

Einsatz von Nickel-Katalysatoren zum Cra- cken von Teerprodukten aus der Nieder- druckaufkohlung von Stahl mit Ethin

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. Gelase Mbadinga Mouanda

aus Libreville/Gabon

Abgabe: 10.07.2009

Tag des Kolloquiums: 21.09.2009

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 Herrn Willfried Stober und Frau *Sabina Hug*, die mir bei allen analytischen Fragen zur Seite stand, den Herren *Frank Herter*, *Horst Haldenwang* und *Stephan Herbel* 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 *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 *Carlos Alexander Trujillo*, *José Antonio García Ontalba*, *Dorothy Andres*, *Damien Pascal Ndeh Atamja*, *Driss Ben Hadda*, *Simon Asobo*, *Elhassane Atabene*, *Johannes Schirner*, *Abis Husein* und *Jessica Hoffmann*. Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und Kollegen *Frank Graf* und *Markus Wolf*, die sich freiwillig für die Verfeinerung dieser Arbeit eingesetzt haben, und mit denen ich in fruchtbaren Diskussionen viele offene Fragestellungen beantworten konnte. Weiterhin möchte ich meinen ehemaligen Arbeitskollegen *Markus Brune*, *Ullrich Hennigs*, *Agnes von Garnier*, *Martin Rohde*, *Dominic Buchholz*, *Dominic Unruh*, *Siegfried Bajohr* und *Alba Mena* sowie allen anderen Kollegen für die sehr schöne Zeit danken, die ich auch außerhalb des Arbeitsgeschehens im Rahmen zahlreicher Freizeitaktivitäten mit ihnen verbringen durfte.

Dem BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung, ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre sowie bei den Projektpartnern Robert Bosch GmbH, Pall Filtersystems GmbH und für die vielen Hinweise auf praxisrelevante Aspekte. Den Mitarbeitern Herrn *Dr. Thomas Waldenmeier*, *Herr Manfred Nacken* und

Frau Dr. Claudia Sauerborn danke ich für die intensiven Diskussion und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Gott und meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle einen besonders großen Dank aussprechen für das Leben und die Liebe, die sie mir geben konnten.

Bei meiner Frau und Lebenspartnerin Georgette, die mich schon seit meiner Studienzeit begleitet, sowie bei meinen Kindern Yan-Aymrick und Jessica, bedanke ich mich für die moralische Unterstützung, das Verständnis und das Vertrauen, das sie mir nicht nur in arbeitsreichen Zeiten entgegenbrachten.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Hintergründe und Beschreibung der Teer- und Rußbildung bei der Vakuumaufkohlung mit Ethin.....	5
2.1 Aufkohlen.....	5
2.2 Bildung von Mono- und Polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (Teer) bei der Ethinpyrolyse	6
2.2.1 Ethinpyrolyse	7
2.2.2 Bildung des ersten aromatischen Rings.....	8
2.2.3 Bildung der Polyaromaten.....	8
2.3 Bildung von festen Kohlenstoffverbindungen (Ruß) bei der Pyrolyse	9
3 Grundlagen der Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren (Crackkatalysatoren) 11	11
3.1 Katalyse	11
3.2 Trägerkatalysatoren	13
3.2.1 Träger	15
3.2.2 Aktive Metalle und Promotoren.....	15
3.3 Desaktivierung von Trägerkatalysatoren durch Verkokung.....	17
3.4 Rußstrukturen und -Desaktivierungsmechanismen	18
3.4.1 Kohlenstoff–Nano–Fasern	18
3.4.2 Carbon shells	20
3.4.3 Wachstumsmechanismus der Kohlenstoffnanofasern	20
4 Beschreibung des Lösungsansatzes	22
4.1 Entfernung von Teerprodukten	22
4.2 Lösungskonzept für eine katalytische Abgasbehandlung der Teerprodukte aus der Vakuumaufkohlung von Stahl	23
4.3 Aufgabe des Katalysators	25

5	Beschreibung der verwendeten Laborapparaturen und der Versuchsdurchführung	26
5.1	Thermowaage	26
5.1.1	Versuchsaufbau	26
5.1.2	Versuchsdurchführung	30
5.1.3	Versuchsauswertung	31
5.2	Die unter Atmosphärendruck betriebene Testapparatur (ATA)	34
5.2.1	Versuchsaufbau	34
5.2.1.1	Die Gasdosiereinheit	35
5.2.1.2	Die Reaktoreinheit	35
5.2.1.3	Die Analytikeinheit	39
5.2.2	Analytik bei der ATA	40
5.2.2.1	Der Online-micro Gaschromatograph (μ -GC-WLD)	40
5.2.2.2	Der Online Gaschromatograph-FID (GC-FID)	40
5.2.2.3	Messen der CO-, CO ₂ - und H ₂ -Volumenanteile	40
5.2.2.4	Messen der Druckdifferenz Δp	41
5.2.3	Versuchsdurchführung	41
5.2.4	Versuchsauswertung	42
5.3	Die unter Vakuum betriebene Testapparatur (VTA)	48
5.3.1	Versuchsaufbau	48
5.3.2	Versuchsdurchführung	49
5.3.3	Versuchsauswertung	50
6	Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse von Ethin	52
6.1	Ergebnisse der Versuche an der Thermowaage	52
6.1.1	Umsätze bei der Pyrolyse von Ethin/Benzol-Mischung und Produktausbeute	52
6.1.2	Nachweis der Inaktivität der verwendeten Trägern	54
6.2	Ergebnisse der Versuche an der ATA	56
6.2.1	Ethinumsatz und Produktausbeute	56
6.2.2	Wasserstoffeinfluss auf die Ethinpyrolyse und auf die Rußbildung	59
6.3	Versuche an der „VTA“	61

