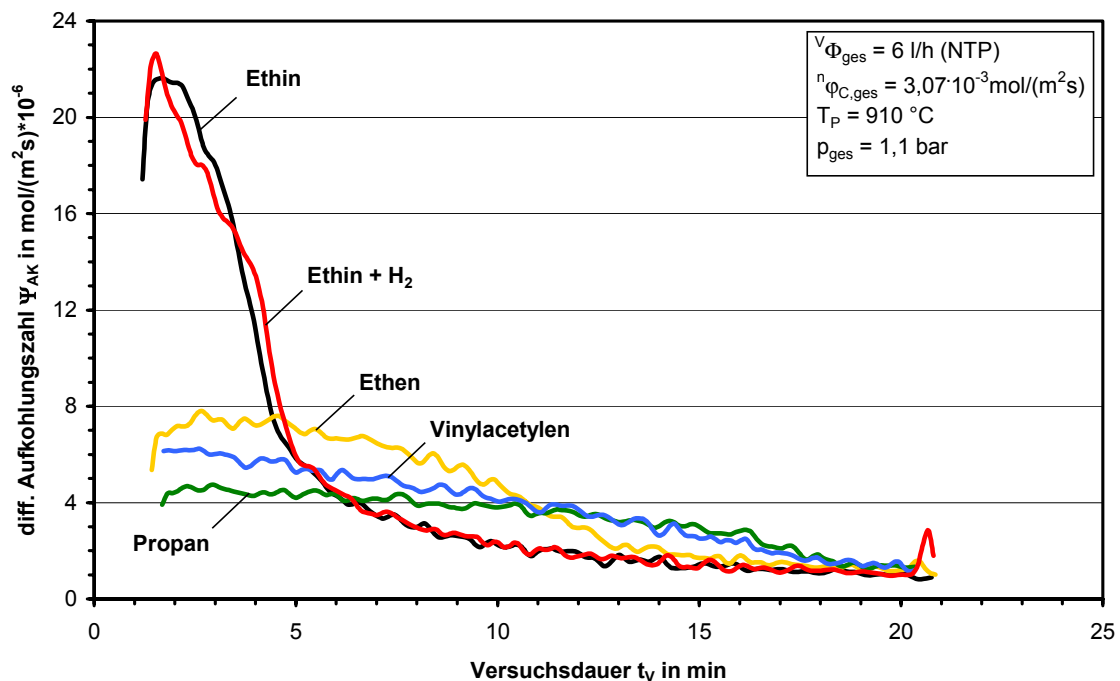


Abb. 7.13: Zeitlicher Verlauf der differentiellen Aufkohlungszahl für verschiedene Aufkohlungsgase bei einer Proben­temperatur von 910 °C

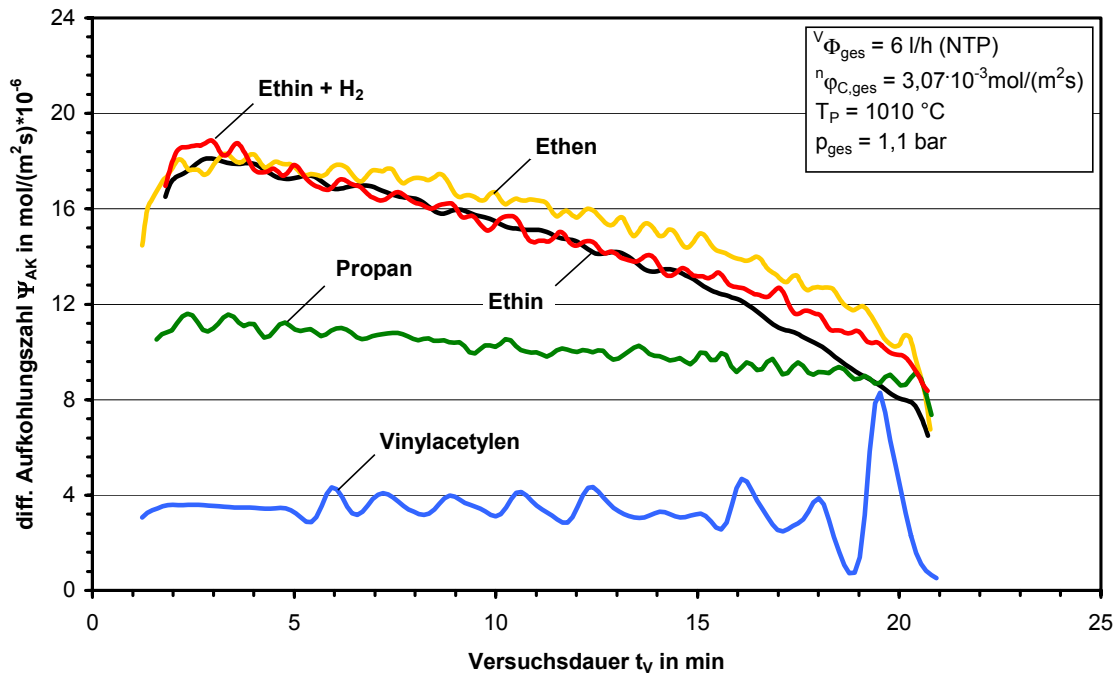


Abb. 7.14: Zeitlicher Verlauf der differentiellen Aufkohlungszahl für verschiedene Aufkohlungs-gase bei einer Proben temperatur von 1010 °C

Der Verlauf der Rußausbeute bei einer Proben temperatur von 1010 °C (Abb. 7.15) unterstützt die aus den Verläufen der Aufkohlungszahl gewonnenen Erkenntnisse (Abb. 7.14). Der Einsatz von Vinylacetylen führt zu einer sehr starken Rußbildung von etwa 65 % des eingesetzten Kohlenstoffs. Bei Ethin liegt der Rußbildungsgrad deutlich niedriger bei Werten zwischen 28 und 40 %. Eine weitere Absenkung auf etwa die Hälfte kann durch die Zugabe von Wasserstoff zum Aufkohlungs gas oder durch die Verwendung von Ethen erreicht werden. Der Rußbildungsgrad von Propan liegt mit Werten kleiner 30 % am niedrigsten. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die im Vergleich schlechteste Aufkohlungs Wirkung auf Grund der geringen Acetylenbildung aus Propan dieses positive Ergebnis relativiert.

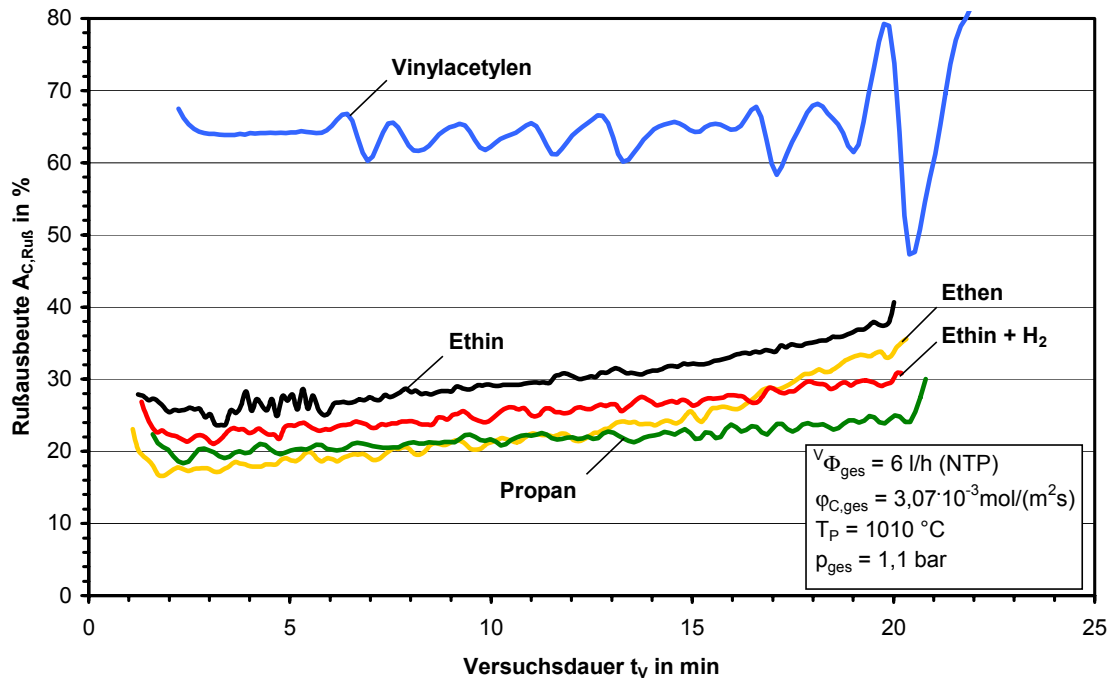


Abb. 7.15: Zeitlicher Verlauf des Rußbildungsgrades für verschiedene Aufkohlungsgase bei einer Probertemperatur von 1010 °C

7.3 Versuche an der Vakuumapparatur

7.3.1 Versuchsprogramm

Es wurden Aufkohlungsversuche mit Ethin unter Variation der Temperatur, des Gesamtdrucks und des Aufkohlungsprogramms durchgeführt.

Tab. 7.3: Versuchsprogramm „Vakuumapparatur“

Versuch	$v\Phi_{C_2H_2,0}$ in l/h (NTP)	T in °C	p_{ges} in mbar	t_{AK} in min
$V_{VA,1}$	6,3	980	10	20
$V_{VA,2}$		980	20	
$V_{VA,3}$		1050	10	
$V_{VA,4}$		980	10	4 x 5 min mit jeweils 5 min Diffusion

7.3.2 Kohlenstoffverteilung und Aufkohlungsanzahl

Über die komplette Versuchsdauer ergeben sich für die Aufkohlungsversuche mit Ethin die in Abb. 7.16 dargestellten Kohlenstoffverteilungen und Aufkohlungsanzahlen. Ein Vergleich mit den Versuchen an der Thermowaage zeigt, dass die Aufkohlungsanzahlen etwa im gleichen Bereich liegen. Die höchste Aufkohlungsanzahl ($\Psi_{AK} = 12,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s})$) wurde bei einer Aufkohlungstemperatur von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Gesamtdruck von 10 mbar erzielt (V_{VA3}). Bei diesem Versuch wurde der mit 47,8 % größte Aufkohlungsnutzungsgrad realisiert. Allerdings lag der Rußbildungsgrad mit 51,1 % sehr hoch.

Bei einer Erhöhung des Gesamtdrucks von 10 mbar (V_{VA1}) auf 20 mbar (V_{VA2}) bei einer Temperatur von $980 \text{ }^\circ\text{C}$ verschlechtert sich die Aufkohlungswirkung geringfügig, während der Rußbildungsgrad bedingt durch die erhöhte Verweilzeit von 42,9 % auf 45,6 % zunimmt. Aufgrund der langen Aufkohlungsdauer von 20 Minuten sind die über die gesamte Versuchszeit zu erkennenden Effekte relativ schwach ausgeprägt. Eine Erhöhung des Aufkohlungsnutzungsgrades um fast 20 % lässt sich mit der gepulsten Aufkohlung erreichen. Detaillierte Aussagen zum Aufkohlungsverhalten lassen sich mit Hilfe der im Folgenden dargestellten zeitlichen Verläufe der Aufkohlungsabgase anstellen.

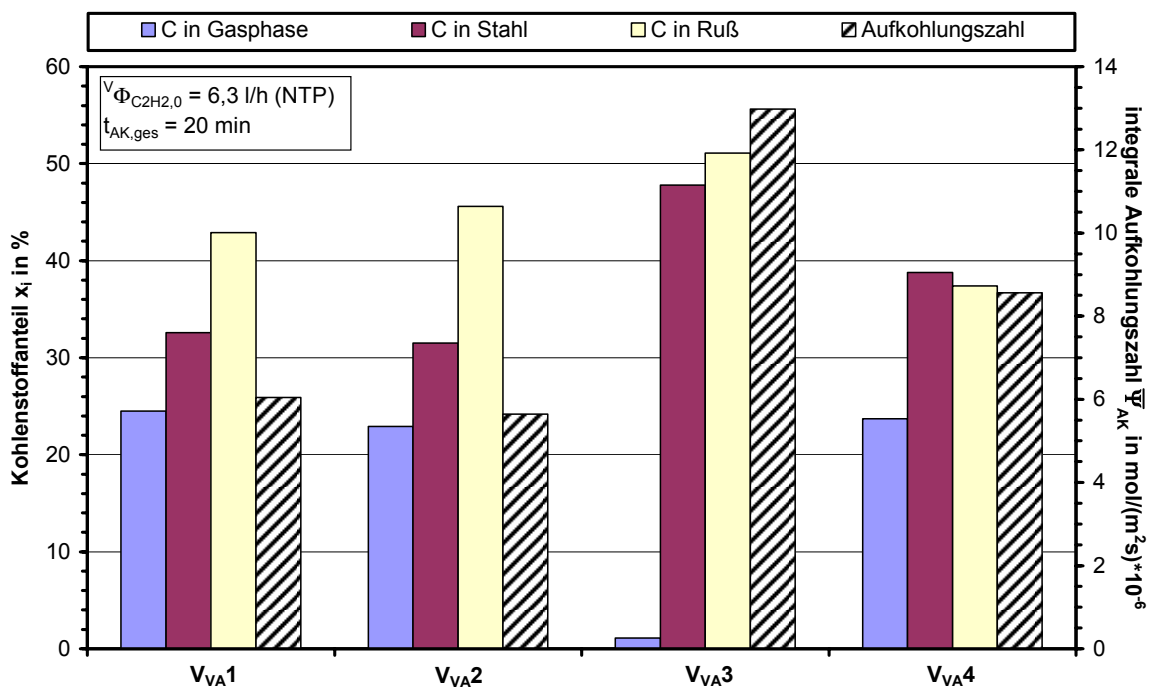


Abb. 7.16: Kohlenstoffverteilung und Aufkohlungsanzahl bei der Aufkohlung mit Ethin

7.3.3 Zeitliche Verläufe der Abgaszusammensetzung

Die zeitlichen Verläufe der Gaszusammensetzung während der Aufkohlung mit Ethin für die Versuche V_{VA1} - V_{VA4} sind in den Abb. 7.17 - Abb. 7.20 dargestellt. Die dazugehörigen Stoffströme finden sich im Anhang (Kap. F.2.2). Trotz der logarithmischen Auftragung ist die starke Änderung des Ethinanteils über mehrere Größenordnungen zu erkennen. Zu Beginn der Aufkohlung besteht das Abgas zu über 95 Vol.-% aus Wasserstoff. Den Rest bilden hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe Methan und Ethen. Die mit der Aufkohlungsdauer zunehmende Sättigung der Stahloberfläche führt zu einem Ansteigen des Ethingehalts. Durch die Zunahme des Ethingehalts werden vermehrt C_4 -Kohlenwasserstoffe und Benzol gebildet. Des Weiteren entstehen geringe Mengen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die C_4 -Kohlenwasserstoffe setzen sich überwiegend aus Buten, Butadien, Vinyl- und Diacetylen zusammen (Abb. E.7 - Abb. E.9).

Bei einer Temperatur von 1050 °C (Abb. 7.19) wird das eingesetzte Ethin über den gesamten Versuchszeitraum nahezu vollständig umgesetzt, wodurch sich auch der Ethengehalt verringert. Gasförmige höhere Kohlenwasserstoffe sind fast keine mehr zu finden. Sie reagieren in der Retorte zu festen Kohlenstoffverbindungen weiter. Der Einfluss der gepulsten Eindüsung von Ethin auf die Gaszusammensetzung ist in Abb. 7.20 dargestellt. Es ist sehr deutlich zu erkennen, wie nach erfolgter Diffusionsphase der Wasserstoffgehalt wieder auf einen höheren Anfangswert ansteigt und dann im Laufe eines Zyklus absinkt. Während bei den ersten beiden Aufkohlungszyklen quasi keine höheren Kohlenwasserstoffe zu finden sind, nimmt deren Bildung mit der durch die einsetzende Sättigung der Stahloberfläche bedingten Erhöhung der Ethinkonzentration zu.

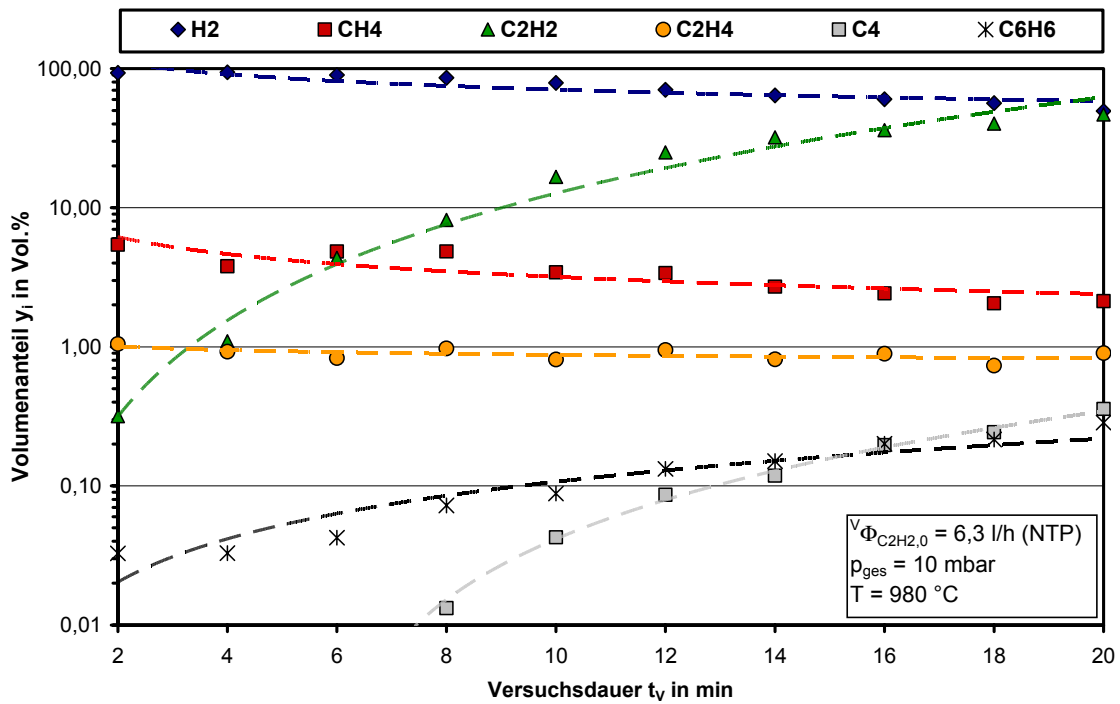


Abb. 7.17: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung für die Aufkohlung mit Ethin (V_{VA1})

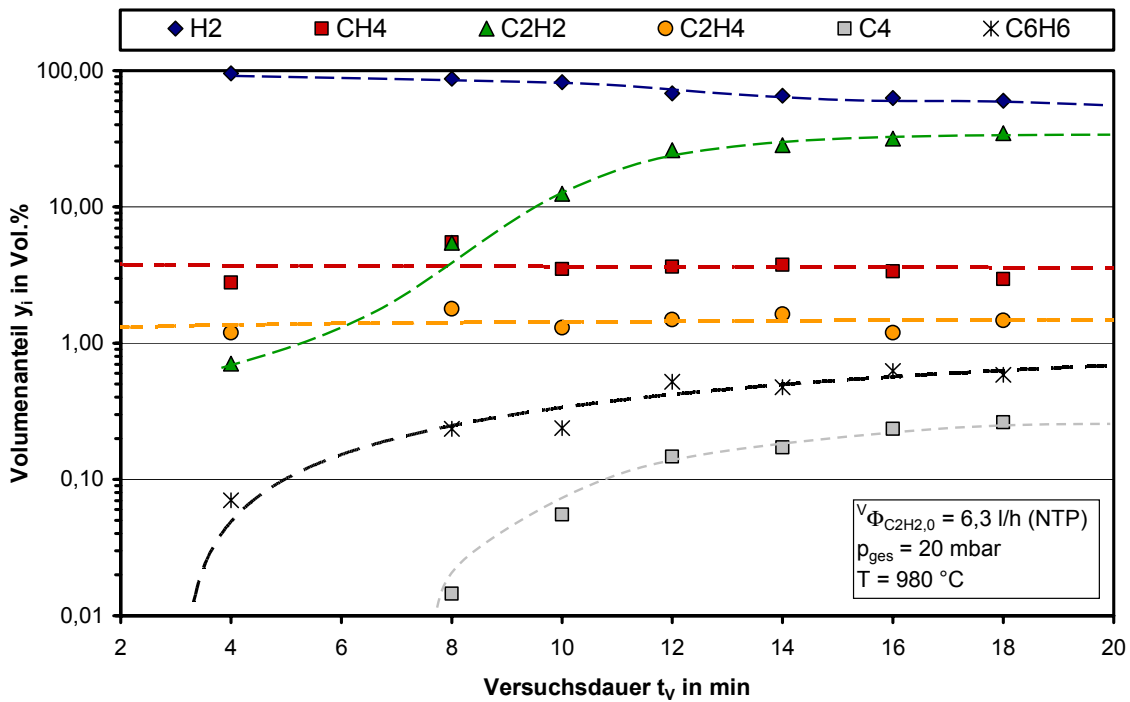


Abb. 7.18: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung für die Aufkohlung mit Ethin (V_{VA2})

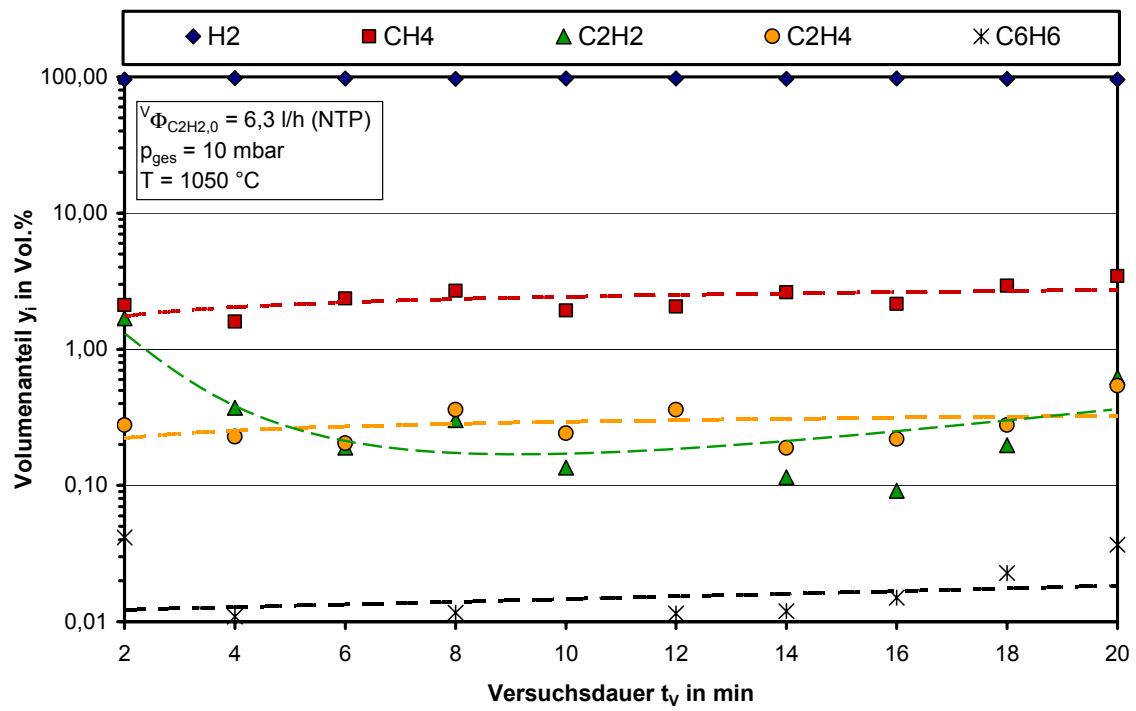


Abb. 7.19: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung für die Aufkohlung mit Ethin (V_{VA3})

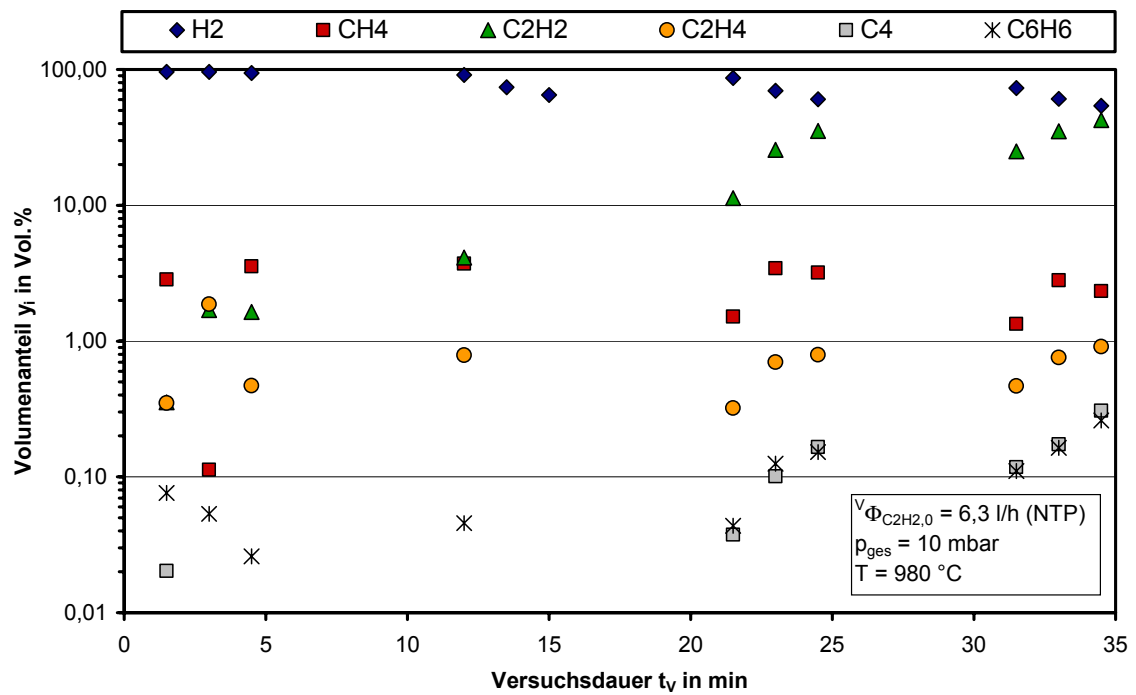


Abb. 7.20: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung für die Aufkohlung mit Ethin (V_{VA4})

8 Zusammenfassung

Die Vakuumaufkohlung von Stahl mit anschließender Gashochdruckabschreckung stellt ein modernes Verfahren zur Einsatzhärtung von Stahlbauteilen verschiedenster Geometrie und Größe dar. Bei Temperaturen zwischen 930 und 1050 °C und Gesamtdrücken zwischen 2 und 20 mbar zersetzen sich kurzkettige Kohlenwasserstoffe an der Bauteiloberfläche und geben atomaren Kohlenstoff frei, der vom Stahl adsorbiert wird und in die Oberfläche eindiffundiert. Der Prozess läuft bei reduzierten Drücken ab, um das Kohlenstoffangebot zu beschränken und um auf ein Verdünnungsgas verzichten zu können. In der industriellen Anwendung werden bisher Propan und Ethin als Aufkohlungsgase eingesetzt, wobei sich Ethin als besonders geeignet für die Aufkohlung von innenliegenden Oberflächen wie Sacklochbohrungen erwiesen hat. Der breiten Anwendung des Verfahrens auch für Kleinserien im Bereich der Lohnhärterei stehen bisher zwei maßgebliche Nachteile gegenüber.

Erstens laufen neben der gewünschten Oberflächenreaktion im Gasraum zahlreiche Pyrolysereaktionen ab, die u. a. zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und von festen Kohlenstoffverbindungen wie Ruß und Pyrokohlenstoff führen können. Diese führen zu Verschmutzungen des Ofenraums und der Ofenperipherie (Rohrleitungen, Ventilen, Vakuumpumpen). Der daraus resultierende hohe Wartungsaufwand beschränkt die Anlagenverfügbarkeit und vermindert damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Zweitens handelt es sich bei den Pyrolyse- und Aufkohlungsreaktionen um reaktionskinetisch bestimmte Vorgänge, die nicht mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen wie bei der Gasaufkohlung mit Endogas abgebildet werden können. Deshalb beruht eine Vielzahl der eingestellten Prozessparameter auf experimentellen Untersuchungen, die lange Vorlaufzeiten in Anspruch nehmen und das Verfahren nur für Großserien einsetzbar machen. Die Tatsache, dass es sich bei der Aufkohlung um einen instationären Vorgang handelt, erhöht die Komplexität einer möglichen Modellbeschreibung. Im Einzelnen muss eine Modellierung die Prozesse Pyrolyse des Einsatzgases im Gasraum, Aufkohlung und Sättigung der Bauteiloberfläche und diffusiver Kohlenstofftransport von der Oberfläche ins Bauteilinnere beinhalten. Zur Beschreibung der Ethinpyrolyse existieren elementarkinetische Modelle, die aus mehreren hundert Einzelreaktionen bestehen und deshalb für die Beschreibung eines technischen Prozesses weniger geeignet sind. Der Aufkohlungsmechanismus von Ethin ist bisher nicht ausreichend verstanden, da beispielsweise die für die Aufkohlung verantwortlichen Reaktionen nicht bekannt sind. Des Weiteren ist unklar, ob die Aufkohlung nur bis zur Sättigungsgrenze von Kohlenstoff in Stahl von statten geht

oder ob auf Grund des hohen Kohlenstoffangebots direkt Carbide gebildet werden, die ihrerseits zerfallen und Kohlenstoff für die Diffusion ins Bauteilinnere bereitstellen. In Folge dessen ist bisher auch keine modellhafte Beschreibung des Aufkohlungsvorgangs verfügbar. Seit vielen Jahren bekannt und in zahlreichen Modellen beschrieben ist dagegen die Diffusion von Kohlenstoff in Stahl.

Ziel dieser Arbeit war es, ein grundlegendes Verständnis über das Zusammenwirken von Pyrolyse und Aufkohlung zu gewinnen und ein formalkinetisches Modell für die Pyrolysereaktionen von Ethin unter typischen Aufkohlungsbedingungen aufzustellen. Dazu wurden zunächst an einer einfachen Durchströmungsapparatur Pyrolyseversuche unter Variation der Temperatur und der Eingangsgaszusammensetzung durchgeführt, deren Ergebnisse als Datengrundlage für eine mathematische Anpassung des formalkinetischen Modells dienten. Da der Versuchsaufbau nicht bei reduziertem Druck betrieben werden kann, wurden die notwendigen geringen Partialdrücke durch Verdünnung mit Stickstoff eingestellt. Bajohr hat früher nachgewiesen, dass diese Vereinfachung in guter Näherung getroffen werden kann [12]. Im Anschluss daran wurde der instationäre Aufkohlungsvorgang mit einer Thermowaage experimentell untersucht. Daraus konnten wichtige Erkenntnisse über das Aufkohlungsverhalten von Ethin und die gegenseitige Beeinflussung von Aufkohlung und Pyrolyse gezogen werden. Zur Übertragung der Ergebnisse auf industrielle Bedingungen wurden zusätzlich Aufkohlungsversuche in einer halbtechnischen Vakuumapparatur durchgeführt.

Der formalkinetische Ansatz für die Ethinpyrolyse von acetonhaltigem Ethin besteht aus 7 Spezies und 9 Reaktionen (Abb. 8.1). Ethin gilt darin als Ausgangssubstanz für die Bildung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe Methan und Ethen sowie des Polymerisationsprodukts Vinylacetylen. Benzol steht stellvertretend für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die bei der Ethinpyrolyse entstehen. Als feste Kohlenstoffverbindung wird einerseits Pyrokohlenstoff direkt aus Ethin produziert, andererseits entsteht Ruß vereinfachend durch Wasserstoffabspaltung von Benzol. Mit diesem reaktionskinetischen Modell lassen sich die Versuchsergebnisse sehr gut abbilden. Das Modell beschreibt die durch den Wechsel von der molekularen zur radikalischen Polymerisation im Bereich von 900 °C bis 1000 °C hervorgerufene Abflachung des Ethinumsatzes [124] genauso wie den Einfluss der Wasserstoffzugabe auf die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen. Für die mathematische Anpassung der Parameter wurden die bei den eingestellten Reglertemperaturen gemessenen Temperaturprofile implementiert, d. h. es wurde nicht von einem isothermen Reaktor ausgegangen.

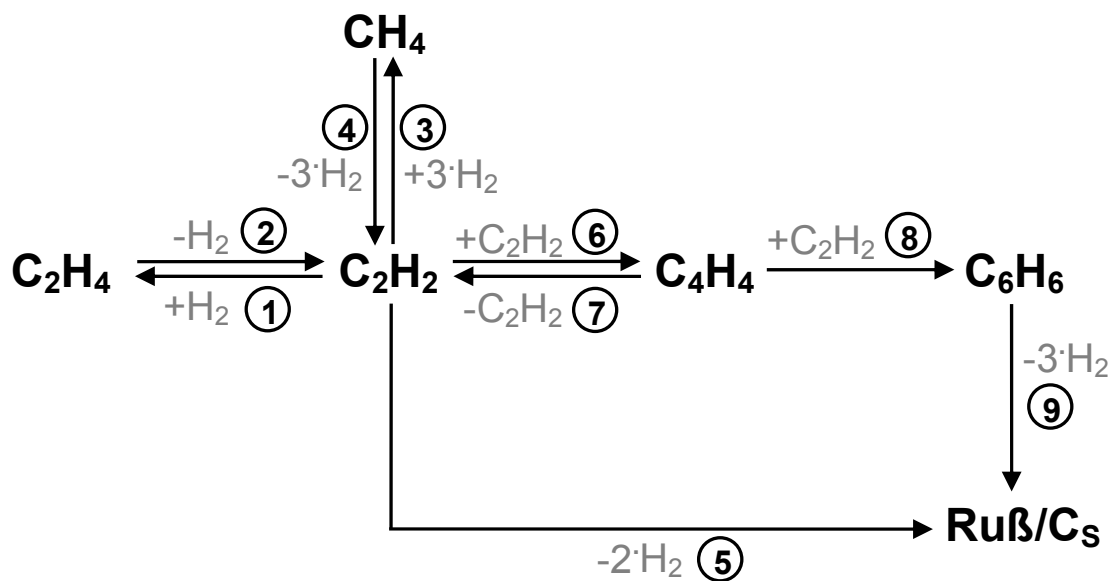


Abb. 8.1: Reaktionsnetz zur formalkinetischen Beschreibung der Ethinpyrolyse

Weiterführende thermogravimetrische Untersuchungen lieferten neue Erkenntnisse, die für die industrielle Anwendung von Interesse sind. U. a. wurde der negative Einfluss von Aceton auf die Aufkohlung festgestellt. Ethin wird zur Speicherung in Gasflaschen aus Sicherheitsgründen in Aceton gelöst. Bei der Entnahme wird Aceton ausgetragen und verunreinigt das Aufkohlungsgas. Aceton bildet bei der Pyrolyse sauerstoffhaltige Radikale, die neue Reaktionspfade ermöglichen und zu einer vermehrten Aufbauproduktbildung führen. Damit steht weniger Ethin für die Aufkohlung zur Verfügung, und die Aufkohlung läuft langsamer ab. Die Aufkohlungsversuche wurden deshalb mit acetonfreiem Ethin durchgeführt, das trotz geringerer Speicherkapazitäten der Gasflaschen auch im industriellen Aufkohlungsprozess verwendet werden könnte. Weiterhin wurde festgestellt, dass das Aufkohlungsergebnis durch die Reduzierung der Stahlproben mit Wasserstoff während des Aufheizens verbessert werden kann.

Im Rahmen der Aufkohlungsversuche wurden die Einflüsse des spezifischen Kohlenstoffangebots, der Temperatur und der Verweilzeit untersucht. Als relevante Größen wurden der Aufkohlungsnutzungsgrad als Maß für die Kohlenstoffausnutzung und die Aufkohlungsstromdichte als Größe zur Beurteilung der Aufkohlungsgeschwindigkeit festgelegt. Während die höchsten Aufkohlungsnutzungsgrade bei geringem Kohlenstoffangebot auftraten, wurden die höchsten Aufkohlungsstromdichten bei großem spezifischem Kohlenstoffangebot erreicht. Um die beiden gegenläufigen Effekte miteinander in Verbindung zu setzen, wurde eine Aufkohlungszahl definiert. Sie ermöglicht einen direkten Vergleich unterschiedlicher Aufkohlungsversuche miteinander. Je höher die Aufkohlungszahl ist, umso besser ist der Aufkohlungsprozess zu beurteilen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis stellt die Temperaturabhängigkeit der Aufkohlung dar. Aufgrund der erhöhten Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Stahl mit steigender Temperatur werden bei der industriellen Anwendung mit Hinblick auf eine kurze Prozessdauer möglichst hohe Aufkohlungstemperaturen angestrebt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass die höchsten Aufkohlungszahlen nicht wie erwartet bei der höchsten untersuchten Probertemperatur von 1010 °C erreicht wurden, sondern bei einer Temperatur von 960 °C. Grund hierfür ist die stark mit einer Temperaturerhöhung einhergehende Bildung von Aufbauprodukten, die das für die Aufkohlung verfügbare Kohlenstoffangebot verringert.

Um die Aufkohlungswirkung von Ethin in Relation zu anderen Aufkohlungsgasen zu setzen, wurden zusätzlich Aufkohlungsversuche mit Ethen, Propan, Vinylacetylen und mit einem Ethin/Wasserstoff-Gemisch durchgeführt. Bei einer niedrigen Aufkohlungstemperatur von 910 °C lassen sich mit Ethin bzw. Ethin mit Wasserstoffzugabe die mit Abstand besten Aufkohlungsergebnisse erzielen. Die anderen Aufkohlungsgase müssen die unter typischen Aufkohlungsbedingungen aufkohlungswirksamste Komponente Ethin erst in der Gasphase bilden und zeigen deswegen eine deutlich schlechtere Aufkohlungswirkung. Bei einer Temperatur von 1010 °C verschwinden die Unterschiede. Die Aufkohlungswirkung von Ethen liegt nahezu identisch mit der von Ethin und auf Grund der geringeren Rußbildungsneigung werden mit steigender Sättigung der Stahlprobe deutlich weniger Aufbauprodukte gebildet. Damit könnte sich Ethen als geeignetes Aufkohlungsgas für die Hochtemperaturaufkohlung erweisen, die bei Temperaturen von bis zu 1050 °C abläuft.

Die Experimente an der halbtechnischen Vakuumapparatur bestätigen die zuvor dargelegten Erkenntnisse. Es konnte ebenfalls beobachtet werden, dass Ethin die aufkohlungswirksame Substanz ist und dass Aceton einen deutlich umsatzsteigernden Einfluss auf die Pyrolyse von Ethin hat. Des Weiteren konnten die Vorteile der gepulsten Kohlenwasserstoffzugabe bestätigt werden. Auf diesem Weg wird die Übersättigung der Stahloberfläche mit Kohlenstoff wieder abgebaut und weiterer Kohlenstoff kann aufgenommen werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] **Savage, G.:**
Carbon-carbon composites
Chapmann & Hall, London, 1993
- [2] **Thomas, C. R.:**
Essentials of carbon-carbon composites
Herausgeber: Thomas, C. R.
Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993
- [3] **Chung, D. D. L.:**
Carbon fibres composites
Butterworth-Heinemann, Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington, 1994
- [4] **Lackey, W. J.:**
Ceramic matrix composites CVI: Chemical vapor infiltration
International Encyclopedia of composites
VCH Publishers Inc., New York, 1990
- [5] **E. Henrich, E.; Dinjus, E.; Meier, D.:**
Flugstromvergasung von flüssigen Pyrolyseprodukten bei hohem Druck -
Ein neues Konzept zur Biomassevergasung
DGMK-Tagung: Energetische Nutzung von Biomassen, Velen, 2002
www.fzk.de/fzk/groups/itc-cpv/documents/internetdokument/id_032173.pdf
- [6] **Bargel, H. J.; Schulze, G.:**
Werkstoffkunde
VDI – Verlag, Düsseldorf, 6. Auflage 1994
- [7] **Liedtke, D.; Jönsson, R.:**
Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendungen für Eisenwerkstoffe
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [8] **Altena, H.**
Niederdruck- und Plasmaaufkohlung - Aufkohlungsprozesse in Vakuum-
anlagen
HTM 49 (1994) 1, S. 58 - 63

- [9] **Altena, H., Schrank, F.:**
Niederdruckaufkohlung mit Gashochdruckabschreckung - Grundlagen,
Einsatzmöglichkeiten und Anlagentechnik
HTM 57 (2002) 4, S. 247 - 256
- [10] **Kleff, J.; Kellermann, I.; Mallener, H.; Wirth, M. S.:**
Niederdruck-Aufkohlen und Hochdruck-Gasabschrecken - Leistungsver-
gleich mit konventionellem Einsatzhärten
HTM 57 (2002) 4, S. 257 - 264
- [11] **Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.:**
Pyrolyse des Aufkohlungsgases Propan bei der Vakuumaufkohlung von
Stahl
HTM 58 (2003) 1; S. 20 - 23
- [12] **Bajohr, S.:**
Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum-
/Gasaufkohlung von Stahl
Dissertation Universität Karlsruhe, 2002
- [13] **Gräfen, W.:**
Untersuchungen zur Kohlenstoffübertragung bei der Niederdruckaufkohlung
Dissertation Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen, 2002
- [14] **Botsch, T.; Goldsteinas, A.:**
Unterdruckaufkohlung - Modellierung und Simulation der Eindringtiefe ver-
schiedener Aufkohlungsgase in Sacklochbohrungen
HTM 57 (2002) 5, S. 327 - 333
- [15] **Edenhofer, B.:**
New developments in thermo-chemical diffusion processes
Trans. Mat. Heat Treat. 25 (2004) 5, S. 13 - 19
- [16] **Wyss, U.:**
Grundlagen des Einsatzhärtens
HTM 45 (1990) 1, S. 44 - 56
- [17] **Schüler, V.; Huchtemann, B.; Wulfmeier, E.:**
Hochtemperaturaufkohlung von Einsatzstählen
HTM 45 (1990) 1, S. 57 - 65
- [18] **Eisen-Kohlenstoff-Diagramm**
[http://www0.fh-trier.de/~hovenn/Vorlesung/Weku/Eisen-Kohlenstoff%20
Diagramm.png](http://www0.fh-trier.de/~hovenn/Vorlesung/Weku/Eisen-Kohlenstoff%20Diagramm.png)

- [19] **Atkins, P. W.:**
II. Gleichgewicht – 7. Die Eigenschaften einfacher Mischungen
In: Physikalische Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage 1996
- [20] **Neumann, F.; Wyss, U.:**
Thermodynamische Grundlagen zur Prozesskontrolle beim Aufkohlen in Gasen. In: Prozessregelung bei Gasaufkohlen und Einsatzhärten
Herausgeber: AWT Fachausschuss 5 , Arbeitskreis 4
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [21] **DIN EN 10084**
Einsatzstähle - Technische Lieferbedingungen
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1998
- [22] **Schürmann, E.; Schmidt, T.; Wagner, H.:**
Aktivität des C im γ -Mischkristall der Fe-C-Legierungen
Gießerei Techn. Wiss. Beiheft 16 (1964) 2, S. 91 - 98
- [23] **Neumann, F.:**
Grundlagen zur Gasaufkohlung - Verfahrens-metallurgische Wechselwirkungen zwischen Gasphase und Stahl als Festkörper
HTM 49 (1994) 2, S. 72 - 82
- [24] **Liedtke, D.:**
Der zum Aufkohlen legierter Stähle erforderliche Kohlenstoffpegel
HTM 49 (1994) 2, S. 83 - 87
- [25] **Sauer, K. H.; Lucas, M.; Grabke, H. J. :**
Kohlenstofflöslichkeit, Legierungsfaktoren und maximale Löslichkeit in Einsatzstählen bei 950 °C
Herausgeber: AWT Fachausschuss 5 , Arbeitskreis 4
HTM 43 (1988) 1, S. 45 - 53
- [26] **Liedtke, D.:**
Aufkohlen, Carbonitrieren, Einsatzhärten. In: Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendung für die Eisenwerkstoffe
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [27] **DIN EN 10 052**
Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994

- [28] **Neumann, F.; Wyss, U.:**
Thermodynamische Grundlagen zum indirekten Messen des C-Pegels.
In: Prozessregelung bei Gasaufkohlen und Einsatzhärten
Herausgeber: AWT Fachausschuss 5 , Arbeitskreis 4
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [29] **Neumann, F.; Wyss, U.:**
Aufkohlungswirkung von Gasmischungen im System $H_2/CH_4/H_2O/CO/CO_2/N_2$
HTM 29 (1975) 2, S. 75 - 81
- [30] **Wyss, U.:**
Methoden zum Messen des Kohlenstoffpegels beim Gasaufkohlen - direkte Messmethoden. In: Prozessregelung bei Gasaufkohlen und Einsatzhärten
Herausgeber: AWT Fachausschuss 5 , Arbeitskreis 4
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [31] **Grabke, H. J.; Grassl, D.; Liedtke, D.; Schachinger, H. ; Weissohn, K. H.; Wüning, J.:**
Methoden zum Messen des Kohlenstoffpegels beim Gasaufkohlen - indirekte Messmethoden. In: Prozessregelung bei Gasaufkohlen und Einsatzhärten
Herausgeber: AWT Fachausschuss 5 , Arbeitskreis 4
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [32] **Hoffmann, R.:**
Theorie und Praxis der Sauerstoffsonde
HTM 34 (1975) 3, S. 130 - 137
- [33] **Göhring, W.; Edenhofer, B.:**
Übertragungseigenschaften und Regelbarkeit von Aufkohlungsatmosphären aus unterschiedlichen Brennstoffen
HTM 46 (1991) 5, S. 259 - 268
- [34] **Wüning, J.; Leyens, G.; Woelk, G.:**
Gesteuerte Aufkohlung in CO-freien Atmosphären
HTM 30 (1976) 3, S. 132 - 137
- [35] **Grabke, H. J.:**
Elementarreaktionen von Gasen an der Oberfläche von Eisen
Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1971
- [36] **Rimmer, K.; Schwarz-Bergkamp, E.; Wüning, J.:**
Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bei der Gasaufkohlung
HTM 29 (1975) 3, S. 152 - 159

- [37] **Luiten, C H.; Grabke, H. J.; Göhring, W.:**
Chemisches Gleichgewicht oder Nicht-Gleichgewicht bei Aufkohlungsatmosphären?
HTM 41 (1986) 1, S. 24 - 27
- [38] **Grabke, H. J.; Martin, E.:**
Kinetik und Thermodynamik der Auf- und Entkohlung von α -Eisen in CH₄-H₂-Gemischen
Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972) 11, S. 837 - 842
- [39] **Grabke, H. J.:**
Kinematik und Mechanismen der Oberflächenreaktionen bei der Auf- und Entkohlung und Auf- und Entstickung von Eisen in Gasen
Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) 2, S. 75 - 81
- [40] **Lázár, K.; Kertész, K.; Császár-Gilicze, É.; Konczos, G.:**
Resistivity relaxation measuring system for surface reaction rate measurements: Detecting decarburization rate of nickel
Z. Metallkde. 71 (1980) 2, S. 124 - 128
- [41] **Lázár, K.; Császár-Gilicze, É.:**
Evidence for surface reconstruction during carburizing and decarburizing of nickel by resistance relaxation measurements
High Temp. Sci. 16 (1983), S. 55 - 66
- [42] **Kikowatz, R.; Flad, K. W.; Hörz, G.:**
Effect of carbon and sulfur on the decomposition of hydrocarbons on nickel
J. Vac. Sci. Technol. 5 (1987) 4, S. 1009 - 1014
- [43] **Ohla, K.; Grabke, H. J.:**
On the "coke" growth in carburizing and sulfidizing atmospheres upon high temperature corrosion of iron and nickel base alloys
Werkstoffe und Korrosion 33 (1982), S. 341 - 346
- [44] **Grabke, H. J.; Müller, E. M.; Speck, H. V.; Konczos, G.:**
Kinetics of the carburization of iron alloys in methane-hydrogen mixtures and of the decarburization in hydrogen
Steel Res. 455 (1985) 5, S. 275 - 282
- [45] **Flad, K. W.:**
Beeinflussung der Aufkohlung von Nickel und Nickel-Chrom-Legierungen in Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen durch an der Oberfläche segregierte Spezies oder durch Oberflächenschichten
Dissertation, Universität Stuttgart, 1991

- [46] **Kaspersma, J. H.; Shay, R. H.:**
Carburization and gas reactions of hydrocarbon-nitrogen mixtures at 850 °C and 925 °C
Metal. Trans. 13B (1982), S. 267 - 273
- [47] **Suchý, T.:**
Untersuchungen zur Aufkohlungswirkung und Aufbauproduktbildung bei der Vakuumaufkohlung von Stahl in einer halbtechnischen Versuchsanlage mit C₂H₄ und C₂H₆ als Aufkohlungsgase
Diplomarbeit Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe, 2003
- [48] **Buchholz, D.:**
Thermogravimetrische Untersuchung zur Aufkohlungswirkung verschiedener Aufkohlungsgase
Diplomarbeit Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe, 2004
- [49] **Ryzhov, N. M.; Smirnov, A. E.; Fakhurtdinov, R. S.; Mulyakaev, L. M.; Gromov, V. I.:**
Special features of vacuum carburizing of heat-resistance steel in acetylene
Met. Sci. Heat Treat. 46 (2004) 5 - 6, S. 230 - 235
- [50] **Ryzhov, N. M.; Smirnov, A. E.; Fakhurtdinov, R. S.:**
Control of carbon saturation of the diffusion layer in vacuum carburizing of heat-resistant steels
Met. Sci. Heat Treat. 46 (2004) 7 - 8, S. 340 - 344
- [51] **Atkins, P. W.:**
III. Veränderungen - 24. Die Bewegung von Molekülen
In: Physikalische Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage 1996
- [52] **Fick, A.:**
Über Diffusion
Ann. Phys. 4 (1855) 4, S. 59 - 86
- [53] **Heumann, T.:**
Diffusion in Metallen
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992
- [54] **Smith, R. P.:**
The diffusivity of C in Fe by steady-state method
Acta Met. 1 (1953) 5, S. 578 - 578

- [55] **Wells, C.; Batz, W.; Mehl, R. F.:**
Diffusion coefficient of C in austenite
Trans. AIME 188 (1950) 3, S. 553 - 560
- [56] **Wüning, J.:**
Berechnung der Aufkohlung nach dem Sättigungs-Ausgleichs-Verfahren
Arch. Eisenhüttenwesen 47 (1976) 6, S. 385 - 390
- [57] **Collin, R.; Gunnarson, S.; Thulin, D.:**
A mathematical model for predicting carbon concentration profiles of gas-carburized steel
J. Iron Steel 210 (1972), S. 785 - 789
- [58] **Goldstein, J. I.; Moren, E.:**
Diffusion modelling of the carburizing process
Metal. Trans. 9A (1978), S. 1515 - 1525
- [59] **Tibbetts, G. G.:**
Diffusivity of carbon in iron and steels at high temperatures
J. Appl. Phys. 51 (1980), S. 4813 - 4816
- [60] **Ågren, J.:**
A reversed expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite
Scripta Met. Trans. 20 (1986), S. 1507 - 1510
- [61] **Hadjuka, M.; Kučera, J.:**
Decarburization of Fe-Cr-C steels during high-temperature oxidation
Oxid. Met. 29 (1988), S. 419 - 433
- [62] **Gegner, J.:**
Linearisierte Darstellung des Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in austenitischem Eisen
Mat.-wiss. U. Werkstofftechn. 36 (2005) 2, S. 56 - 61
- [63] **Gegner, J.:**
Zuverlässigkeit der Prozessmodellierung in der Aufkohlungstechnik
Konstruktion 11/12 (2003), S. 44 - 46
- [64] **Forseth, S.; Kofstad, P.:**
Carburization of Fe-Ni-Cr steels in CH₄-H₂ mixtures at 850 - 1000 °C
Mat. Corr. 49 (1998), S. 266 - 271

- [65] **Gegner, J.; Öchsner, A., Wilbrandt, P. J.; Kirchheim, R.; Nierlich, W.:**
Ein neues Simulationswerkzeug zur Berechnung von Kohlenstoff-Tiefenverläufen – Vorhersage und Analyse von Aufkohlungs- und Randentkohlungsprofilen
HTM 58 (2003) 1, S. 5 - 12
- [66] **Turpin, T.; Dulcy, J.; Gantois, M.:**
Prediction of phase distribution and chemical composition during gas carburization of stainless steel
J. Phys. IV France 120 (2004), S. 249 - 257
- [67] **Liedtke, D.:**
Härten, Anlassen, Vergüten, Bainitisieren. In: Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendungen für Eisenwerkstoffe
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [68] **Liedtke, D.:**
Härtbarkeit - Beurteilung der Eignung zum Härten. In: Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendungen für Eisenwerkstoffe
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [69] **Brugger, H.:**
Schlagbiegeversuch zur Beurteilung einsatzgehärteter Stähle
Schw. Arch. Ang. Wiss. Techn. 7 (1970) 36, S. 219 - 229
- [70] **Altena, H. Luc, J. P.; Quemerais, N.:**
Verbesserung des Formänderungsverhaltens dünnwandiger Bauteile durch Hochdruckgasabschreckung in Verbindung mit Niederdruck-Aufkohlung
Gaswärme Int. 47 (1998) 9, S. 456 - 462
- [71] **Löser, K.; Heilmann, P.; Melber, A.:**
Hochdruck-Gasabschreckung mit Helium und Wasserstoff zum Härten niedriglegierter Stähle
HTM 50 (1995) 4, S. 314 - 321
- [72] **Hoffmann, F.; Gondesens, B.; Lohrmann, M.; Lübbers, T.; Mayr, P.:**
Möglichkeiten und Grenzen des Gasabschreckens
HTM 53 (1998) 2, S. 81 - 86

- [73] **Gondesen, B.; Heck, U.; Lübben, T.; Hoffmann, F.; Bauckhage, K.; Mayr, P:**
Optimierung der Einzelteilabschreckung im Düsenfeld. Teil 2: Maß- und Formänderungen und numerische Simulation
HTM 53 (1998) 3, S. 194 - 198
- [74] **Edenhofer, B.:**
Einsatzhärten - Ein Prozess mit neuen Entwicklungen und Perspektiven
HTM 56 (2001) 1, S. 14 - 22
- [75] **Laumen, C.; Holm, T; Lübben, T.; Hoffmann, F.; Mayr, P:**
Hochdruck-Gasabschrecken
HTM 53 (1998) 2, S. 72 - 79
- [76] **Ohland, J.; Clausen, B.; Hunkel, M.; Lübben, T.; Hoffmann, F.; Mayr, P.:**
Härtbarkeit von Stählen unter Gasabschreckung, Teil 1
HTM 56 (2001) 6, S. 379 - 385
- [77] **Löser, K.; Heuer, V:**
Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Hochdruck-Gasabschreckung
HTM 58 (2003) 2, S. 74 - 82
- [78] **Pichard, C.; Forest, D.; Robat, D.; Poirier, L.; Lebrun, J. P.; Edenhofer, B.:**
Neue Lösungen für die Aufkohlungstechnologien mit Hochdruckgasabschreckung durch angepasste Stahlmetallurgie
HTM 57 (2002) 1, S. 17 - 23
- [79] **Luiten, C. H.:**
Wärmebehandlung mit neuartigen Vakuumöfen in den Vereinigten Staaten
HTM 18 (1963) 2, S. 172 - 175
- [80] **Luiten, C. H.; Limque, F.; Bless, F.:**
Aufkohlen in Vakuumöfen
HTM 34 (1979) 6, S. 253 - 259
- [81] **Limque, F.; Bless, F.:**
Erfahrungen mit Überdruck-Gasabschrecken sowie Aufkohlen in Vakuumöfen
HTM 35 (1980) 5, S. 238 - 244
- [82] **Chatterjee-Fischer, R.:**
Zur Frage des Niederdruckaufkohlens
HTM 37 (1982) 5, S. 220 - 226

- [83] **Chatterjee-Fischer, R.:**
Überblick über die Möglichkeiten zur Verkürzung der Aufkohlungsdauer
HTM 40 (1985) 1, S. 7 - 11
- [84] **Child, H. C.:**
Vacuum Carburising
Heat Treat. Met. 3 (1976), S. 60 - 65
- [85] **Eysell, F. W.:**
Unterdruckaufkohlung und ihre Anwendung
Z. Wirtsch. Fert. 73 (1978) 9, S. 463 - 469
- [86] **Eysell, F. W.; Heumüller, E.:**
Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Unterdruckaufkohlung
HTM 34 (1979) 2, S. 83 - 90
- [87] **Pourprix, Y.; Naudot, J.:**
Carburising under reduced pressure
Trait. Term. 197 (1985), S. 51 - 58
- [88] **Hoffmann, F.; Dorns, S.; Mayr, P.:**
Aspekte des Unterdruck- und Plasmaaufkohlens
HTM 49 (1994) 2, S. 103 - 111
- [89] **Preißer, F.; Löser, K.; Schmitt, G.; Seemann, R.:**
Vakuumgestützte Kohlungsverfahren mit Hochdruck-Gasabschreckung
Elektrowärme Int. 56 (1998) B3, S. 108 - 115
- [90] **Hering, D. H.:**
Study of vacuum carburising process parameters
Ind. Heat. (1997) 9, S. 59 - 66
- [91] **Altena, H.; Schrank, F.:**
Niederdruck-Aufkohlung mit Gashochdruck-Abschreckung
HTM 53 (1998) 2, S. 93 - 101
- [92] **Schmitt, G.; Hägele, E.; Preißer, F.; Heilmann, P.:**
Getaktete Vakuum-Durchlauf-Wärmebehandlungsanlagen mit Hochdruck-Gasabschreckung
HTM 54 (1999) 1, S. 39 - 44
- [93] **Lui, L. D.; Chen, F. S.:**
The influence of alloy elements on the carburized layer in steels using vacuum carburization in an acetylene atmosphere
Mat. Chem. Phys. 82 (2003), S. 288 - 294

- [94] **Hayaud, C.; Jacquot, P.; Baravian, G.; Sultan, G.:**
Caracterisation par spectrometrie de masse de l'atmosphere de traitement d'un four de cementation basse pression
ATTT Trait. Term. (1997), S. 99 - 107
- [95] **Gräfen, W.; Edenhofer, B.:**
Acetylene low-pressure carburizing - a novel and superior carburizing technology
Heat Treat. Met. 26 (1999) 4, S. 79 - 83
- [96] **Gräfen, W.:**
Neue Erkenntnisse zur Stoffübertragung bei der Niederdruckaufkohlung mit Acetylen
HTM 58 (2003) 5, S. 235 - 242
- [97] **Clausen, B.; Laumen, C.; Holm, T.; Hoffmann, F.; Mayr, P.:**
Einfluss des Prossessgases auf Kohlenstoffaufnahme und Rußbildung in Niederdruck- und Plasmaaufkohlungsprozessen
HTM 56 (2001) 1, S. 23 - 29
- [98] **Kula, P.; Olejnik, J.; Kowaleski, J.:**
New vacuum carburizing technology
Heat Treat. Prog. Februar (2001), S. 57 - 63
- [99] **Prunel, G.; Stauder, B.:**
Modelling of vacuum carburizing processes with or without plasma assistance
ATTT (2002) Metz, S. 267 - 275
- [100] **Sugiyama, M.; Ishikawa, K.; Iwata, H.:**
Vacuum carburizing with acetylene
Adv. Mat. Proc. April (1999), S. 29 - 33
- [101] **Gräfen, W.; Edenhofer, B.:**
Acetylen-Unterdruckaufkohlung - eine neue und überlegene Aufkohlungs-technologie
HTM 56 (2001) 3, S. 185 - 190
- [102] **Lohrmann, M.; Gräfen, W.; Herring, D.; Greene, J.:**
Acetylene Vacuum Carburising (AvaC) as the Key to the Integration of the Case-hardening Process into the Production Line
Heat Mat. (2002) 2, S. 39 - 43

- [103] **Lohrmann, M.; Gräfen, W.; Jurmann, A.; Niedernberger, K.:**
Der Umgang mit Acetylen und dessen Reaktionsprodukten bei der Niederdruckaufkohlung Avac
HTM 59 (2004) 2, S. 113 - 118
- [104] **Hitoshi, I.:**
Acetylene vacuum carburizing
Trans. Mat. Heat Treat. 25 (2004) 5, S. 370 - 374
- [105] **Ritter, K.; Wiebach, S.:**
Flexible furnace concepts for vacuum heat treatment combined with high-pressure gas quenching
Trans. Mat. Heat Treat. 25 (2004) 5, S. 607 - 611
- [106] **Pease, R. N.:**
The kinetics of the polymerization of acetylene
J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), S. 3470 - 3475
- [107] **Minkoff, G. J.; Newitt, D. M.; Rutledge, P.:**
The pyrolysis of acetylene below 550 °C
J. Appl. Chem. Soc. 7 (1957), S. 406 - 412
- [108] **Silcocks, B. G.:**
The kinetics of the thermal polymerization of acetylene
Proc. Royal. Soc. 242 (1957), S. 411 - 429
- [109] **Cullis, C. F.; Minkoff, G. J.; Nettleton, M. A.:**
Infra-red spectrometric study of the pyrolysis of acetylene
Trans. Far. Soc. 58 (1960), S. 1117 - 1127
- [110] **Munson, M. S. B.; Anderson, R. C.:**
Vinylacetylene as an intermediate in the formation of acetylenic carbon
Carbon 1 (1963), S. 51 - 54
- [111] **Cullis, C. F.; Franklin, N. H.:**
The Pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000 °C
Proc. Royal. Soc. 280 (1964), S. 139 - 152
- [112] **Palmer, H. B.; Dormish, F. L.:**
The kinetics of the decomposition of acetylene in the 1500 K region
J. Phys. Chem. 68 (1964), S. 1553 - 1560
- [113] **Xu, X.; Pacey, P. D.:**
An induction period in the pyrolysis of acetylene
Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), S. 2836 - 2844

- [114] **Shurupov, S.V.:**
Some factors that govern particulate carbon formation during pyrolysis of hydrocarbons
Proc. Combust. Inst. 28 (2000), S. 2507 - 2514
- [115] **Ogura H.:**
Pyrolysis of acetylene behind shock waves
Bul. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 5, S. 1044 - 1050
- [116] **Ogura H.:**
Shock tube study on the mechanism of hydrogenation and pyrolysis of acetylene
Bul. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 8, S. 2051 - 2057
- [117] **Colkett, M. B.:**
The pyrolysis of acetylene and vinylacetylene in a single-pulse shock-tube
21. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1986), S. 851 - 864
- [118] **Wu, C. H.; Singh, H. J.; Kern, R. D.:**
Pyrolysis of acetylene behind reflected shock waves
Int. J. Chem. Kin. 19 (1987), S. 975 - 996
- [119] **Hidaka, Y; Hattori, K.; Okuno, T.; Inami, K.; Abe, T.:**
Shock tube and modelling study of acetylene pyrolysis and oxidation
Combust. Flame 107 (1996), S. 401 - 417
- [120] **Durán, R. P.; Amorebieta, V. T.; Colussi, A. J.:**
Is the homogeneous thermal dimerization of acetylene a free-radical chain reaction? Kinetics and thermochemical analysis
J. Phys. Chem. 92 (1986), S. 636 - 640
- [121] **Wang, H.; Frenklach, M.:**
Calculation of rate coefficients for chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals
J. Phys. Chem. 98 (1994), S. 11465 - 11489
- [122] **Back, M. H.:**
Mechanism of the Pyrolysis of Acetylene
Can. J. Chem. 49 (1971), S. 2199 - 2204
- [123] **Braun-Unkhoff, M.; Kurz, A.; Lee, P. R.; Frank, P.:**
A shock tube study of the thermal decomposition of toluene and the phenyl radical at high temperatures
22. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1988), S.

- [124] **Kiefer, J. H.; Von Drasek, W. A.:**
The mechanism of the homogeneous pyrolysis of acetylene
Int. J. Chem. Kinet. 22 (1990), S. 747 - 786
- [125] **Frenklach, M.; Taki, S.; Durgaprasad, M. B.; Matula, R. A.:**
Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene and 1,3-butadiene
Combust. Flame 54 (1983), S. 84 - 101
- [126] **Frenklach, M.; Clary, D. W.; Gardiner (Jr.), W. C. ; Stein, S. E.:**
Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation on Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene
20. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1985), S. 887 - 901
- [127] **Frenklach, M.; Clary, D. W.; Gardiner (Jr.), W. C. ; Stein, S. E.:**
Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene: Sensitivity Analysis of the Reaction Mechanism for Soot Formation
Proc. 15th International Symposium on Shock Waves and Shock Tubes (1985), S. 887 - 901
- [128] **Wang, H.; Frenklach, M.:**
Detailed mechanism and modelling of soot formation. In Advanced Combustion Science
Herausgeber: Someya, T
Springer Verlag, Tokio, 1993
- [129] **Colkett III, M. B.; Seery, D. J.; Palmer, H. B.:**
The pyrolysis of acetylene initiated by acetone
Combust. Flame 75 (1989), S. 343 - 366
- [130] **Dimitrijevic, S. T.; Paterson, S.; Pacey, P. D.:**
Pyrolysis of acetylene during viscous flow at low conversions; influence of acetone
J. Anal. Appl. Pyr. 53 (2000), S. 107 - 122
- [131] **Hoffmann, R.:**
Oxidationsvorgänge bei Wärmebehandlungen unter Schutzgas
HTM 39 (1984) 2, S. 61 - 70
- [132] **VDI-Wärmeatlas**
Herausgeber: VDI-Gesellschaft für Verfahrenstechnik
VDI-Verlag, 7. Auflage, Berlin, Heidelberg, 1997

- [133] **Richter, H.; Howard, J. B.:**
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways
Prog. Ener. Combust. Sci. 26 (2000), S. 565 - 608
- [134] **Bockhorn, H; Fetting, F.; Wenz, H. W.:**
Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames
Ber. Bunsenges Phys. Chem. 87 (1983), S. 1067 - 1073
- [135] **Cole, J. A.; Bittner, J. D.; Longwell, J. P.; Howard, J. B.:**
Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames
Combust. Flame 56 (1984), S. 51 - 70
- [136] **Frenklach, M.; Warnatz, J.:**
Detailed modelling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame
Combust. Sci. Technol. 51 (1987), S. 265 - 283
- [137] **Westmoreland, P. R.; Howard, J. B.; Longwell J. P.:**
Tests of published mechanisms by comparison with measured laminar flame structure in fuel-rich acetylene combustion
21. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1986), S. 773 - 782
- [138] **Bastin, E.; Delfau, J. L.; Reuillon, M.; Vovelle, C.; Warnatz, J.:**
Experimental and computational investigation of the structure of sooting C₂H₂-O₂-Ar flame
22. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1988), S. 313 - 322
- [139] **Miller, J. A.; Melius, C. F.:**
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels
Combust. Flame 91 (1992), S. 21 - 39
- [140] **Marinov, N. M.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.; Castaldi, M. J.; Senkan, S. M.:**
Modelling of aromatic and polyaromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames
Combust. Flame 116 (1997), S. 117 - 211
- [141] **Wang, H.; Frenklach, M.:**
A detailed kinetic modelling study of aromatics formation in laminar pre-mixed acetylene and ethylene flames
Combust. Flame 110 (1997), S. 173 - 221

- [142] **Dagaut, P.; Cathonnet, M.:**
A comparative study of the kinetics of benzene formation from unsaturated C₂ to C₄ hydrocarbons
Combust. Flame 113 (1998), S. 620 - 623
- [143] **Faravelli, T.; Goldaniga, A.; Ranzi, E.:**
The kinetic modelling of soot precursors in ethylene flames
27. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1996), S. 521 - 526
- [144] **Bittner, J. D.; Howard, J. B.:**
Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame
18. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1981), S. 1105 - 1116
- [145] **Kazakov, Frenklach, M.:**
On the relative contribution of acetylene and aromatics to soot particle growth
Combust. Flame 112 (1998), S. 270 - 274
- [146] **Frenklach, M.; Clary, D. W.; Yuan, T.; Gardiner (Jr.), W. C. ; Stein, S. E.:**
Mechanism of soot formation in acetylene - oxygen mixtures
Combust. Sci. Technol. 50 (1986), S. 79 - 115
- [147] **Stein, S. E.; Walker, J. A.; Suryan, M. M.; Fahr, A.:**
A new pathway to benzene in flames
23. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1990), S. 85 - 90
- [148] **Frenklach, M.; Wang, H.:**
Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. In: Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models
Herausgeber: Bockhorn, H.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994
- [149] **Calcote, H. F.:**
Mechanisms of soot nucleation in flames - a critical review
Combust. Flame 42 (1981), S. 215 - 242
- [150] **Calcote, H. F.; Gill, R. J.:**
Comparison of the ionic mechanism of soot Formation with free radical mechanism. In: Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models
Herausgeber: Bockhorn, H.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994

- [151] **Homann, K. H.; Wagner, H. G.:**
Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames
11. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1967), S. 371 - 379
- [152] **Crittenden, B. D.; Long, R.:**
Formation of polycyclic aromatics in rich premixed acetylene and ethylene flames
Combust. Flame 20 (1973), S. 359 - 368
- [153] **Krestinin, A. V.:**
Polyne model of soot formation
27. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (1998), S. 1557 - 1563
- [154] **Krestinin, A. V.:**
On the kinetics of heterogeneous acetylene pyrolysis
Kin. Cat. 41 (2000) 6, S. 805 - 813
- [155] **Vlasov, P. A.; Warnatz, J.:**
Detailed kinetic modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis behind shock waves
29. Symposium on Combustion./Combust. Inst. (2002), S. 2335 - 2341
- [156] **Skjøth-Rasmussen, M. S.; Glarborg, P.; Østberg, M.; Johannessen, J. T.; Livbjerga, H.; Jensen, A. D.; Christensen, T. S.:**
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor
Combust. Flame 136 (2004), S. 91 - 128
- [157] **Sojka, J.; Warnatz, J.; Vlasov, P. A.; Zaslanko, I. S.:**
Kinetic modeling of carbon suboxid decomposition and formation of soot-like particles behind shock waves
Combust. Sci. Technol. 158 (2000), S. 439 - 460
- [158] **Oberlin, A.:**
Pyrocarbons
Carbon 40 (2000) 1, S. 7 - 24
- [159] **Benzinger, W.; Becker, A.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering
Carbon 34 (1995) 8, S. 957 - 966

- [160] **Becker, A.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
II. Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene, and 1,3-butadiene in the
low temperature regime
Carbon 36 (1997) 3, S. 177 - 199
- [161] **Becker, A.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
III. Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temp-
erature regime
Carbon 36 (1997) 3, S. 201 - 211
- [162] **Becker, A.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime
Carbon 36 (1997) 3, S. 213 - 224
- [163] **Becker, A.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
V. Influence of reactor volume/deposition surface area ration
Carbon 36 (1997) 3, S. 225 - 232
- [164] **Benzinger, W.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour infiltration of pyrocarbon:
IV. Investigation of methane/hydrogen mixtures
Carbon 37 (1999) 8, S. 931 - 940
- [165] **Hu, Z.; Hüttinger, K. J.:**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
VIII. Carbon deposition from methane at low pressures
Carbon 37 (1999) 8, S. 931 - 940
- [166] **Becker, A.; Hu, Z.; Hüttinger, K. J.:**
A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons
Fuel 79 (2000), S. 1573 -1580
- [167] **Glasier, G. F.; Filfil, R.; Pacey, P. D.:**
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons coincident with pyrolytic car-
bon deposition
Carbon 39 (2000), S. 497 - 506
- [168] **Hu, Z.; Zhang, W. G.; Hüttinger, K. J.; Reznik, B.; Gerthsen, D.:**
Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the
texture of pyrolytic carbon deposited from methane
Carbon 41 (2003), S. 749 - 758

- [169] **Norinaga, K.; Hüttinger:**
Kinetics of surface reactions in carbon deposition from light hydrocarbons
Carbon 41 (2003), S. 1509 - 1514
- [170] **Hu, Z.; Hüttinger, K. J.:**
Influence of surface area/volume ratio on the chemistry of carbon deposition
from methane
Carbon 41 (2003), S. 1501 - 1508
- [171] **Benzinger, W.:**
Untersuchungen zur chemischen Gasphaseninfiltration von Pyrokohlenstoff
mit Methan als Kohlenstoffquelle
Dissertation Universität Karlsruhe, 1998
- [172] **Chen, C.J.; Back, M.H.; Back, R.A.:**
Mechanism of the thermal decomposition of methane
Industrial and laboratory pyrolyses
ACS Symposium Series, 32 (1976), S. 15 ff.
- [173] **Williams, D. H.; Fleming, I.:**
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Georg Thieme Verlag, 1971
- [174] **Fluent 6.1 User's Guide**
Vol.1 - 3
Fluent Inc., Lebanon, 2003
- [175] **Oertel, H.:**
Strömungsmechanik: Grundlagen, Grundgleichungen, Lösungsmethoden,
Softwarebeispiele
Vieweg-Verlag, 1999
- [176] **Zierep, J.:**
Grundzüge der Strömungsmechanik
Springer-Verlag, 5. Auflage, Karlsruhe, 1992
- [177] **Oertel, H., Laurien, E.:**
Numerische Strömungsmechanik
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
- [178] **Schlichting, H., Gersten, K.:**
Grenzschichttheorie
Springer-Verlag, 9. Auflage, Berlin, Heidelberg, 1997
- [179] **Gambit 3.1 User's Guide**
Fluent Inc., Lebanon, 2004

- [180] **Fluent 6.1 User's Guide**
Volume 3 Chapter 24 Using the solver
Fluent Inc., Lebanon, 2003
- [181] **Detchem 2.0 User Manual**
www.detchem.com
- [182] **Skjøth-Rasmussen, M. S.; Holm-Christensen, O.; Østberg, M.; Christensen, T. S.; Johannessen, T.; Jensen, A. D.; Glarborg, P.; Livbjerg, H.:**
Post-processing of detailed chemical kinetic mechanisms onto CFD simulation
Comput. Chem. Eng. 28 (2004), S. 2351 - 2361
- [183] **Fluent 6.1 User's Guide**
User defined functions
Fluent Inc., Lebanon, 2003
- [184] **Tablecurve 3D[®]:**
AISN Software Inc., 1997; Version 3.01
- [185] **Taylor, G.J.**
Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube
Proc. R. Soc. 219 A (1953) , S. 186 - 203
- [186] **Aris, R.:**
On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube
Proc. R. Soc. 235 A (1956) 1200, S. 67 - 77
- [187] **Hirschfelder, J.O.:**
Molecular theory of gases
Wiley, New York, 1954
- [188] **Satterfield, C. N.:**
Mass transfer in heterogeneous catalysis
MIT, Cambridge, Massachusetts, 1970
- [189] **Stöcker, H.:**
Mathematische Formelsammlung
Harri Deutsch Verlag, 3. Auflage, Thun und Frankfurt am Main, 1995
- [190] **Siegel, R.; Howell, J.R.:**
Thermal radiation heat transfer
Hemisphere, 3. Auflage, Washington D.C., 1992

- [191] **Siegel, R.; Howell, J.R.:**
Wärmeübertragung durch Strahlung
Band 2: Strahlungsaustausch zwischen Oberflächen und Umhüllungen
Springer Verlag, Heidelberg, 1991
- [192] **Fluent 6.1 User's Guide**
Volume 2 Chapter 11 Modeling of heat transfer
Fluent Inc., Lebanon, 2003
- [193] **Chandrasekhar, S.:**
Radiative transfer
Dover, New York, 1960
- [194] **Carlson, B. G.; Lathrop, K. D.:**
Transport theory In: The method of discrete ordinates computational methods in reactor physics
Gordon and Breach, New York, 1960
- [195] **Fiveland, W. A.; Jasmaluddin, A. S.:**
Three-dimensional spectral Radiative heat transfer solution by the discrete ordinates method
HTD 106 (1989), S. 43 - 48
- [196] **Raithby, G. D.; Chui, E. H.:**
A finite-volume method for predicting radiative heat transfer in enclosures with participating media
J. Heat Transfer 112 (1990), S. 415 - 423
- [197] **Chui, E. H; Raithby, G. D.:**
Computation of radiative heat transfer on a non-orthogonal mesh using the finite-volume method
Numerical Heat Transfer B 23 (1993), S. 269 - 288

A Ergänzungen zu den Versuchsapparaturen und -durchführungen

A.1 Verwendete Gase

Für alle Versuche wurden handelsübliche Gase mit definierten Reinheiten verwendet. Die Einzelheiten sind Tab. A.1 zu entnehmen.

Tab. A.1: Verwendete Gase und deren Verunreinigungen

Gas	Reinheit in %	Verunreinigungen
Ar (5.0)	99,999	N ₂ ≤ 5 ppm(v); O ₂ ≤ 2 ppm(v); H ₂ O ≤ 3 ppm(v); CO, CO ₂ ≤ 0,5 ppm(v); C _n H _m ≤ 0,1 ppm(v)
He (4.6)	99,996	N ₂ ≤ 10 ppm(v); O ₂ ≤ 3 ppm(v); H ₂ O ≤ 3 ppm(v)
H ₂ (5.0)	99,999	O ₂ ≤ 1 ppm(v); N ₂ ≤ 5 ppm(v); CO, CO ₂ ≤ 1 ppm(v); C _n H _m ≤ 0,1 ppm(v); H ₂ O ≤ 5 ppm(v);
O ₂ (technisch)	99,5	keine Angaben
N ₂ (5.0)	99,999	O ₂ ≤ 3 ppm(v); H ₂ O ≤ 5 ppm(v); C _n H _m ≤ 0,5 ppm(v)
Syn. Luft (2.5)	99,5	keine Angaben
C ₂ H ₂ (2.6)	99,6	N ₂ , O ₂ , C _n H _m ≤ 0,4 Vol.-%; S-, As-, P-Verbind. ≤ 5 ppm(v)
C ₂ H ₂ (2.6 Imf)	99,6	N ₂ , O ₂ , Kwst. ≤ 0,4 Vol.-%; S-, As-, P-Verbind. ≤ 5 ppm(v)
C ₂ H ₄ (3.0)	99,9	CO ₂ , C _n H _m ≤ 1000 ppm(v)
C ₂ H ₆ (3.5)	99,95	N ₂ , O ₂ , H ₂ ≤ 15 ppm(v); H ₂ O ≤ 50 ppm(v); C _n H _m ≤ 400 ppm(v)
C ₃ H ₈ (2.5)	99,5	N ₂ , O ₂ , H ₂ ≤ 15 ppm(v); H ₂ O ≤ 50 ppm(v); C _n H _m ≤ 5000 ppm(v)
C ₄ H ₄	k.A.	keine Angaben

A.2 Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

A.2.1 Temperaturprofile

Das axiale Temperaturprofil im Reaktor wurde beim Erreichen eines stationären Zustands mit einem verschiebbaren Ni/CrNi-Thermoelement vermessen. Vorangehende Untersuchungen von Bajohr [12] hatten ergeben, dass keine radialen Temperaturgradienten auftreten. In Abhängigkeit von der Einstellung der Temperaturregler wurden folgende Temperaturprofile gemessen (in Tab. A.2 sind die Messwerte tabelliert).

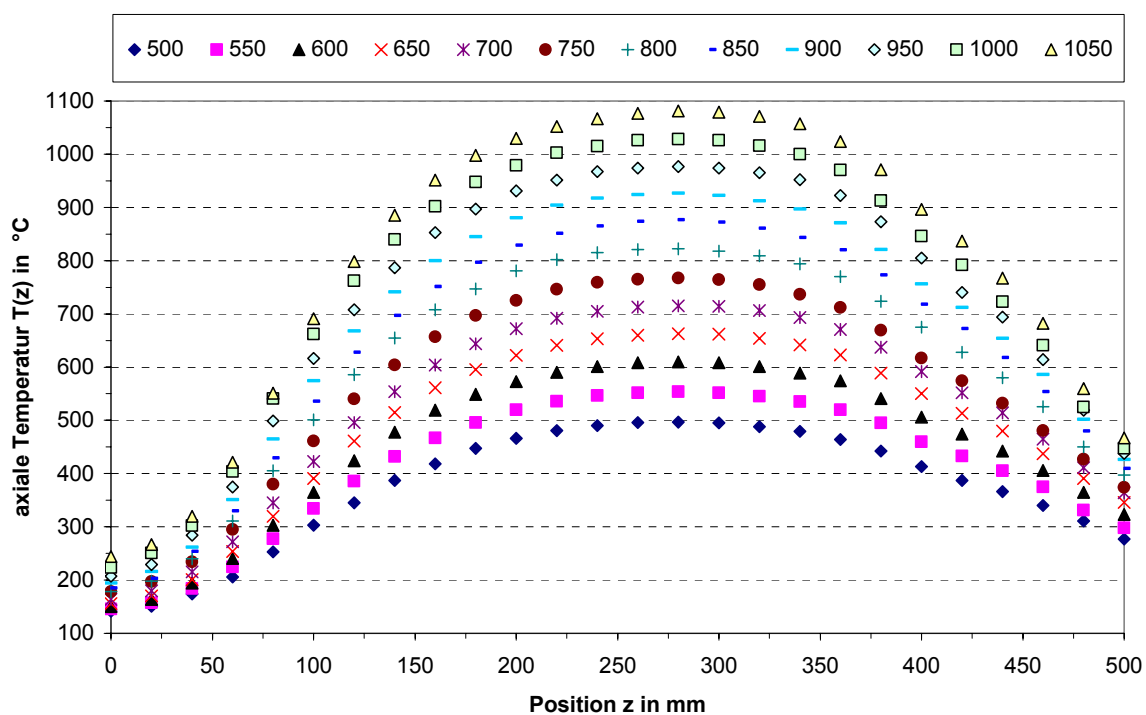


Abb. A.1: Gemessene Temperaturverläufe für Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

Aus den Messwerten wurde mit Hilfe des 3D-Anpassungsprogramms TABLE CURVE 3D® [184] eine Gleichung mit sechs Parametern (Tab. A.3) entwickelt, mit der sich die Temperatur in Abhängigkeit von der Reglertemperatur und der Reaktorkoordinate berechnen lässt (Gl. A.1). In Abb. A.2 ist ein Vergleich zwischen den gemessenen und den mit Gl. A.1 berechneten Temperaturen für die Reglereinstellungen 600 °C, 800 °C und 1000 °C dargestellt.

$$T(T_{\text{Reg}}, z) = (a \cdot z^2 + b \cdot z + c) \cdot T_{\text{Reg}} + d \cdot z^2 + e \cdot z + f \quad (\text{A.1})$$

Tab. A.2: In der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“ gemessene Temperaturen

		Temperatur T(z) in °C											
		500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050
Position z in mm	0	141	146	150	156	164	178	178	185	194	207	223	244
	20	151	157	164	170	180	197	198	203	216	229	251	267
	40	174	184	194	201	215	234	240	254	262	284	302	320
	60	206	225	241	254	272	295	311	330	351	375	404	421
	80	253	278	303	320	345	380	405	429	465	499	541	551
	100	303	334	365	391	423	461	501	536	574	616	662	691
	120	345	386	424	461	496	540	586	628	668	708	762	798
	140	387	432	478	515	554	604	655	697	741	787	840	885
	160	418	467	519	561	604	657	708	751	800	853	902	951
	180	447	496	549	595	644	697	747	797	845	897	948	998
	200	466	520	573	622	672	725	781	829	880	931	979	1030
	220	481	536	590	641	692	746	802	851	904	951	1003	1052
	240	490	547	601	653	705	759	815	865	917	967	1015	1067
	260	496	552	608	660	713	765	821	874	924	974	1026	1077
	280	497	554	610	663	715	767	822	877	927	977	1028	1081
	300	495	552	608	662	714	764	818	872	922	974	1026	1079
	320	488	545	601	654	706	755	809	861	912	965	1016	1071
	340	479	535	589	642	693	737	794	843	897	952	1000	1057
	360	464	520	574	623	671	712	770	820	871	922	970	1024
	380	442	495	541	589	637	669	724	773	821	873	913	971
400	413	460	506	550	592	617	675	718	756	805	846	896	
420	387	433	474	513	552	574	628	672	712	740	792	837	
440	366	405	442	480	514	532	580	618	654	694	723	767	
460	340	375	406	437	465	481	526	554	586	614	641	682	
480	311	331	365	391	411	427	450	480	502	519	525	560	
500	277	298	323	346	364	374	397	410	426	438	447	467	

Tab. A.3: Parameter für Anpassungsgleichung

$a = -1,415 \cdot 10^{-5} \frac{1}{mm^2}$	$b = 7,746 \cdot 10^{-3} \frac{1}{mm}$	$c = 3,226 \cdot 10^{-2}$
$d = -1,893 \cdot 10^{-3} \frac{°C}{mm^2}$	$e = -9,251 \cdot 10^{-1} \frac{°C}{mm}$	$f = 62,34°C$

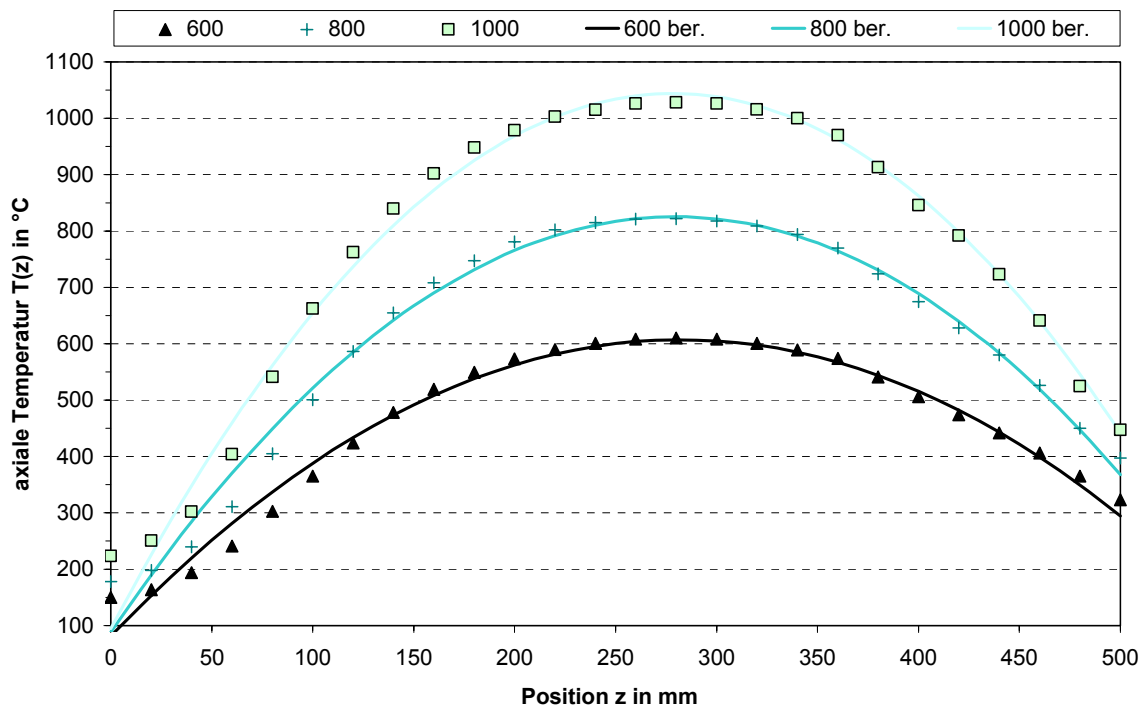


Abb. A.2: Vergleich zwischen gemessenen und angepassten Temperaturverläufen für Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

A.2.2 Analytik

Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um einen Spezialfall der Säulenchromatographie. In einem Rohr befindet sich die stationäre Phase, welche von der mobilen Phase durchströmt wird. Für einen guten Trenneffekt muss die spezifische Oberfläche der stationären Phase möglichst groß sein. Die Trennung erfolgt durch wiederholte Absorption und Desorption der im Stoffgemisch enthaltenen Substanzen in der stationären Phase. Durch die unterschiedlichen Phasengleichgewichte der einzelnen Komponenten hat jede Substanz eine charakteristische Verweilzeit. Die verwendeten Gaschromatographen (Tab. A.5) arbeiten mit Flammenionisationsdetektoren, die unterschiedlich sensitiv auf verschiedene Kohlenwasserstoffe reagieren. Die Responsefaktoren in Tab. A.6 wurden durch Kalibrierung mit geeigneten Gasmischungen experimentell ermittelt. Die in Tab. A.4 dargestellten Retentionszeiten der für die Ethinpyrolyse wichtigsten Kohlenwasserstoffe hängen u.a. vom Temperaturprogramm, den Druck- und Volumenstromereinstellungen und vom Zustand der Säulen ab und sind nicht gerätespezifisch. Die Reihenfolge der aus den Säulen austretenden Komponenten bleibt gleich.