6.4	Zwischenfazit	62
7	Katalysatorentwicklung und Voruntersuchungen.....	63
7.1	Definition der verwendeten Größen	63
7.2	Katalysatorauswahlkriterien	64
7.2.1	Trägerauswahlkriterien	64
7.2.2	Auswahl der aktiven Phase: Einfluss der Aktivkomponente Ni auf die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.....	64
7.3	Entwicklung der SiC-Katalysatoren.....	65
7.3.1	Herstellungsverfahren.....	65
7.3.1.1	SiC-Vorbehandlung durch Randoxidation	65
7.3.1.2	Wash-Coat-Beschichtung von kalziniertem SiC durch Sol-Gel- Behandlung	67
7.3.1.3	Nickel-Imprägnierung	70
7.3.2	Charakterisierung.....	70
7.3.3	Einfluss der Katalysatorvorbehandlung durch isotherme Reduktion auf die Dispersion	71
7.3.4	Orientierungsmessungen und Ergebnisse zum Desaktivierungsverhalten der hergestellten SiC-Katalysatoren.....	73
7.3.4.1	Desaktivierungsverhalten des 5Ni/SiC-Katalysators	73
7.3.4.2	Einfluss der Promotoren auf die katalytische Aktivität bei De- hydrierungsreaktionen.....	74
7.4	Entwicklung der Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.....	75
7.4.1	Charakterisierung.....	76
7.4.1.1	Eigenschaften des verwendeten Al ₂ O ₃ -Trägers	76
7.4.2	Orientierungsmessungen und Ergebnisse zum Desaktivierungsverhalten der hergestellten Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.....	78
7.4.2.1	Nicht dotierter Al ₂ O ₃ -Katalysator (Ni/Al ₂ O ₃).....	78
7.4.2.2	Dotierter Al ₂ O ₃ -Katalysator (NiCrLa/Al ₂ O ₃).....	80
7.4.2.3	Druckverlustbegrenzung durch Katalysatorverdünnung und Mechanismus der Rußablagerung in der Schüttung	81
7.4.2.4	Einfluss des Katalysatorzustandes (oxidiert oder reduziert) auf die Oberflächenprozesse	83

7.4.2.5	Struktur des gebildeten Rußes aus dem Cracken von Pyrolysegas auf NiCrLa/Al ₂ O ₃	85
7.4.2.6	Kristallstrukturveränderung.....	87
7.5	Herstellung von Wabenträgerkatalysatoren	88
8	Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Benzolumwandlung	90
8.1	Versuchsdurchführung und Katalysatoraktivierung	90
8.1.1	Versuchsdurchführung.....	90
8.1.2	Katalysatoraktivierung.....	91
8.1.3	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.....	93
8.2	Differentielle Stoffbilanz und Benzol-Ergebnisse.....	94
8.2.1	Differentielle Stoffbilanz	94
8.2.2	Reaktionskinetik der Benzolumwandlung.....	97
9	Desaktivierungsverhalten der eingesetzten Katalysatoren	101
9.1	Desaktivierungskinetik des NiCrLa/Al ₂ O ₃ -Katalysators beim Benzolcracken an der „ATA“	101
9.1.1	Zyklenbeständigkeit des NiCrLa/Al ₂ O ₃ -Katalysators	101
9.1.2	Einfluss des Wasserstoffs auf die Aktivität.....	102
9.1.3	Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Aktivität und den Druckverlust	103
9.2	Versuche an der Vakuum-Test-Apparatur „VTA“	106
9.2.1	Vergleich des Desaktivierungsverhaltens von Schüttung und von Wabenträger unter Vakuum	106
9.2.2	Einfluss des Oxidationszustands des Katalysators auf die CH ₄ -Umsetzung	110
10	Zusammenfassung.....	112
11	Literaturverzeichnis	119
A	Ergänzungen zu den Theoretischen Grundlagen	139
A.1	Das Eisen-Kohlenstoffdiagramm [189].....	139
A.2	Gittermodifikationen von Al ₂ O ₃	140
A.3	Reaktions- und Transportschritte bei heterogenen Reaktionen	141
A.4	Allgemeine Desaktivierung heterogener Katalysatoren.....	143

A.5 Carbon nanotubes (CNT).....	144
A.5.1 Eigenschaften	144
A.5.2 Struktur	145
A.5.3 Herstellungsverfahren.....	146
B Ergänzungen zu den Versuchsapparaturen und -durchführungen	147
B.1 Verwendete Gase	147
B.2 Apparatur „ATA“	147
B.2.1 Reaktor 1: Temperaturprofile	147
B.2.2 Reaktor 2: Temperaturprofile	148
B.2.3 Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl	150
B.2.4 Berechnung der Leerrohrverweilzeit	156
B.2.5 Analytik	156
B.3 Apparatur „Thermowaage“	159
B.3.1 Analytik	159
B.3.2 Verweilzeitverhalten und Temperaturverhältnisse im Reaktor	162
B.3.3 CFD-Simulation des Strömungsfeldes in der Thermowaage	162
B.4 Vakuum-Test-Apparatur VTA.....	164
B.4.1 Aufbau der Reaktoren.....	164
B.4.2 Berechnung der Bodensteinzahlen an der VTA	171
B.4.3 Analytik	173
C Ergänzungen zu den Versuchen zur homogenen Pyrolyse von Ethin	174
C.1 Versuche an der Thermowaage.....	174
C.1.1 Ethin/Benzolpyrolyse	174
C.2 Versuche an der Apparatur „ATA“	175
C.2.1 Ethinpyrolyse	175
C.2.2 Kohlenstoff bezogene Ausbeute an Propin als Vertreter der Niedrigeren Kohlenwasserstoffen $C_{<6}$ bei der Ethinpyrolyse	176
C.2.3 Kohlenstoff bezogene Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen und Ruß $C_{>5}$	177
C.2.4 Wasserstoffbilanz.....	179

C.3	Ergebnisse der Versuche an der VTA.....	180
D	Ergänzungen zu den Versuchen zum katalytischen Cracken	183
D.1	Katalysatorentwicklung.....	183
D.2	Ergebnisse der Kurzzeitmessungen an der „ATA“	184
D.2.1	Festlegung der Betriebsbedingungen für die Untersuchungen zur Kinetik von Ethin- bzw. Benzolumwandlung.....	184
D.2.2	Ergebnisse aus den Orientierungsmessungen mit Benzol für festgelegte Betriebsbedingungen.....	185
D.2.3	Einfluss des Stofftransports auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	187
D.2.4	Effektive Rußbildungsrate	188
D.2.5	Einfluss von Wasserstoff auf den Benzolumsatz.....	189
D.3	Ergebnisse der Langzeitmessungen an der „ATA“	189
D.3.1	Versuchsprogramm.....	189
D.3.2	Umsatzverläufe beim Benzol-Cracken an der ATA.....	190
D.4	Ergebnisse der Messungen an der VTA.....	191

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$a - f$	Koeffizienten	-	-
\bar{a}	differenzielles Flächenelement	$dx \cdot dy$	m^2
A	Aktivität	$\frac{R_c(t)}{R_{c,0}}$	
A_F	Fläche	$\int dx \cdot dy$	m^2
A_{C3}	Austenitisierungstemperatur	-	$^{\circ}C$
$A_{d,i}$	Differentielle kohlenstoffbezogene Ausbeute	s. (Gl. 5.16) auf Seite 44	-
$A_{I,i}$	Integrale kohlenstoffbezogene Ausbeute	$\frac{n_{c,d}(t)}{n_{c,ein}}$	-
c_i	Konzentration	$\frac{n_i}{V}$	mol/m^3
c_p	Isobare spezifische Wärmekapazität	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=konst}$	$J/(g \text{ K})$
c_V	Isochore spezifische Wärmekapazität	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=konst}$	$J/(g \text{ K})$
D	Durchmesser	L	m
D_{ax}	axialer Diffusionskoeffizient	$\frac{{}^n \Phi_i}{A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}$	m^2/s
D_{12}	Binärer Diffusionskoeffizient	$\frac{{}^n \Phi_i}{A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}$	m^2/s

D_{so}	Effektiver Diffusionskoeffizient einer nicht durchströmten Schüttung	$\frac{n \Phi_i}{A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}$	m^2/s
d_K	Kugelpartikeldurchmesser	L	m
\vec{e}_z	Einheitsvektor in z-Richtung	$(0,0,1)$	-
E_a	Aktivierungsenergie	$R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_{V=\text{konst}}$	$\text{J}/(\text{mol K})$
F	Kraft	$m \cdot \frac{\partial w}{\partial t}$	N
FE	Flächeneinheiten	-	-
H	Enthalpie	$U + p \cdot V$	J
G	Freie Enthalpie	$H - T \cdot S$	J
I	Strahlungsintensität	$\frac{P_{\text{Strahlung}}}{A}$	W/m^2
k	Laufzahl	-	-
K	Effektive Temperaturleitfähigkeit einer durchströmten Schüttung		m^2/s
k_0	Häufigkeitsfaktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k_i(T)$	$1/\text{s}$
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonst.	$\frac{r_i}{f(c_i)}$	$1/\text{s}$
l	Weglänge	L	m
L	Länge, Entfernung	<i>Basisgröße</i>	m
m	Masse	<i>Basisgröße</i>	kg
\tilde{M}_i	Molmasse der Komponente i	$\frac{m_i}{n_i}$	g/mol
n	Stoffmenge	<i>Basisgröße</i>	mol

p	Druck	$\frac{F}{A}$	N/m ²
Q	Wärme	$\Delta U = Q + W$	J
r_i	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	Effektive Rußproduktionsrate, Rußbildungsrate, Rußbildungsgeschwindigkeit	$\frac{\Delta n_C}{\Delta t}$	mol/h
R_C	Effektive Rußproduktionsrate, Rußbildungsrate, Rußbildungsgeschwindigkeit	$\frac{\Delta m_c}{\Delta t}$	g/h
r'_C	Effektive spezifische Rußproduktionsrate, Rußbildungsrate, Rußbildungsgeschwindigkeit	$\frac{\Delta n_C}{m_{Kat} \cdot \Delta t}$	mol/(gh)
R'_C	Effektive spezifische Rußproduktionsrate, Rußbildungsrate, Rußbildungsgeschwindigkeit	$\frac{\Delta m_c}{m_{Kat} \cdot \Delta t}$	g/(gh)
RF	Responsefaktor	-	-
S	Entropie	$\frac{Q}{T}$	J/K
t	Zeit	<i>Basisgröße</i>	s
T	Temperatur	<i>Basisgröße</i>	K
T_R	Reaktortemperatur	<i>Basisgröße</i>	K
T_{Reg}	Reglertemperatur der Reaktorbeheizung	<i>Basisgröße</i>	K
V	Volumen	L^3	m ³
\tilde{V}	Molarvolumen	22,414	l/mol
w	Geschwindigkeit in z-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
w_0	Leerrohrgeschwindigkeit in z-Richtung	$\frac{v \Phi_{ges}}{A_F}$	m/s
x	Raumkoordinate in x-Richtung	L	m

x_i	Massenanteil	$\frac{m_i}{m_{ges}}$	-
X_i	Umsatz	$\frac{n_{ein} - n_i}{n_{ein}}$	-
y	Raumkoordinate in y-Richtung	L	m
y_i	Volumenanteil	$\frac{V_i}{V_{ges}}$	-
z	Raumkoordinate in z-Richtung	L	m
Z	Zykluszahl		-
$Z_{C,i}$	Kohlenstoffanzahl im Molekül	$\frac{n_{C,i}}{n_i}$	-
$Z_{H,i}$	Wasserstoffanzahl im Molekül	$\frac{n_{H,i}}{n_i}$	-

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
ε	Schüttungsporosität	$\frac{V_{Hohraum}}{V_{gesamt}}$	-
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)
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
τ_{Leer}	Leerrohrverweilzeit	$\frac{V_R}{v \Phi_{ges}}$	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_0	Porosität	$\frac{V_{\text{Hohl}}}{V}$	-

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Definition
Bo	Bodenstein-Zahl	$\frac{w \cdot L}{D_{ax}}$
Pe	Peclet-Zahl	$\left(\frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{192}\right)^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{w \cdot d_{hydr}}{\nu}$
Re_p	Partikel-Reynolds-Zahl	$\frac{w \cdot d_{\kappa}}{\nu}$
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\nu}{D_{12}}$