Tab. A.4: Retentionszeiten für die verwendeten Analyseprogramme

Komponente	t_{Ret,online-GC} in min	t_{Ret,ext-GC} in min
Methan	1,221	0,926
Ethen	1,333	1,270
Ethin	1,402	3,745
Ethan	1,402	1,053
Propen	2,437	2,739
Propan	2,517	1,530
1,2-Propadien	3,086	3,596
Propin	3,176	7,648
1-Buten	4,424	5,285
1,3-Butadien	4,498	7,261
n-Butan	4,574	3,300
Neopentan	4,787	5,351
1-Buten-3-in	4,816	9,637
1-Butin	5,137	-
1,3-Butadiin	5,547	10,839
Aceton	6,328	-
1,3-Cyclopentadien	7,647	10,323
1-Penten-3-in	9,135	12,544
1,3-Cyclopentadien-1-methyl	11,314	-
1,3-Hexadien-5-in	11,563	-
1,5-Hexadien-3-in	11,768	-
Benzol	12,196	14,459
1-Hexen-3-in	12,649	16,305
Toluol	18,123	22,518
Phenylethin	24,287	-
Styrol	24,927	-
Inden	29,918	-
Naphthalin	33,264	-
Acenaphtylen	38,403	-

Tab. A.5: Daten der verwendeten Gaschromatographen

Merkmal	Externer GC	online-GC
Gerätebezeichnung	HP 5890	
Säule	50 m Quarzkapillare di = 0,2 mm 0,5 µm Methylsiloxan	30 m Quarzkapillare di = 0,53 mm 15 µm Methylsiloxan
Injektor	Splitinjektor	
Trärgas	Wasserstoff	
Detektor	FID	
Detektortemperatur	250 °C	
Analysendauer	80 min	20 min
Messbereich	C ₁ - C ₃₀ Kwst	C ₁ - C ₆ Kwst

Tab. A.6: Responsefaktoren für Gaschromatographen

Verbindung	Responsefaktor
CH ₄	1,23
C ₂ H ₂	1
C ₂ H ₄	1,075
C ₂ H ₆	1,15
C ₃ H ₆	1,075
C ₃ H ₈	1,125
C ₄ H _x + C ₅ H _x	1,1
Einkernaromaten	1
C ₁₀ H _x und höher	1
Aceton	1,484

Gasreinheit und Vergleichbarkeit der Analyse

Da Ethin handelsüblich mit einer maximalen Reinheit von 99,6 % erhältlich ist, wurde das eingesetzte Ethin auf den Gehalt an zusätzlichen Kohlenwasserstoffen analysiert. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch der Austrag von Aceton bei der Entnahme von Ethin aus der Gasflasche quantifiziert. Insgesamt wurden 27 Analysen durchgeführt, 14 davon durch direktes Einschleusen in den online-GC, 9 durch Analyse von Ampullen (Amp) am externen GC und 4 durch Einspritzen in den externen GC (Sp). Folgende Mittelwerte wurden erhalten:

Tab. A.7: Analyse des eingesetzten Ethins (2.6)

Verbindung	$y_{i,\text{online-GC}}$ in Vol-%	$y_{i,\text{ext-GC,Amp}}$ in Vol-%	$y_{i,\text{ext-GC,Sp}}$ in Vol-%
CH ₄	0 ± 0	0,23 ± 43 %	0,06 ± 0
C ₂ H ₂	99,76 ± 0	98,79 ± 0	99,80 ± 0
C ₂ H ₄	0,14 ± 20 %	0,90 ± 25 %	0,09 ± 7 %
C ₂ H ₆	0,05 ± 36 %	k.A.	k.A.
C ₃ H ₆	0,05 ± 4 %	0,08 ± 13 %	0,05 ± 4 %
Aceton	k.A.	0,55 ± 33 %	0,69 ± 3 %

Es zeigt sich sehr deutlich, dass beim Abschmelzen der Glasampullen eine Umsetzung von Ethin zu Methan und Ethen auftritt und der Ethineingangsgehalt nur noch bei 98,8 Vol-% liegt. Beim Ziehen der Gasproben ist deshalb darauf zu achten, dass die Abschmelzzeit möglichst kurz gewählt wird. Da mit dem online-GC kein Aceton gemessen werden kann, wurde das bei den Analysen am externen GC gefundene Aceton zur besseren Vergleichbarkeit nicht in die Gaszusammensetzung eingerechnet. Der Acetongehalt lag für die untersuchten Gasproben unter 1 Vol.-%.

IR-Messung von CO/CO₂

Die Daten der für die CO/CO₂-Messung verwendeten IR-Gasanalytoren sind in Tab. A.8 aufgeführt. Die Messsignale werden mit einem Papierschreiber aufgezeichnet und die erhaltenen Kurven planimetrisch ausgewertet.

Tab. A.8: Daten der IR-Gasanalytoren

Gas	Messprinzip/Hersteller	Messber. in Vol.-%
CO	Infrarotmessgerät (nichtdispersiv) Leybold AG, Hanau	0 - 10
CO ₂		0 - 30
		0 - 10
		0 - 30

Planimetrische Auswertung der CO/CO₂-Messungen

Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise ist in Abb. A.3 ein exemplarisches Schreiberdiagramm dargestellt. Die CO- und CO₂-Flächen (F_{CO} , F_{CO_2}) werden zur Gesamtfläche F_{ges} addiert. Es ist zu beachten, dass die Einheit der Flächen laut Schreiberdiagramm Vol.-%·min ist. Da mit der planimetrischen Auswertung lediglich eine geometrische Flächenbestimmung möglich ist, muss diese mit einem Faktor S_{Binos} multipliziert. S_{Binos} hat die Einheit Vol.-%·min/mm². Um die planimetrische Auswertung möglichst genau durchführen zu können, wurden die Schreiberdiagramme etwa um den Faktor vier vergrößert.

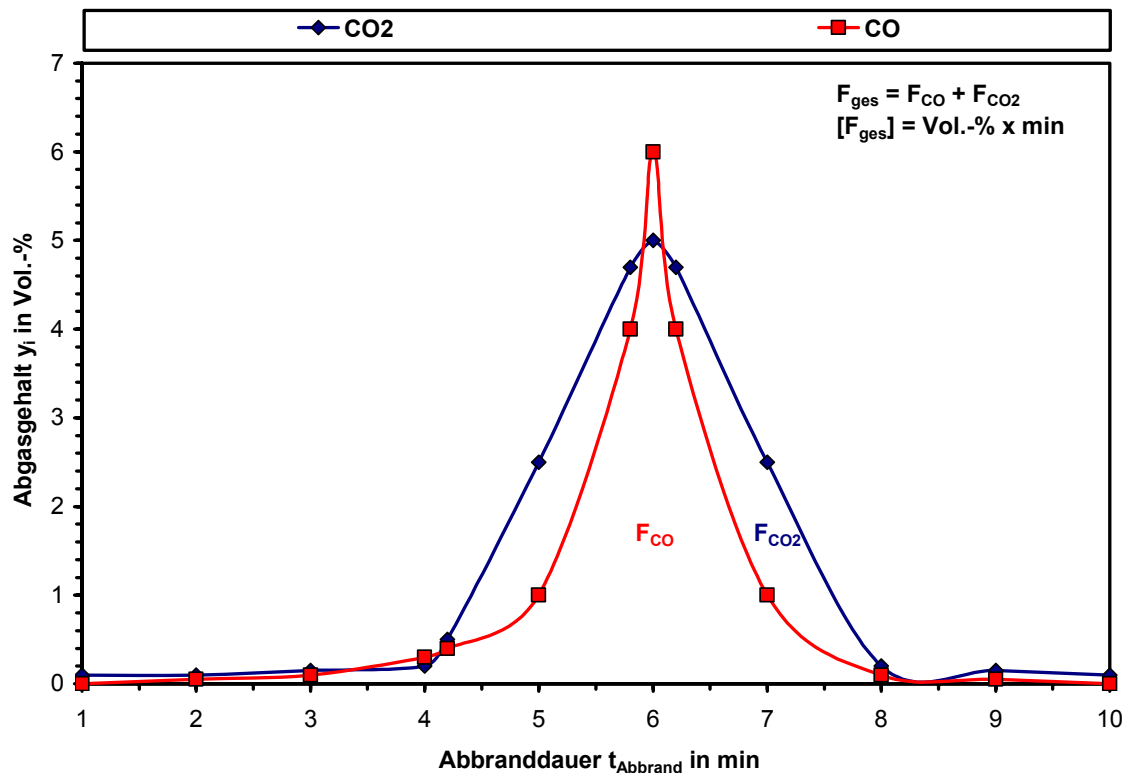


Abb. A.3: Exemplarische Darstellung eines CO/CO₂-Schreiberdiagramms

A.2.3 Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl

Um einen realen Reaktor mit einem vereinfachten Reaktormodell wie dem idealen Rührkessel oder dem Modell des Pfropfstromreaktors abbilden zu können, ist es wichtig, die Vermischungsverhältnisse im Reaktor zu kennen. Aus diesem kann auf das Verweilzeitverhalten des Reaktors geschlossen werden. Ein vereinfachendes Reaktormodell für Strömungsrohrreaktoren ist das Dispersionsmodell, bei dem unter der Annahme einer idealen Vermischung über den Reaktorquerschnitt diffusive Rückvermischung in Folge eines axialen Diffusionskoeffizienten D_{ax} berücksichtigt wird. Das Verhältnis von konvektivem Stofftransport und diffusiver Rückvermischung in axialer Richtung wird als Bodensteinzahl bezeichnet:

$$Bo = \frac{v \cdot L}{D_{ax}} \quad (\text{A.2})$$

Als geometrische Größe ist die Reaktorlänge L enthalten. Für $Bo = 0$ ergibt sich der ideale Rührkesselreaktor, für Werte von $Bo > 100$ kann vom ideal durchströmten Pfropfstromreaktor ausgegangen werden. Der axiale Diffusionskoeffizient wird für eine laminare Strömung im Leerrohr nach folgendem Zusammenhang von Taylor [185] und Aris [186] berechnet:

$$D_{ax} = D + \frac{v^2 \cdot d_{hydr}^2}{192 D}; \quad 1 < Re < 2000 \quad (\text{A.3})$$

Als hydrodynamischer Durchmesser wird der Reaktordurchmesser eingesetzt. Die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten wurde nach der Methode von Chapman-Enskog durchgeführt [187], wonach der Diffusionskoeffizient von der Temperatur, dem Gesamtdruck der Gasmischung (in atm), den Molmassen der Gemischspezies, einer Kraftkonstante σ_{AB} und dem Kollisionsintegral Ω_{AB} abhängt:

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{T^{1,5} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p_{ges} \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad (\text{A.4})$$

Das Kollisionsintegral hängt von der stoffspezifischen Kraftkonstante ε_{AB} ab:

$$\Omega_{AB} = f\left(\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon_{AB}}\right) \quad (\text{A.5})$$

Die Leonard-Jones-Kraftkonstanten können aus den Werten für die Einzelsubstanzen berechnet werden [188]:

$$\sigma_{AB} = 0,5(\sigma_A + \sigma_B) \quad (\text{A.6})$$

$$\varepsilon_{AB} = 0,5\sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B} \quad (\text{A.7})$$

Die Daten für die Berechnung der Bodensteinzahl für die Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“ sind für 1,6 bar und 900 °C in Tab. A.9 dargestellt. Als Gase wurden Ethin und Stickstoff gewählt. Die berechnete Bodensteinzahl von 55 zeigt, dass der betrachtete Rohrreaktor vereinfachend als Pfropfstromreaktor angenommen werden kann.

Tab. A.9: Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl für die Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

Variable	Größe
Reaktorlänge L_R	600 mm
Reaktorinnendurchmesser $d_{R,i}$	20 mm
Außendurchmesser Thermoelementführungsrohr $d_{T,a}$	6 mm
d_{hydr}	19,08 mm
Reaktorquerschnittsfläche A_R	285,89 mm ²
Betriebsdruck	1,6 bar
Reaktortemperatur T_R	900 °C
${}^V\Phi_{ges}(NTP)$	150 l/h
${}^V\Phi_{ges}(p, T)$	402,7 l/h
Strömungsgeschwindigkeit v	0,397 m/s
kinematische Viskosität $\nu_{N_2}(900^\circ\text{C})$	$1,491 \cdot 10^{-4}$ m ² /s
Reynoldszahl Re	39,3
Diffusionskoeffizient $D_{C_2H_2/N_2}(p, T)$	$1,085 \cdot 10^{-4}$ m ² /s
axialer Dispersionskoeffizient D_{ax}	$1,758 \cdot 10^{-3}$ m ² /s
Bodensteinzahl Bo	85

A.2.4 Berechnung der Verweilzeit

Mit Hilfe der in Gl. (A.1) dargestellten Anpassungsgleichung für den axialen Temperaturverlauf im Reaktor lässt sich die Verweilzeit in Abhängigkeit von der Reglertemperatur ausgehend von der allgemeinen Definition der Geschwindigkeit berechnen:

$$dt = \frac{dz}{v} \quad (\text{A.8})$$

Für die Geschwindigkeit v gilt wiederum:

$$v = \frac{v \Phi}{A_R} \quad (\text{A.9})$$

Für den Volumenstrom gilt nach dem idealen Gasgesetz:

$$v \Phi = \frac{n \Phi \cdot R \cdot T}{p} \quad (\text{A.10})$$

Da die Temperatur von der axialen Position abhängt, gilt für den Volumenstrom unter Annahme, dass der Druck in axialer Richtung konstant bleibt:

$$v \Phi = \frac{n \Phi \cdot R \cdot T(z)}{p} \quad (\text{A.11})$$

Einsetzen von Gl.(A.9) und Gl.(A.11) in Gl.(A.8) führt zu folgendem Zusammenhang:

$$dt = \frac{A_R \cdot p \cdot dz}{n \Phi \cdot R \cdot T(z)} \quad (\text{A.12})$$

Einsetzen der Integrationsgrenzen ergibt:

$$\int_0^{\tau_v(T_R)} dt = \frac{A_R \cdot p}{n \Phi \cdot R} \int_0^{L_R} \frac{dz}{T(z)} \quad (\text{A.13})$$

Vor der Integration muss zur Anpassungsfunktion (A.1) noch die Normaltemperatur T_0 addiert werden. Umstellen der Parameter ergibt folgende modifizierte Funktion:

$$T(z) = K_1(T_{Reg}) \cdot z^2 + K_2(T_{Reg}) \cdot z + K_3(T_{Reg}) \quad (\text{A.14})$$

Eingesetzt in Gl.(A.13) gilt für die Verweilzeit in Abhängigkeit von der Reglertemperatur:

$$\int_0^{\tau_v(T_{Reg})} dt = \frac{A_R \cdot p}{n \Phi \cdot R} \int_0^{L_R} \frac{dz}{K_1(T_{Reg}) \cdot z^2 + K_2(T_{Reg}) \cdot z + K_3(T_{Reg})} \quad (\text{A.15})$$

Die Lösung dieses Integrals lautet [189]:

$$\tau_v(T_{\text{Reg}}) = \frac{A_R \cdot p}{n \Phi \cdot R} \left[\ln \left| \frac{2K_1(T_{\text{Reg}}) \cdot z + K_2(T_{\text{Reg}}) - \sqrt{4K_1(T_{\text{Reg}}) \cdot K_3(T_{\text{Reg}}) - K_2(T_{\text{Reg}})^2}}{2K_1(T_{\text{Reg}}) \cdot z + K_2(T_{\text{Reg}}) + \sqrt{4K_1(T_{\text{Reg}}) \cdot K_3(T_{\text{Reg}}) - K_2(T_{\text{Reg}})^2}} \right| \right]_0^{L_R} \quad (\text{A.16})$$

Für eine Reaktorlänge von 500 mm und einen Gesamtnormvolumenstrom von 150 l/h ergeben sich abhängig von der Reglertemperatur die in Tab. A.10 dargestellten Verweilzeiten.

Tab. A.10: Berechnete Verweilzeiten

T_{Reg} in °C	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050
τ_v in s	1,41	1,34	1,27	1,21	1,16	1,10	1,07	1,02	0,99	0,95	0,92	0,89

A.3 Apparatur „Thermowaage“

A.3.1 Abmessungen und Anordnung der Stahlproben im Reaktor

Die mit einer Bohrung versehenen Stahlproben werden direkt auf den Probenträger gesteckt. Die Temperaturmessung erfolgt im Innern der Stahlprobe, in etwa 1 mm Tiefe. Die Abmessungen und die Anordnungen auf dem Probenträger der verwendeten Stahlproben sind in Abb. A.4 dargestellt. Die zylindrische Standardstahlprobe (Einzelprobe) hat einen Durchmesser von 18 mm bei einer Dicke von 5 mm. In z-Richtung wird die Probe an der Mantelfläche angeströmt. Daneben wurden Versuche mit der Einzelprobe bei Anströmung der Stirnfläche durchgeführt (Einzelprobe quer). Außerdem erfolgten Experimente mit zwei Standardproben (Doppelprobe). Des Weiteren wurden Zylinder mit gleicher Oberfläche bei unterschiedlichem D/L-Verhältnis (Zylinderprobe) und mit kleinerer Oberfläche (Zylinderprobe klein, Zylinderprobe ganz klein) verwendet.

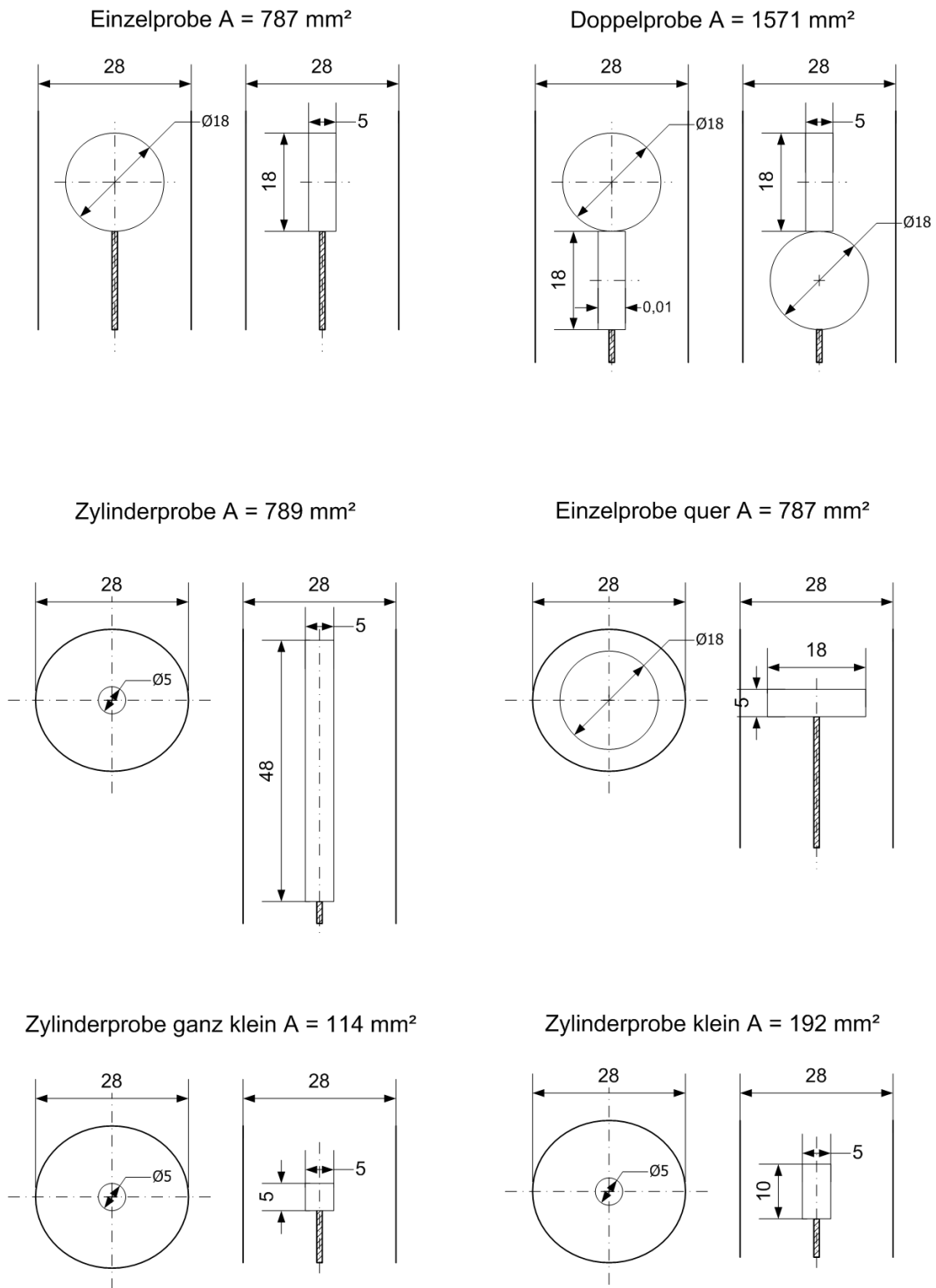


Abb. A.4: Abmessungen und Anordnungen der Stahlproben im Reaktor

A.3.2 Analytik

Im Folgenden sind die technischen Daten des verwendeten Mikro-GC-Systems und des CO/CO₂/H₂-Messgeräts dargestellt.

Tab. A.11: Daten des verwendeten Mikro-GC-Systems

Merkmal	Mikro-GC			
Gerätebezeichnung	Varian CP-4900			
Injektor	Microinjektor			
Detektor	WLD			
Trärgas	Helium mit 10 Vol.-% Wasserstoff			
Trennsäule	Molsieb	PPQ	5CB	Al ₂ O ₃
Säulenlänge in m	10 m	10 m	8 m	10 m
Injektortemperatur	50 °C	50 °C	100 °C	45 °C
Säulentemperatur	80 °C	100 °C	180 °C	50 °C
Säulendruck	150 kPa	170 kPa	200 kPa	150 kPa
Injektionsdauer	60 ms	60 ms	100 ms	25 ms
Analysendauer	300 s			

Tab. A.12: Daten der verwendeten Messgeräte

Gas	Messprinzip/Hersteller	Messber. in Vol.-%
CO	Infrarotmessgerät (nichtdispersiv) Hartmann & Braun Uras 14	0 - 0,02
		0 - 0,2
CO ₂		0 - 0,02
		0 - 0,2
H ₂	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	0 - 5
	Hartmann & Braun Caldos 17	0 - 50

A.3.3 Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl

Für die Berechnung der Bodensteinzahl wird von einem isothermen Reaktor bei einer Temperatur von 900 °C, durchströmt von einer C₂H₂/Ar-Mischung, ausgegangen. Der Probenträger und die Probe wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Tab. A.13: Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl für die Thermowaage

Variable	Wert
Reaktorlänge L _R	220 mm
Reaktorinnendurchmesser d _{R,i}	28 mm
Reaktorquerschnittsfläche A _R	615,75 mm ²
Betriebsdruck p	1,0 bar
Reaktortemperatur T _R	900 °C
${}^V \Phi_{ges,0,NTP}$	6,3 l/h (NTP)
${}^V \Phi_{ges}(p,T)$	27,1 l/h
Strömungsgeschwindigkeit v	0,012 m/s
kinematische Viskosität $\nu_{Ar}(900^\circ\text{C})$	$1,285 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Reynoldszahl Re	0,26
Diffusionskoeffizient $D_{C_2H_2/Ar}(p,T)$	$1,717 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
axialer Dispersionskoeffizient D _{ax}	$1,753 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Bodensteinzahl Bo	15,8

A.4 Vakuumapparatur

A.4.1 Temperaturprofile

In Abb. A.5 ist ein typisches axiales Temperaturprofil bei einer Reglertemperatur von 1000 °C dargestellt. Die Position „0“ entspricht dabei der Innenseite des zur Ofentür gewandten Strahlschutzschirms. Im Bereich der Stahlproben treten Temperaturunterschiede von maximal 25 K auf (Abb. A.6). Aus Abb. A.6 ist zu erkennen, dass während der 10-minütigen Haltephase ein Temperatenausgleich erfolgt bei dem die Proben ihre stationäre Endtemperatur annehmen. Die Abkühlung bis zu einer Temperatur von 850 °C erfolgt mit einer Abkühlrate von etwa 7 K/min.

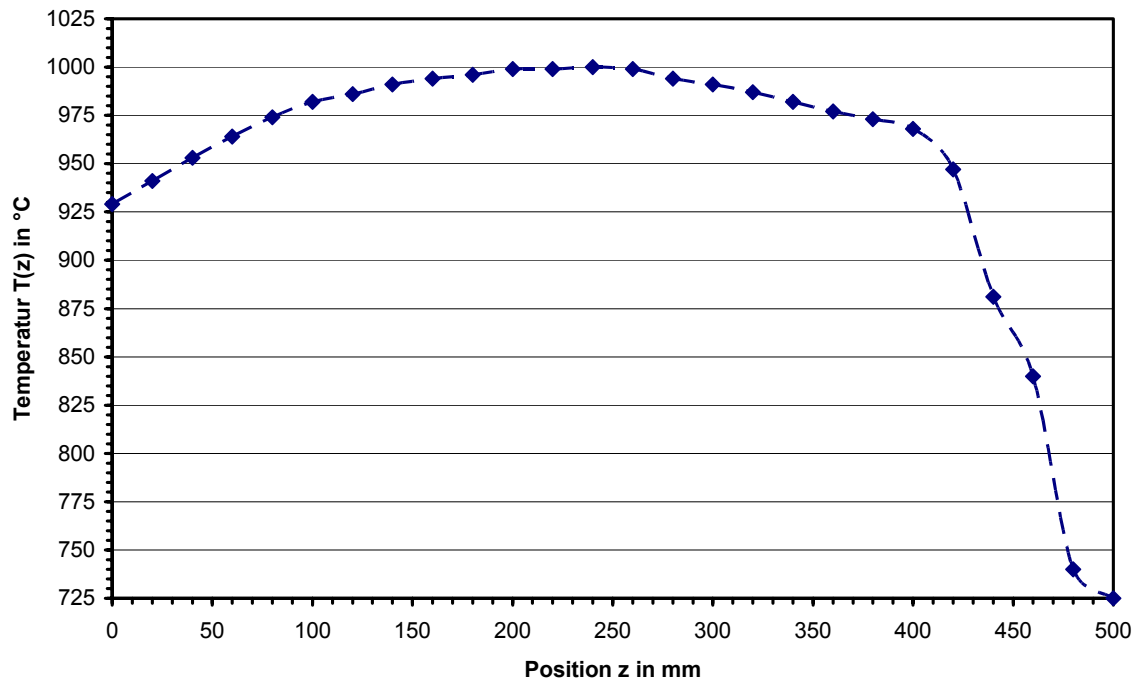


Abb. A.5: Axiales Temperaturprofil in der Vakuumapparatur

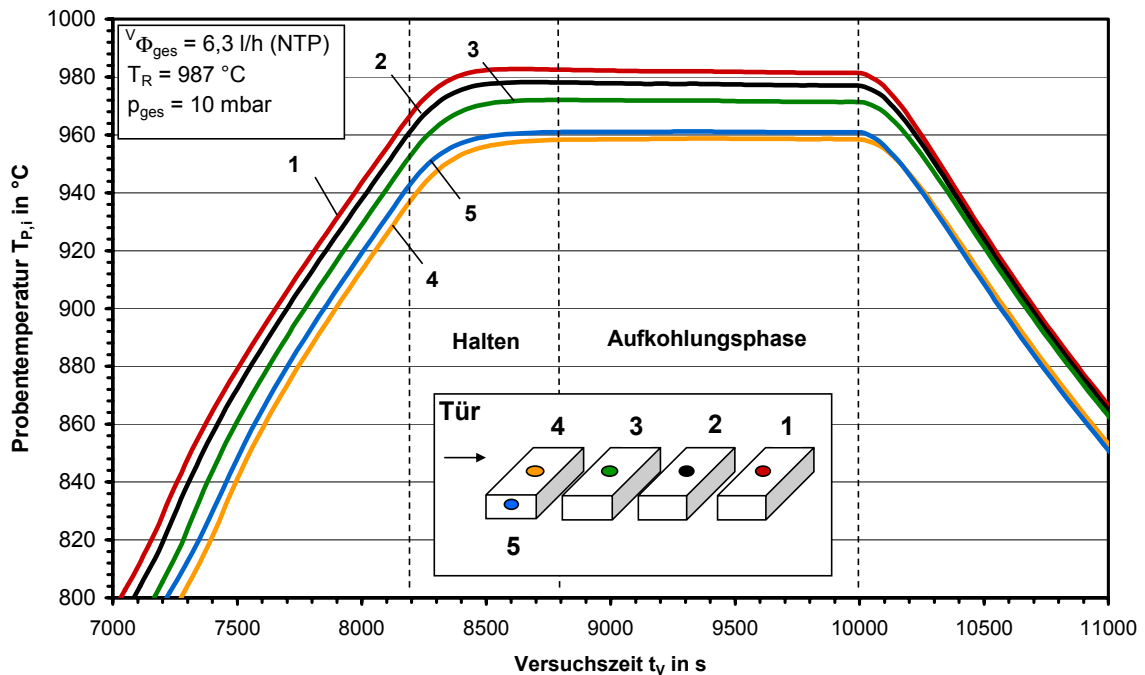


Abb. A.6: Temperaturverlauf in den Stahlproben

A.4.2 Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl

Für die Berechnung der Bodensteinzahl (vgl. Kap. A.2.3) wird von einem isothermen Reaktor von 400 mm Länge ausgegangen, der bei einer Temperatur von 1000 °C von einer $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ -Mischung durchströmt wird. Diese beiden Gase stellen die Hauptbestandteile der Aufkohlungsatmosphäre dar. Der Bereich der Strahlschirme wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurde von einer Ethin/Wasserstoffmischung ausgegangen. Die berechnete Bodenstein-Zahl liegt mit einem Wert von 0,33 (Tab. A.14) im Bereich eines Rührkessels. Für eine vereinfachende Modellierung könnte damit der Bereich zwischen den Strahlschirmen als Rührkessel betrachtet werden. Allerdings müssten in diesem Fall die Eintrittsgaszusammensetzung abgeschätzt werden.

Tab. A.14: Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl für die Vakuumapparatur

Variable	Wert
Reaktorlänge L_R	400 mm
Reaktorinnendurchmesser $d_{R,i}$	135 mm
Reaktorquerschnittsfläche A_R	14314 mm ²
Betriebsdruck	10 mbar
Reaktortemperatur T_R	1000 °C
${}^v \Phi_{ges}(NTP)$	6,3 l/h
${}^v \Phi_{ges}(p,T)$	2974,6 l/h
Strömungsgeschwindigkeit v	0,058 m/s
kinematische Viskosität $\nu_{H_2}(1000^\circ C)$	0,1256 m ² /s
Reynoldszahl Re	0,062 (0,6 für C ₂ H ₂)
Diffusionskoeffizient $D_{C_2H_2/H_2}(p,T)$	$7,04 \cdot 10^{-2}$ m ² /s
axialer Dispersionskoeffizient D_{ax}	$7,04 \cdot 10^{-2}$ m ² /s
Bodensteinzahl Bo	0,33

A.4.3 Berechnung der Gaszusammensetzung

Da der Wasserstoffsensoren querempfindlich auf gasförmige Kohlenwasserstoffe reagiert, wurde die Gaszusammensetzung unter Berücksichtigung der vom Hersteller angegebenen Korrekturfaktoren für die Komponenten CH₄, C₂H₂, C₂H₄ und C₆H₆ nach folgender iterativer Vorgehensweise bestimmt.

Zunächst wurden aus dem gemessenen Wasserstoffanteil die Volumenanteile der gaschromatographisch gemessenen Kohlenwasserstoffe bestimmt. Anschließend wurde für diese Volumenanteile die Querempfindlichkeit auf das Wasserstoffsignal bestimmt und dieses mit einem entsprechenden Faktor korrigiert. Danach wurde mit dem korrigierten Wasserstoffanteil erneut die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe bestimmt und aus dieser neuen Verteilung erneut die Querempfind-

lichkeit berechnet. Nach 5 Iterationsschritten lag die Abweichung des Wasserstoffanteils nur noch bei etwa 0,01 %.

A.4.4 Berechnung der austretenden Stoffströme

Die austretenden Gasströme setzen sich allein aus Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen zusammen:

$${}^n\Phi_{aus,ges} = \sum_{j=1}^n {}^n\Phi_{KW_j,aus} + {}^n\Phi_{H_2,aus} \quad (A.17)$$

Die Stoffströme der einzelnen Abgaskomponenten werden aus dem Gesamtstrom und den gemessenen Stoffmengenanteilen y_i berechnet:

$${}^n\Phi_{KW_j,aus} = y_{KW_j,aus} \cdot {}^n\Phi_{ges,aus} \quad (A.18)$$

$${}^n\Phi_{H_2,aus} = y_{H_2,aus} \cdot {}^n\Phi_{ges,aus} \quad (A.19)$$

Die austretenden Stoffmengenströme werden nun über eine Wasserstoffbilanz berechnet:

$${}^n\Phi_{H,0} = \sum_{j=1}^n {}^n\Phi_{H,KW_j,aus} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,aus} \quad (A.20)$$

Für ein beliebiges Aufkohlungs gas ergibt sich unter Verwendung der Wasserstoffzahl Z_H :

$$Z_{H,AG} \cdot {}^n\Phi_{AG,0} = \sum_{j=1}^n Z_{H,KW_j} \cdot {}^n\Phi_{H,KW_j,aus} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,aus} \quad (A.21)$$

Zusammen mit den Gl. A.18 und A.19 lässt sich der gesamte austretende Stoffstrom und damit auch die austretenden Stoffströme der Komponenten berechnen.

$${}^n\Phi_{ges,aus} = \frac{Z_{H,AG} \cdot {}^n\Phi_{AG,0}}{\sum_{j=1}^n Z_{H,KW_j} \cdot y_{KW_j,aus} + 2 \cdot y_{H_2,aus}} \quad (A.22)$$

Die reaktionsbedingte Änderung des Stoffstroms errechnet sich zu:

$$e = \frac{{}^n\Phi_{ges,aus}}{{}^n\Phi_{AG,0}} \quad (A.23)$$

Für Ethin liegt e bei Werten um 0,9 - 1.

A.4.5 Abschätzung der Ethinverarmung während der Aufkohlung

Interessant ist die Frage, ob bei den Aufkohlungsversuchen in der Vakuumanlage gegebenenfalls eine stofftransportbedingte Verarmung von Ethin im Bereich der Stahloberflächen die Aufkohlungsergebnisse beeinflussen könnte, bzw. inwieweit die Betrachtung des gesamten Ofenraums bei einer geringen Chargierdichte von etwa 1 Vol.-% notwendig ist. Für eine Bewertung wurde der eingeleitete Ethinstrom mit dem maximal auftretenden Aufkohlungsstrom und dem durch Diffusion von Ethin in Wasserstoff transportierten Strom bei den Aufkohlungstemperaturen 960 und 1010 °C und einem Gesamtdruck von 10 mbar verglichen.

Der bei einem Volumenstrom von 6,3 l/h (NTP) in die Vakuumanlage eintretende Ethinstoffmengenstrom beläuft sich auf:

$${}^n\Phi_{C_2H_2,0} = 7,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (\text{A.24})$$

Der im Rahmen der thermogravimetrischen Untersuchungen (vgl. Kap. 7.2.3.2) gemessene maximale Aufkohlungsstrom bei einem Ethingehalt von 1 Vol.-% liegt für eine ähnliche Chargierdichte ($\gamma_{\text{Charge,VA}} = 9,3 \cdot 10^{-3}$, $\gamma_{\text{Charge,TG}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$) und für eine Temperatur von 960 °C bei

$${}^n\varphi_{C,\text{Stahl,max}}(960^\circ\text{C}) = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s}) \quad (\text{A.25})$$

Für eine Proben temperatur von 1010 °C ergibt sich eine maximale Aufkohlungsstromdichte von

$${}^n\varphi_{C,\text{Stahl,max}}(1010^\circ\text{C}) = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s}) \quad (\text{A.26})$$

Die Stahlproben haben eine Oberfläche von

$$A_P = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \quad (\text{A.27})$$

Daraus errechnen sich die maximalen Aufkohlungsströme bei 960 und 1010 °C zu:

$${}^n\Phi_{C,\text{Stahl,max}}(960^\circ\text{C}) = 8,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (\text{A.28})$$

$${}^n\Phi_{C,\text{Stahl,max}}(1010^\circ\text{C}) = 6,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (\text{A.29})$$

Unter der Annahme eines Aufkohlungsnutzungsgrades $x_{C,\text{Stahl}}$ von 1 werden die folgenden Ethinströme benötigt:

$${}^n\Phi_{C_2H_2,\text{min}}(960^\circ\text{C}) = 4,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (\text{A.30})$$

$${}^n\Phi_{C_2H_2,\text{min}}(1010^\circ\text{C}) = 3,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (\text{A.31})$$

Für die Berechnung der Ethinverarmung wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Es wird von einem linearen Abfall der Ethinkonzentration zwischen der Kernströmung und der Stahloberfläche ausgegangen.
2. Entsprechend den geometrischen Verhältnissen in der Retorte wird ein maximaler Abstand der Probenoberfläche von der Kernströmung von $dx = 0,1$ m festgelegt.
3. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass bei einer Temperatur von 960 °C bereits 20 % des eingesetzten Ethins, bei 1010 °C 30 % vor Erreichen der Stahlprobe durch homogene Pyrolyse weiterreagiert sind und nicht mehr für die Aufkohlung zur Verfügung stehen. Diese Annahme resultiert daraus, dass sich die Probe etwa in der Mitte des Reaktors befindet und dass bei den Versuchen zur Pyrolyse von Ethin in der Apparatur Umsatzgrade von 40 bis 60 % gemessen wurden (vgl. Abb. D.28, Abb. D.29). Daraus ergeben sich für die Aufkohlung verfügbare Ethinströme von $6,25 \cdot 10^{-5}$ mol/s bei 960 °C und $5,47 \cdot 10^{-5}$ mol/s bei 1010 °C .
4. Da das Aufkohlungsgas überwiegend aus Wasserstoff und Ethin besteht (vgl. Kap. 7.3.3), wird bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten vereinfachend von einem binären Gemisch ausgegangen.

Die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten für Ethin/Wasserstoffgemische wurde nach der in Kap. A.2.3 dargestellten Methode von Chapman-Enskog [187] durchgeführt.

$$D_{C_2C_2/H_2}(960\text{ °C}, 10\text{ mbar}) = 0,0624\text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{A.32})$$

$$D_{C_2C_2/H_2}(1010\text{ °C}, 10\text{ mbar}) = 0,0704\text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{A.33})$$

Der maximale Diffusionsstrom ergibt sich zu:

$${}^n \Phi_{C_2H_2, Diff} = A_{P, Diff} \cdot D_{C_2H_2/H_2}(T, p) \cdot \frac{dc_{C_2H_2}}{dx} \quad (\text{A.34})$$

$A_{P, Diff}$ beschreibt die Gesamtfläche über den Proben:

$$A_{P, Diff} = 1,1 \cdot 10^{-2}\text{ m}^2 \quad (\text{A.35})$$

Die berechneten Konzentrationen an Ethin lauten:

$$c_{C_2H_2, Bulk}(960\text{ °C}, 10\text{ mbar}) = 7,8 \cdot 10^{-2}\text{ mol/m}^3 \quad (\text{A.36})$$

$$c_{C_2H_2, Bulk}(1010\text{ °C}, 10\text{ mbar}) = 6,6 \cdot 10^{-2}\text{ mol/m}^3 \quad (\text{A.37})$$

Die berechneten maximalen Diffusionsströme (für $c_{C_2H_2, Stahl} = 0$) bei 960 bzw. 1010 °C lauten:

$${}^n\Phi_{C_2H_2,Diff}(960^\circ C, 10\text{ mbar}) = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} \quad (\text{A.38})$$

$${}^n\Phi_{C_2H_2,Diff}(1010^\circ C, 10\text{ mbar}) = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} \quad (\text{A.39})$$

Das durch die Aufkohlung verbrauchte Ethin macht nur etwa 16 % des durch Diffusion transportierbaren Ethinstroms bei Verarmung der Stahloberfläche aus. Damit ist nicht mit einer Verarmung der Oberfläche durch Stofftransportlimitierung zu rechnen. Der Vergleich des eingesetzten Ethinstroms (Gl. A.24) mit dem maximal für die Aufkohlung verbrauchten Ethinstrom (Gl. A.30) zeigt, dass etwas mehr als 40 % für die Aufkohlung verbraucht werden. Unter der Annahme, dass maximal 30 % des eingesetzten Ethins durch homogene Pyrolysereaktionen verloren gehen, ist mit einer Unterversorgung allerdings nicht zu rechnen.

B Ergänzungen zur CFD-Simulation

B.1 Berücksichtigung von Wärmestrahlung

B.1.1 Grundbegriffe der Wärmestrahlung

Im Gegensatz zur Wärmeübertragung durch Konvektion oder durch Leitung ist der Strahlungswärmeübergang nicht an Materie gebunden. Die Wärmestrahlung hängt von der Art der strahlenden Substanz und von der Temperatur ab. Ein strahlender Körper kann in bestimmten Wellenlängenbereichen Strahlung emittieren und absorbieren. Wenn er im gesamten einfallenden Wellenlängenbereich Strahlung absorbieren kann, wird er als schwarzer Körper bezeichnet. Eine wichtige Größe zur quantitativen Beschreibung der Wärmestrahlung ist die spektrale Intensität, die von der Wellenlänge, der Temperatur und der Richtung abhängt:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}(T, \chi, \lambda) \quad (\text{B.1})$$

Unter Berücksichtigung der Strahlungsintensität dP_{λ} ergibt sich für die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Richtung folgender Zusammenhang:

$$I_{\lambda}(\chi) = \frac{dP_{\chi\lambda}}{dA \cdot \cos \chi \cdot d\Omega \cdot d\lambda} \quad (\text{B.2})$$

Für schwarze Strahler hängt die spektrale Intensität nicht von der Richtung ab:

$$I_{s,\lambda} = \frac{dP_{\chi\lambda}}{dA \cdot \cos \chi \cdot d\Omega \cdot d\lambda} \quad (\text{B.3})$$

Die Strahlungsleistung über eine Fläche ergibt sich durch Integration von Gl. (B.3) über die Halbkugel. Die flächenbezogene abgestrahlte Energie eines schwarzen Körpers im Wellenlängenbereich $d\lambda$ lässt sich nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz folgendermaßen formulieren [190]:

$$dq_s = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 \cdot \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{h \cdot c}{k \cdot \lambda \cdot T}\right)} \cdot d\lambda \quad (\text{B.4})$$

Für technische Anwendungen ist die über den gesamten Wellenlängenbereich emittierte Strahlung von Bedeutung. Hierzu wird das Planck'sche Strahlungsgesetz für eine feste Temperatur über den gesamten Wellenlängenbereich integriert. Das Ergebnis ist die Stefan-Boltzmann-Gleichung:

$$q_s = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 \cdot \int_0^{\infty} \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{h \cdot c}{k \cdot \lambda \cdot T}\right)} \cdot d\lambda \quad (\text{B.5})$$

Vereinfacht ergibt sich:

$$q_s = \frac{2 \cdot k^4 \cdot \pi^5}{15 \cdot h^3 \cdot c^2} \cdot T^4 \quad (\text{B.6})$$

Die Parameter des Bruchterms lassen sich zur Stefan-Boltzmann-Konstanten σ_s zusammenfassen:

$$q_s = \sigma_s \cdot T^4 \quad (\text{B.7})$$

Die Eigenschaften von Oberflächen realer Körper weichen in vielen Fällen von denen des schwarzen Strahlers ab. Ein Teil der auftreffenden Strahlung wird reflektiert (Reflexionsgrad ρ), ein Teil adsorbiert (Adsorptionsgrad α) und ein Teil (Transmissionsgrad τ) wird transmittiert. Es gilt [191]:

$$\alpha + \beta + \tau = 1 \quad (\text{B.8})$$

Die wichtigste Größe zur Berechnung der die Oberfläche verlassenden Strahlung ist der wellenlängen- und richtungsabhängige Emissionsgrad ε . Dieser gibt das Verhältnis der emittierten Energie eines realen Körpers zu der eines schwarzen Körpers an. Ist der Emissionsgrad unabhängig von der Wellenlänge handelt es sich um einen grauen Strahler. Für diffus strahlende Körper kann die Richtungsabhängigkeit vernachlässigt werden [132]. Für reale Körper wird Gl. (B.7) modifiziert zu:

$$q_s = \varepsilon \cdot \sigma_s \cdot T^4 \quad (\text{B.9})$$

B.1.2 Formulierung der Strahlungstransportgleichung

Für die Bilanzierung der Strahlung entlang einer Wegstrecke s wird die Änderung der Intensität aufgrund von Streuung und Absorption betrachtet. Es wird die Energiebilanz um ein infinitesimal kleines Volumenelement für ein Strahlenbündel aufgestellt, dass sich in Richtung s ausbreitet und einen Raumwinkel $d\Omega$ bildet. Im Folgenden werden Streuungseffekte vernachlässigt und nur Absorption berücksichtigt. Außerdem wird von einem nicht emittierenden Gas ausgegangen.

Die Energiebilanz ergibt sich folgendermaßen:

$$\underbrace{I_\lambda(l) \cdot dA \cdot d\Omega \cdot d\lambda}_{\text{eintretende Strahlung}} = \underbrace{I_\lambda(l+dl) \cdot dA \cdot d\Omega \cdot d\lambda}_{\text{austretende Strahlung}} + \underbrace{dP_{a,\lambda}}_{\text{absorbierte Strahlung}} \quad (\text{B.10})$$

Die absorbierte Strahlungsleistung ist proportional zur einfallenden Intensität:

$$dP_{a,\lambda} = I_\lambda(l) \cdot dA \cdot d\Omega \cdot d\lambda \cdot dl \cdot K_{a,\lambda}(l) \quad (\text{B.11})$$

$K_{a,\lambda}$ wird als spektraler Absorptionskoeffizient bezeichnet. Durch Einsetzen von Gl. (B.11) in Gl. (B.10) und Umformen ergibt sich das Bouguersche Gesetz:

$$\frac{dI_\lambda(l)}{dl} = -I_\lambda(l) \cdot K_{a,\lambda}(l) \quad (\text{B.12})$$

Die Lösung dieser Differenzialgleichung ist das Lambert-Beersches-Gesetz:

$$I_\lambda(l) = I_0(l) \cdot \exp\left(-\int_0^l K_{a,\lambda}(l) \cdot dl\right) \quad (\text{B.13})$$

Der Exponent in Gl. (B.13) wird als optische Dicke bezeichnet und stellt ein Maß für die Schwächung einfallender Strahlung dar.

$$\kappa = \int_0^l K_{a,\lambda}(l) \cdot dl \quad (\text{B.14})$$

Für Gase mit konstanter Zusammensetzung, Druck und Temperatur ist der Absorptionskoeffizient ortsunabhängig und Gl. (B.14) vereinfacht sich zu:

$$\kappa = K_a \cdot l \quad (\text{B.15})$$

Herrscht lokal ein thermisches Gleichgewicht, muss die im Volumenelement absorbierte Strahlung wieder emittiert werden. Analog zu Gl. (B.11) gilt:

$$dP_{e,\lambda} = I_{s,\lambda}(l) \cdot dA \cdot d\Omega \cdot d\lambda \cdot dl \cdot K_{e,\lambda}(l) \quad (\text{B.16})$$

Damit erweitert sich die Strahlungstransportgleichung für ein absorbierendes und emittierendes Medium zu:

$$\frac{dI_\lambda(l)}{dl} = -I_\lambda(l) \cdot K_{a,\lambda}(l) + I_{s,\lambda}(l) \cdot K_{e,\lambda}(l) \quad (\text{B.17})$$

B.1.3 Beschreibung des DO-Strahlungsmodells

In FLUENT 6.1 stehen insgesamt fünf Strahlungsmodelle zur Verfügung, die sich in der Komplexität unterscheiden und für unterschiedliche Anwendungen geeignet sind [192]:

- **Discrete Transfer Radiation Model (DTRM)**
- **Discrete Ordinates Radiation Model (DORM)**
- **Rosseland Radiation Model (Ro-RM)**
- **P1-Radiation Model (P1-RM)**
- **Surface-to-Surface Radiation Model (S2-RM)**

Um für einen bestimmten Anwendungsfall das geeignete Modell auszuwählen, können einige Kriterien heran gezogen werden. Die verwendeten Strahlungsmodelle decken jeweils unterschiedliche Bereiche der optischen Dicke ab, in denen sie die besten Ergebnisse liefern. Das P1- und das Rosseland Modell sind für optisch dichte Medien ($\kappa \gg 1$) geeignet. Für Problemstellungen mit optisch dünnen Medien ($\kappa < 1$), lassen sich nur mit dem DTR- und dem DOR-Model gute Berechnungsergebnisse erzielen. Das DOR-Model ist das aufwändigste Modell mit dem die besten Ergebnisse erzielt werden können. Allerdings ist der Rechenaufwand sehr hoch.

Mit Hilfe des DOR-Modells wird der von einer Fläche in einen Raum emittierte Strahlungswärmefluss durch Zusammenfassen einzelner Strahlen in Strahlenbündel berechnet [193-197]. Dazu werden Strahlen, die die Oberfläche über eine Vielzahl von Winkeln verlassen, vereinfachend zu einem oder einer kleinen Anzahl von Strahlen zusammengefasst. Jedes Volumenelement strahlt immer nur in die vom Benutzer vorgegebenen Richtungen. Für eine 3D-Simulation wird der Strahlungsraum in acht Oktanten eingeteilt. Die Diskretisierung in diesen Oktanten wird mit zwei Raumwinkeln beschrieben. In FLUENT kann die Feinheit dieser Diskretisierung eingestellt werden. Mit steigender Strahlenanzahl nimmt die Genauigkeit der Berechnung zu. Für die Aufteilung eines Oktanten in jeweils vier Intervalle ergeben sich insgesamt 128 Strahlungstransportgleichungen ($4 \times 4 \times 8$). Eine weitere Erhöhung der Rechengenauigkeit wird durch die so genannte Pixelation erzielt. Dabei wird die eine Oberfläche verlassende Strahlungsenergie weiter unterteilt, um geometrisch bedingte Effekte auszugleichen. Diese können zum Beispiel daraus resultieren, dass ein Strahlenbündel teilweise wieder in das Ausgangselement in zwei benachbarte Zellen strahlt. Bei einer 3×3 Pixelation wird die über einen Strahl austretende Energie durch neun geteilt.

Mit diesem Modell können die meisten Strahlungsprobleme simuliert werden, Es können Strahlungsbanden eingestellt werden, d.h. die Simulation von nicht-grauer Strahlung ist möglich. Gas- und Partikelstrahlung können ebenfalls berücksichtigt werden.

B.2 Vereinfachende Annahmen für Stoffdaten

Um den Rechenaufwand nicht zu groß werden zu lassen, wurden für die Simulationen folgende Vereinfachungen und Annahmen getroffen:

- Der Emissionsgrad der Reaktorwand wurde mit $\varepsilon = 1$ festgelegt (schwarzer Strahler).
- Alle verwendeten Spezies wurden als ideale Gase definiert
- Die Wärmekapazitäten, Viskositäten und Wärmeleitfähigkeiten wurden unabhängig von der Temperatur gewählt.
- Für die Simulation der Strömung und der Reaktion in der Vakuumapparatur mit mehreren Gasspezies wurde ein temperatur- und stoffunabhängiger Diffusionskoeffizient von $D = 0,07 \text{ m}^2/\text{s}$ festgelegt (entspricht etwa dem binären Diffusionskoeffizient D_{H_2/C_2H_2} bei 10 mbar und $980 \text{ }^\circ\text{C}$.).

B.3 Ergänzungen zur CFD-Simulation „Thermowaage“

Das Netz für die Thermowaage wurde wie bereits in Kap. 5.3.1 erwähnt für eine rotationssymmetrische Geometrie als 2 D-Modell erstellt. Eine Hälfte der Geometrie besteht aus 2344 Einzelflächen. Für die Darstellung der Ergebnisse wurde eine spiegelbildliche Projektion gewählt (vgl. Kap. 5.3.3).

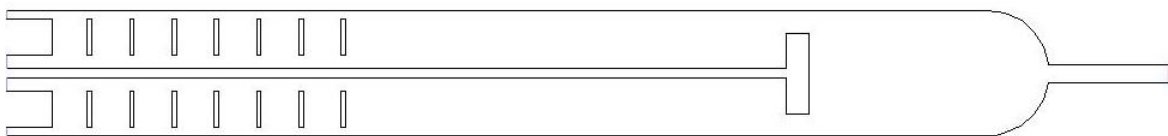


Abb. B.1 Geometrie „Thermowaage“

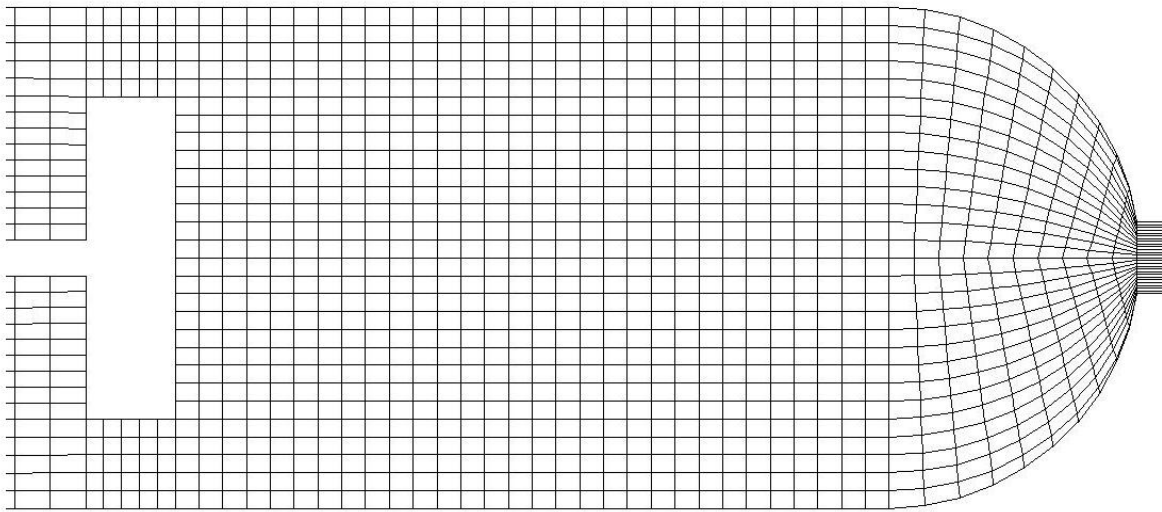


Abb. B.2 Ausschnitt der Vernetzung „Thermowaage“

B.4 Ergänzungen zur CFD-Simulation „Vakuumapparatur“

B.4.1 Geometrie

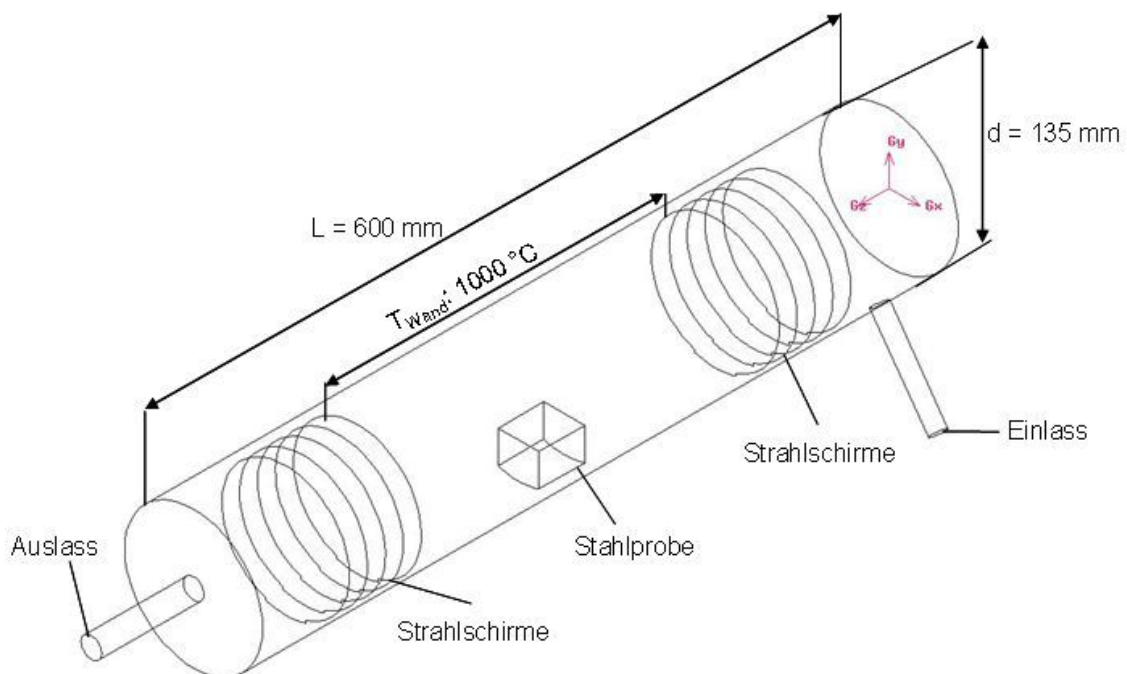


Abb. B.3 Geometrie „Vakuumapparatur“

B.4.2 CFD-Simulation der homogenen Pyrolyse von Propan

Das von Bajohr aufgestellte formalkinetische Reaktionsmodell zur homogenen Propanpyrolyse [12] wurde in die bestehende Strömungssimulation implementiert. Das reaktionskinetische Modell besteht aus 9 Spezies und 10 Reaktionen. In der Simulation wurde auch die Diffusion über einen globalen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. In Abb. B.4 - Abb. B.8 sind einige berechnete Verläufe der Stoffmengenanteile für die Spezies Propan, Propen, Ethen, Ethin und Methan dargestellt. Der Verlauf des Propananteils zeigt sehr deutlich, dass Propan schon am Eintritt des Reaktors umgesetzt wird (Abb. B.4). Es bilden sich die Zwischenprodukte Propen (Abb. B.5) und Ethen (Abb. B.6), die ihrerseits in Ethin (Abb. B.7) und Methan (Abb. B.8) gespalten werden. Besonders interessant ist dabei der Verlauf des Ethinanteils. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Bereich der Stahlprobe noch nicht der Maximalwert erreicht wird. Für die Aufkohlung bedeutet dies, dass nur ein begrenzter Ethinstrom zur Verfügung steht. Eine ähnliche Simulation mit dem in Kap. 6.1.5 vorgestellte Modell zur Ethinpyrolyse konnte bisher nicht durchgeführt werden, da die Stoffdaten der Komponente Vinylacetylen nicht in der Fluent-Stoffdatenbank vorhanden sind und da standardmäßig keine reaktionskinetischen Ansätze mit Hemmterm integriert werden können. Dies kann zukünftig mit User-Defind-Functions bzw. über das Zusatzprogramm Detchem geschehen.

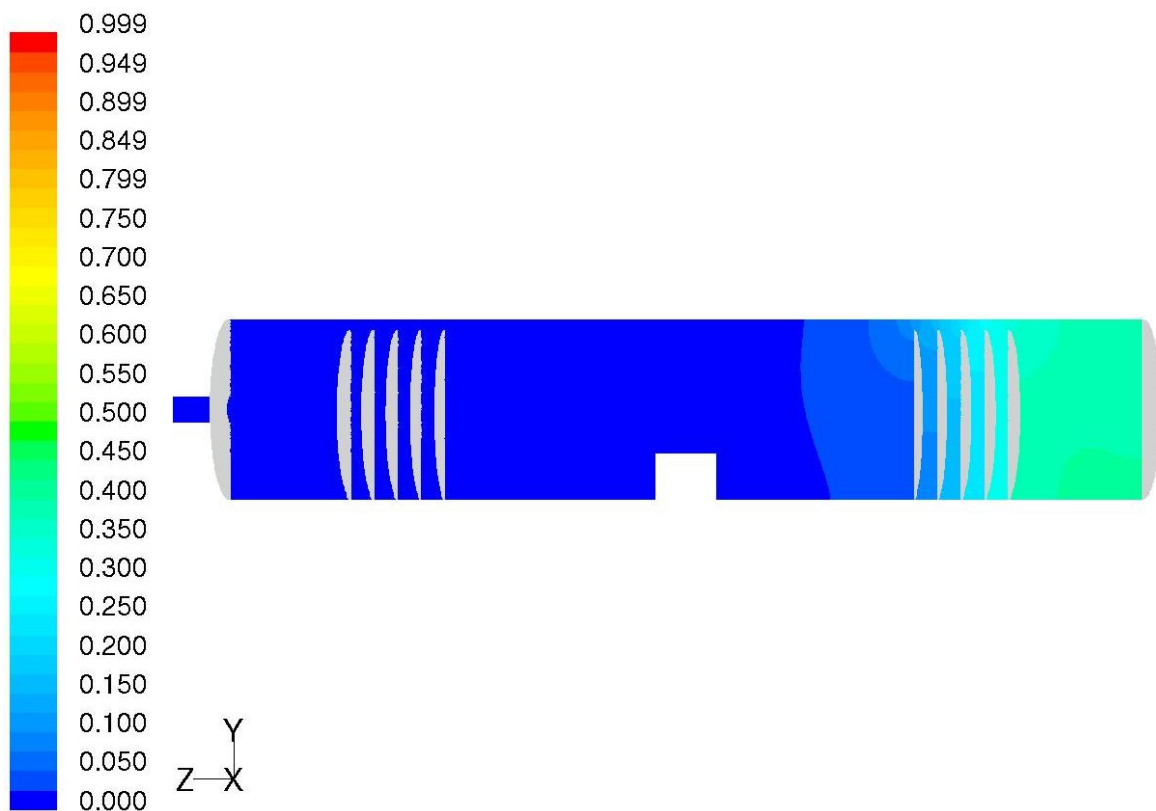


Abb. B.4 Verlauf des Propanstoffmengenanteils

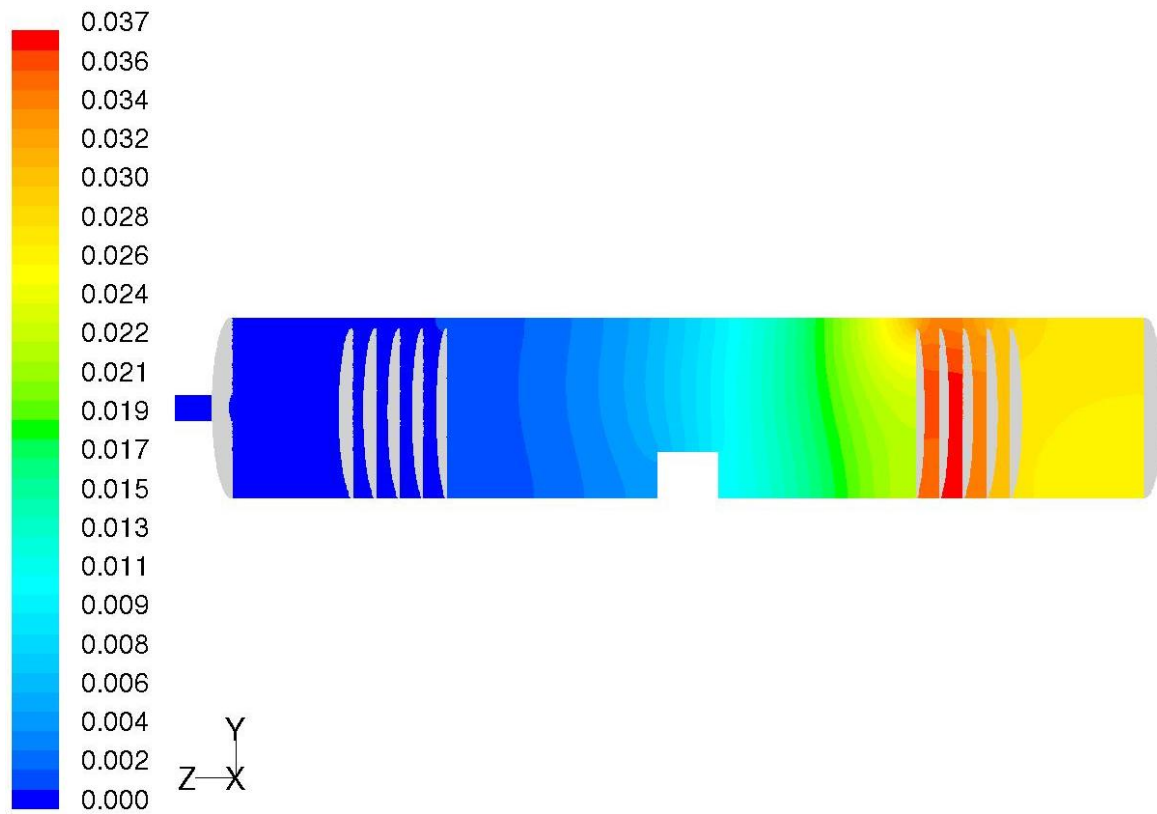


Abb. B.5 Verlauf des Propenstoffmengenanteils

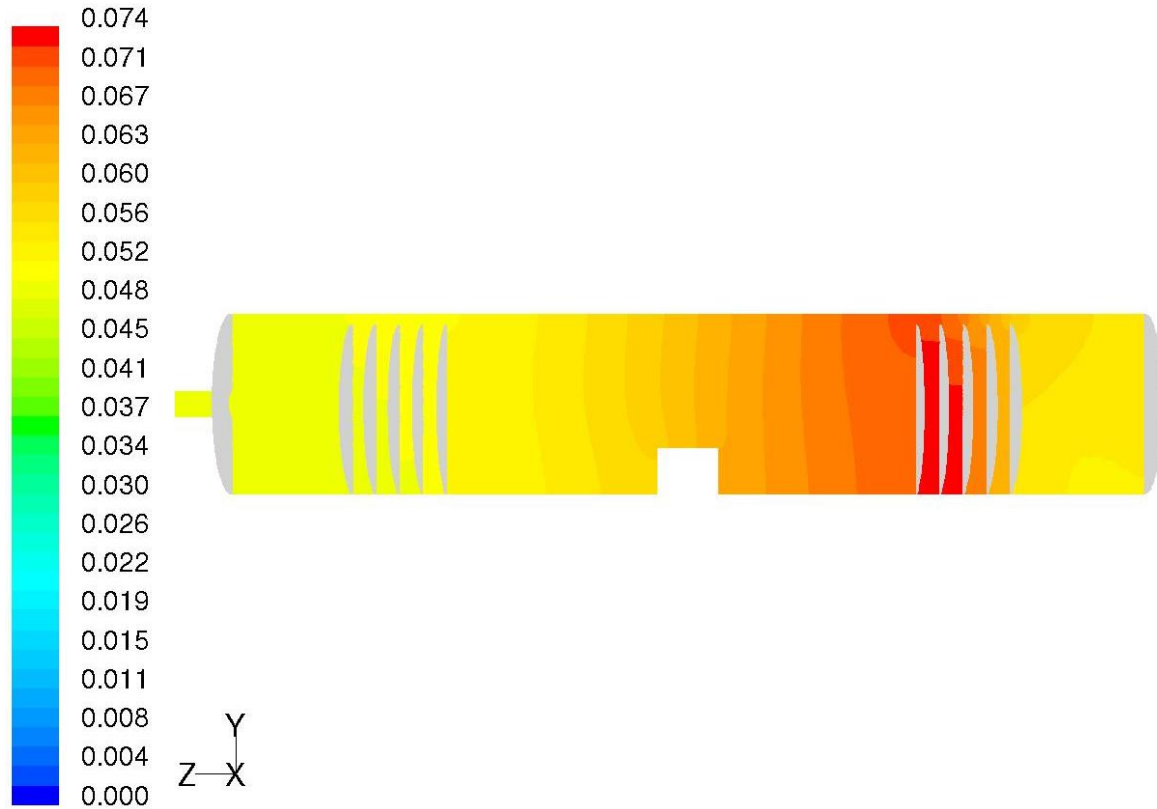


Abb. B.6 Verlauf des Ethenstoffmengenanteils

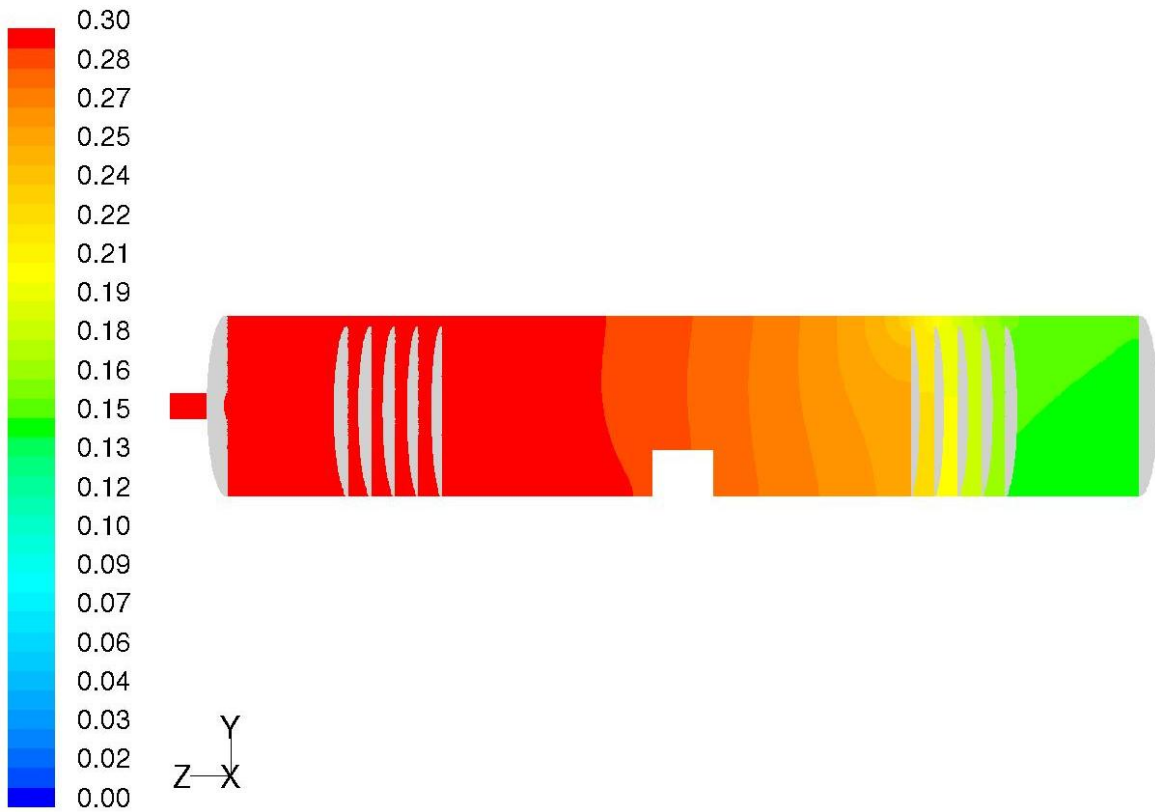


Abb. B.7 Verlauf des Ethinstoffmengenanteils

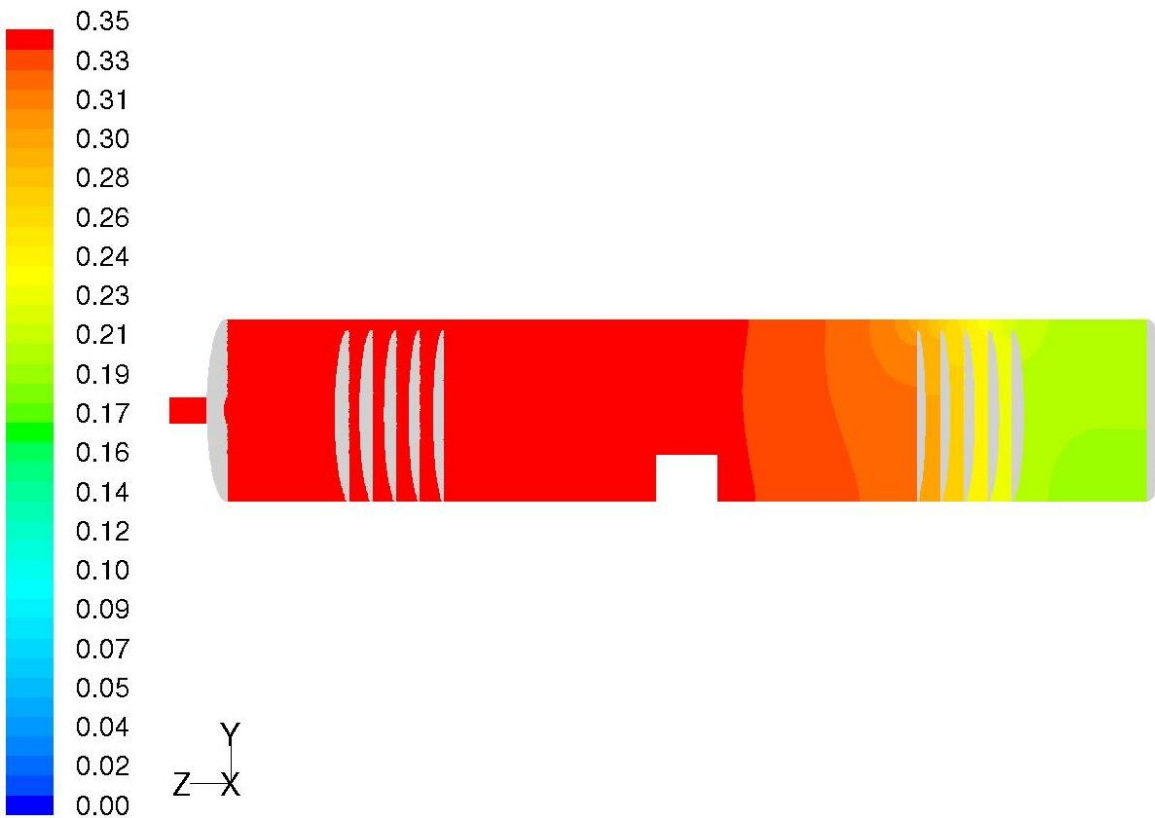


Abb. B.8 Verlauf des Methanstoffmengenanteils

C Modellierung der Ethinpyrolyse

C.1 Modellgleichungen

Für die Modellierung wurde ein nicht-isothermer Plug-Flow-Reaktor angenommen. Die gemessenen axialen Temperaturprofile wurden mit der in Gl. A.1 dargestellten Anpassungsfunktion in das Modell implementiert. Aus der allgemeinen differentiellen Stoffbilanz werden mit Hilfe der in Tab. 6.1 dargestellten kinetischen Ansätzen die Stoffbilanzen für die im Modell berücksichtigten Spezies aufgestellt. Für eine Komponente i lautet die allgemeine Stoffbilanz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla(c_i \cdot v) - \nabla(-D_i \cdot \nabla c_i) + \sum_n \nu_{i,n} \cdot r_n \quad (\text{C.1})$$

Für die weitere Betrachtung werden folgende Annahmen getroffen:

1. Auf Grund der in Kap. A.2.3 berechneten Bodenstein-Zahl größer 100 wird die axiale Diffusion vernachlässigt.
2. Es findet kein Stofftransport über die Reaktorwand statt.
3. Die Stoffmengenänderung in Folge der Reaktionen kann auf Grund der starken Verdünnung und der stoffmengenneutralen Reaktionen von Ethin zu höheren Kohlenwasserstoffen vernachlässigt werden.
4. Es liegt zeitliche Stationarität vor.
5. Es liegt nur ein axiales Konzentrationsprofil vor.

Damit vereinfacht sich Gl. C.1 zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 = -\frac{d(v \cdot c_i)}{dz} + \sum_n \nu_{i,n} \cdot r_n \quad (\text{C.2})$$

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n wurden Arrhenius-Ansätze gewählt:

$$k_n(T) = k_{0,n} \cdot \exp\left\{\frac{-E_{A,0}}{R \cdot T}\right\} \quad (\text{C.3})$$

Mit den in Tab. 6.1 dargestellten kinetischen Ansätzen ergeben sich die Quellterme der betrachteten Spezies:

Methan:

$$\sum_n v_{CH_4,n} \cdot r_n = 2k_3(T) \cdot c_{C_2H_2}^{0,35} \cdot c_{H_2}^{0,22} - 2k_4(T) \cdot c_{CH_4}^{0,21} \quad (C.4)$$

Ethin:

$$\begin{aligned} \sum_n v_{C_2H_2,n} \cdot r_n = & -k_1(T) \cdot c_{C_2H_2} \cdot c_{H_2}^{0,36} + k_2(T) \cdot c_{C_2H_4}^{0,5} - k_3(T) \cdot c_{C_2H_2}^{0,35} \cdot c_{H_2}^{0,22} \\ & + k_4(T) \cdot c_{CH_4}^{0,21} - k_5(T) \frac{c_{C_2H_2}^{1,9}}{1 + 18c_{H_2}} - 2k_6(T) \cdot c_{C_2H_2}^{1,6} + 2k_7(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,75} \\ & - k_8(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,6} \cdot c_{C_2H_2}^{1,3} \end{aligned} \quad (C.5)$$

Ethen:

$$\sum_n v_{C_2H_4,n} \cdot r_n = k_1(T) \cdot c_{C_2H_2} \cdot c_{H_2}^{0,36} - k_2(T) \cdot c_{C_2H_4}^{0,5} \quad (C.6)$$

Vinylacetylen:

$$\begin{aligned} \sum_n v_{C_4H_4,n} \cdot r_n = & k_6(T) \cdot c_{C_2H_2}^{1,6} + 2k_7(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,75} - k_7(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,75} \\ & - k_8(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,6} \cdot c_{C_2H_2}^{1,3} \end{aligned} \quad (C.7)$$

Benzol:

$$\sum_n v_{C_6H_6,n} \cdot r_n = k_8(T) \cdot c_{C_4H_4}^{0,6} \cdot c_{C_2H_2}^{1,3} - k_9(T) \frac{c_{C_6H_6}^{0,75}}{1 + 22c_{H_2}} \quad (C.8)$$

Kohlenstoff:

$$\sum_n v_{C,n} \cdot r_n = 2k_5(T) \frac{c_{C_2H_2}^{1,9}}{1 + 18c_{H_2}} \cdot c_{C_2H_2}^{1,3} + 6k_9(T) \frac{c_{C_6H_6}^{0,75}}{1 + 22c_{H_2}} \quad (C.9)$$

Wasserstoff:

$$\begin{aligned} \sum_n v_{H_2,n} \cdot r_n = & -k_1(T) \cdot c_{C_2H_2} \cdot c_{H_2}^{0,36} + k_2(T) \cdot c_{C_2H_4}^{0,5} - 3k_3(T) \cdot c_{C_2H_2}^{0,35} \cdot c_{H_2}^{0,22} \\ & + 3k_4(T) \cdot c_{CH_4}^{0,21} + k_5(T) \frac{c_{C_2H_2}^{1,9}}{1 + 18c_{H_2}} + 3k_9(T) \frac{c_{C_6H_6}^{0,75}}{1 + 22c_{H_2}} \end{aligned} \quad (C.10)$$

C.2 Ergänzende Berechnungsergebnisse

Ergänzend zu Kap. 6.1.5 sind im Folgenden die mit dem formalkinetischen Modell berechneten Konzentrationen der Spezies Methan (Abb. C.1), Vinylacetylen (Abb. C.2) und Wasserstoff (Abb. C.3) zusammen mit den Messwerten aufgetragen. Bis

auf Methan bei der Ethinpyrolyse unter Wasserstoffzugabe bei Temperaturen größer 900 °C ist eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten festzustellen.

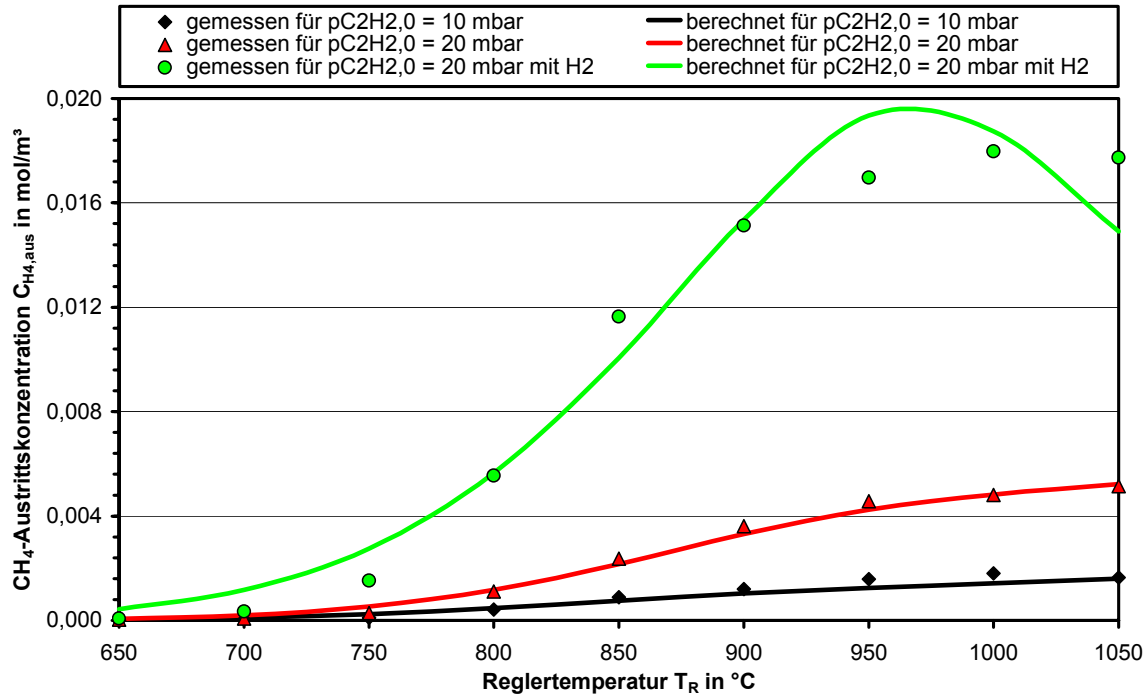


Abb. C.1: Vergleich der berechneten und der gemessenen Methan-Austrittskonzentrationen

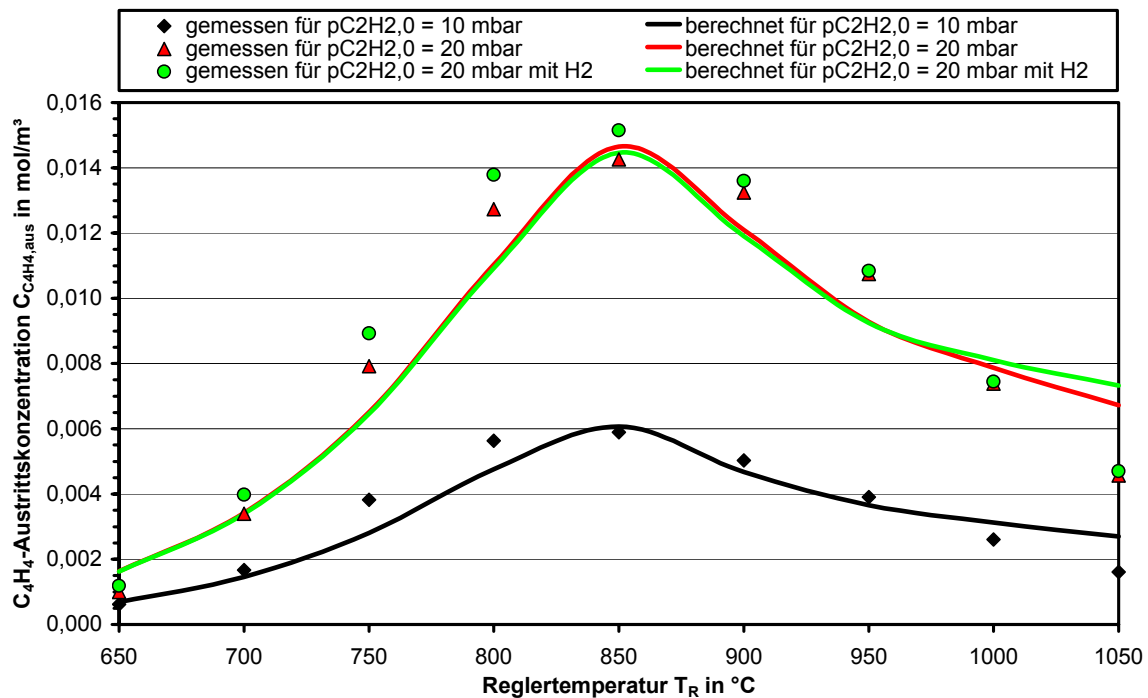


Abb. C.2: Vergleich der berechneten und der gemessenen Vinylacetylen-Austrittskonzentrationen

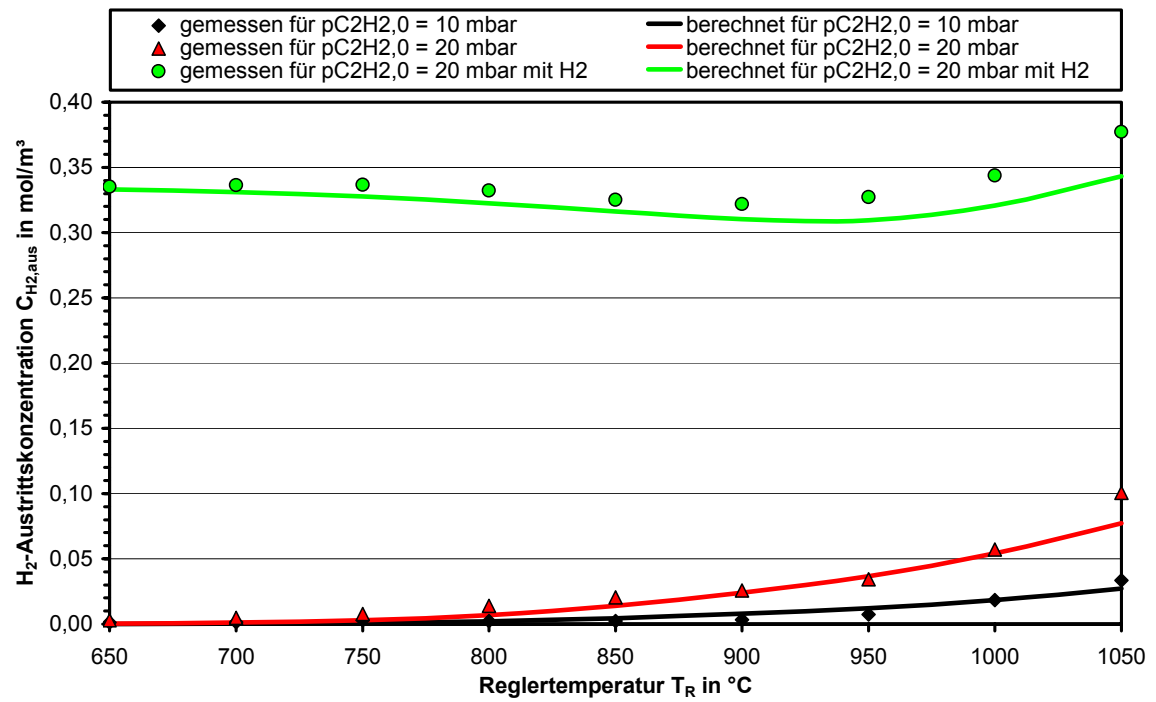


Abb. C.3: Vergleich der berechneten und der gemessenen Wasserstoff-Austrittskonzentrationen

D Ergänzungen zu den Versuchen zur homogenen Pyrolyse von Ethin

D.1 Versuche an der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

Im Folgenden sind die bei der homogenen Pyrolyse gebildeten Nebenprodukte dargestellt. Höhere Kohlenwasserstoffe als Toluol konnten nicht reproduzierbar detektiert werden. Dazu hätte ein Versuchsaufbau gewählt werden müssen, bei dem die höheren Kohlenwasserstoffe direkt nach dem Reaktorausritt auskondensiert werden können. In dem verwendeten online-GC konnten die gasförmigen Substanzen bis zu Toluol analysiert werden.