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
C	Lichtgeschwindigkeit	$2,99792458 \cdot 10^8$	m/s
G	Normfallbeschleunigung	9,80665	m/s ²
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>Abbr</i>	Abbrand
<i>Abs</i>	absorbiert
<i>Ad</i>	adsorbiert
<i>AG</i>	Aufkohlungsgas
<i>AK</i>	Aufkohlung
<i>Aus</i>	Austritt
<i>ax</i>	axial
<i>Bulk</i>	Bulkphase
<i>E</i>	Energie
<i>Ein</i>	Eingang
<i>FCC</i>	Fluid-Catalytic-Cracken
<i>G</i>	gasförmig
<i>ges</i>	gesamt
<i>hohl</i>	Hohlraum
<i>hydr</i>	hydrodynamisch
<i>HKW</i>	Höhere Kohlenwasserstoffe
<i>i</i>	Koeffizient, Spezies, innen

<i>j</i>	Koeffizient, Spezies
<i>Kern</i>	im Innern eines Materials
<i>KF</i>	Klein-Flansch
<i>KKW</i>	kurzkettige Kohlenwasserstoffe
<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>N</i>	Normalbedingungen
<i>P</i>	Probe
<i>R</i>	Reaktor
<i>Rand</i>	Randschicht
<i>Reg</i>	Regler
<i>Schütt</i>	Schüttung
<i>T</i>	Träger
<i>U</i>	bezogen auf die Umgebung

V	volumenbezogen
X	in Richtung der Raumkoordinate
Y	in Richtung der Raumkoordinate
Z	in Richtung der Raumkoordinate

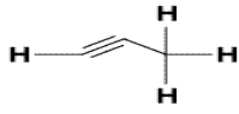
Abkürzungen

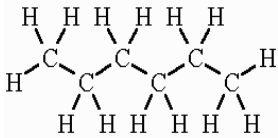
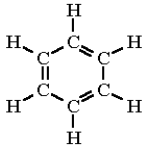
Index	Bedeutung
α -Eisen	Ferrit
γ -Eisen	Austenit
Bez	bezogen
CNF	Kohlenstoffnanofaser
CNT	carbon nanotube
CVD	Chemical Vapor Deposition
EBI	Engler-Bunte Institut
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
GC	Gaschromatograph
HKW	Höhere Kohlenwasserstoffe
Kfz	kubisch-flächenzentriert

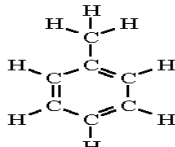
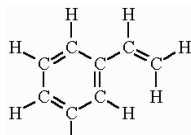
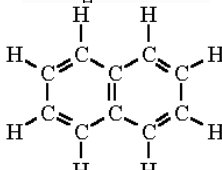
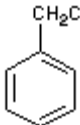
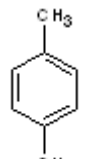
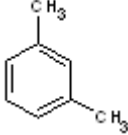
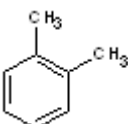
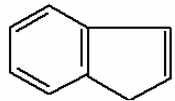
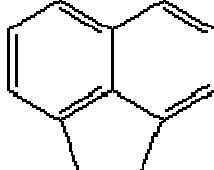
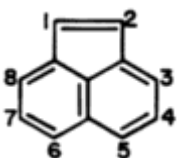
KKW	kurzkettige Kohlenwasserstoffe
Krz	kubisch-raumzentriert
KW	Kohlenwasserstoff
MFC	Massendurchflussregler
MWCNT	Multi Wall carbon nanotube
NTP	Normalbedingungen ($p_N = 1,013 \text{ bar}$, $T_N = 0 \text{ °C}$)
PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
spez.	spezifisch
SWCNT	Single Wall carbon nanotube
Trz	tetragonal-raumzentriert
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZTU-Diagramm	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm

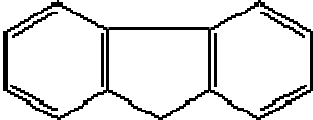
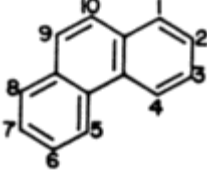
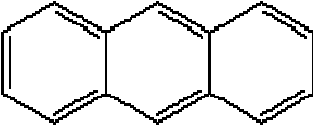
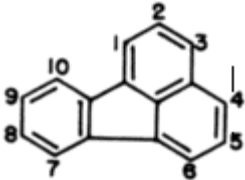
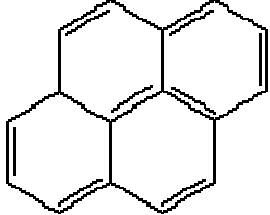
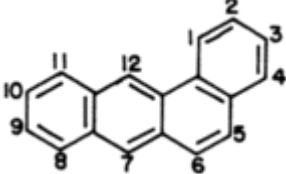
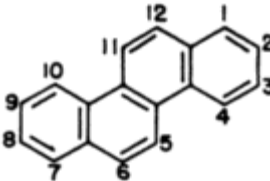
Chemische Substanzen und Elemente

Index	Bedeutung	Molare Masse in g/mol	Strukturformel
C	Kohlenstoff	12	
C_{ad}	adsorbierter Kohlenstoff	12	
$C_{\text{gelöst}}$	gelöstes Kohlenstoffatom	12	

$C_{(s)}$	fester Kohlenstoff	12	
CO	Kohlenstoffmonoxid	28	
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	44	
CH _{ad}	adsorbiertes CH-Radikal	13	
CH _{2,ad}	adsorbiertes CH ₂ -Radikal	14	
CH _{3,ad}	adsorbiertes Methylradikal	15	
CH ₄	Methan	16	
C ₂ H	C ₂ H-Radikal	25	
C ₂ H ₂	Ethin, Acetylen	26	H—C≡C—H
C ₂ H ₃	Ethylradikal	27	
C ₂ H ₄	Ethen, Ethylen	28	
C ₂ H ₆	Ethan	30	
C ₃ H ₃	C ₃ H ₃ -Radikal	39	
C ₃ H ₆	Propen, Propylen	42	
1,3- C ₃ H ₄	1,3-Propadien	40	
C ₃ H ₄	Propin	40	
C ₃ H ₆ O	Aceton	58	
C ₃ H ₇ ON	Dimethylformamid	73	