Die Ausbeuten an Ethan liegen insgesamt auf geringem Niveau (Abb. D.1). Die Maximalwerte liegen zwischen 0,04 und 0,1 C-%. Interessanterweise wird die Ethanbildung nicht von einer Wasserstoffzugabe begünstigt. Ein Grund hierfür könnte im erhöhten Umsatzgrad von Ethin unter Wasserstoffzugabe liegen (vgl. Abb. 6.1).

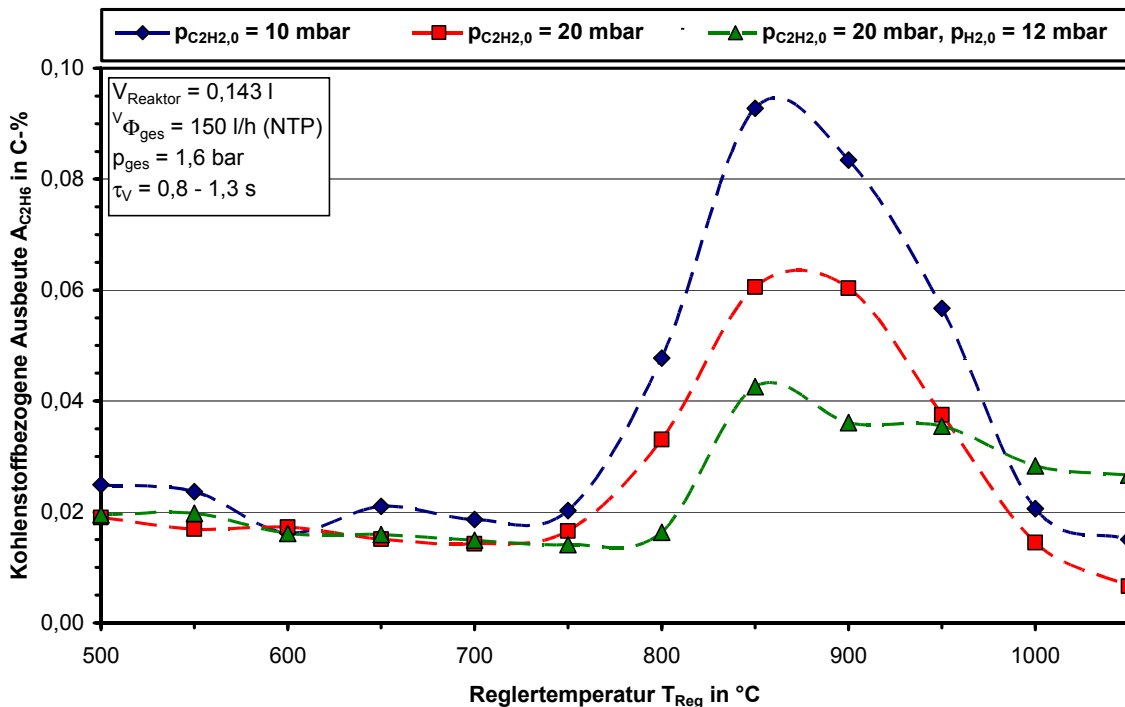


Abb. D.1: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Ethan von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

An C₃-Kohlenwasserstoffen konnten Propin und Propadien identifiziert werden. In Spuren entstand auch Propen (Abb. D.4). Wie bei Methan und Ethen beginnt deren Bildung ab etwa 700 °C. Propadien erreicht eine maximale Ausbeute von 0,36 % bei 900 °C, Propin von 1,2 % schon bei 850 °C (Abb. D.2, Abb. D.3). Die Zugabe von Wasserstoff hat sowohl auf die Bildung von Propadien als auch von Propin eine hemmende Wirkung. Durch weitere Abspaltung von Wasserstoff können die C₃-Spezies als Ausgangsprodukt die Aromatenbildung unterstützen [141-142].

Propen, das schon in geringen Mengen in Ethin vorhanden war, zeigt einen ähnlichen stufigen Umsatzverlauf wie Ethin (vgl. Abb. D.4 mit Abb. 6.1). Propan entsteht nur bei den Versuchen mit Wasserstoffzugabe (Abb. D.5). Die Spezies 1,2-Butadien (Abb. D.6), c-1,3-Pentadien (Abb. D.7), 1-Hexen-3in (Abb. D.8) und Toluol (Abb. D.9) weisen für alle drei Eingangsgasgemische Maxima im Temperaturbereich von 800 bis 900 °C auf. Bis auf die Bildung von 1-Hexen-3in, das in die Gruppe der stark ungesättigten langkettigen Polymerisationsprodukte von Ethin einzustufen ist, ist ein deutlich hemmender Einfluss der Wasserstoffzugabe auf die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen wie Toluol zu erkennen. Dies unterstützt die Aussage, dass zusätzlicher Wasserstoff die Bildung von polyaromatischen Verbindungen behindert, während die Bildung von Polymerprodukten aus Ethin nicht beeinträchtigt wird.

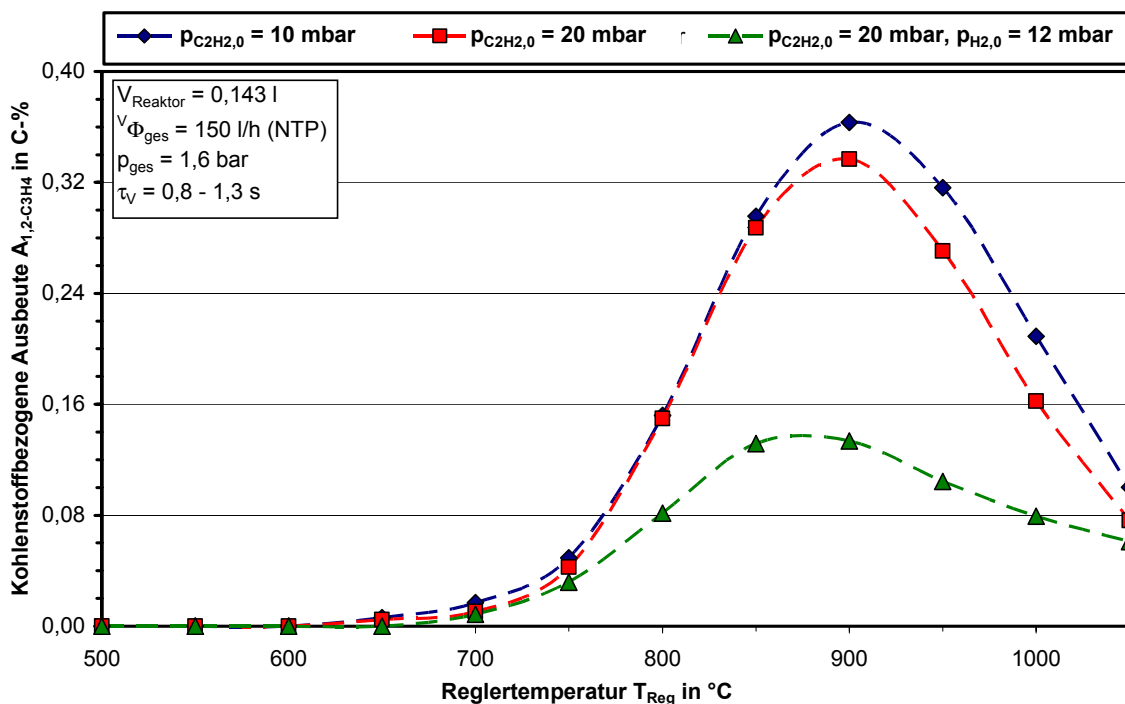


Abb. D.2: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Propadien von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

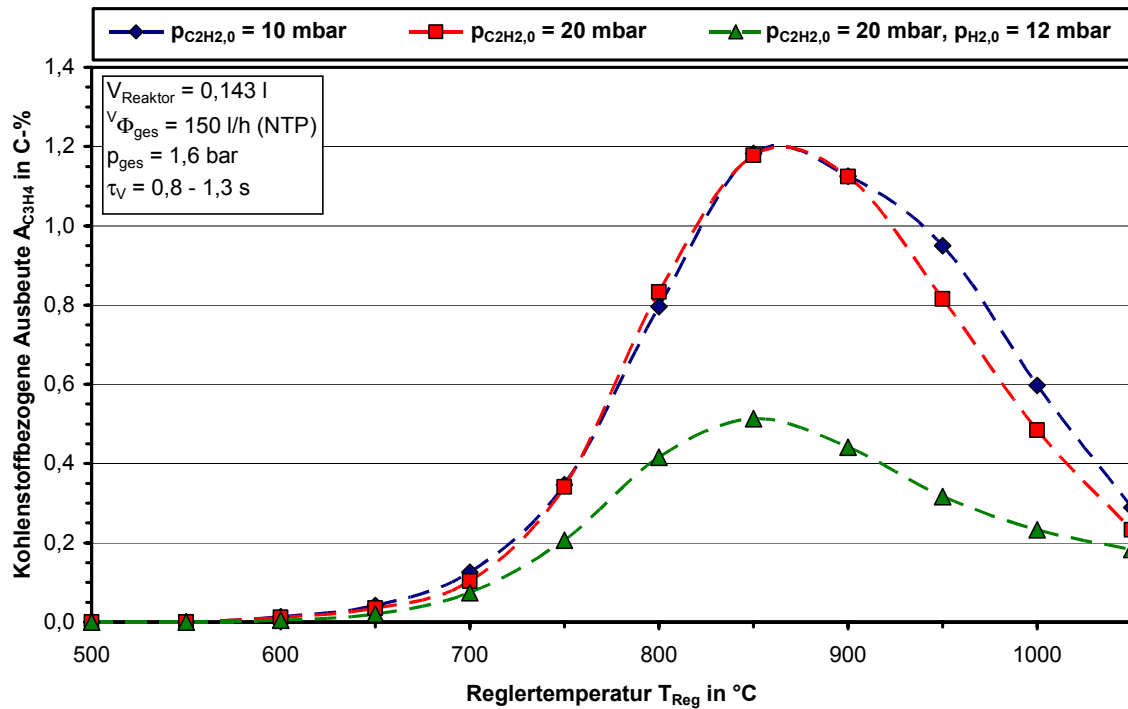


Abb. D.3: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Propin von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

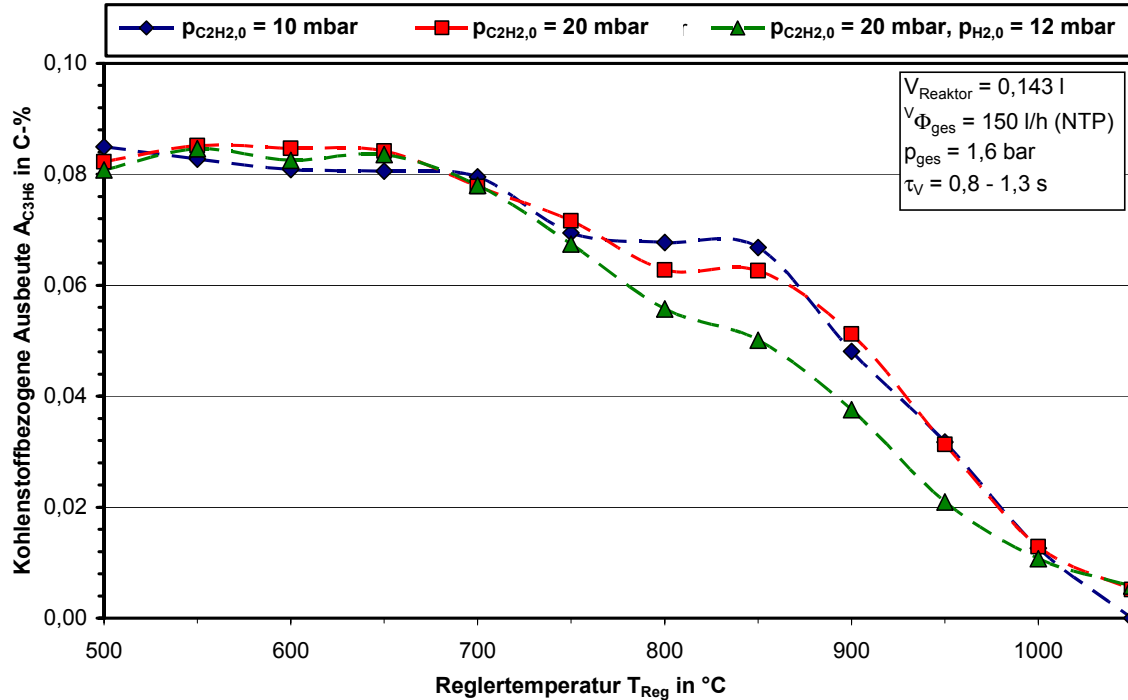


Abb. D.4: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Propen von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

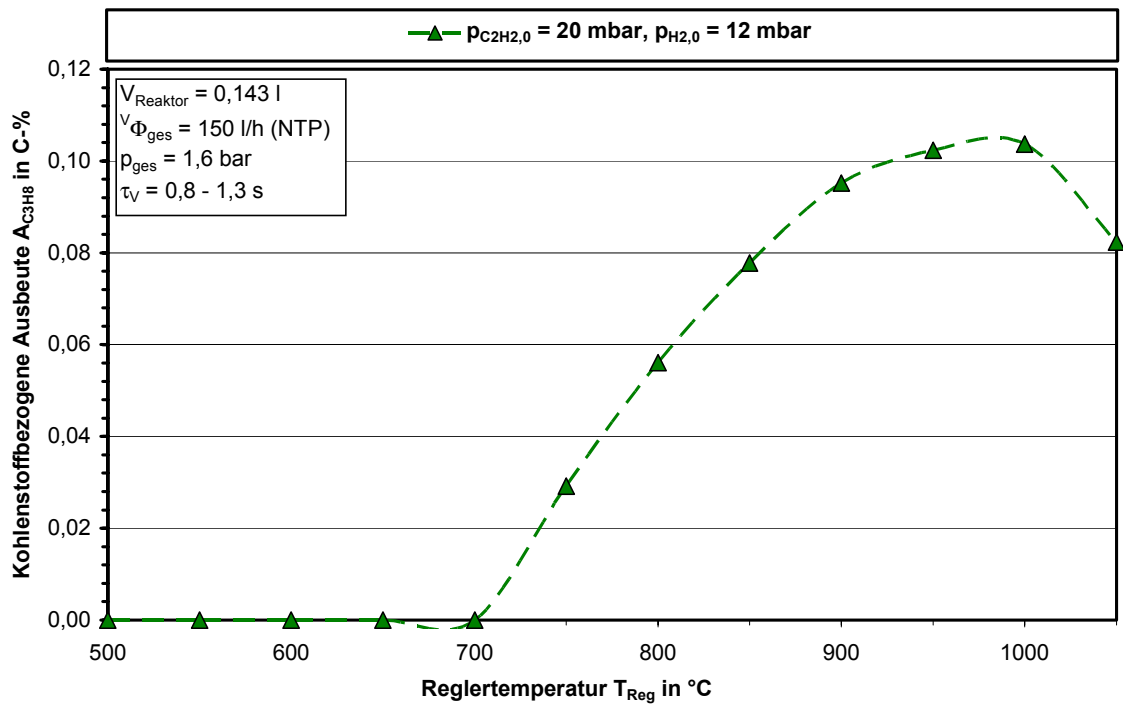


Abb. D.5: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Propan von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

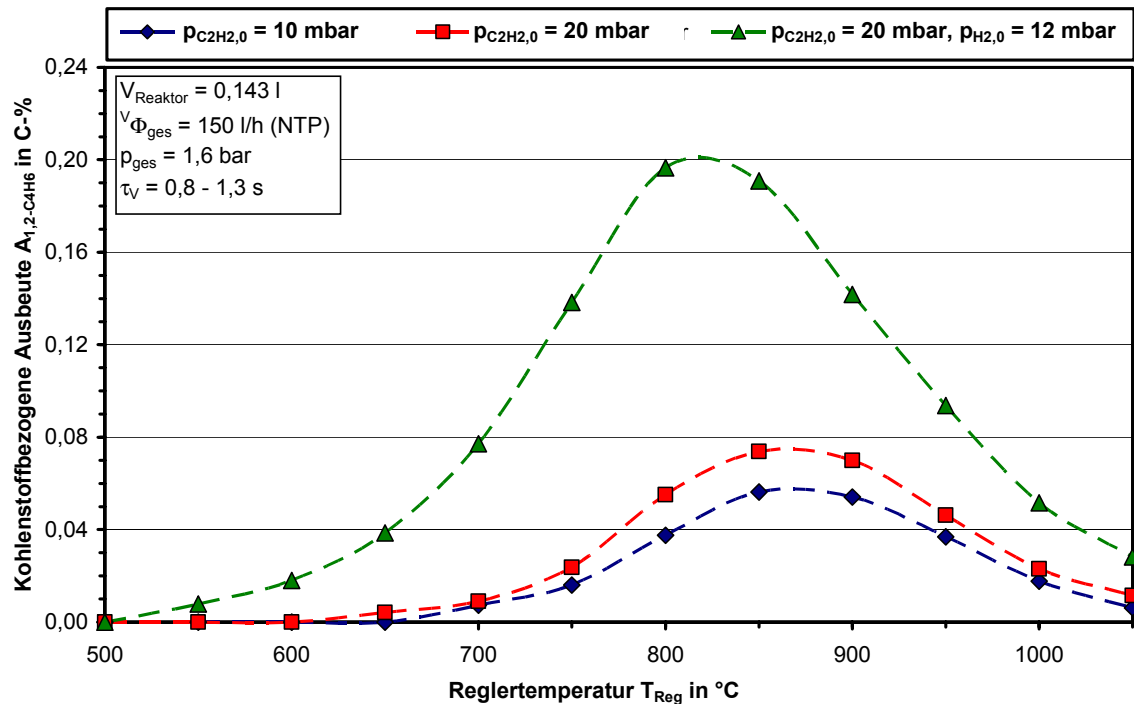


Abb. D.6: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an 1,2-Butadien von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

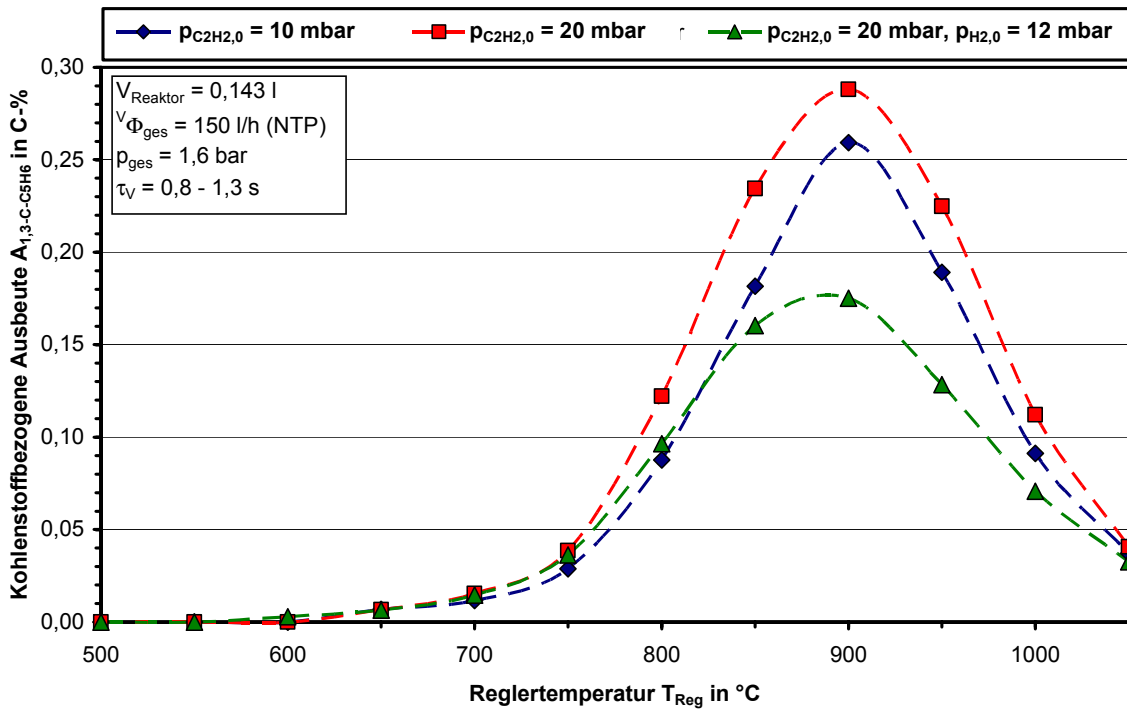


Abb. D.7: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an 1,3-cyclo-Pentadien von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

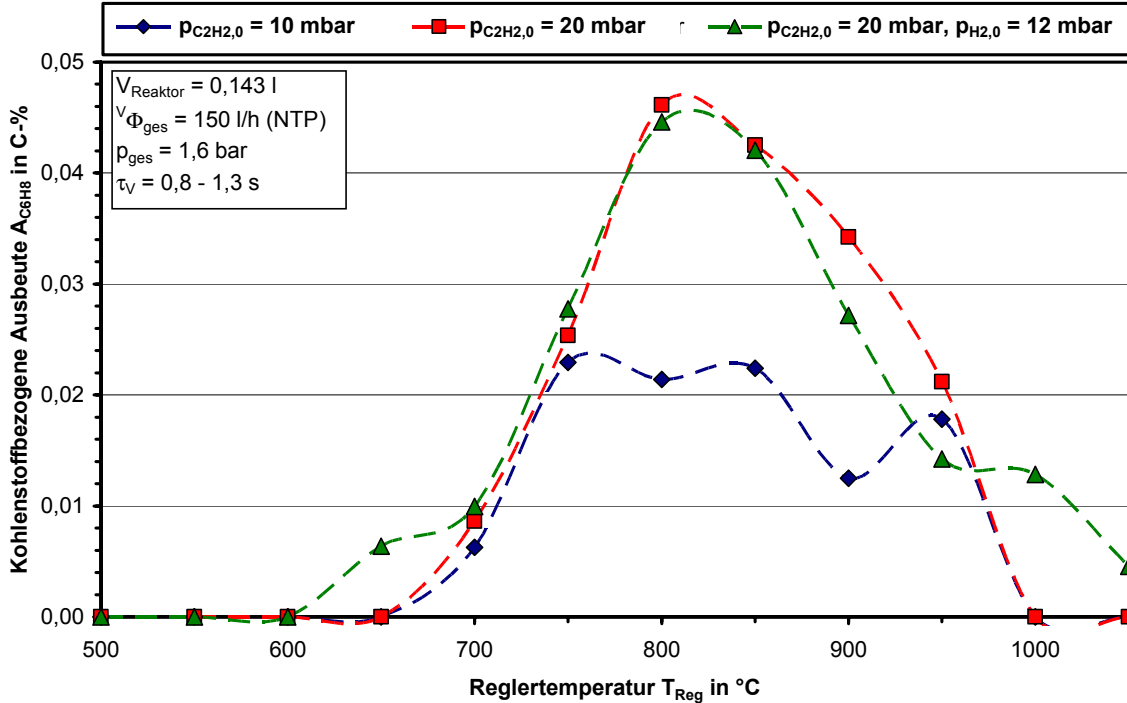


Abb. D.8: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an 1 Hexen-3-in von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

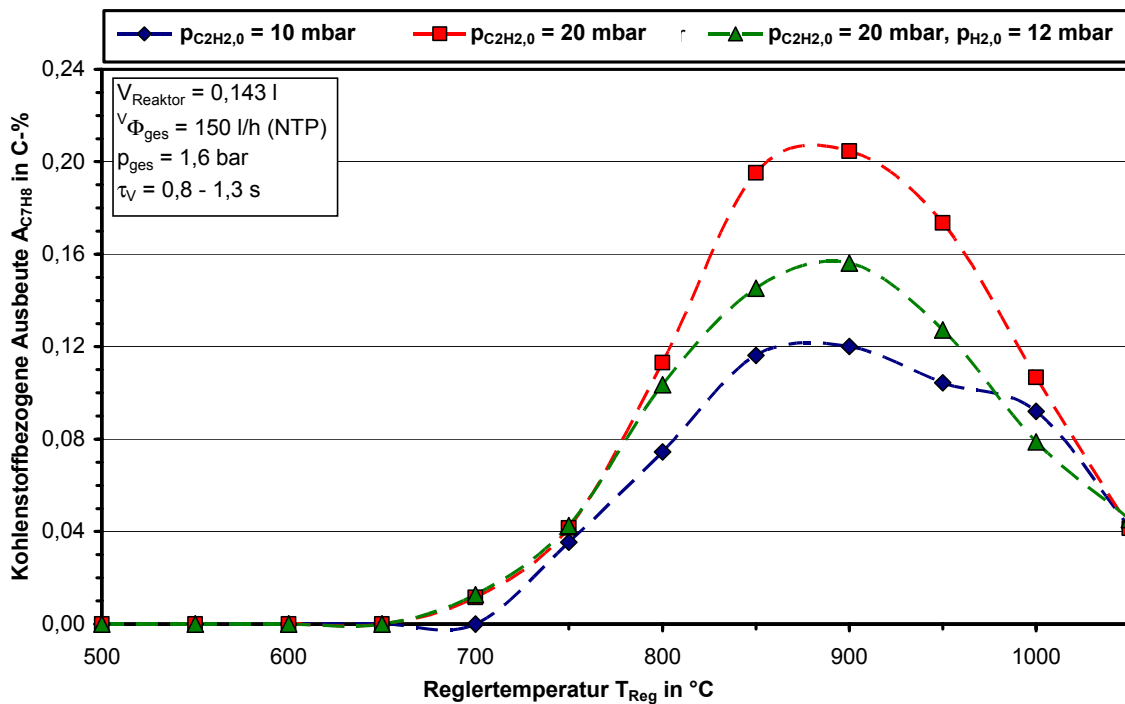


Abb. D.9: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Toluol von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Zugabe von Wasserstoff

D.2 Versuche an der Thermowaage

D.2.1 Ethinpyrolyse

Die Umsätze der an der Thermowaage durchgeführten Versuche zur homogenen Pyrolyse von Ethin sind in Tab. D.1 dargestellt. Der Umsatzgrad liegt zwischen 9,3 und 80,3 %. In Abb. D.10 - Abb. D.12 sind ergänzend zu den Ausführungen in Kap. 6.2.1 Umsatzgrade, kohlenstoffbezogene Ausbeuten, Wasserstoffanteile und Selektivitäten für die Versuche bei einer Reglertemperatur von 950 °C in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt dargestellt. Die entsprechenden Darstellungen für eine Reglertemperatur von 1000 °C finden sich in Abb. D.13 - Abb. D.22.

Tab. D.1: Umsatz bei der Ethinpyrolyse

T_R in °C	$V_{\Phi_{ges,0}}$ in l/h (NTP)	$y_{C_2H_2,0}$ in Vol.-%	$U_{C_2H_2}$ in %	
900	6	1,62	52,2	
950	3	0,25	33,8	
		0,50	45,4	
		1,00	61,6	
		1,62	74,2	
	6	0,25	14,7	
		0,50	26,5	
		1,00	48,1	
		1,62	66,2	
	9	0,25	9,3	
		0,50	17,5	
		1,00	36,7	
		1,62	64,6	
	1000	3	0,25	42,4
			0,50	56,1
			1,00	70,0
			1,62	80,3
6		0,25	25,8	
		0,50	40,3	
		1,00	60,0	
		1,62	71,6	
9		0,25	17,5	
		0,50	29,3	
		1,00	51,2	
		1,62	69,7	

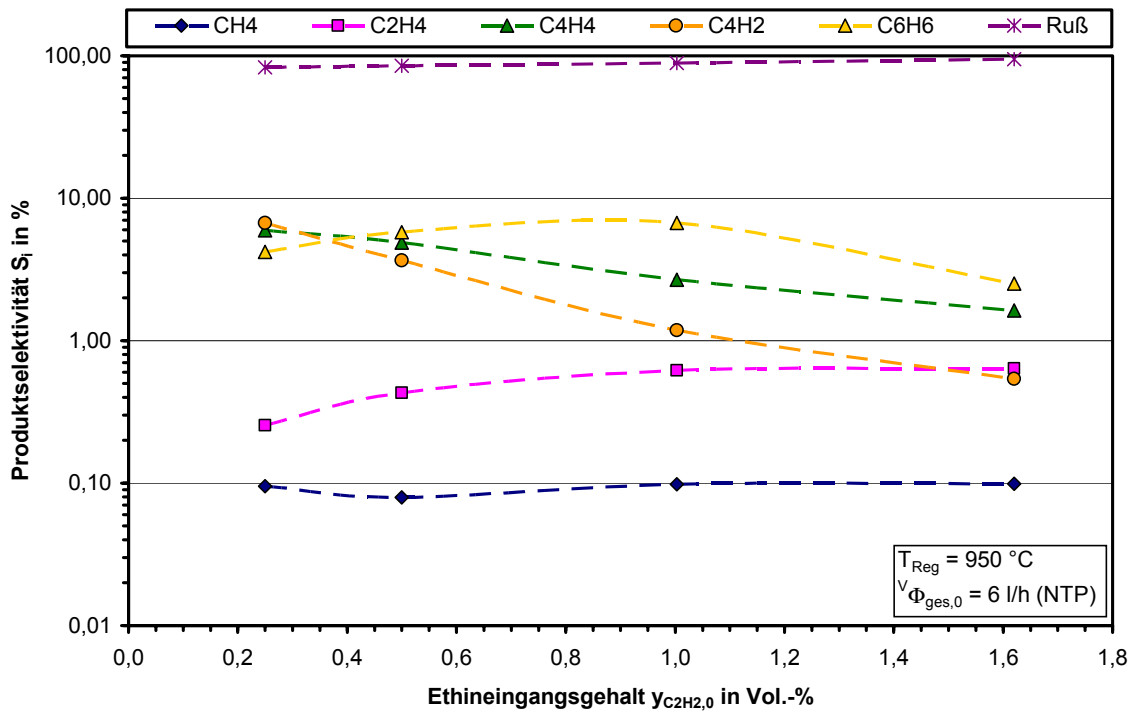


Abb. D.10: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil I) und Wasserstoffausgangsgehalt in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\Phi_{\text{ges},0,\text{NTP}}} = 6 \text{ l/h}$)

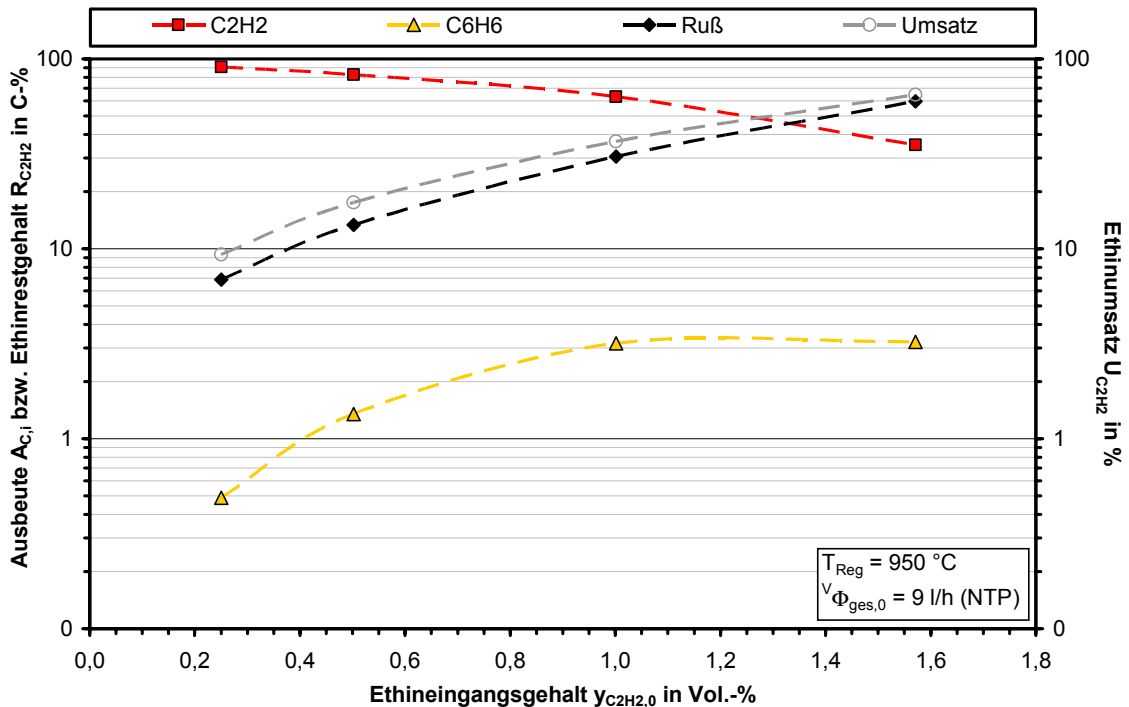


Abb. D.11: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil II) und Ethinumsatz in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\Phi_{\text{ges},0,\text{NTP}}} = 9 \text{ l/h}$)

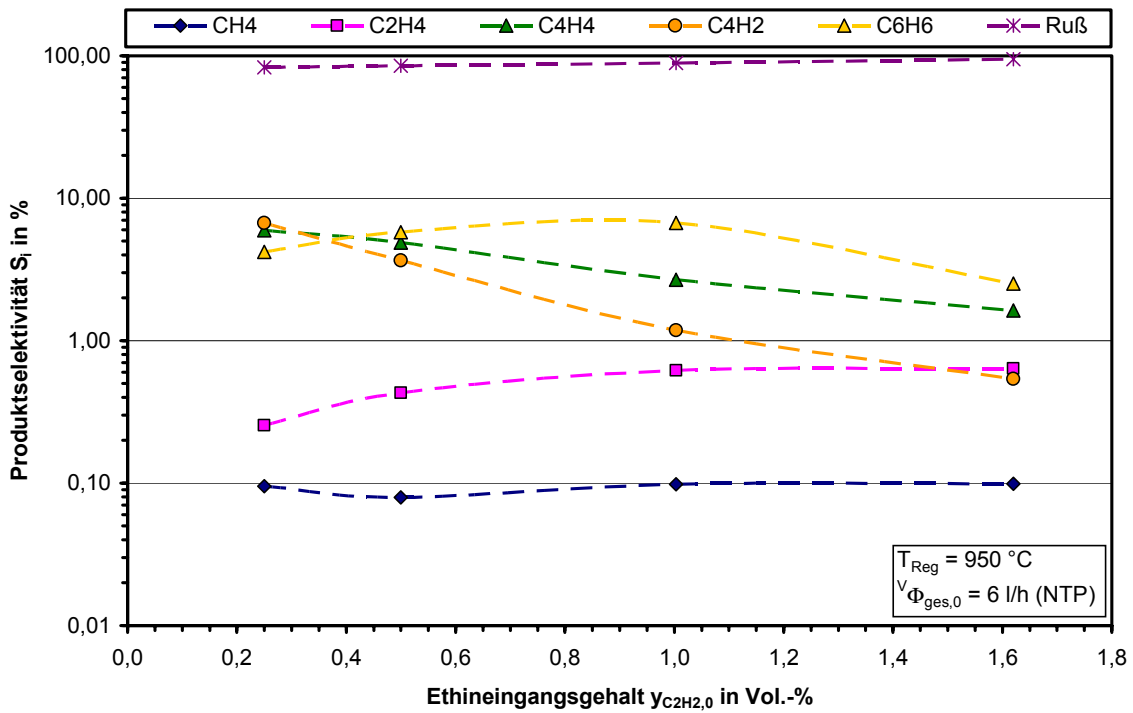


Abb. D.12: Produktselektivität in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 950 \text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 6 \text{ l/h}$)

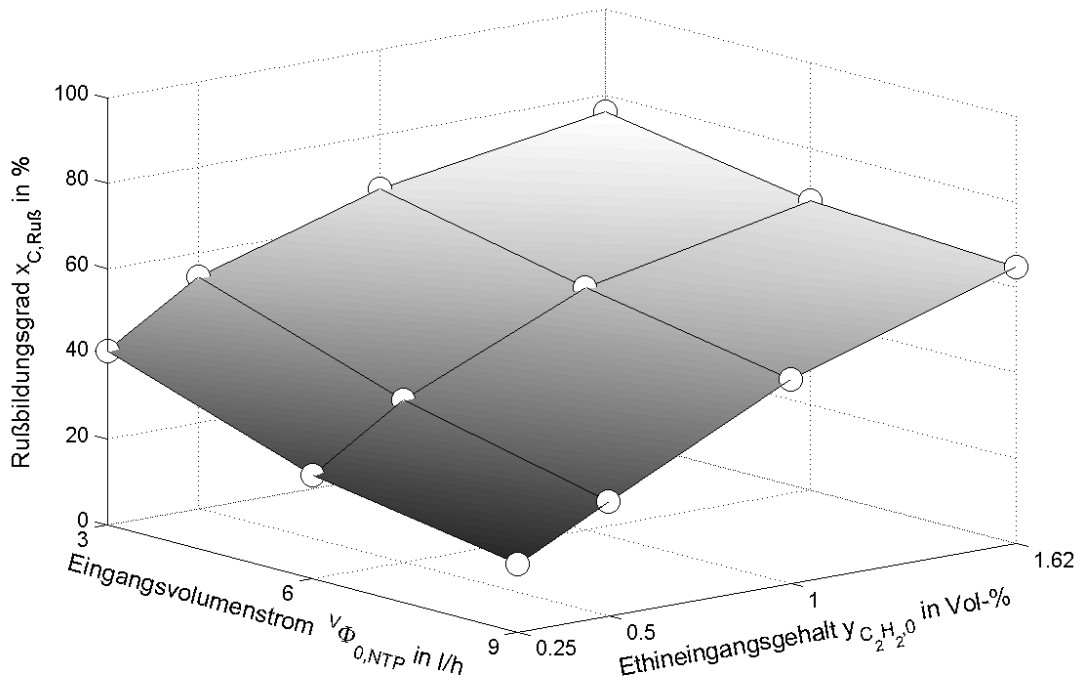


Abb. D.13: Rußanteil in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der homogenen Pyrolyse für eine Reglertemperatur von 1000 °C

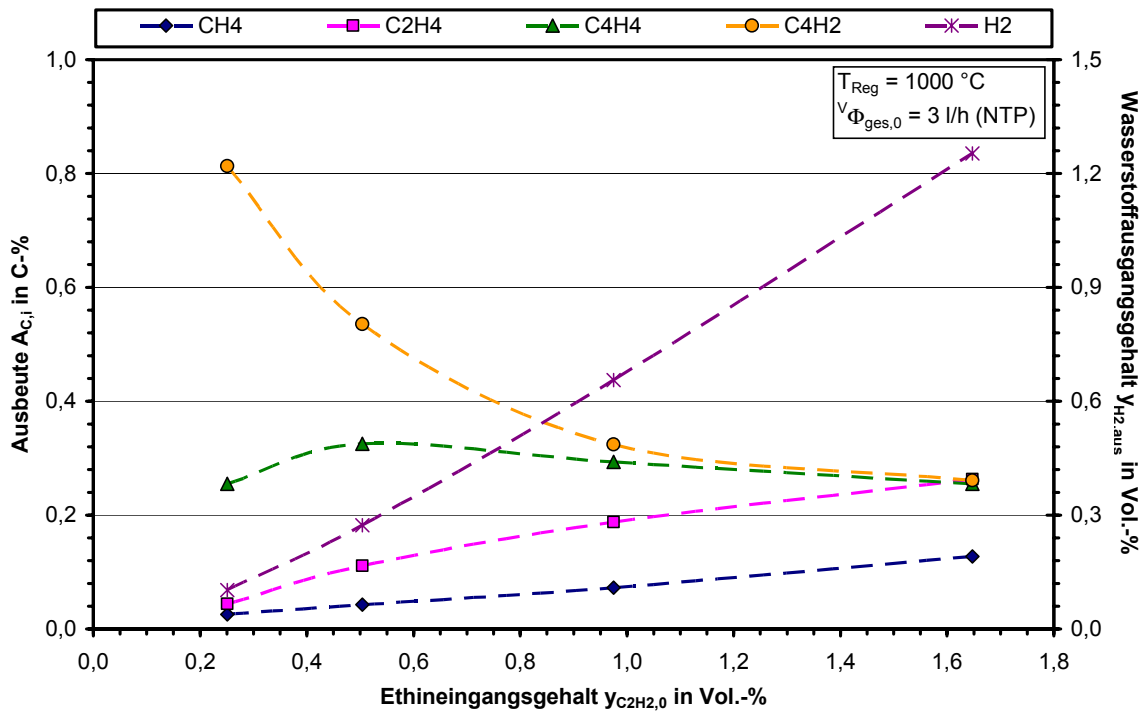


Abb. D.14: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil I) und Wasserstoffausgangsgesamt in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 3\text{ l/h}$)