C_3H_8	Propan	44	
C_4H_2	1,3-Butadiin, Diacetylen	50	
C_4H_3	C_4H_3 -Radikal	51	
C_4H_4	1-Buten-3-in, Vinylacetylen	52	$\begin{array}{c} H-C=C-C\equiv C-H \\ H \quad H \end{array}$
C_4H_5	C_4H_5 -Radikal	53	
1,2- C_4H_6	1,2-Butadien	54	
1,3- C_4H_6	1,3-Butadien	54	
1- C_4H_6	1-Butin	54	
C_4H_8	Buten	56	
C_4H_{10}	Butan	58	
1,3- C_5H_6	1,3-Pentadien	66	
c- C_5H_6	Cyclo-Pentadien	66	
C_6H_5	Phenylradikal	77	
1,3- C_6H_6	1-Hexen-3in	78	
C_6H_{14}	Hexan	86	
C_6H_6	Benzol	78	
C_6H_7	C_6H_7 -Radikal	79	

C_7H_8	Toluol	92	
C_8H_8	Styrol	104	
$C_{10}H_8$	Naphthalin	128	
C_8H_{10}	Ethylbenzol	106	
C_8H_{10}	p-xylol	106	
C_8H_{10}	m-xylol	106	
C_8H_{10}	o-xylol	106	
C_9H_8	Inden	116	
$C_{12}H_{10}$	Acenaphthene (Naphthylene ethylene)	154	
$C_{12}H_8$	Acenaphthylene (ANY)	152	

$C_{13}H_{10}$	Fluorene (FLU)	166	
$C_{14}H_{10}$	Phenanthrene (PHE)	178	
$C_{14}H_{10}$	Anthracene (ANT)	178	
$C_{16}H_{10}$	Fluranthene (FLA)	202	
$C_{16}H_{10}$	Pyrene (PYR)	202	
$C_{18}H_{12}$	Benz-a-Anthracene (BAA)	228	
$C_{18}H_{12}$	Chrycene = 1,2-Benzophenanthren, 1,2-benzophenanthrene, benzo(a)phenanthrene, 1,2-benzphenanthrene, benz(a)phenanthrene, 1,2,5,6-dibenzonaphthalene, (CHR)	228	
H	Wasserstoffradikal	1	
H_{ad}	adsorbiertes Wasserstoffradikal	1	

H_2	Wasserstoffmolekül	2
H_2O	Wasser	18
O_{ad}	adsorbiertes Sauerstoffradikal	16

1 Einleitung

Das Interesse der Industrie an Crackkatalysatoren hat über die letzten Dekaden zugenommen. Als Beispiele sind die Gewinnung von Kraft- und Treibstoff (Benzin, Diesel, leichtes Heizöl, Kerosin, Naphtha ...) aus dem FCC- (Fluid-Catalytic-Cracken) und aus dem Hydrocrackverfahren und die Kohlenstoffanreicherung von Materialien aus den vielfältigen Pyrolyseverfahren zu nennen. Zu den Pyrolyseverfahren gehört die Herstellung von Kohlenstoffnanofasern zur Fertigung von hochbeanspruchbaren, temperaturbeständigen und gleichzeitig leichten Werkstoffen. Durch das Verfahren des „Chemical Vapor Deposition“ (CVD) werden Oberflächen mit selbstschmierenden oder schützenden Schichten durch Abscheidung von Kohlenstoff erzeugt. Weitere Pyrolyseverfahren sind die Herstellung von Industrieruß, das Steamcracking, die stoffliche sowie die energetische Nutzung von Biomasse und die gezielte Aufkohlung von Stahloberflächen.

Die Pyrolyseverfahren sind verbunden mit der unerwünschten Produktion von umweltbelastenden Produkten wie schweflige Komponenten, Stickoxide, Kohlenwasserstoffe bis hin zu Teer und Ruß. In einer Welt, in der das Umweltbewusstsein immer wichtiger wird, und in Betracht auf die Konsequenzen der globalen Erwärmung ist angestrebt, eine effiziente Nutzung der verfügbaren Energie zu gewährleisten. Eine Realisierung dieser Herausforderung lässt sich durch den Einsatz von so genannte „**Vermeidungstechnologien**“ ermöglichen. Grundsätzlich lassen sich zwei verschiedene Typen von Vermeidungstechnologien im Umweltschutz unterscheiden: Maßnahmen des „**integrierten und des additiven Umweltschutzes**“ und die so genannten „**End-of-Pipe-Technologien**“. Integrierter Umweltschutz verringert die Umweltbelastung schon an der Quelle, indem umweltfreundlichere Produkte und Produktionsverfahren eingesetzt werden. Beispiele sind etwa wasserlösliche Lacke oder das prozessinterne Wasserrecycling. End-of-Pipe-Technologien dagegen verändern nicht den Produktionsprozess selbst, sondern verringern die Umweltbelastung durch nachgeschaltete Maßnahmen. Beispiele sind katalytisch aktive Dieselfilter, Entschwefelungs- und Denox-Anlagen. End-of-Pipe-Technologien werden nicht nur aus ökologischen, sondern auch aus ökonomischen Gründen eingesetzt. Beispielsweise kann der problematische Teer aus der Biomassepyrolyse in brauchbare kurzkettige Kohlenwasserstoffe veredelt und somit der Gesamtwirkungsgrad erhöht werden ([1], [2], [3]). Die Verwendung von Crackkatalysatoren bei End-of-Pipe-Technologien (Abbildung 1.1) benötigt eine zyklische Regeneration des Katalysators. Während des Prozesses wird Ruß auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden. Dies hat eine zunehmende Desakti-

vierung des Katalysators als Konsequenz und erzwingt eine Regeneration des Katalysators durch Rußoxydation.

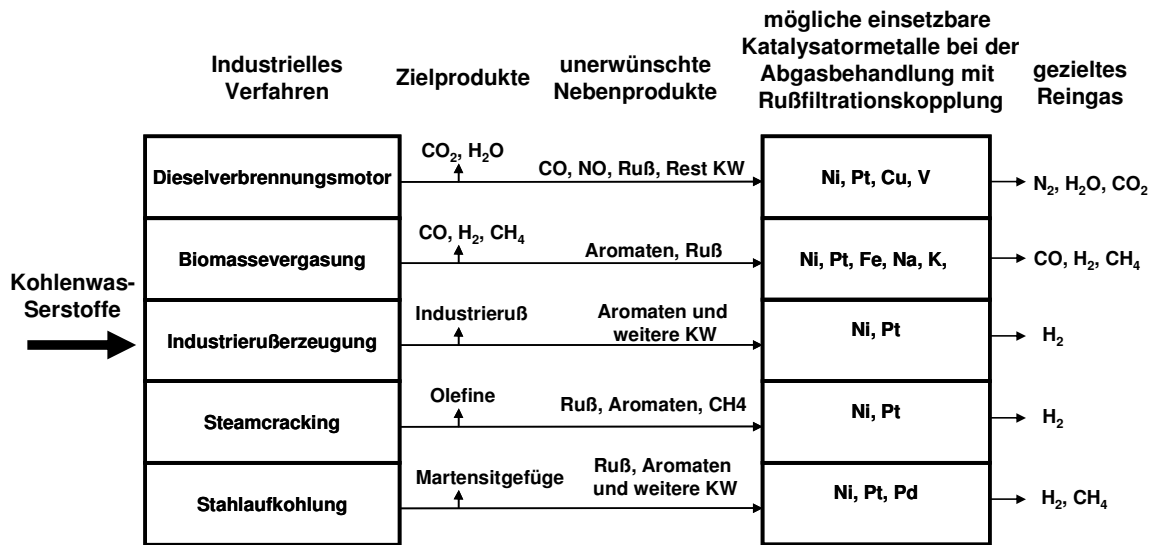


Abbildung 1.1: Nutzung der Crackkatalysatoren bei ausgewählten industriellen Verfahren

Für das gezielte Härten von Stahloberflächen durch Aufkohlung, d.h. die Kohlenstoffaufnahme in der Randschicht des Bauteils, sind Pyrolysereaktionen von Kohlenwasserstoffen ein wichtiger Prozessschritt, bei dem der benötigte Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen freigesetzt wird ([4], [5]). Dieses Verfahren findet bei Temperaturen zwischen 900 und 1050 °C und Drücken zwischen 3 und 50 mbar statt. Mit diesem Verfahren werden beispielsweise Getriebebauteile wie Zahnräder und Wellen für die Automobilindustrie und für Windkraftanlagen sowie Düsen und Pumpengehäusen für Dieseleinspritzsysteme aufgekohlt. Üblicherweise wird Ethin wegen seiner Vorteile gegenüber andere Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Propan immer mehr als Kohlenstoffspender für dieses Verfahren verwendet ([6], [7]). Für Bauteile mit komplizierten Geometrien und mit innenliegenden Oberflächen wie z.B. Sacklochbohrungen hat sich Ethin als das aufkohlungswirksamste Aufkohlungsmedium gezeigt ([8], [9]). Ethin neigt aber gleichzeitig auch sehr stark zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und von festen Kohlenstoffverbindungen (Abbildung 1.2). Das gebildete Abgas oder Pyrolysegas wird durch eine Vakuumpumpe zu einer Fackel geleitet.

- Ein Problem ist hierbei das Lösen der Polyaromaten im Vakuumpumpenöl, wodurch dieses sein Schmiervermögen verliert und die Lebensdauer der Vakuumpumpe herabsetzt. Dies ist verbunden mit einer hohen Wartungsfrequenz der Va-

kuumpumpe, bis zu ein Mal die Woche, und einem häufigen Austausch und der Entsorgung des Öls.

- Weiterhin lagert sich Ruß ab, und es kondensieren die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe in den Rohrleitungen und in den Armaturen und stören dabei den automatischen Betrieb der Anlage empfindlich.

- Das Abfackeln der Abgase kann die Umwelt durch Feinpartikelemissionen belasten.

Die häufigen Wartungen verringern die Anlagenverfügbarkeit und verringern somit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

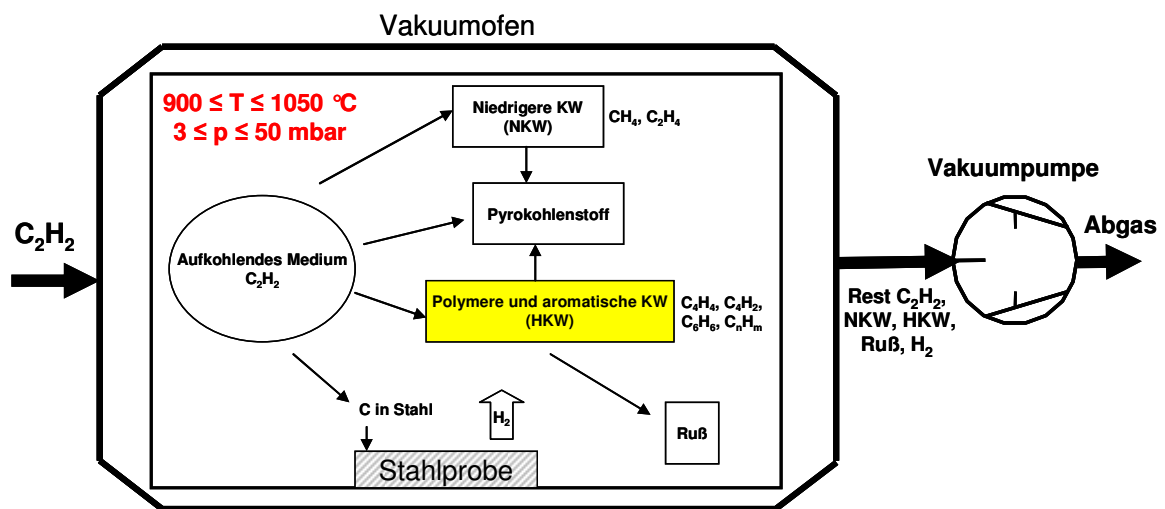


Abbildung 1.2: Produktspektrum für die heterogene Ethinpyrolyse bei der Stahlaufkohlung