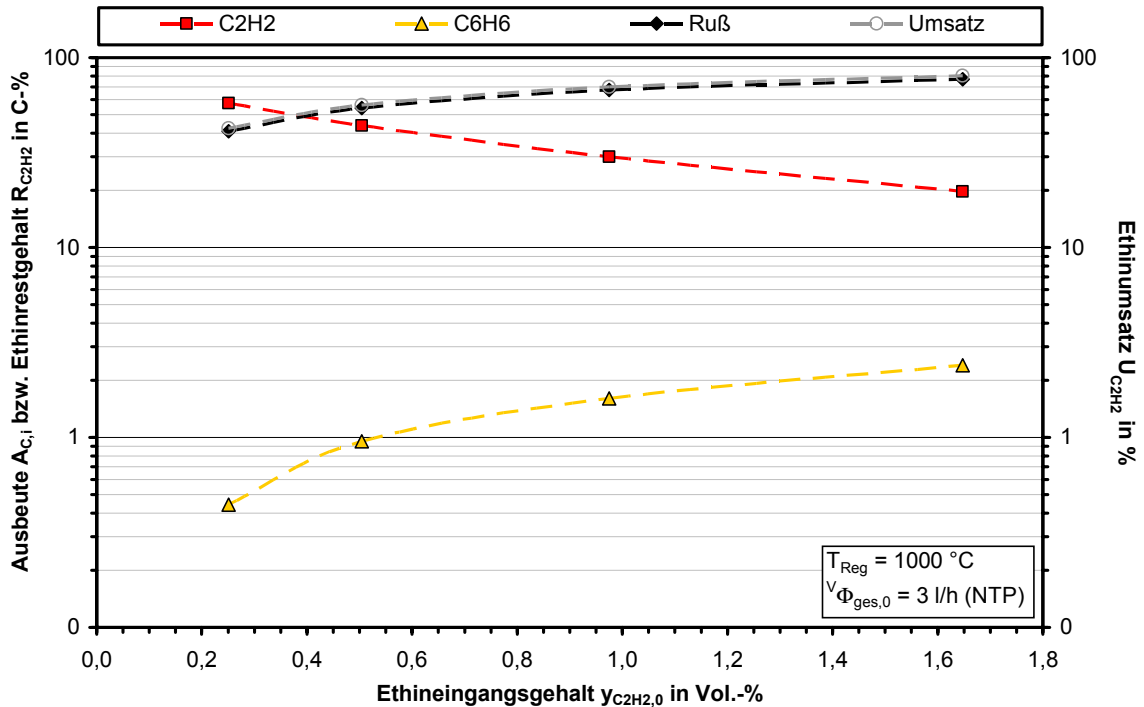


Abb. D.15: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil II) und Ethinumsatz in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 3\text{ l/h}$)

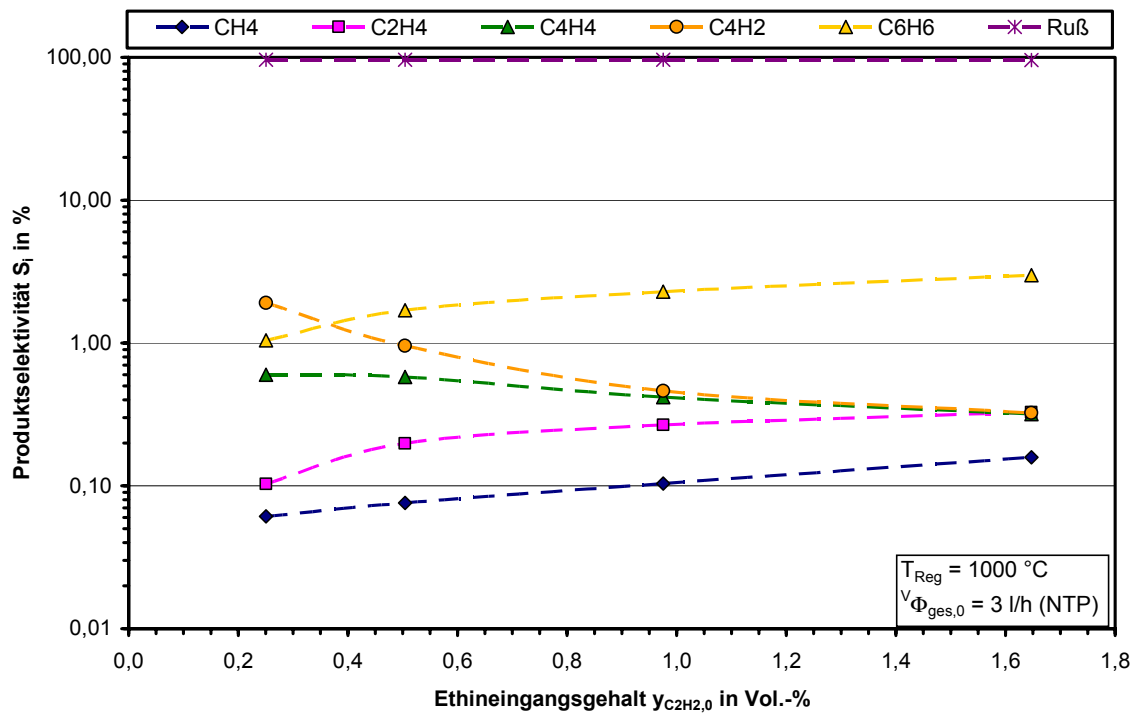


Abb. D.16: Produktselektivität in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000 \text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 3 \text{ l/h}$)

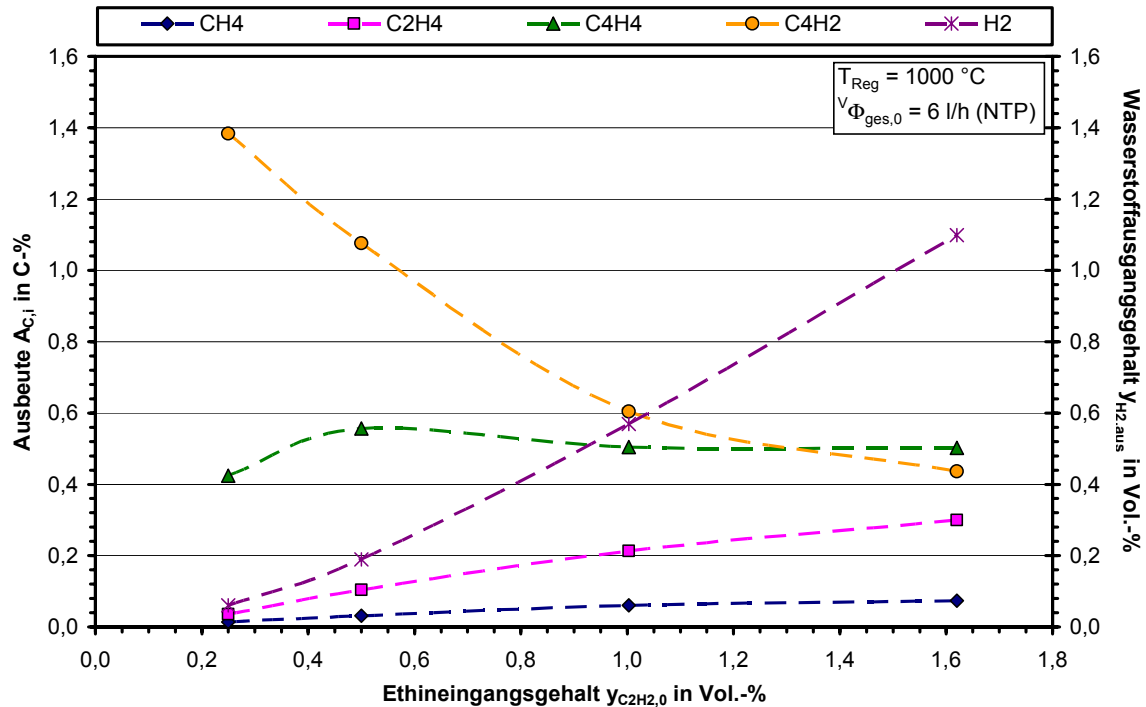


Abb. D.17: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil I) und Wasserstoffausgangsgehalt in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000 \text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 6 \text{ l/h}$)

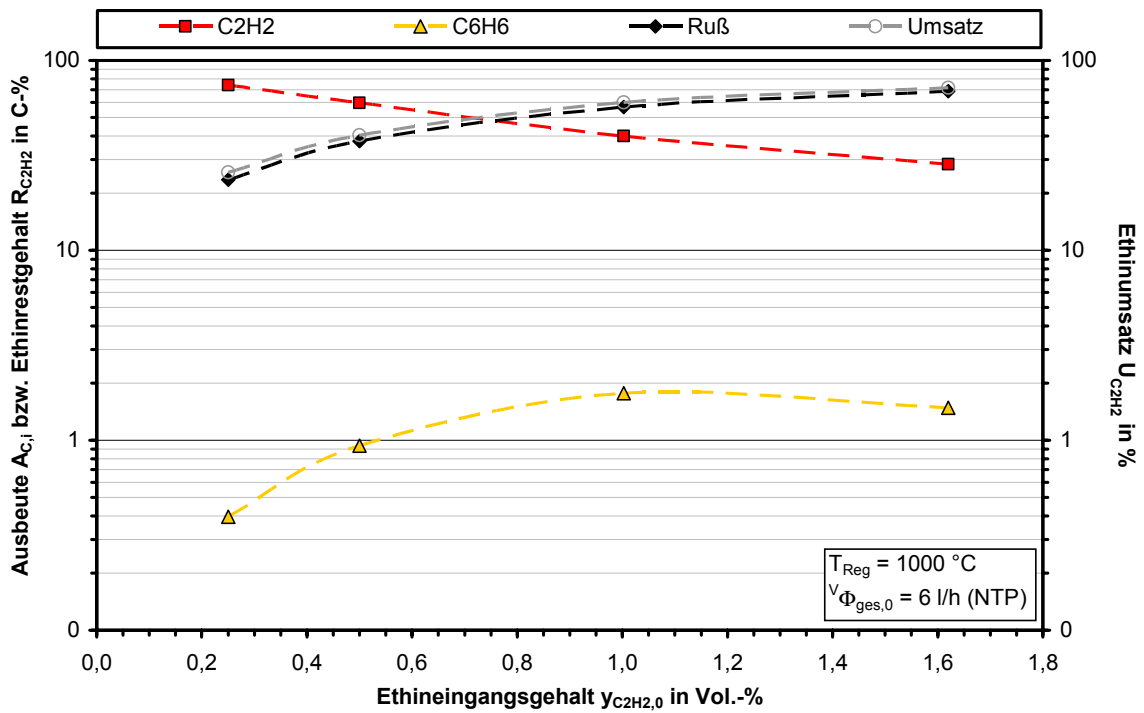


Abb. D.18: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil II) und Ethinumsatz in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000 \text{ °C}$, $v_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 6 \text{ l/h}$)

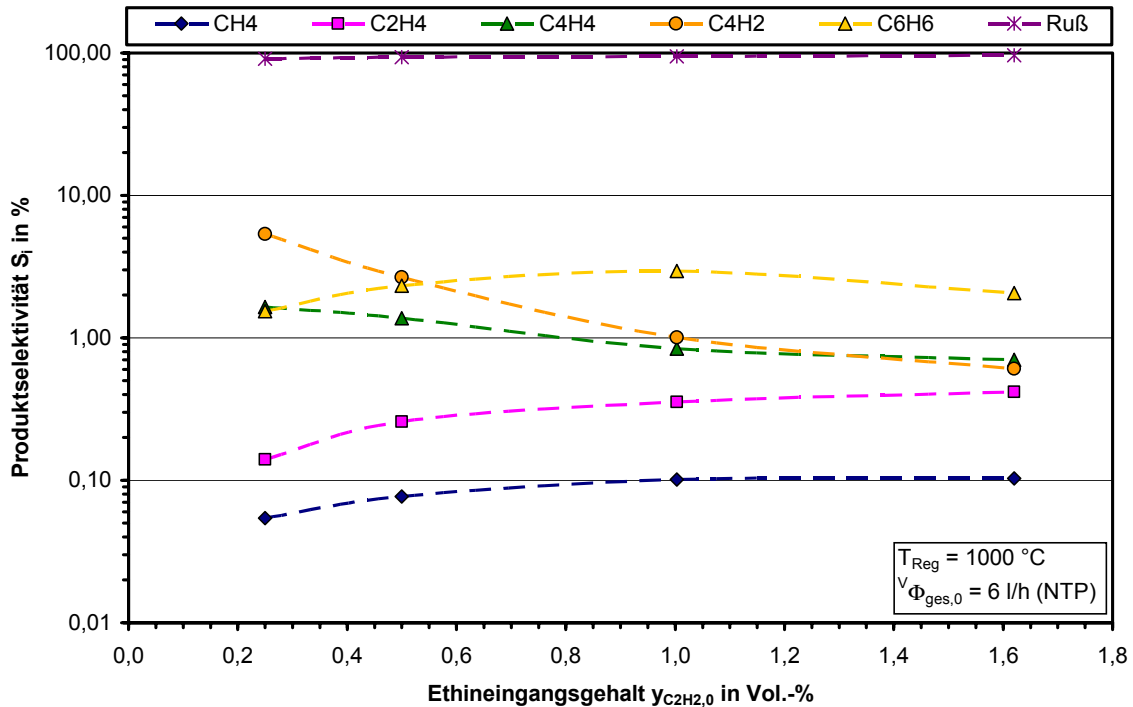


Abb. D.19: Produktselektivität in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000 \text{ °C}$, $v_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 6 \text{ l/h}$)

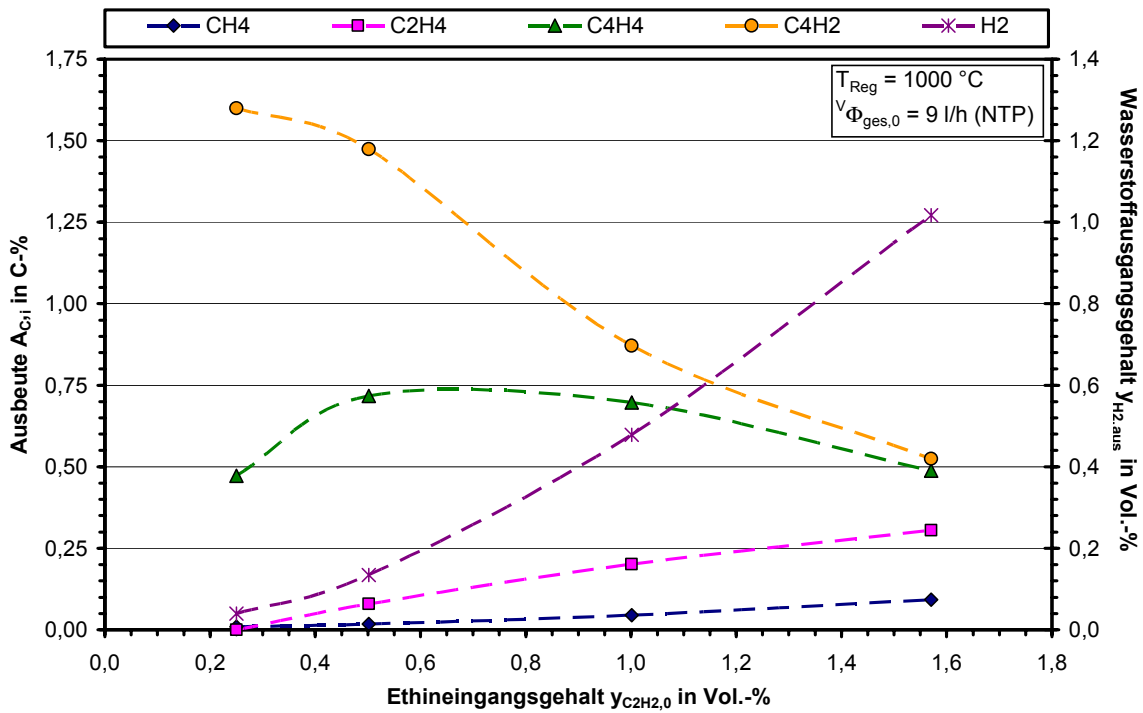


Abb. D.20: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil I) und Wasserstoffausgangsgesamt in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 9\text{ l/h}$)

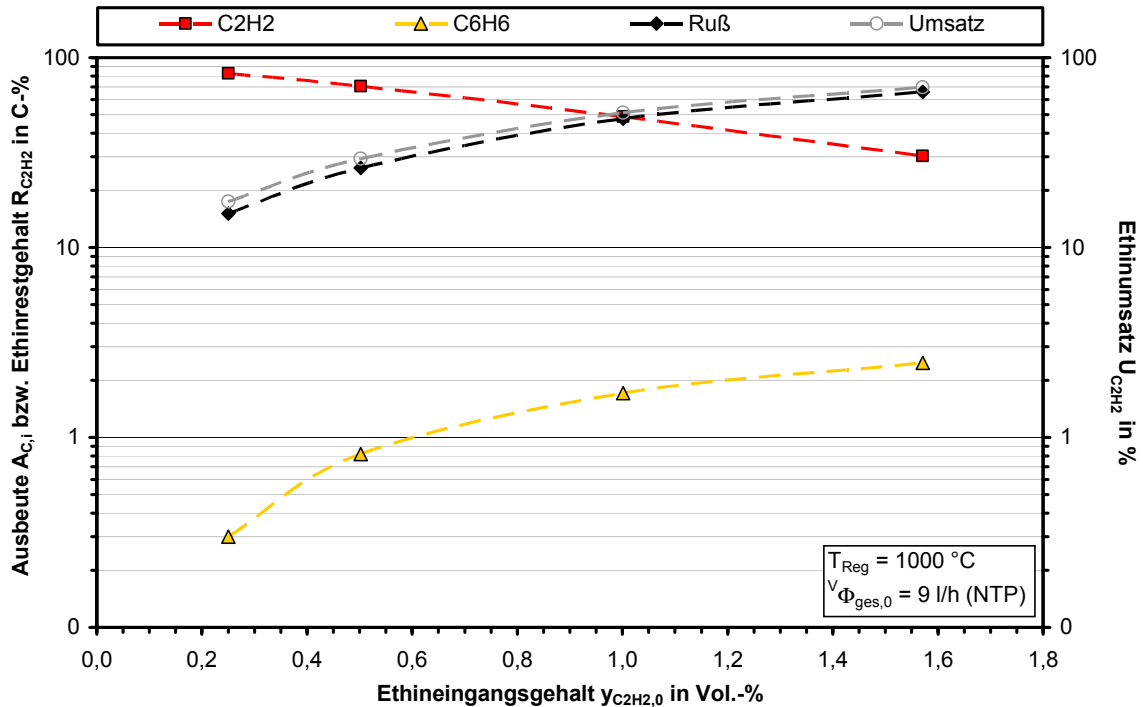


Abb. D.21: Kohlenstoffbezogene Ausbeute (Teil II) und Ethinumsatz in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 9\text{ l/h}$)

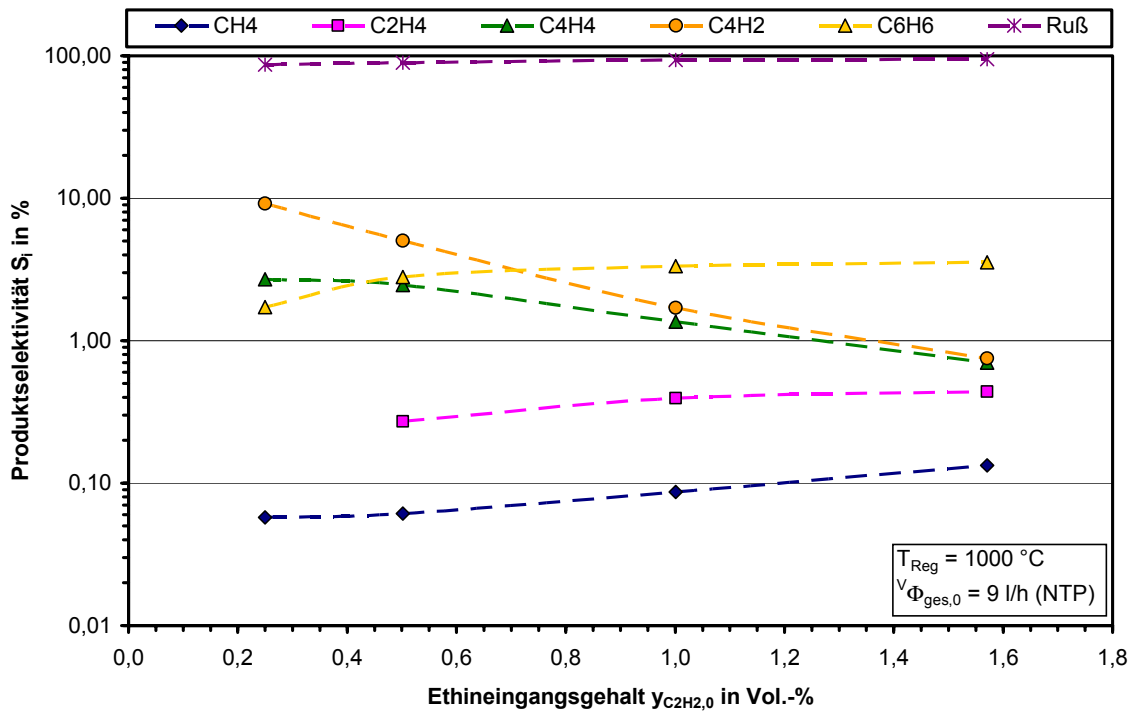


Abb. D.22: Produktselektivität in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt ($T_R = 1000\text{ °C}$, $V_{\Phi_{ges,0,NTP}} = 9\text{ l/h}$)

D.2.2 Vergleich mit anderen Kohlenwasserstoffen

In Tab. D.2 und Tab. D.3 sind die Zahlenwerte zu den in Kap. 6.2.2 diskutierten Vergleichen der Pyrolyse von Ethen, Propan, Vinylacetylen und Ethin mit Wasserstoffzugabe mit der Ethinpyrolyse abgebildet. In Abb. D.23 - Abb. D.25 sind ergänzend die Diagramme für den Umsatz, die Rußausbeute und die -selektivität dargestellt.

Tab. D.2 Vergleich der homogenen Pyrolyse verschiedener Kohlenwasserstoffen für eine Reglertemperatur von 900 °C

Gas	$U_{KW,i}$ in %	θ_j in %	$A_{Ru\beta}$ in C-%	$\zeta_{Ru\beta,j}$ in %	$S_{Ru\beta}$ in %	$\kappa_{Ru\beta,j}$ in %
Ethin	52,18	-	43,89	-	84,11	-
Ethin + H ₂	62,70	25,9	50,97	16,1	81,29	-3,4
Ethen	56,65	21,5	16,47	-62,5	29,07	-65,4
Propan	100	102,4	16,09	-63,3	16,09	-80,9
VA	99,8	102,2	73,73	68,0	73,88	-12,2

Tab. D.3 Vergleich der homogenen Pyrolyse verschiedener Kohlenwasserstoffen für eine Regeltemperatur von 1000 °C

Gas	$U_{KW,i}$ in %	θ_j in %	$A_{Ru\beta}$ in C-%	$\zeta_{Ru\beta,j}$ in %	$S_{Ru\beta}$ in %	$\kappa_{Ru\beta,j}$ in %
Ethin	71,29	-	67,70	-	95,0	-
Ethin + H ₂	75,55	1,2	70,32	3,9	93,1	-2,0
Ethen	97,58	34,6	54,13	-20,0	55,5	-41,6
Propan	100	38,3	50,09	-26,0	50,1	-47,3
VA	99,95	38,3	83,82	23,8	83,9	-11,7

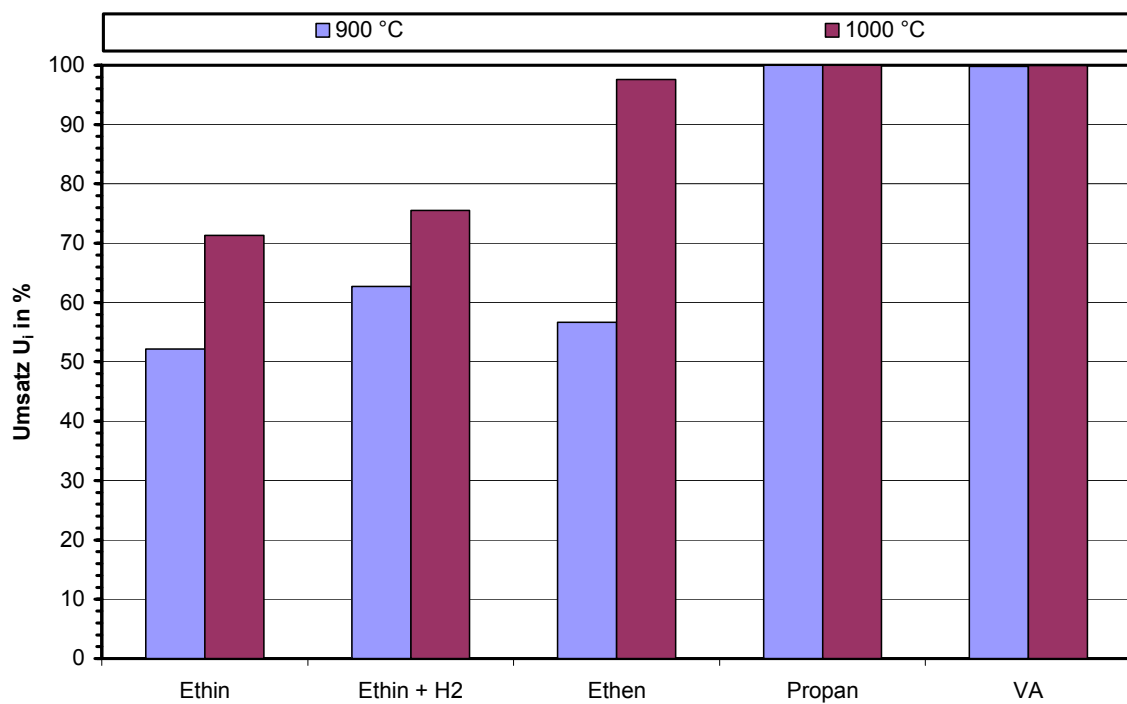


Abb. D.23: Temperatureinfluss auf den Umsatz für verschiedene Kohlenwasserstoffen

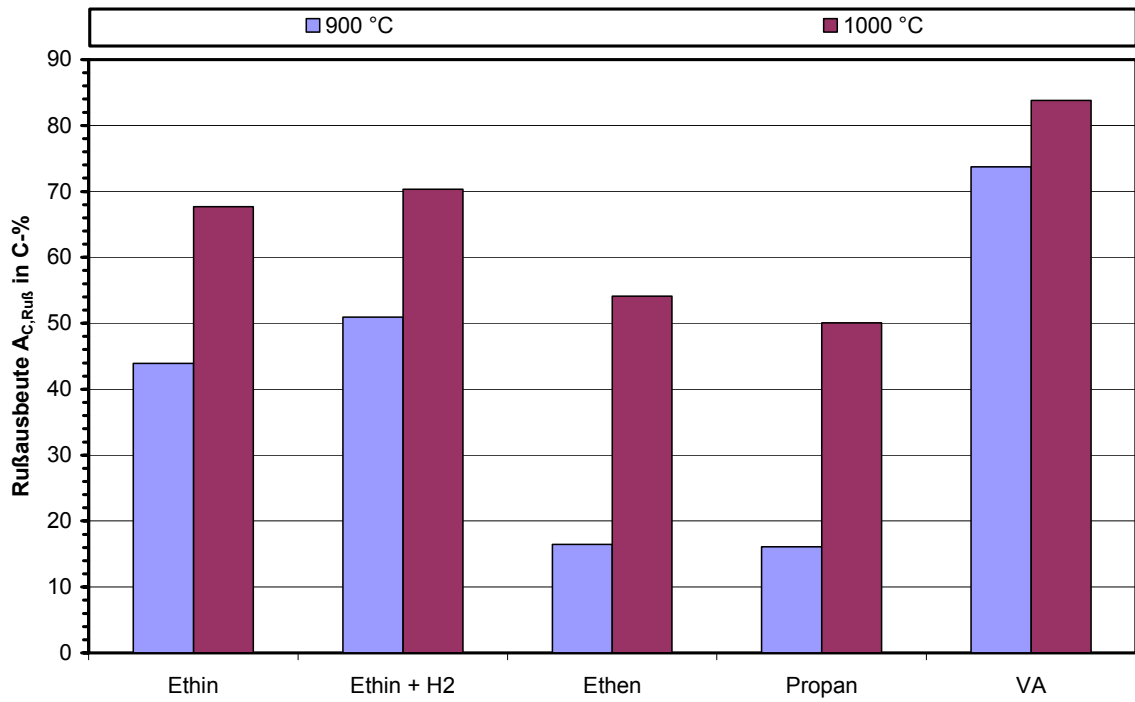


Abb. D.24: Temperatureinfluss auf die Rußausbeute für verschiedene Kohlenwasserstoffen

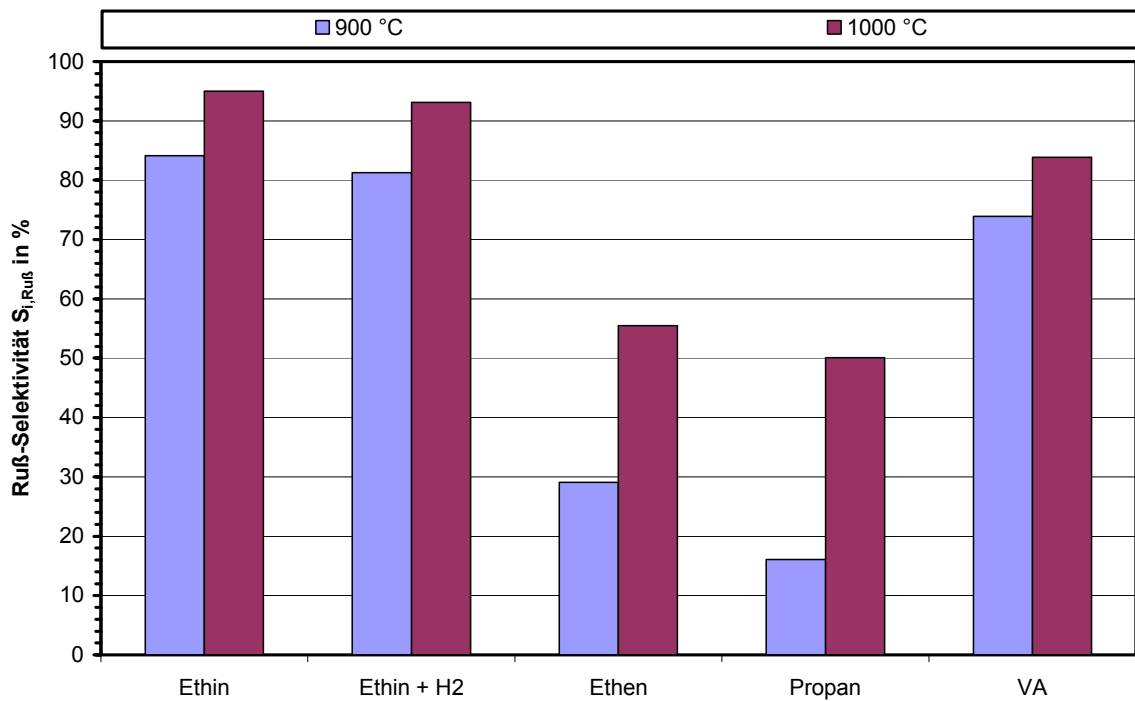


Abb. D.25: Temperatureinfluss auf die Rußselektivität für verschiedene Kohlenwasserstoffen

D.2.3 Vergleichende Untersuchungen mit acetonhaltigem Ethin

Um den Einfluss von Aceton auf die Ethinpyrolyse zu untersuchen, wurden für einige Einstellungen vergleichende Versuche mit handelsüblichem Ethin (2.6) verwendet, das in Aceton gelöst in der Flasche vorliegt. Der Acetongehalt beim Eintritt in die Thermowaage lag bei etwa 1 Vol.-%. Im Folgenden sind die Änderung des Umsatzes und der Rußausbeute im Vergleich zu den Versuchen mit acetonfreiem Ethin in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt dargestellt. Bei einer Regler Temperatur von 950 °C ist eine maximale Umsatzsteigerung von 4,8 % zu erkennen, die mit steigendem Ethineingangsgehalt und steigender Temperatur abnimmt. Ähnlich verläuft die Zunahme der Rußausbeute, bei der eine maximale Steigerung von 10,4 % auftritt. Relativ gesehen sind diese Änderungen nicht besonders groß. Es bestätigen sich jedoch die Angaben aus der Literatur, dass Aceton eine umsatzsteigernde Wirkung auf die Ethinpyrolyse hat. Ein deutlicher Einfluss ist bei den Versuchen an der Vakuumapparatur festzustellen (Kap. 6.3), bei denen geringere Umsatzgrade an Ethin vorlagen.

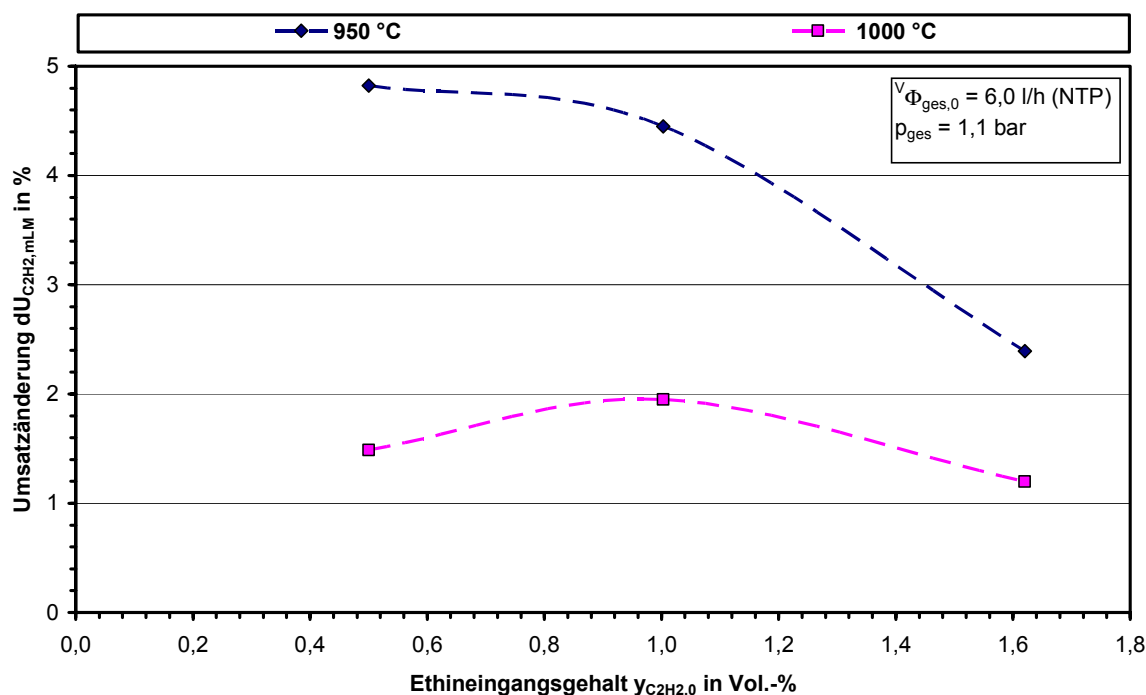


Abb. D.26: Umsatzsteigerung bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt und der Temperatur

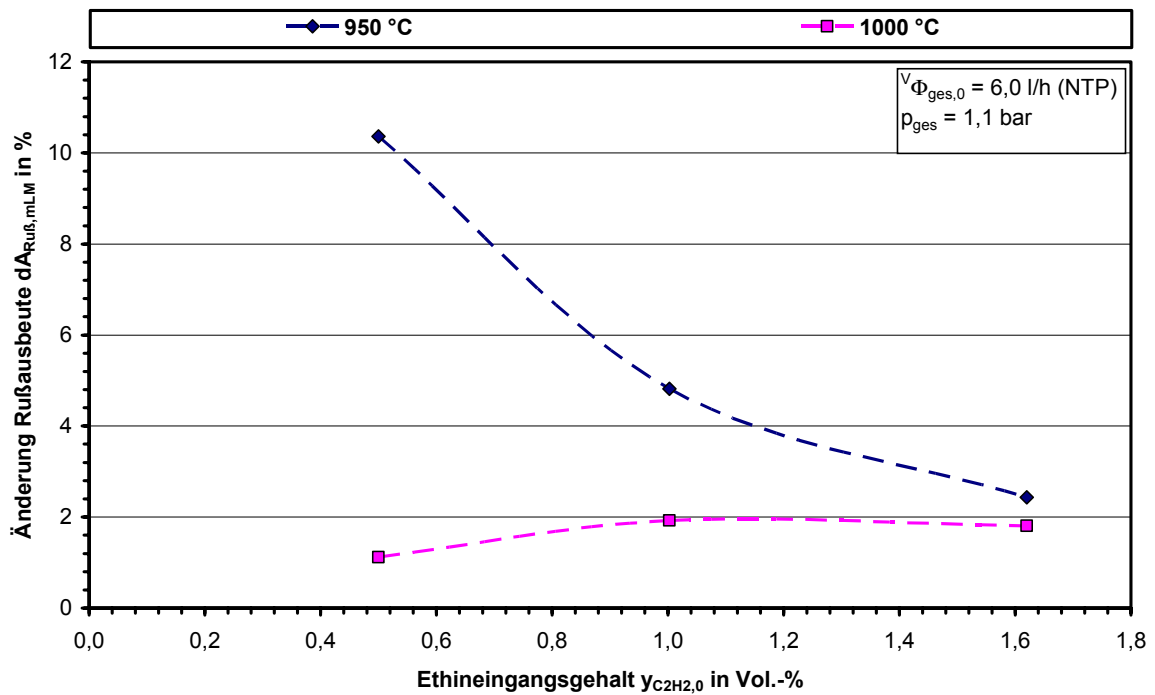


Abb. D.27: Steigerung der Rußausbeute bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin in Abhängigkeit vom Ethineingangsgehalt und der Temperatur

D.3 Versuche an der Vakuumapparatur

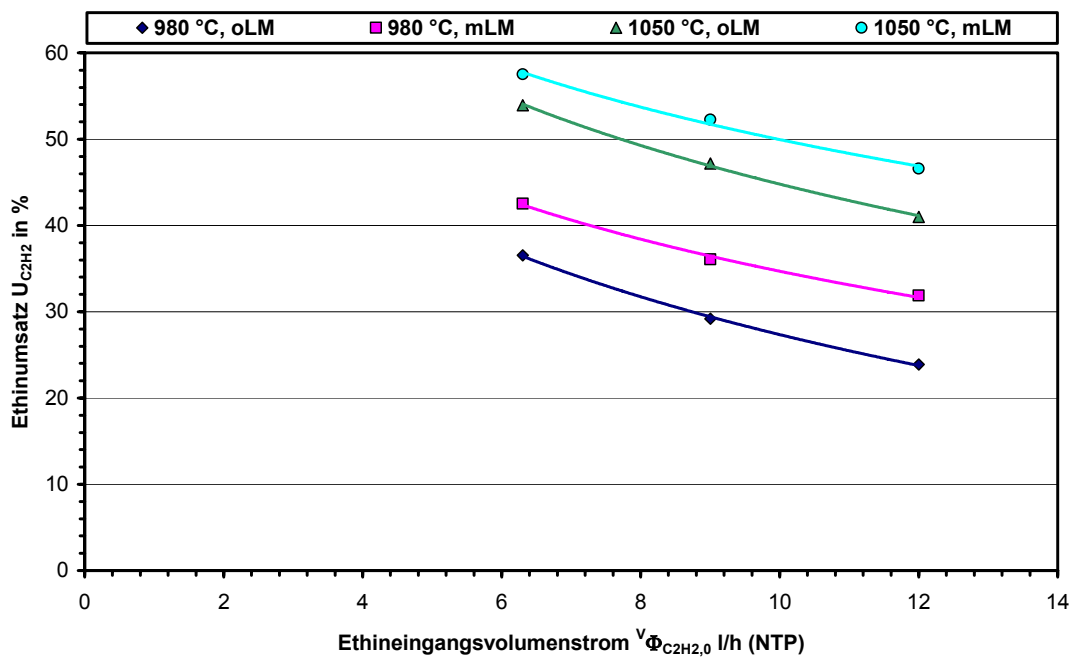


Abb. D.28: Einfluss des Eingangsvolumenstroms und der Temperatur auf den Umsatz bei der Pyrolyse von acetonhaltigem und acetonfreiem Ethin

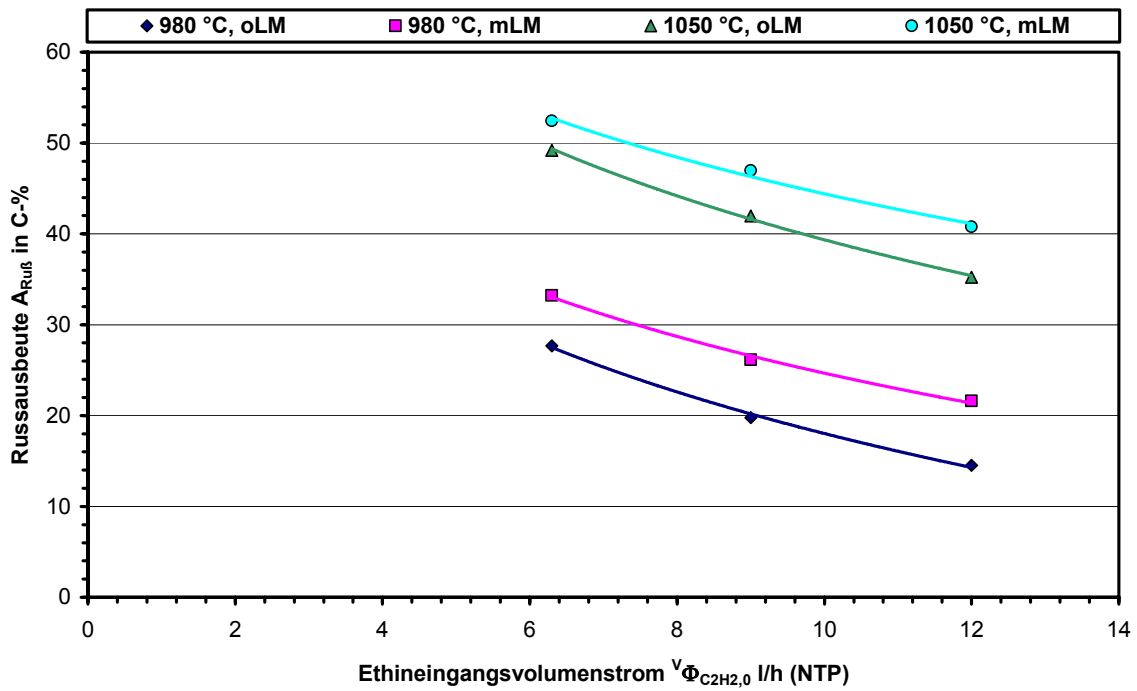


Abb. D.29: Einfluss des Eingangsvolumenstroms und der Temperatur auf die Rußausbeute bei der Pyrolyse von actonhaltigem und acetonfreiem Ethin

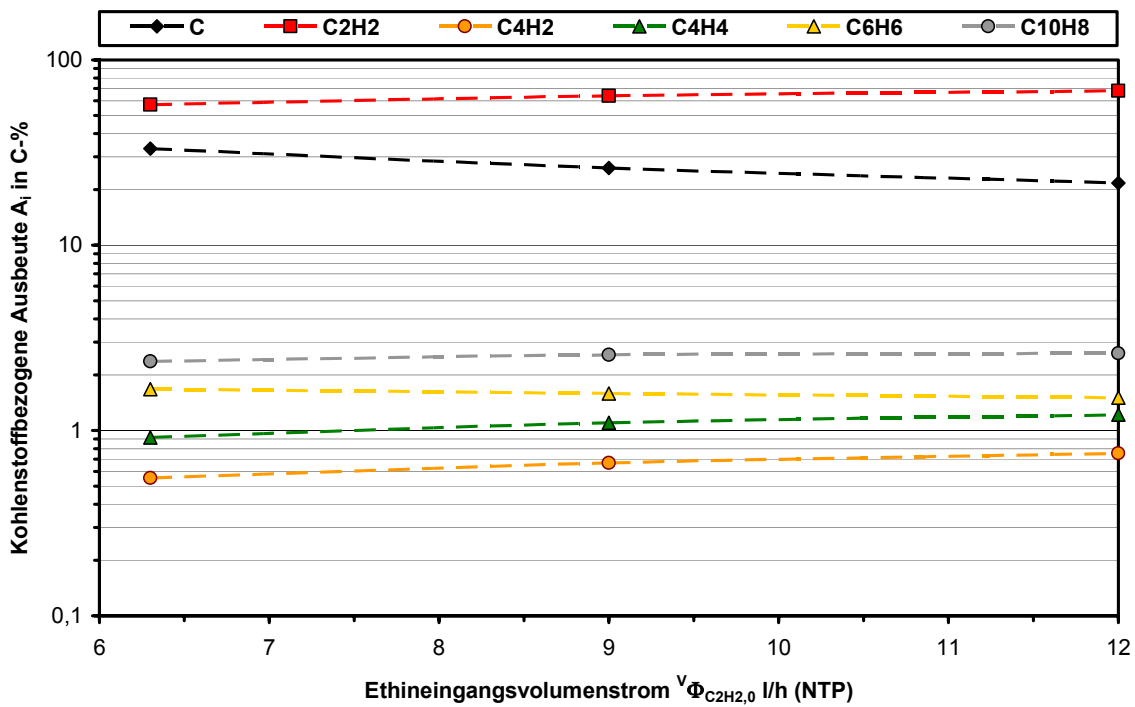


Abb. D.30: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil I) bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin ($T_R = 980 \text{ °C}$, $p_{ges} = 10 \text{ mbar}$)

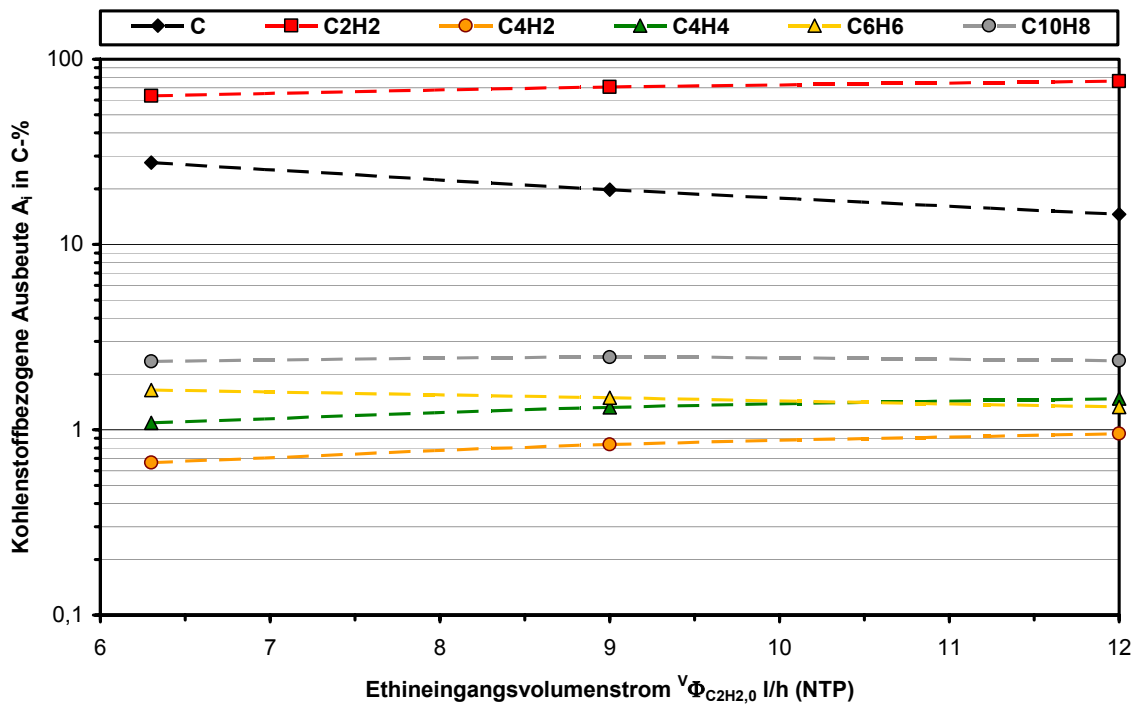


Abb. D.31: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil I) bei der Pyrolyse von acetonfreiem Ethin ($T_R = 980 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$)

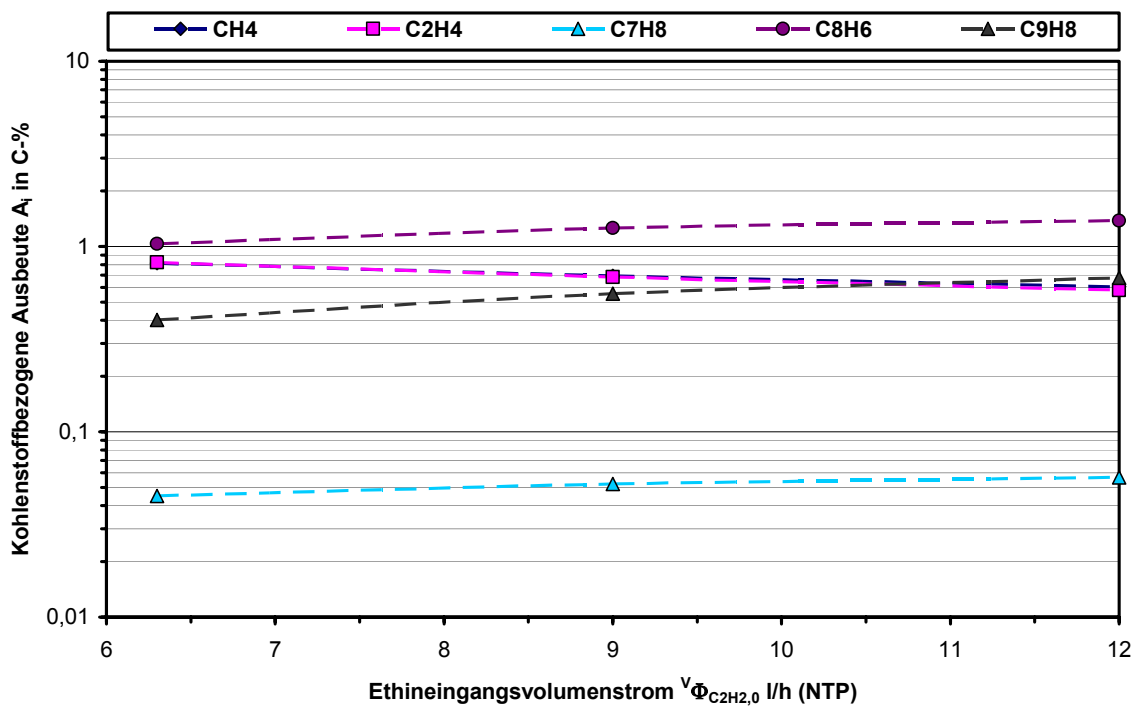


Abb. D.32: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil II) bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin ($T_R = 980 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$)

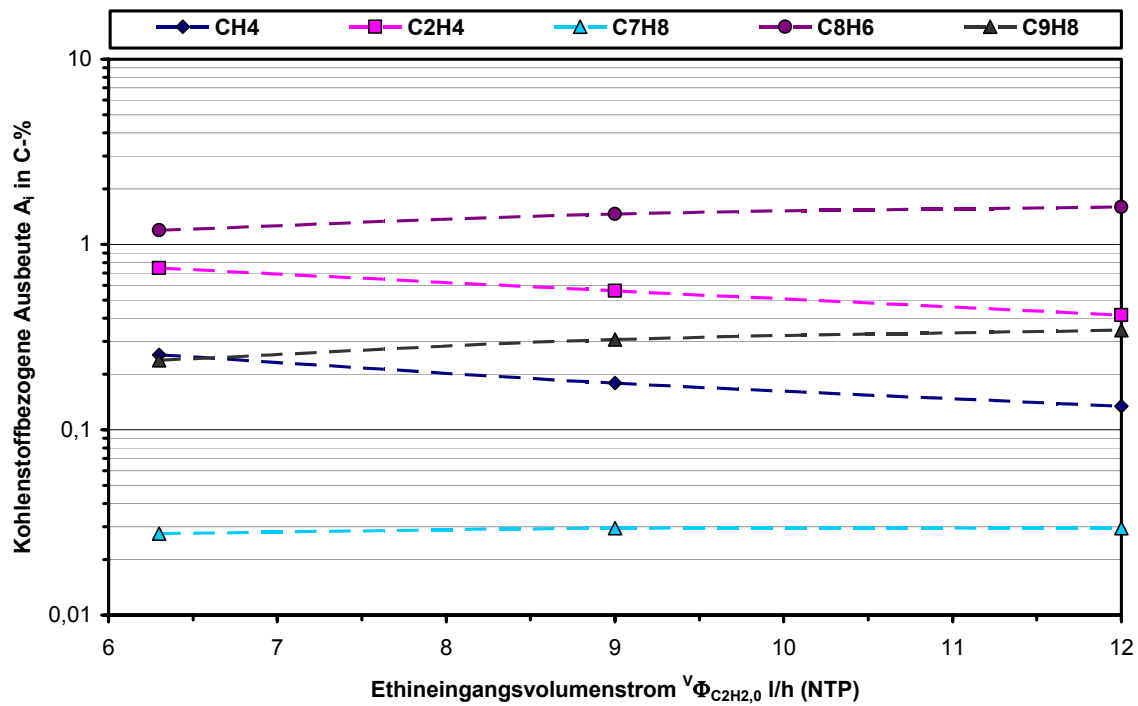


Abb. D.33: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil II) bei der Pyrolyse von acetonfreiem Ethin ($T_R = 980 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{ges} = 10 \text{ mbar}$)

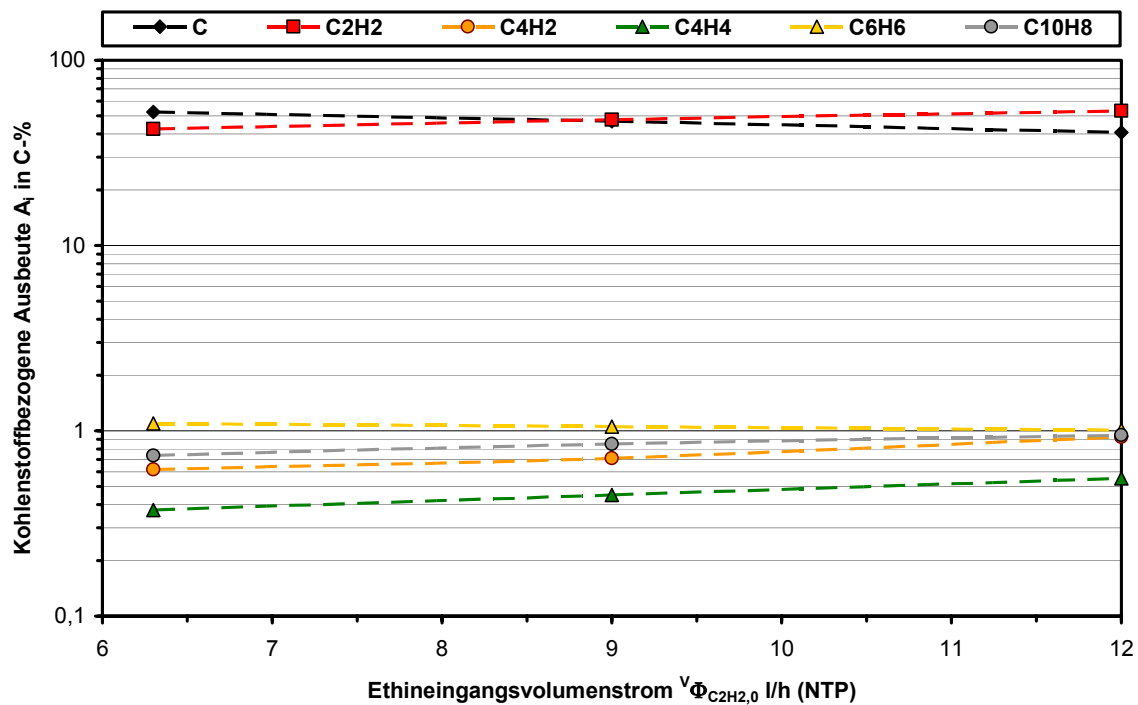


Abb. D.34: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil I) bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin ($T_R = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{ges} = 10 \text{ mbar}$)

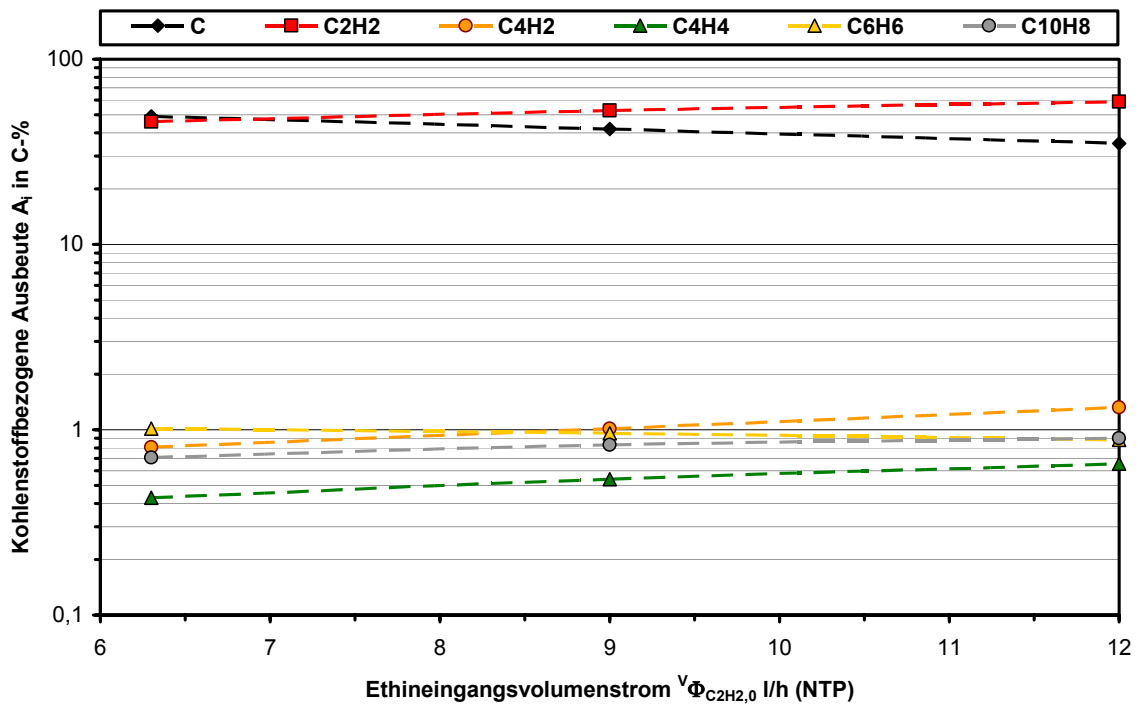


Abb. D.35: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil I) bei der Pyrolyse von acetonfreiem Ethin ($T_R = 1050\text{ °C}$, $p_{ges} = 10\text{ mbar}$)

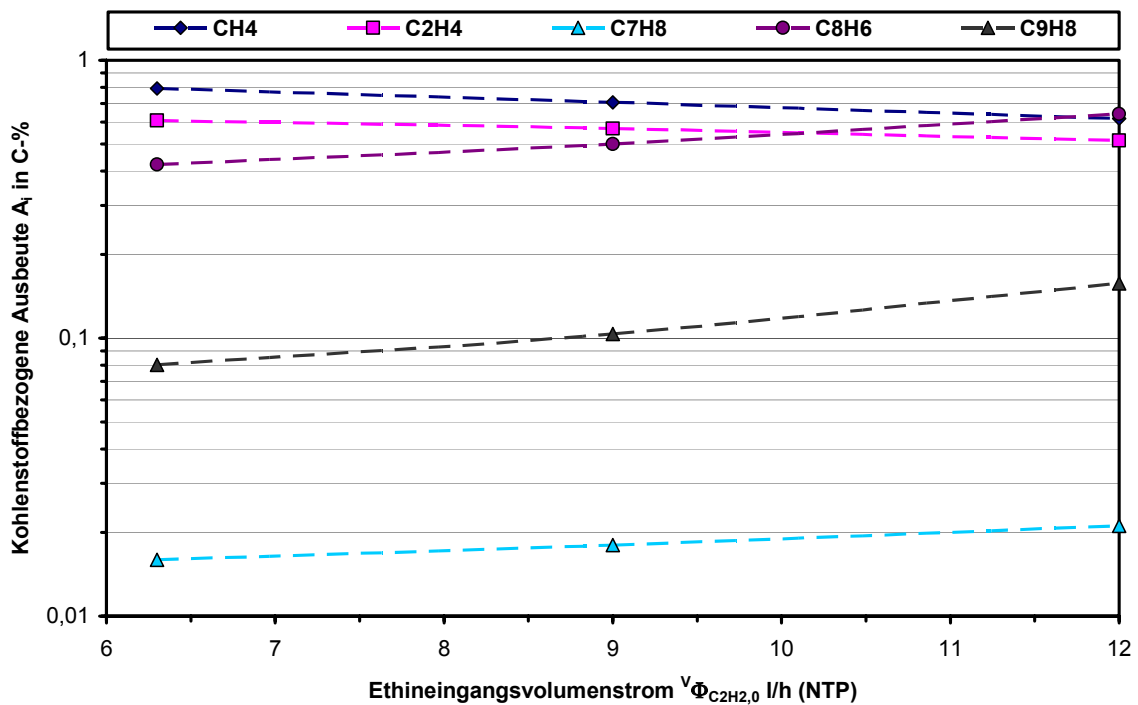


Abb. D.36: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil II) bei der Pyrolyse von acetonhaltigem Ethin ($T_R = 1050\text{ °C}$, $p_{ges} = 10\text{ mbar}$)

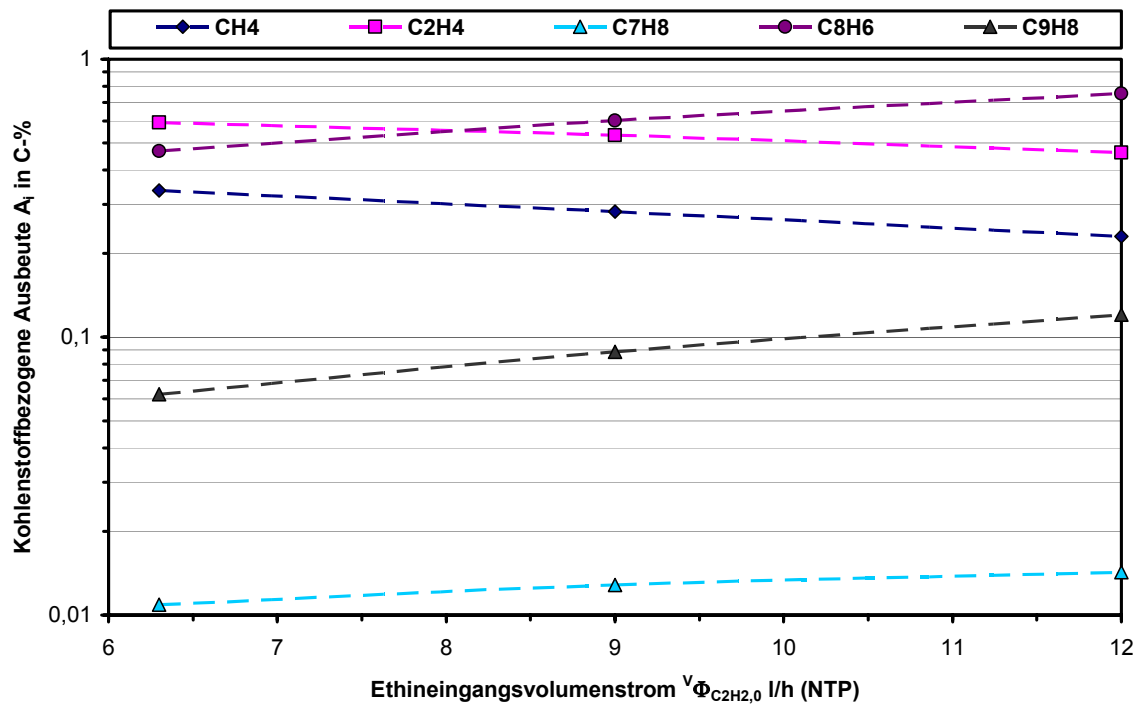


Abb. D.37: Einfluss des Ethineingangsvolumenstroms auf die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten (Teil II) bei der Pyrolyse von acetonfreiem Ethin ($T_R = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$)

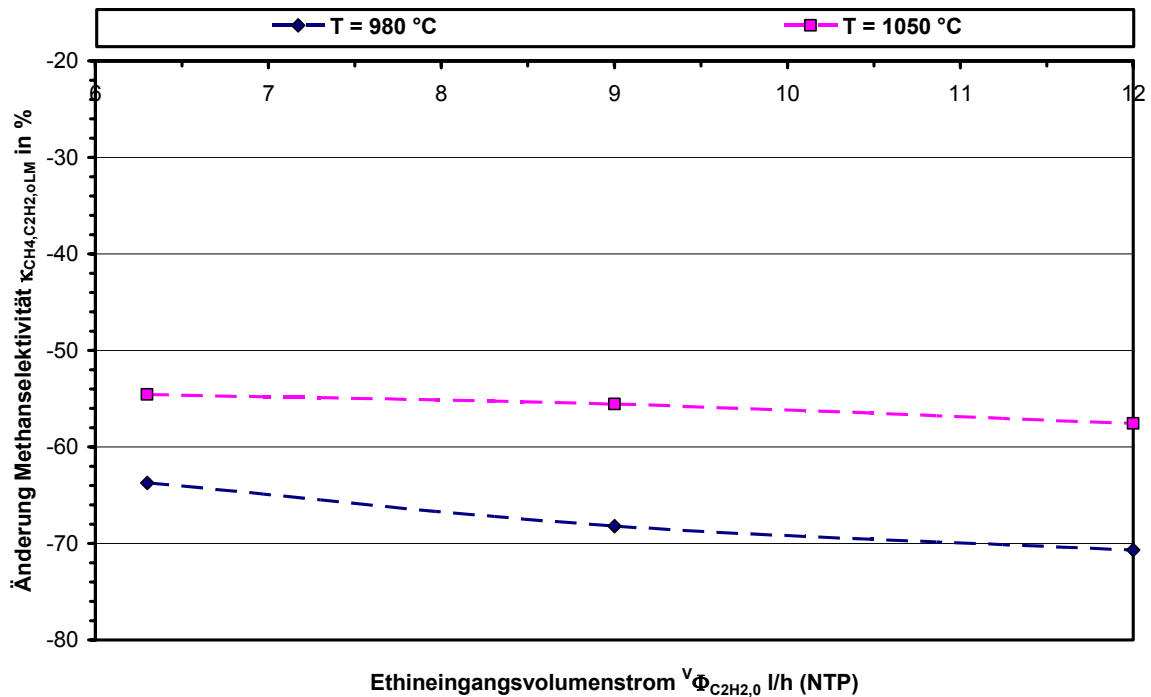


Abb. D.38: Änderung der Methanselectivität bei acetonfreiem Ethin in Abhängigkeit vom Eingangsvolumenstrom und der Reglertemperatur

E Ergänzungen zu den Versuchen zum Aufkohlungsverhalten von Ethin

E.1 Thermogravimetrische Untersuchungen zur Stahlaufkohlung

E.1.1 Versuchsprogramm

Im Folgenden sind die Übersichten für die Vorversuche und für die Hauptversuche dargestellt. Bei allen Vorversuchen wurde ein Volumenstrom von 6 l/h (NTP) eingestellt bei einem Eingangsgehalt von 1,62-Vol.-% für das Aufkohlungsgas. Der H₂-Eingangsgehalt bei den Versuchen mit Vorreduktion wurde mit 3,4 Vol.-% gewählt.

Tab. E.1: Versuchsprogramm „Vorversuche“

Ver-such	Träger-gas	AK-Gas	LM-frei	Vorre-duk-tion	Probe	t _{AK} in min	T _{Reg} in °C	
V _{TG,V1}	N ₂	C ₂ H ₂	nein	nein	EP	20	1000	
V _{TG,V2}								
V _{TG,V2}	ja		ja					
V _{TG,V4}								
V _{TG,V5}	nein		nein					
V _{TG,V6}								
V _{TG,V7}	Ar		ja	ja	EP quer	950		
V _{TG,V8}					ZP			
V _{TG,V9}					DP ge-schweißt		900	
V _{TG,V10}					EP		5	950
V _{TG,V11}							10	
V _{TG,V12}							15	
V _{TG,V13}								

Tab. E.2: Versuchsprogramm „Hauptversuche“

Versuch	A_P in mm^2	AK-Gas	$y_{\text{AKG},0}$ in %	$v_{\Phi_{0,\text{ges}}}$ in l/h (NTP)	T_{Reg} in $^{\circ}\text{C}$
V _{TG1}	787	C ₂ H ₂	0,25	3	950
V _{TG2}				6	
V _{TG3}				9	
V _{TG4}				3	1000
V _{TG5}				6	
V _{TG6}				9	
V _{TG7}	787	C ₂ H ₂	0,5	3	950
V _{TG8}				6	
V _{TG9}				9	
V _{TG10}	787	C ₂ H ₂	0,5	3	1000
V _{TG11}				6	
V _{TG12}				9	
V _{TG13}	787	C ₂ H ₂	1,0	3	950
V _{TG14}				6	
V _{TG15}				9	
V _{TG16}				3	1000
V _{TG17}				6	
V _{TG18}				9	
V _{TG19}	787	C ₂ H ₂	1,62	9	900
V _{TG20}				3	950
V _{TG21}				6	
V _{TG22}				9	
V _{TG23}				3	1000
V _{TG24}				6	
V _{TG25}				9	

Versuch	A_P in mm^2	AK-Gas	$y_{AG,0}$ in %	$v_{\Phi_{0,\text{ges}}}$ in l/h (NTP)	T_{Reg} in $^{\circ}\text{C}$
V _{TG} 26	1571	C ₂ H ₂	1,62	6	900
V _{TG} 27	114				950
V _{TG} 28	192				
V _{TG} 29	1571				1000
V _{TG} 30	192				
V _{TG} 31	1571				
V _{TG} 32	787	C ₂ H ₂ + H ₂	$y_{\text{C}_2\text{H}_2,0} = 1,62$	6	900
V _{TG} 33			$y_{\text{H}_2,0} = 3,4$		1000
V _{TG} 34	787	C ₂ H ₄	1,62	6	900
V _{TG} 35					1000
V _{TG} 36	787	C ₃ H ₈	1,62	6	900
V _{TG} 37					1000
V _{TG} 38	787	C ₄ H ₄	1,62	6	900
V _{TG} 39					1000

E.1.2 Ergebnisse der Vorversuche

Die Kohlenstoffaufnahme des Probensträgers im Vergleich zur Stahlprobe ist in Abb. E.1 dargestellt. In Tab. E.3 finden sich die dazugehörigen Messdaten. Trotz der hohen Eintrittskonzentration an Ethin, bei der die in der Gasphase ablaufenden Pyrolysereaktionen besonders stark ablaufen, werden maximal 7,1 % der an der Thermowaage detektierten Massenänderung durch Aufkohlung des Trägers verursacht. Bei niedrigeren Eingangskonzentrationen sollte dieser Wert noch tiefer liegen. Da im Rahmen dieser Arbeit nicht die absolute Kohlenstoffaufnahme der Stahlprobe im Vordergrund stand, wurde auf ähnliche Experimente bei anderen Versuchseinstellungen verzichtet.

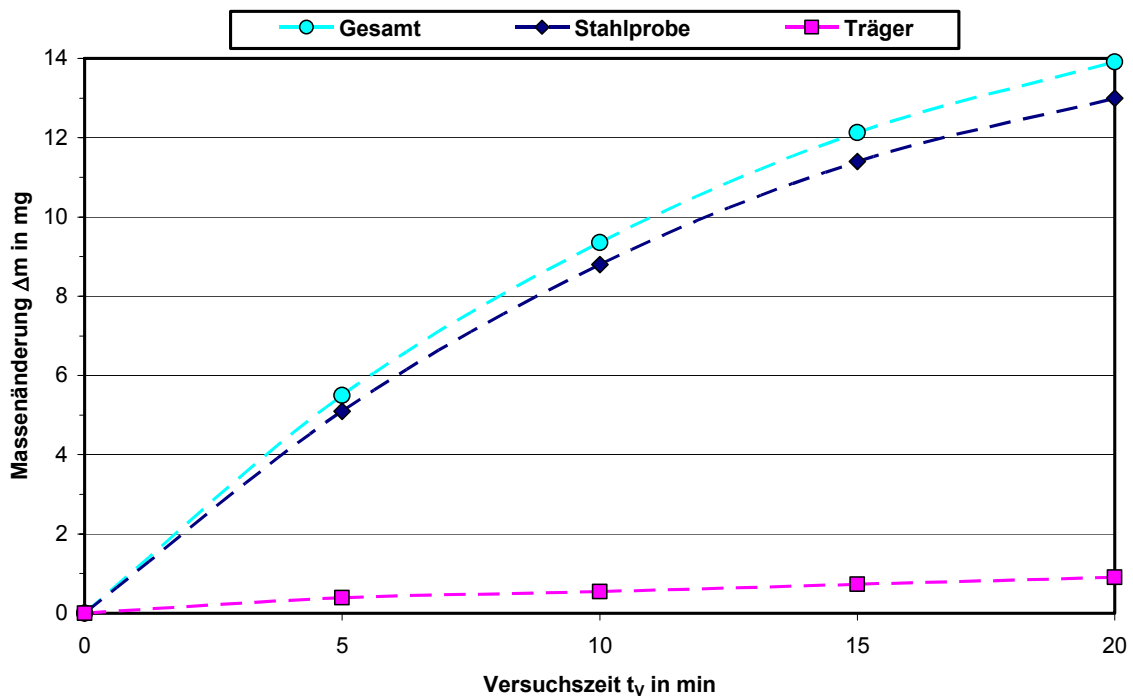


Abb. E.1: Vergleich der Kohlenstoffaufnahme der Stahlprobe und des Trägers ($V_{TG,V7}$; $V_{TG,V11}$ - $V_{TG,V13}$)

Tab. E.3: Vergleich der Kohlenstoffaufnahme der Stahlprobe und des Trägers ($V_{TG,V7}$; $V_{TG,V11}$ - $V_{TG,V13}$)

Versuch	Δm_{ges} in mg	Δm_P in mg	Δm_T in mg	$\frac{\Delta m_T}{\Delta m_{ges}}$ in %
$V_{TG,V7}$	5,49	5,10	0,39	7,1
$V_{TG,V11}$	9,35	8,80	0,55	5,9
$V_{TG,V12}$	12,13	11,4	0,73	6,0
$V_{TG,V13}$	13,91	13,0	0,91	6,5

Einen Vergleich zwischen den mit dem WL-Detektor gemessenen und den berechneten Wasserstoffanteilen zeigt Abb. E.2. Besonders in der ersten Hälfte der Aufkohlung, bei der eine hohe Wasserstofffreisetzung vorliegt, ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten zu erkennen.

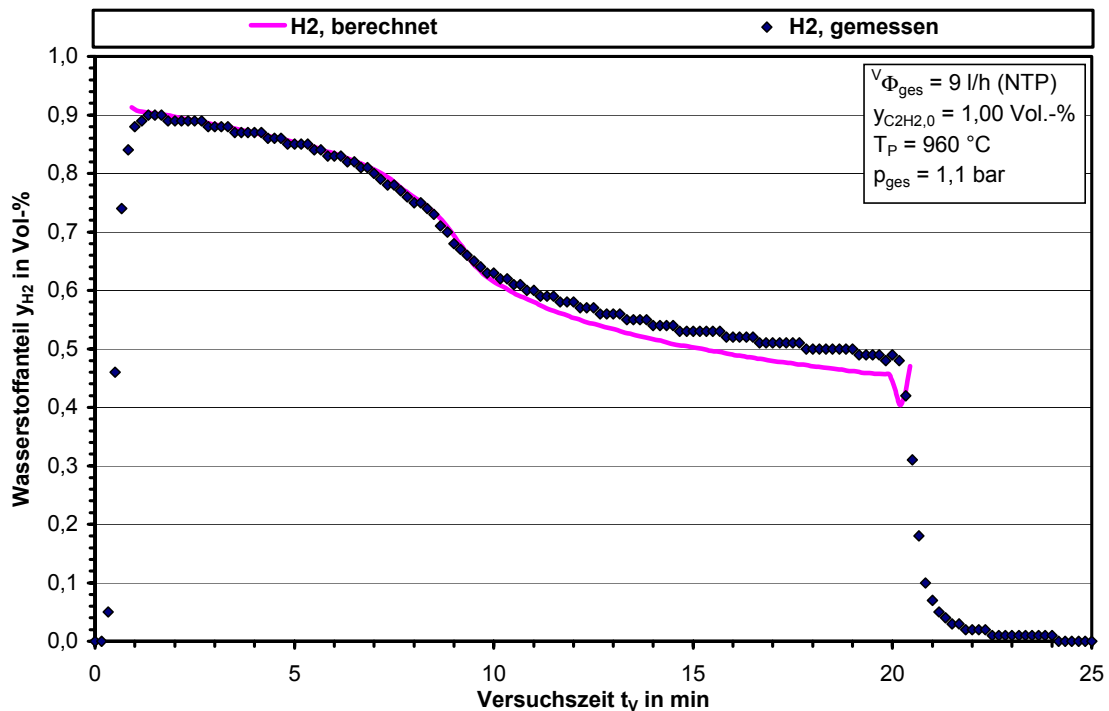


Abb. E.2: Vergleich des gemessenen und des berechneten Wasserstoffgehalts für V 7

E.1.3 Kohlenstoffverteilung und Aufkohlungsanzahl

Um die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen mit den Versuchen an der halbtechnischen Vakuumapparatur vergleichen zu können, wurden diese ebenfalls integral über die gesamte Versuchsdauer von 20 Minuten ausgewertet. In Tab. E.4 sind die Ergebnisse der Aufkohlungsversuche V_{TG1} bis V_{TG18} sowie V_{TG20} - V_{TG25} dargestellt. Die dazugehörigen Massenänderungen finden sich in den 3D-Diagramme in Abb. E.3 und Abb. E.4. In Tab. E.5 finden sich die Daten zu den Versuchen V_{TG19} sowie zu V_{TG26} - V_{TG39} .

Tab. E.4: Integrale Versuchsergebnisse für V_{TG}1 - V_{TG}18, V_{TG}20 – V_{TG}25

Versuch	x _{C,Stahl} in %	A _{C,Gas} in %	A _{C,Ruß} in %	ΔM _P in mg	Ψ _{AK} in mol/(m ² s) ·10 ⁻⁶
V _{TG} 1	90,10	0,57	9,34	2,41	2,33
V _{TG} 2	85,88	0,81	13,31	4,60	4,23
V _{TG} 3	77,54	2,48	19,98	8,3	6,90
V _{TG} 4	76,40	4,29	19,3	13,26	10,86
V _{TG} 5	87,84	1,38	10,79	4,70	4,43
V _{TG} 6	86,29	3,60	10,11	9,24	8,55
V _{TG} 7	72,82	9,78	17,41	15,60	12,18
V _{TG} 8	44,28	23,37	32,35	15,37	7,30
V _{TG} 9	86,51	4,83	8,66	6,95	6,44
V _{TG} 10	82,52	8,39	9,08	13,26	11,73
V _{TG} 11	52,90	-	-	17,00	9,64
V _{TG} 12	33,49	28,00	38,51	17,43	6,26
V _{TG} 13	88,75	0,40	10,84	2,38	2,26
V _{TG} 14	83,9	0,60	15,5	4,49	4,04
V _{TG} 15	77,08	1,17	21,75	8,25	6,82
V _{TG} 16	69,85	3,48	26,67	12,12	9,08
V _{TG} 17	85,93	1,68	12,38	4,60	4,24
V _{TG} 18	84,41	2,62	12,96	9,04	8,18
V _{TG} 20	74,67	4,11	21,22	15,99	12,8
V _{TG} 21	57,41	9,51	33,09	19,92	12,26
V _{TG} 22	86,24	3,61	10,15	6,93	6,40
V _{TG} 23	83,49	5,35	11,16	13,41	12,00
V _{TG} 24	70,19	10,06	19,75	22,55	16,97
V _{TG} 25	47,91	15,26	36,83	24,94	12,81

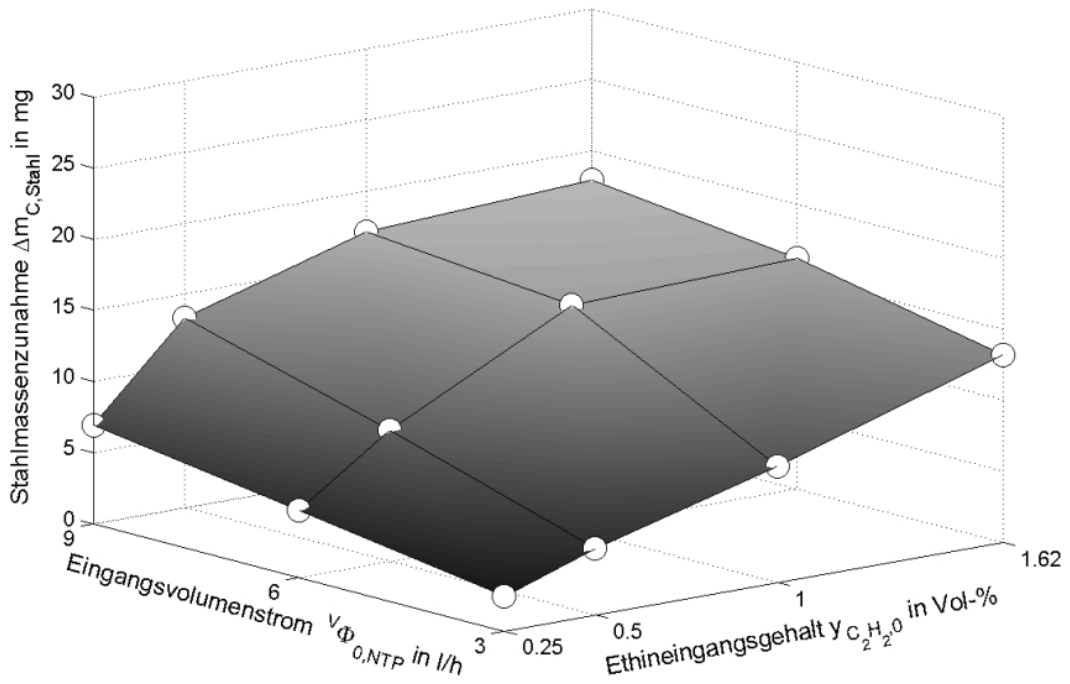


Abb. E.3: Massenzunahme der aufgekohlten Probe in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der Aufkohlung mit Ethin bei 960 °C

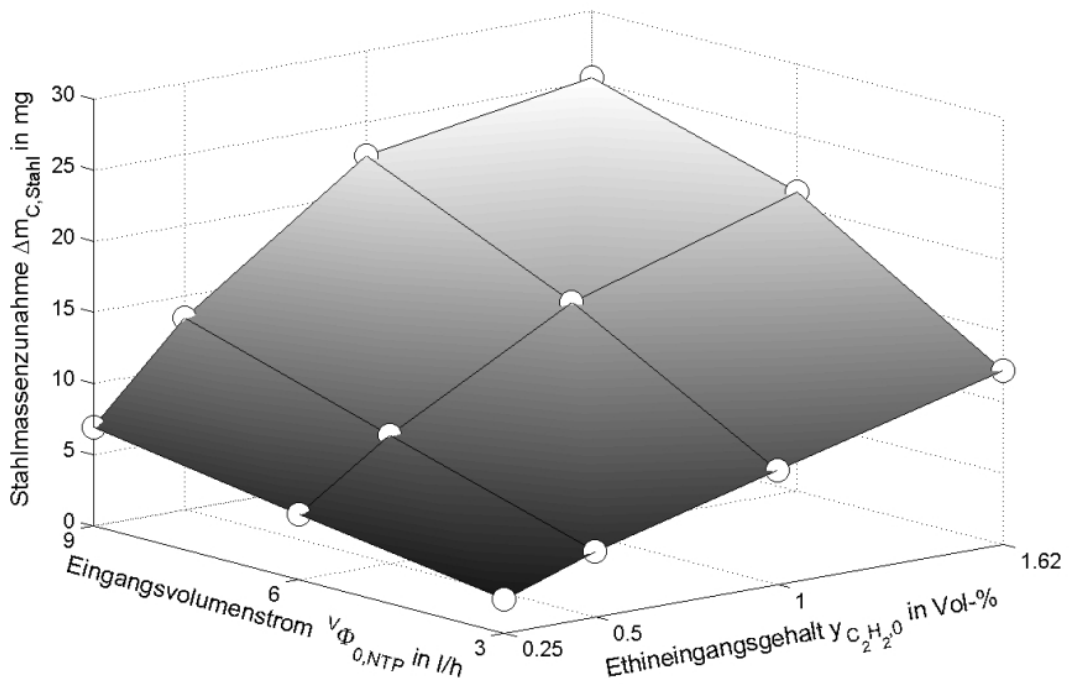


Abb. E.4: Massenzunahme der aufgekohlten Probe in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Ethineingangsgehalt bei der Aufkohlung mit Ethin bei 1010 °C

Tab. E.5: Integrale Versuchsergebnisse für V_{TG}19, V_{TG}26 – V_{TG}39

Versuch	x _{C,Stahl} in %	A _{C,Gas} in %	A _{C,Ruß} in %	ΔM _P in mg	Ψ _{AK} in mol/(m ² s) ·10 ⁻⁶
V _{TG} 19	50,3	36,1	33,5	11,1	3,61
V _{TG} 26	56,0	23,0	21,0	20,5	12,71
V _{TG} 27	9,0	30,5	60,6	3,3	0,17
V _{TG} 28	12,6	37,7	49,7	4,6	0,39
V _{TG} 29	77,1	6,6	16,3	28,2	23,36
V _{TG} 30	19,4	25,6	55,0	7,1	0,93
V _{TG} 31	75,4	3,2	21,4	27,6	22,38
V _{TG} 32	29,8	39,3	30,9	10,9	3,48
V _{TG} 33	59,0	12,7	28,2	21,6	13,68
V _{TG} 34	29,0	53,8	17,2	10,6	3,29
V _{TG} 35	60,7	15,4	23,8	22,2	14,55
V _{TG} 36	27,6	60,4	12,0	10,1	2,99
V _{TG} 37	49,8	26,9	23,4	18,2	9,71
V _{TG} 38	28,7	11,7	59,4	10,5	3,23
V _{TG} 39	26,5	6,4	67,1	9,7	2,76