Seit mehreren Jahren werden am Engler-Bunte-Institut die bei der Stahlaufkohlung ablaufenden Pyrolyseprozesse untersucht. Durch mehrere Arbeiten wurden die instationären Pyrolysevorgänge während der Aufkohlung für die Aufkohlungsgase Propan und für Ethin qualitativ und quantitativ beschreibbar gemacht ([6], [7], [10] - [12]). Hierdurch kann zwar die Aufkohlung besser gesteuert werden, aber die Ergebnisse zeigen auch, dass sich die Bildung der Aufbauprodukte kaum vermeiden lässt. Aus diesem Grund wurden am Engler-Bunte-Institut Lösungen gesucht, die Menge der Aufbauprodukte im Abgas zu minimieren. Die katalytische Spaltung der höheren Kohlenwasserstoffe erwies sich als elegante Lösung im Vergleich zur konventionellen Abscheidung. Trujillo [13] entwickelte eine erste Version eines wirksamen Katalysators, um die Machbarkeit dieses Vorhaben zu zeigen (Deutsches Patent DE102004009288B4).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch Pyrolyse von Ethin unter den Bedingungen der Vakuumaufkohlung von Stahl ein Abgas erzeugt, das dann mit einem Katalysator behandelt werden sollte. Da kein geeignetes Katalysatorsystem kommerziell erhältlich ist, wurde basierend auf der Vorarbeit von Trujillo ein Katalysatorsystem selbst entwickelt. Der neue Katalysator sollte dann in einem Spaltreaktor eingesetzt und als End-of-Pipe-Technologie für den Umsatz der unerwünschten Komponenten aus der Pyrolyse verwendet werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es:

- einen geeigneten vakuumtauglichen Katalysator zu finden und zu charakterisieren, der unter wechselnden reduzierenden und oxidierenden Bedingungen beständig bleibt.
- Ein Herstellungsverfahren für diesen Katalysator zu entwickeln.
- Eine Vorarbeit zur Studie der Reaktions- und der Desaktivierungskinetik des Katalysators zu leisten.

Zur Vereinfachung der Messungen und aus praktischen Gründen wurden die Entwicklungsversuche für den Katalysator unter Atmosphärendruck anstatt unter Vakuum durchgeführt. Die unter Atmosphärendruck betriebene Testanlage (ATA) wurde mit zwei Gaschromatographen, einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und mit einem Infra-rot-Binos ausgerüstet, um die Komponenten des Abgases (KW, H₂, CO und CO₂) zu quantifizieren. Nach zahlreichen Screenings wurde das Katalysatorsystem NiLaCr/Al₂O₃ als bestes gefunden, festgelegt und weiterverwendet. Dieses System wurde dann an einer halbtechnischen Anlage unter Vakuum erfolgreich als Schüttung und in Form eines Wabenträgers getestet. Die unter Vakuum betriebene Testanlage (VTA) ist mit einem Massenspektrometer zur quantitativen Analyse der Abgaskomponenten versehen.

Der Umwandlung der zahlreichen KW im Pyrolysegas liegt ein sehr großes Reaktionsnetz zu Grunde, das mit den verwendeten Analysegeräten nicht annähernd komplett nachvollziehbar war. Für eine sichere Reaktorauslegung werden allerdings eine Reaktions- und eine Desaktivierungskinetik benötigt. Da Benzol sehr repräsentativ für die HKW ist, bei den Messungen sehr gut reproduzierbar ist und in der Literatur schon oft untersucht wurde, wurde es als Modellgas für das Pyrolysegas verwendet. Benzol wurde in Stickstoff verdünnt und mit vergleichbaren Partialdrücken wie unter Vakuum (10 bis 1000 ppmV) bei einem Gesamtdruck von 1,2 bar eingesetzt. Die Ergebnisse stellen eine gute Basis für das Verständnis der Katalysatordeaktivierung dar und ergeben wichtige Daten für eine mögliche Reaktorauslegung.

2 Hintergründe und Beschreibung der Teer- und Rußbildung bei der Vakuumaufkohlung mit Ethin

In der Automobilindustrie und allgemein im Maschinenbau werden Bauteile benötigt, die eine verschleißfeste Oberfläche und gleichzeitig einen ausreichend duktilen Kern besitzen, da sie oft starken dynamischen Beanspruchungen standhalten müssen. Hierzu gehören beispielsweise Zahnräder, Getriebebauteile, Wellen sowie Düsen für Dieseleinspritzsysteme und Pumpengehäuse.

Um die genannten Anforderungen zu erreichen, kann die Oberfläche der Bauteile durch Einsatzhärten behandelt werden. Der Prozess des Einsatzhärtens besteht aus zwei nacheinander ablaufenden Teilschritten: Der Aufkohlung und dem Härten. Bei der Aufkohlung wird atomarer Kohlenstoff in die Bauteiloberfläche eingebracht. Beim anschließenden Härten entsteht durch Abschrecken des Bauteils ein Martensitgefüge, das für die hohe Oberflächenfestigkeit verantwortlich ist [190].

2.1 Aufkohlen

Verschiedene kohlenstoffhaltige Reaktionsmedien können bei Temperaturen zwischen 800 und 1050 °C und Drücken zwischen 3 und 50 mbar Kohlenstoffatome an das aufzukohlende Bauteil abgeben, die durch Diffusion in die Randschicht des Bauteils gelangen. Die Aufkohlungstemperatur muss so hoch gewählt werden, damit der Diffusionsvorgang schnell von statten geht und sich genügend Kohlenstoffatome im Stahl lösen. Bei Umgebungsbedingungen liegt Stahl im Gleichgewichtszustand in Form des kubisch-raumzentrierten (krz) Ferrits (α -Eisen) vor, in dem maximal 0,02 Ma-% Kohlenstoff gelöst werden können. Der Werkstoff wird über die Umwandlungstemperatur von ca. 900 °C (Ferrit \rightarrow Austenit) erwärmt, da im kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitter des austenitischen Eisens (γ -Eisen) deutlich mehr Kohlenstoff gelöst werden kann als im ferritischen (α -Eisen). Der Kohlenstoff wird in die Zwischengitterplätze eingelagert. Diese Zwischengitterplätze sind im kfz-Gitter des Austenits (γ -Eisen) größer als im krz-Gitter des Ferrits (α -Eisen). Deshalb kann im γ -Eisen 100-fach mehr Kohlenstoff gelöst werden als im α -Eisen, obwohl das γ -Eisen kubisch-flächenzentriert und somit dichter gepackt ist. Bei reinem Eisen liegt die Austenitisierungstemperatur bei 911 °C. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt sie ab und erreicht bei 0,8 Ma-% Kohlenstoff ein Minimum bei 768 °C. Danach steigt sie bis zum Maximum von 1147 °C bei einem

Kohlenstoffgehalt von 2,06 Ma-% an (Abbildung A.1). Legierungselemente haben einen wesentlichen Einfluss auf die Austenitisierungstemperatur. Die Elemente Nickel, Kobalt, Mangan und Stickstoff senken die Austenitisierungstemperatur, wohingegen sie durch die Elemente Chrom, Aluminium, Titan, Tantal, Silizium, Molybdän, Vanadium und Wolfram erhöht wird ([18], [19]).