E.1.4 Zeitlich aufgelöste Darstellung der Aufkohlungsversuche

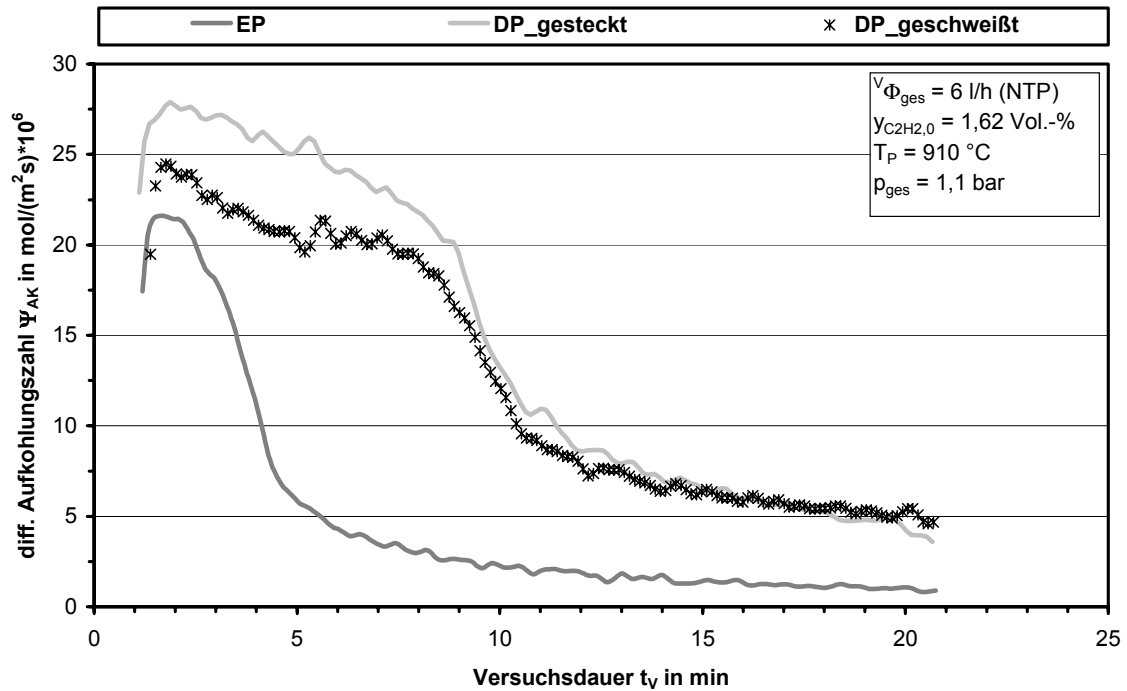


Abb. E.5: Einfluss der Probengeometrie auf den Aufkohlungsverlauf bei einer Temperatur von 910 °C

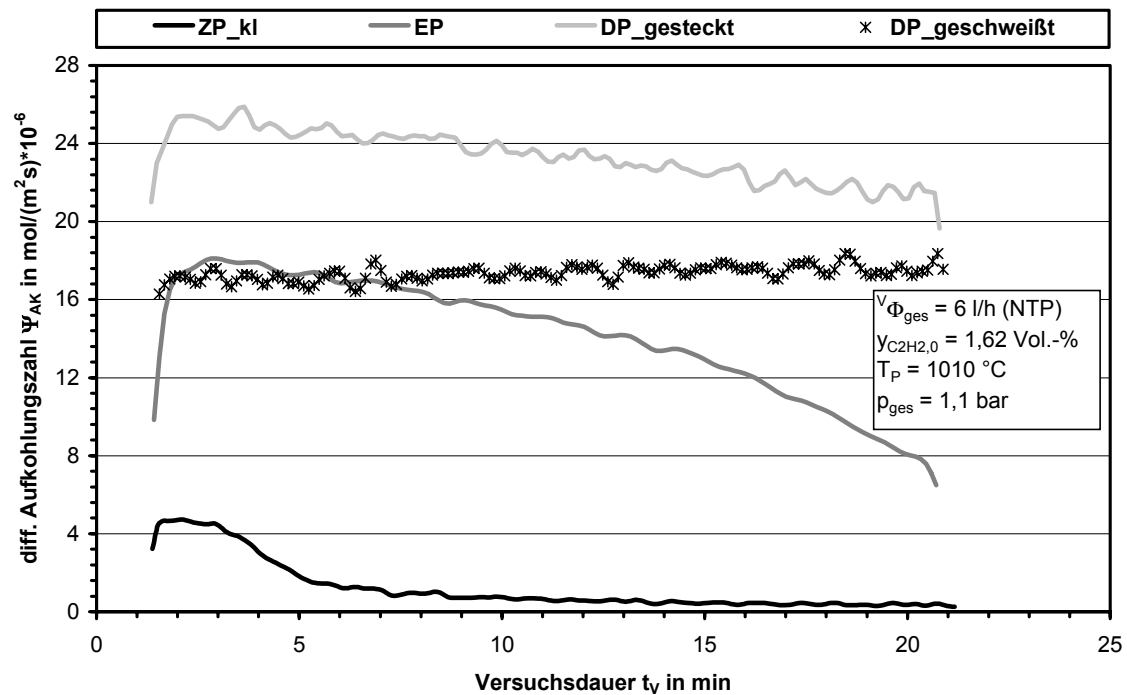


Abb. E.6: Einfluss der Probengeometrie auf den Aufkohlungsverlauf bei einer Temperatur von 1010 °C

E.2 Aufkohlungsversuche an der Vakuumapparatur

Tab. E.6: Kohlenstoffverteilung und Aufkohlungszahl für $V_{VA,1}$ - $V_{VA,4}$

Versuch	$x_{C,Stahl}$ in %	$A_{C,Gas}$ in %	$A_{C,Ruß}$ in %	Ψ_{AK} in $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s}) \cdot 10^6$
$V_{VA,1}$	32,6	24,5	42,9	6,04
$V_{VA,2}$	31,5	22,9	45,6	5,64
$V_{VA,3}$	47,8	1,1	51,1	12,98
$V_{VA,4}$	38,9	23,7	37,4	8,56

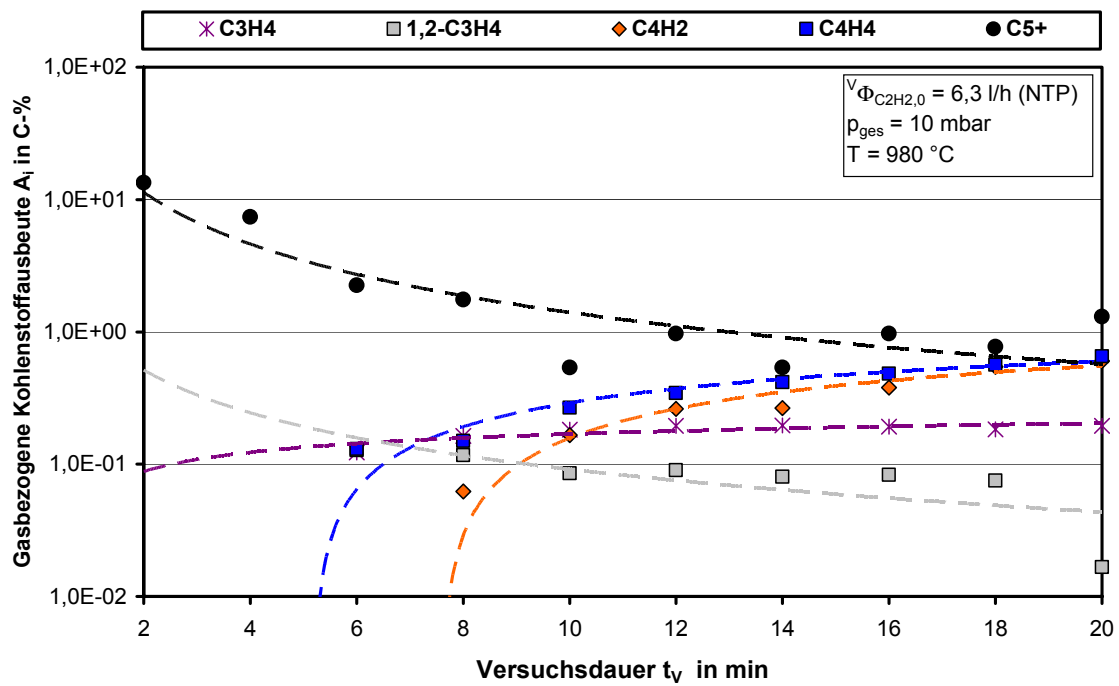


Abb. E.7: Gasbezogene Kohlenstoffausbeute (höhere Kohlenwasserstoffe $V_{VA,1}$)

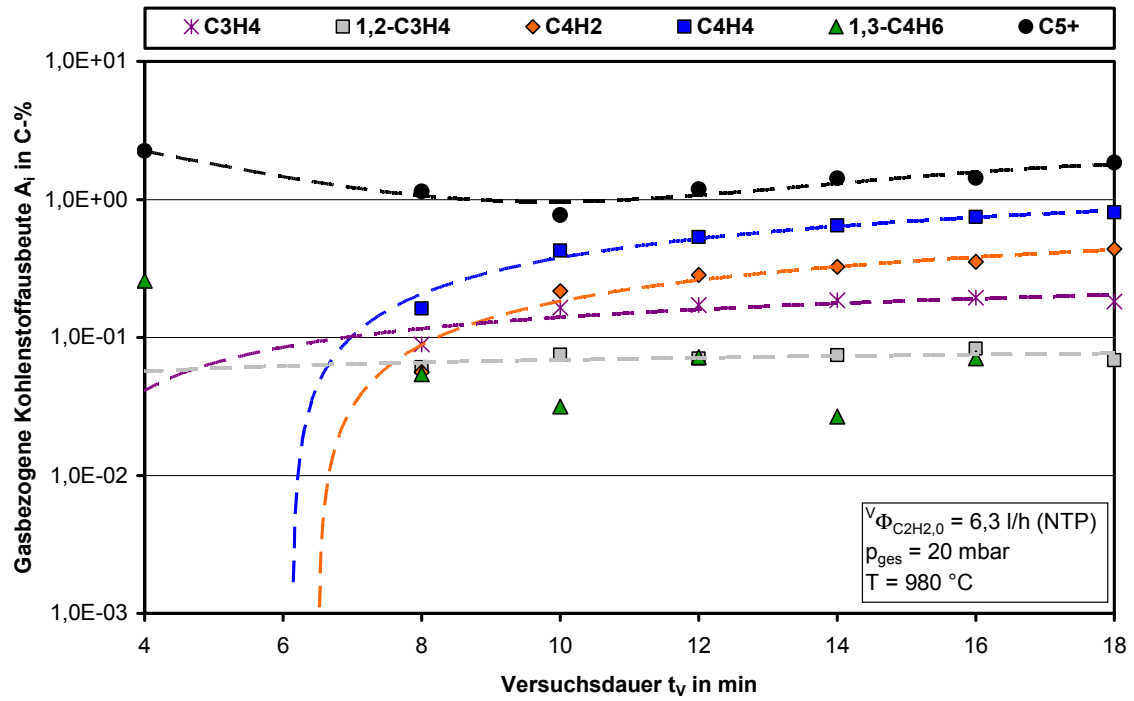


Abb. E.8: Gasbezogene Kohlenstoffausbeute (höhere Kohlenwasserstoffe V_{VA2})

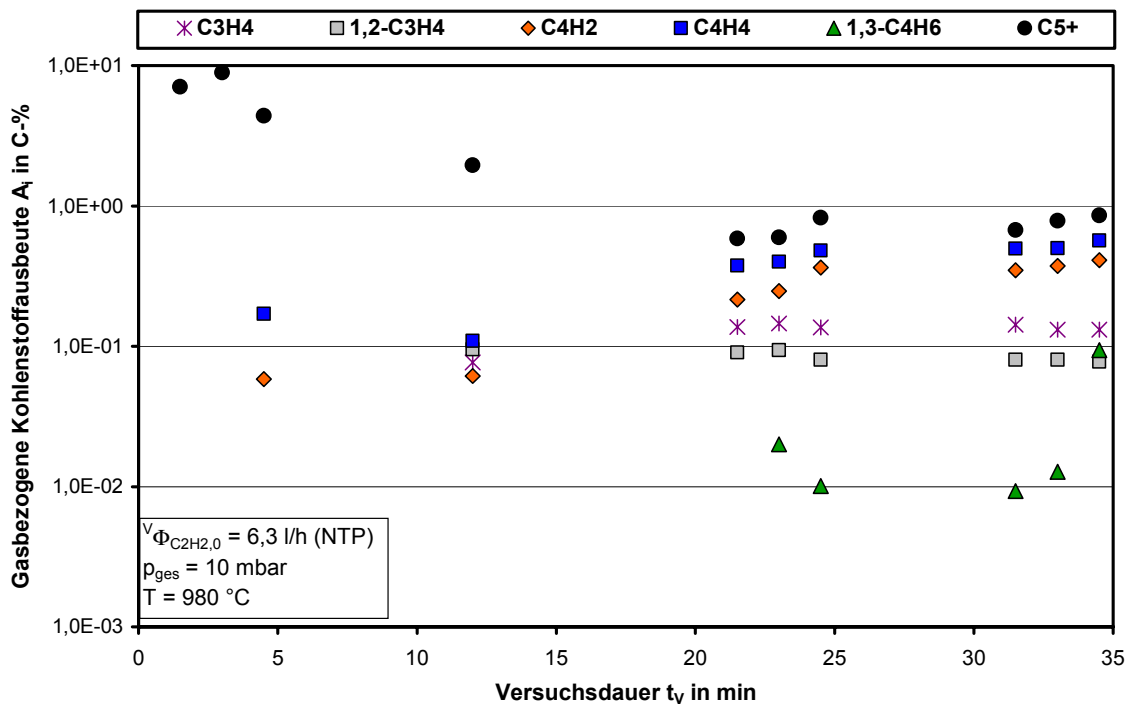


Abb. E.9: Gasbezogene Kohlenstoffausbeute (höhere Kohlenwasserstoffe V_{VA4})

F Messdaten

F.1 Versuche zur homogenen Pyrolyse von Ethin

F.1.1 Versuche an der Apparatur „Kohlenwasserstoffpyrolyse“

Tab. F.1 Ausbeuten bei der Ethinpyrolyse ($p_{\text{C}_2\text{H}_2,0} = 10 \text{ mbar}$, Teil I)

T_{Reg} in °C	A_{CH_4} in C-%	$R_{\text{C}_2\text{H}_2}$ in C-%	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_2\text{H}_6}$ in C-%	$A_{1,2\text{-C}_3\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_3\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_3\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_4\text{H}_2}$ in C-%
500	-	99,77	0,10	0,02	-	-	0,09	-
550	-	99,68	0,10	0,02	-	-	0,08	-
600	-	99,47	0,10	0,02	-	0,01	0,08	-
650	-	98,96	0,10	0,02	0,01	0,04	0,08	-
700	0,01	97,70	0,11	0,02	0,02	0,13	0,08	-
750	0,02	94,62	0,13	0,02	0,05	0,35	0,07	-
800	0,07	91,43	0,20	0,05	0,15	0,80	0,07	0,02
850	0,14	89,26	0,31	0,09	0,30	1,18	0,07	0,05
900	0,19	89,11	0,40	0,08	0,36	1,13	0,05	0,12
950	0,25	88,75	0,49	0,06	0,32	0,95	0,03	0,11
1000	0,29	86,93	0,48	0,02	0,21	0,60	0,01	0,24
1050	0,27	83,75	0,41	0,02	0,10	0,29	-	0,48

Tab. F.2 Ausbeuten bei der Ethinpyrolyse ($p_{C_2H_2,0} = 20$ mbar, Teil II)

T_{Reg} in °C	$A_{C_4H_4}$ in C-%	$A_{1,3-C_4H_6}$ in C-%	$A_{C-C_5H_6}$ in C-%	$A_{1,3-C_5H_6}$ in C-%	$A_{1,3-C_6H_6}$ in C-%	$A_{C_6H_6}$ in C-%	$A_{C_7H_8}$ in C-%	A_{RuB} in C-%
500	-	-	-	-	-	0,02	-	-
550	0,03	-	-	-	-	0,08	-	-
600	0,13	-	-	-	-	0,19	-	-
650	0,42	-	0,01	-	-	0,32	-	0,03
700	1,13	0,01	0,01	-	0,01	0,53	-	0,21
750	2,52	0,02	0,03	-	0,02	1,06	0,04	0,84
800	3,60	0,04	0,09	0,01	0,02	1,65	0,07	1,11
850	3,70	0,06	0,18	0,02	0,02	1,86	0,12	1,76
900	3,17	0,05	0,26	-	0,01	1,79	0,15	2,24
950	2,49	0,04	0,19	-	0,02	1,68	0,10	3,84
1000	1,69	0,02	0,09	-	-	1,47	0,09	7,26
1050	1,05	0,01	0,04	-	-	1,14	0,04	11,70

Tab. F.3 Ausbeuten bei der Ethinpyrolyse ($p_{C_2H_2,0} = 20$ mbar, Teil I)

T_{Reg} in °C	A_{CH_4} in C-%	$R_{C_2H_2}$ in C-%	$A_{C_2H_4}$ in C-%	$A_{C_2H_6}$ in C-%	$A_{1,2-C_3H_4}$ in C-%	$A_{C_3H_4}$ in C-%	$A_{C_3H_6}$ in C-%	$A_{C_4H_2}$ in C-%
500	-	99,77	0,10	0,02	-	-	0,08	-
550	-	99,73	0,10	0,02	-	-	0,09	-
600	-	99,52	0,10	0,02	-	0,01	0,08	-
650	-	98,81	0,10	0,02	-	0,04	0,08	-
700	0,01	97,10	0,11	0,01	0,01	0,10	0,08	-
750	0,02	93,77	0,15	0,02	0,04	0,34	0,07	-
800	0,09	88,78	0,26	0,03	0,15	0,83	0,06	0,01
850	0,19	85,43	0,41	0,06	0,29	1,18	0,06	0,03
900	0,28	83,90	0,56	0,06	0,34	1,12	0,05	0,08
950	0,36	82,97	0,68	0,04	0,27	0,82	0,03	0,14
1000	0,39	80,87	0,73	0,01	0,16	0,48	0,01	0,24
1050	0,43	75,01	0,69	0,01	0,08	0,23	0,01	0,36

Tab. F.4 Ausbeuten bei der Ethinpyrolyse ($p_{C_2H_2,0} = 20$ mbar, Teil II)

T_{Reg} in °C	$A_{C_4H_4}$ in C-%	$A_{1,3-C_4H_6}$ in C-%	$A_{C_5H_6}$ in C-%	$A_{1,3-C_5H_6}$ in C-%	$A_{1,3-C_6H_6}$ in C-%	$A_{C_6H_6}$ in C-%	$A_{C_7H_8}$ in C-%	$A_{Ru\beta}$ in C-%
500	-	-	-	-	-	0,01	-	-
550	0,01	-	-	-	-	0,04	-	-
600	0,07	-	-	-	-	0,15	-	0,03
650	0,35	-	0,01	-	-	0,38	-	0,18
700	1,19	0,01	0,02	-	0,01	0,85	0,01	0,40
750	2,68	0,02	0,04	-	0,03	1,82	0,04	0,59
800	4,10	0,06	0,12	0,02	0,05	3,15	0,11	1,05
850	4,45	0,07	0,23	0,02	0,04	3,76	0,20	1,82
900	4,11	0,07	0,29	0,01	0,03	3,92	0,20	3,11
950	3,39	0,05	0,22	-	0,02	3,70	0,17	5,58
1000	2,39	0,02	0,11	-	-	2,94	0,11	10,41
1050	1,51	0,01	0,04	-	-	2,17	0,04	18,53

Tab. F.5 Ausbeuten bei der Ethinpyrolyse ($p_{C_2H_2,0} = 20$ mbar, $p_{H_2,0} = 12$ mbar, Teil I)

T_{Reg} in °C	$A_{C_2H_2}$ in C-%	$R_{C_2H_2}$ in C-%	$A_{C_2H_4}$ in C-%	$A_{C_2H_6}$ in C-%	$A_{1,2-C_3H_4}$ in C-%	$A_{C_3H_4}$ in C-%	$A_{C_3H_6}$ in C-%	$A_{C_3H_8}$ in C-%	$A_{C_4H_2}$ in C-%
500	-	99,78	0,10	0,02	-	-	0,08	-	-
550	-	99,66	0,10	0,02	-	-	0,08	-	-
600	-	99,42	0,12	0,02	-	-	0,08	-	-
650	0,01	98,72	0,15	0,02	-	0,02	0,08	-	-
700	0,03	96,54	0,30	0,01	0,01	0,07	0,08	-	-
750	0,13	92,26	0,66	0,01	0,03	0,21	0,07	0,03	-
800	0,43	86,29	1,26	0,02	0,08	0,42	0,06	0,06	0,01
850	0,87	82,40	1,79	0,04	0,13	0,51	0,05	0,08	0,04
900	1,12	81,62	2,10	0,04	0,13	0,44	0,04	0,10	0,09
950	1,27	80,73	2,36	0,04	0,10	0,32	0,02	0,10	0,17
1000	1,38	79,83	2,31	0,03	0,08	0,23	0,01	0,10	0,24
1050	1,39	76,83	1,98	0,03	0,06	0,18	0,01	0,08	0,39

Tab. F.6 Ausbeuten bei der Ethinpyrolyse ($p_{\text{C}_2\text{H}_2,0} = 20 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2,0} = 12 \text{ mbar}$ Teil II)

T_{Reg} in °C	$A_{\text{C}_4\text{H}_4}$ in C-%	$A_{1,3\text{-C}_4\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{c-C}_5\text{H}_6}$ in C-%	$A_{1,3\text{-C}_5\text{H}_6}$ in C-%	$A_{1,3\text{-C}_6\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_7\text{H}_8}$ in C-%	A_{RuB} in C-%
500	0,01	-	-	-	-	0,02	-	-
550	0,04	0,01	-	-	-	0,09	-	-
600	0,12	0,02	-	-	-	0,21	-	-
650	0,42	0,04	0,01	-	0,01	0,43	-	0,03
700	1,37	0,08	0,01	-	0,01	1,00	0,01	0,21
750	2,95	0,14	0,04	-	0,03	2,22	0,04	0,84
800	4,27	0,20	0,10	0,01	0,04	3,98	0,10	1,11
850	4,51	0,19	0,16	0,01	0,04	4,84	0,15	1,76
900	4,04	0,14	0,18	-	0,03	4,79	0,16	2,24
950	3,24	0,09	0,13	-	0,01	4,62	0,13	3,84
1000	2,28	0,05	0,07	-	0,01	3,88	0,08	7,26
1050	1,47	0,03	0,03	-	0,01	3,02	0,05	11,70

F.1.2 Versuche an der Thermowaage

Tab. F.7: Gaszusammensetzung bei der Pyrolyse von lösungsmittelfreiem Ethin

T_{Reg} in °C	$V_{\Phi_{\text{ges.0}}}$ In l/h (NTP)	$Y_{\text{C}_2\text{H}_2.0}$ in Vol.-%	A_{CH_4} in C-%	$R_{\text{C}_2\text{H}_2}$ in C-%	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_4\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_4\text{H}_2}$ in C-%	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ in C-%	A_{RuB} in C-%
900	6	1,62	0,04	47,82	0,44	2,66	0,34	4,81	43,89
950	3	0,25	0,02	66,25	0,06	0,61	0,56	0,63	31,87
		0,50	0,04	54,64	0,16	0,83	0,45	1,55	42,32
		1,00	0,07	38,39	0,32	0,78	0,31	2,85	57,29
		1,62	0,12	25,79	0,47	0,61	0,21	3,97	68,82
	6	0,25	0,01	85,33	0,04	0,87	0,98	0,62	12,15
		0,50	0,01	75,44	0,12	1,38	1,17	1,56	19,42
		1,00	0,04	53,18	0,30	1,38	0,68	3,11	41,30
		1,62	0,08	35,40	0,46	1,02	0,36	4,12	58,55
	9	0,25	-	90,67	-	0,94	1,03	0,49	6,88
		0,50	0,01	82,47	0,08	1,52	1,24	1,35	13,34
		1,00	0,03	63,33	0,22	1,75	0,83	3,18	30,66
		1,62	0,07	35,16	0,35	0,98	0,34	3,24	59,87
1000	3	0,25	0,03	57,57	0,04	0,25	0,81	0,44	40,85
		0,50	0,04	43,88	0,11	0,33	0,54	0,95	54,15
		1,00	0,07	29,98	0,19	0,29	0,32	1,61	67,54
		1,62	0,13	19,72	0,26	0,25	0,26	2,40	76,98
	6	0,25	0,01	74,23	0,04	0,42	1,38	0,40	23,51
		0,50	0,03	61,65	0,11	0,62	1,41	0,91	35,28
		1,00	0,06	41,89	0,22	0,58	0,77	1,72	54,76
		1,62	0,09	28,71	0,29	0,46	0,46	2,29	67,70
	9	0,25	0,01	82,53	-	0,47	1,60	0,30	15,09
		0,50	0,02	70,71	0,08	0,72	1,47	0,82	26,18
		1,00	0,04	48,78	0,20	0,70	0,87	1,71	47,69
		1,62	0,09	30,29	0,30	0,49	0,52	2,47	65,84

Tab. F.8: Gaszusammensetzung bei der Pyrolyse von Ethen, Propan, Vinylacetylen, Ethin mit Wasserstoff ($y_{H_2,0} = 3,4$ Vol.-%), Ethin mit Aceton ($v_{\Phi_{ges,0}} = 6$ l/h (NTP))

T_{Reg} in °C	Gas	$y_{AG,0}$ in Vol.-%	A_{CH_4} in C.-%	$A_{C_2H_2}$ in C.-%	$A_{C_2H_4}$ in C.-%	$A_{C_4H_4}$ in C.-%	$A_{C_4H_2}$ in C.-%	$A_{C_6H_6}$ in C.-%	$A_{Ru\beta}$ in C.-%
900	C ₂ H ₂ + H ₂	1,62	0,15	37,30	9,30	1,95	0,22	0,11	50,97
	C ₂ H ₄		2,28	27,91	43,35	2,83	0,20	6,96	16,47
	C ₃ H ₈	1,22	25,78	20,50	24,08	1,25	0,14	9,21	19,06
	C ₄ H ₄	0,81	1,14	10,27	1,04	0,20	0,07	13,55	73,73
950	C ₂ H ₂ (LM)	0,50	0,02	75,25	0,12	1,34	1,20	1,64	21,43
		1,00	0,05	51,10	0,32	1,31	0,65	3,29	43,29
		1,62	0,10	33,85	0,47	0,95	0,36	4,29	59,97
1000	C ₂ H ₂ + H ₂	1,62	0,54	24,45	2,47	0,47	0,24	1,52	70,32
	C ₂ H ₄		2,70	33,72	2,42	0,68	0,46	5,90	54,13
	C ₃ H ₈	1,22	19,88	20,19	1,37	0,26	0,18	8,03	50,09
	C ₄ H ₄	0,81	0,79	8,97	0,12	0,05	0,07	6,20	83,82
	C ₂ H ₂ (LM)	0,50	0,03	61,08	0,11	0,62	1,53	0,96	35,67
		1,00	0,06	40,75	0,22	0,56	0,82	1,78	55,81
		1,62	0,10	27,86	0,29	0,44	0,48	1,92	68,92

F.1.3 Versuche an der Vakuumapparatur

Tab. F.9 Ergebnisse der homogenen Pyrolyse von Ethin (2.6) in der Vakuumapparatur (Teil I)

T_{Reg} in °C	$v_{\Phi_{C_2H_2,0}}$ in l/h (NTP)	y_{H_2} in Vol.-%	A_{CH_4} in C.-%	$R_{C_2H_2}$ in C.-%	$A_{C_2H_4}$ in C.-%	$A_{C_3H_4}$ in C.-%	$A_{C_4H_2}$ in C.-%	$A_{C_4H_4}$ in C.-%
980	6,3	30,93	0,81	57,46	0,82	0,29	0,55	0,92
	9	24,47	0,69	63,91	0,68	0,33	0,67	1,10
	12	20,41	0,61	68,14	0,58	0,36	0,75	1,22
1050	6,3	50,00	0,79	42,50	0,61	0,16	0,62	0,37
	9	44,87	0,71	47,73	0,57	0,18	0,71	0,45
	12	39,16	0,62	53,42	0,51	0,21	0,93	0,55

Tab. F.10 Ergebnisse der homogenen Pyrolyse von Ethin (2.6) in der Vakuumapparatur (Teil II)

T_{Reg} in °C	$v_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0}}$ In l/h (NTP)	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_7\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{C}_8\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_8\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{C}_9\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{Ruß}}$ in C-%
980	6,3	1,67	0,05	1,04	0,41	0,40	2,36	33,24
	9	1,59	0,05	1,26	0,47	0,56	2,56	26,13
	12	1,50	0,06	1,38	0,50	0,68	2,61	21,62
1050	6,3	1,09	0,02	0,42	0,14	0,08	0,74	52,46
	9	1,05	0,02	0,50	0,17	0,10	0,85	46,96
	12	1,01	0,02	0,64	0,21	0,16	0,95	40,77

Tab. F.11 Ergebnisse der homogenen Pyrolyse von Ethin (2.6, lösungsmittelfrei) in der Vakuumapparatur (Teil I)

T_{Reg} in °C	$v_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0}}$ In l/h (NTP)	y_{H_2} in Vol.-%	A_{CH_4} in C.-%	$R_{\text{C}_2\text{H}_2}$ in C-%	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_3\text{H}_4}$ in C-%	$A_{\text{C}_4\text{H}_2}$ in C-%	$A_{\text{C}_4\text{H}_4}$ in C-%
980	6,3	27,21	0,25	63,46	0,75	0,24	0,66	1,09
	9	19,91	0,18	70,83	0,56	0,26	0,83	1,32
	12	14,98	0,13	76,10	0,42	0,28	0,95	1,48
1050	6,3	48,23	0,34	46,06	0,59	0,14	0,81	0,43
	9	41,37	0,28	52,81	0,53	0,16	1,02	0,54
	12	35,04	0,23	59,03	0,46	0,19	1,32	0,66

Tab. F.12 Ergebnisse der homogenen Pyrolyse von Ethin (2.6, lösungsmittelfrei) in der Vakuumapparatur (Teil II)

T_{Reg} in °C	$v_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0}}$ In l/h (NTP)	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_7\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{C}_8\text{H}_6}$ in C-%	$A_{\text{C}_8\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{C}_9\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$ in C-%	$A_{\text{Ruß}}$ in C-%
980	6,3	1,64	0,03	1,20	0,43	0,24	2,34	27,68
	9	1,49	0,03	1,46	0,48	0,31	2,46	19,79
	12	1,33	0,03	1,59	0,49	0,34	2,36	14,51
1050	6,3	1,02	0,01	0,47	0,15	0,06	0,71	49,21
	9	0,96	0,01	0,60	0,19	0,09	0,83	41,97
	12	0,88	0,01	0,75	0,23	0,12	0,90	35,21

F.2 Aufkohlungsversuche

F.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen zur Stahlaufkohlung

Tab. F.13 Maximale Aufkohlungsnutzungsgrade und Aufkohlungsstromdichten (Teil I)

Versuch	A_P in mm^2	AK-Gas	$y_{AG,0}$ in Vol.-%	v_{Φ_0} in l/h (NTP)	T_{Reg} in $^{\circ}\text{C}$	$x_{C,\text{Stahl,max}}$ in C-%	$n_{\Phi_C,\text{Stahl,max}}$ in $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
V _{TG1}	787	C ₂ H ₂	0,25	3	950	97,4	$2,32 \cdot 10^{-4}$
V _{TG2}				6		92,6	$4,38 \cdot 10^{-4}$
V _{TG3}				9		89,9	$6,37 \cdot 10^{-4}$
V _{TG4}				1000	3	96,0	$2,28 \cdot 10^{-4}$
V _{TG5}					6	90,3	$4,27 \cdot 10^{-4}$
V _{TG6}					9	90,7	$6,43 \cdot 10^{-4}$
V _{TG7}	787	C ₂ H ₂	0,5	3	950	90,4	$4,28 \cdot 10^{-4}$
V _{TG8}				6		88,5	$8,37 \cdot 10^{-4}$
V _{TG9}				9		88,0	$1,25 \cdot 10^{-3}$
V _{TG10}	787	C ₂ H ₂		3	1000	90,2	$4,27 \cdot 10^{-4}$
V _{TG11}				6		86,4	$8,17 \cdot 10^{-4}$
V _{TG12}				9		86,8	$1,24 \cdot 10^{-3}$
V _{TG13}	787	C ₂ H ₂	1,0	3	950	85,3	$7,84 \cdot 10^{-4}$
V _{TG14}				6		82,7	$1,57 \cdot 10^{-3}$
V _{TG15}				9		81,3	$2,31 \cdot 10^{-3}$
V _{TG16}				1000	3	82,4	$7,58 \cdot 10^{-4}$
V _{TG17}					6	77,9	$1,48 \cdot 10^{-3}$
V _{TG18}					9	77,8	$2,21 \cdot 10^{-3}$
V _{TG19}	787	C ₂ H ₂	1,62	6	900	78,3	$2,39 \cdot 10^{-3}$
V _{TG20}				3	950	79,4	$1,20 \cdot 10^{-3}$
V _{TG21}				6		72,8	$2,35 \cdot 10^{-3}$
V _{TG22}				9		71,9	$3,32 \cdot 10^{-3}$
V _{TG23}				1000	3	72,6	$1,10 \cdot 10^{-3}$
V _{TG24}					6	67,9	$2,19 \cdot 10^{-3}$
V _{TG25}					9	47,5	$2,19 \cdot 10^{-3}$

Tab. F.14 Maximale Aufkohlungsnutzungsgrade und Aufkohlungsstromdichten (Teil II)

Versuch	A_p in mm^2	AK-Gas	$y_{AG,0}$ in Vol.-%	v_{Φ_0} in l/h (NTP)	T_{Reg} in $^{\circ}\text{C}$	$x_{C,\text{Stahl,max}}$ in C-%	${}^n\phi_{C,\text{Stahl,max}}$ in $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
$V_{\text{TG}26}$	1571	C_2H_2	1,62	6	900	88,8	$1,36 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}27}$	114				950	33,2	$7,01 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}28}$	192					49,1	$6,14 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}29}$	1571					82,6	$1,27 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}30}$	192					1000	47,3
$V_{\text{TG}31}$	1571				85,5		$1,31 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}32}$	787	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	1,62 $y_{\text{H}_2,0} = 3,4$	6	900	80,2	$2,45 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}33}$					1000	73,1	$2,24 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}34}$	787	C_2H_4	1,62	6	900	46,8	$1,43 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}35}$					1000	71,8	$2,20 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}36}$	787	C_3H_8	1,62	6	900	36,7	$1,12 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}37}$					1000	57,3	$1,75 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}38}$	787	C_4H_4	1,62	6	900	42,0	$1,29 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{TG}39}$					1000	48,4	$1,48 \cdot 10^{-3}$

F.2.2 Aufkohlungsversuche an der Vakuumapparatur

V_{VA1} : $T_P = 980 \text{ °C}$, $p_{ges} = 10 \text{ mbar}$, $V_{\Phi_{C_2H_2,0}} = 6,3 \text{ l/h (NTP)}$, $t_{AK} = 1 \cdot 20 \text{ min}$

Tab. F.15: Volumenanteile des Aufkohlungsabgases (V_{VA1})

t_v in min	$y_{H_2,aus}$ in Vol-%	$y_{CH_4,aus}$ in Vol-%	$y_{C_2H_2,aus}$ in Vol-%	$y_{C_2H_4,aus}$ in Vol-%	$y_{C_4,aus}$ in Vol-%	$y_{C_6H_6,aus}$ in Vol-%
2	96,53	2,84	0,14	0,48	-	0,01
4	96,69	2,27	0,53	0,48	-	0,02
6	93,61	3,38	2,47	0,51	0,0032	0,02
8	90,11	3,87	5,29	0,68	0,01	0,05
10	82,98	3,28	12,95	0,68	0,03	0,07
12	75,15	3,41	20,42	0,83	0,07	0,11
14	68,89	2,84	27,3	0,75	0,10	0,13
16	65,37	2,56	30,91	0,82	0,17	0,17
18	61,63	2,21	35,07	0,69	0,22	0,19
20	55,26	2,30	41,02	0,85	0,32	0,25

Tab. F.16: Stoffströme des Aufkohlungsabgases (V_{VA1})

t_v in min	$n_{\Phi_{H_2,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{CH_4,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_2H_2,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_2H_4,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_4,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_6H_6,aus}}$ in mol/s
2	$7,29 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-7}$	-	$1,05 \cdot 10^{-8}$
4	$7,35 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-7}$	$3,68 \cdot 10^{-7}$	-	$1,21 \cdot 10^{-8}$
6	$7,03 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-9}$	$1,81 \cdot 10^{-8}$
8	$6,72 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$3,95 \cdot 10^{-6}$	$5,07 \cdot 10^{-7}$	$6,51 \cdot 10^{-9}$	$3,50 \cdot 10^{-8}$
10	$6,22 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$9,71 \cdot 10^{-6}$	$5,09 \cdot 10^{-7}$	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$5,14 \cdot 10^{-8}$
12	$5,61 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-7}$	$5,38 \cdot 10^{-8}$	$8,10 \cdot 10^{-8}$
14	$5,18 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$5,61 \cdot 10^{-7}$	$7,74 \cdot 10^{-8}$	$9,65 \cdot 10^{-8}$
16	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$
18	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$
20	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$6,39 \cdot 10^{-7}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$

V_{VA2} : $T_P = 980 \text{ °C}$, $p_{ges} = 20 \text{ mbar}$, $V_{\Phi_{C_2H_2,0}} = 6,3 \text{ l/h (NTP)}$, $t_{AK} = 1:20 \text{ min}$

Tab. F.17: Volumenanteile des Aufkohlungsabgases (V_{VA2})

t_v in min	$y_{H_2,aus}$ in Vol-%	$y_{CH_4,aus}$ in Vol-%	$y_{C_2H_2,aus}$ in Vol-%	$y_{C_2H_4,aus}$ in Vol-%	$y_{C_4,aus}$ in Vol-%	$y_{C_6H_6,aus}$ in Vol-%
2	-	-	-	-	-	-
4	95,24	2,78	0,71	1,19	0,004	0,07
6	-	-	-	-	-	-
8	87,00	5,50	5,64	1,79	0,01	0,24
10	82,43	3,50	12,48	1,30	0,06	0,24
12	68,14	3,64	26,06	1,49	0,15	0,52
14	65,56	3,76	28,40	1,63	0,17	0,48
16	62,76	3,37	31,81	1,20	0,23	0,62
18	59,97	2,95	34,77	1,47	0,26	0,59
20	-	-	-	-	-	-

Tab. F.18: Stoffströme des Aufkohlungsabgases (V_{VA2})

t_v in min	$n_{\Phi_{H_2,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{CH_4,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_2H_2,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_2H_4,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_4,aus}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{C_6H_6,aus}}$ in mol/s
2	-	-	-	-	-	-
4	$7,14 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$5,32 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-9}$	$5,27 \cdot 10^{-8}$
6	-	-	-	-	-	-
8	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-6}$	$3,96 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$
10	$6,11 \cdot 10^{-5}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$9,26 \cdot 10^{-6}$	$9,65 \cdot 10^{-7}$	$4,10 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$
12	$5,01 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$3,83 \cdot 10^{-8}$
14	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$3,49 \cdot 10^{-8}$
16	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$8,80 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$4,59 \cdot 10^{-7}$
18	$4,42 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$4,33 \cdot 10^{-7}$
20	-	-	-	-	-	-

V_{VA3}: $T_P = 1050 \text{ °C}$, $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$, $V_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0}} = 6,3 \text{ l/h (NTP)}$, $t_{\text{AK}} = 1:20 \text{ min}$

Tab. F.19: Volumenanteile des Aufkohlungsabgases (V_{VA3})

t_v in min	$y_{\text{H}_2,\text{aus}}$ in Vol-%	$y_{\text{CH}_4,\text{aus}}$ in Vol-%	$y_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{aus}}$ in Vol-%	$y_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}}$ in Vol-%	$y_{\text{C}_4,\text{aus}}$ in Vol-%	$y_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{aus}}$ in Vol-%
2	95,84	2,12	1,70	0,28	0,03	0,04
4	97,78	1,60	0,37	0,23	0,01	0,01
6	97,23	2,36	0,19	0,20	0,003	0,01
8	96,64	2,69	0,30	0,36	-	0,01
10	97,68	1,93	0,13	0,24	-	0,01
12	97,57	2,06	-	0,36	-	0,01
14	97,06	2,62	0,11	0,19	0,004	0,01
16	97,53	2,15	0,09	0,22	-	0,01
18	96,58	2,92	0,20	0,28	-	0,02
20	95,36	3,44	0,62	0,54	-	0,04

Tab. F.20: Stoffströme des Aufkohlungsabgases (V_{VA3})

t_v in min	$n_{\Phi_{\text{H}_2,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{CH}_4,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_4,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{aus}}}$ in mol/s
2	$7,30 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-8}$	$3,16 \cdot 10^{-8}$
4	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$9,87 \cdot 10^{-9}$	$8,34 \cdot 10^{-9}$
6	$7,40 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$	$6,43 \cdot 10^{-9}$
8	$7,32 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$	-	$8,83 \cdot 10^{-9}$
10	$7,47 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	-	$5,73 \cdot 10^{-9}$
12	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	0	$2,75 \cdot 10^{-7}$	-	$8,73 \cdot 10^{-9}$
14	$7,37 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	$8,71 \cdot 10^{-8}$	$1,44 \cdot 10^{-7}$	$3,10 \cdot 10^{-9}$	$9,03 \cdot 10^{-9}$
16	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-8}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	-	$1,14 \cdot 10^{-8}$
18	$7,31 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$2,10 \cdot 10^{-7}$	-	$1,73 \cdot 10^{-8}$
20	$7,16 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$4,05 \cdot 10^{-7}$	-	$2,76 \cdot 10^{-8}$

V_{VA4}: $T_P = 980 \text{ °C}$, $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$, $V_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,0}} = 6,3 \text{ l/h (NTP)}$, $t_{\text{AK}} = 4:5 \text{ min}$

Tab. F.21: Volumenanteile des Aufkohlungsabgases (V_{VA4})

t_v in min	$Y_{\text{H}_2,\text{aus}}$ in Vol-%	$Y_{\text{CH}_4,\text{aus}}$ in Vol-%	$Y_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{aus}}$ in Vol-%	$Y_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}}$ in Vol-%	$Y_{\text{C}_4,\text{aus}}$ in Vol-%	$Y_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{aus}}$ in Vol-%
1,5	96,37	2,83	0,35	0,35	0,020	0,08
3,0	96,27	0,11	1,69	1,87	-	0,05
4,5	94,31	3,55	1,64	0,47	0,005	0,03
12,0	91,33	3,71	4,13	0,79	0,006	0,05
13,5	-	-	-	-	-	-
15,0	-	-	-	-	-	-
21,5	86,77	1,51	11,32	0,32	0,038	0,04
23,0	69,94	3,44	25,69	0,70	0,101	0,13
24,5	60,42	3,19	35,28	0,79	0,166	0,15
31,5	73,07	1,34	24,90	0,46	0,118	0,11
33,0	60,91	2,80	35,19	0,76	0,173	0,16
34,5	53,88	2,34	42,31	0,91	0,308	0,26

Tab. F.22: Stoffströme des Aufkohlungsabgases (V_{VA4})

t_v in min	$n_{\Phi_{\text{H}_2,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{CH}_4,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_4,\text{aus}}}$ in mol/s	$n_{\Phi_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{aus}}}$ in mol/s
1,5	$7,28 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$5,73 \cdot 10^{-8}$
3,0	$7,36 \cdot 10^{-5}$	$8,64 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0	$4,08 \cdot 10^{-8}$
4,5	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-9}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
12,0	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$	$3,95 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$	$4,49 \cdot 10^{-9}$	$3,40 \cdot 10^{-8}$
13,5	-	-	-	-	-	-
15,0	-	-	-	-	-	-
21,5	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-8}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$
23,0	$5,23 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$7,52 \cdot 10^{-7}$	$9,37 \cdot 10^{-8}$
24,5	$4,52 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$
31,5	$5,59 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$9,00 \cdot 10^{-8}$	$8,46 \cdot 10^{-8}$
33,0	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$
34,5	$4,04 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Frank Graf
Geburtsdatum	30.12.1974
Geburtsort	Bühl, Baden
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Beruflicher Werdegang

seit 04/05	Leiter der Abteilung „Technologieberatung Gas“ der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
04/01 - 03/05	Wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle

Studium

31.03.2001	Diplom
10/95 - 03/01	Studium der Fachrichtung Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe (TH)

Schulbildung

13.06.1994	Allgemeine Hochschulreife
1985 - 1994	Markgraf Ludwig Gymnasium in Baden-Baden
1981 - 1985	Grundschule Lichtental in Baden-Baden

ISBN: 978-3-86644-193-4

www.uvka.de