In modernen Gasaufkohlungsverfahren werden reine gasförmige Kohlenstoffdonatoren (Ethin, Propan) oder Mischungen (Endogas: H_2 , CO , CO_2 und N_2) eingesetzt ([20] - [29], [36], [37]). Mit ihnen lässt sich das Kohlenstoffangebot durch geeignete Zudosierung individuell, je nach Stahlsorte, einstellen und damit das erwünschte Konzentrationsprofil erzielen. Ein wirtschaftlicher Vorteil moderner Gasaufkohlungsverfahren ergibt sich durch die weitreichende Automatisierbarkeit und die damit verbundene Einsparung von Personalkosten. Bezogen auf das Handling und die Nachbearbeitung ist der Umgang mit gasförmigen Aufkohlungsmedien umweltfreundlicher bzw. weniger gesundheitsschädlich als der mit flüssigen oder festen Medien.

Für die Vakuumaufkohlung, wird das sich im Vakuumofen befindende Werkstück zunächst auf Aufkohlungstemperatur, je nach Legierung und gewünschter Eindringtiefe zwischen 800 und 1050 °C, aufgeheizt. Danach wird der Ofen evakuiert und das Aufkohlungsgas bei Drücken kleiner 50 mbar eingedüst. Das Aufkohlungsgas, zum Beispiel Ethin, wird pyrolysiert und zerfällt im Idealfall in atomaren Kohlenstoff, der in den Stahl eindiffundiert, und in molekularen Wasserstoff ([6], [7]).



Parallel bilden sich bei der Pyrolyse von Ethin polyaromatische Kohlenwasserstoffe (Teer) und Ruß, die sich in den Öfen, in Rohrleitungen, in den Armaturen, und im Vakuumpumpenöl ablagern und damit die Anlagenverfügbarkeit einschränken und den Wartungsaufwand erhöhen.

Das Studium der Pyrolyse von Propan und Ethin unter typischen Aufkohlungsbedingungen aber ohne parallele Aufkohlung ([6], [7], [11], [38], [39]) zeigte, dass Ethin besonders bei komplizierten Bauteilgeometrien mit tiefen Bohrungen die besten Aufkohlungsergebnisse ergibt ([39] - [42]). Die Bildung von Teerprodukten und von Ruß war zwar reduziert aber als Problem verblieben.

2.2 Bildung von Mono- und Polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (Teer) bei der Ethinpyrolyse

2.2.1 Ethinpyrolyse

Im idealen Fall wird Ethin nach der Gl. 2.1 zu Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Allerdings entsteht bei der Ethinpyrolyse in Realität eine Vielzahl an Produkten. Die gasförmigen Hauptprodukte der Ethinpyrolyse sind Methan (CH_4), Propin (C_3H_4), Vinylacetylen (1-Buten-3-in, C_4H_4), Benzol (C_6H_6), Ethen (C_2H_4), Diacetylen (1,3-Butadiin, C_4H_2) und Wasserstoff (H_2). Außerdem entstehen Kondensate aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin (C_{10}H_8), Polyine, Pyrokohlenstoff bis hin zu Kohlenstoff (C), der als Ruß (Englisch Soot) bezeichnet wird ([43] - [66]).

Diverse Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus belegen, dass die Pyrolyse als Kombination aus Kettenreaktionen mit freien Radikalen und aus molekularen Polymerisationsreaktionen abläuft (Kap. 6). Unterhalb von etwa $850\text{ }^\circ\text{C}$ ist die molekulare Polymerisation dominierend. In einem Übergangsbereich zwischen 850 und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ gewinnt die Radikalkettenreaktion mit steigender Temperatur die Oberhand. Bei Temperaturen oberhalb von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ findet keine molekulare Polymerisation mehr statt ([56], [7]).

In der Literatur finden sich sehr detaillierte Mechanismen, die teilweise aus mehreren hundert Einzelreaktionen bestehen. Bislang konnte der komplette Reaktionsfortschritt bis zur Rußbildung noch nicht genau beschrieben werden, da bisher nicht alle ablaufenden Elementarreaktionen (z. B. die Rußbildung) gefunden worden sind. Die Pyrolyse von Ethin kann allerdings mit einem vereinfachten Reaktionsnetz beschrieben werden (Abbildung 2.1).

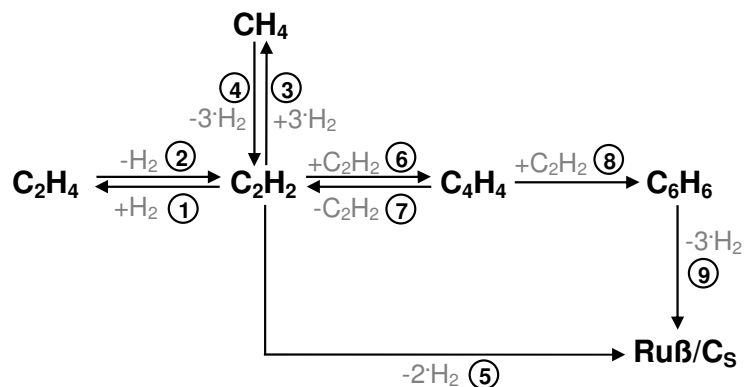


Abbildung 2.1: Reaktionsnetz zur formalkinetischen Beschreibung der Ethinpyrolyse [7].

Die Bildung von kondensierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht aus zwei unterschiedlichen Phasen: Zunächst wird ein erster aromatischer Ring gebildet, dann polymerisiert dieser Ring mit anderen Kohlenwasserstoffen zu höheren Kohlenwasserstoffen.

2.2.2 Bildung des ersten aromatischen Rings

Ein erster aromatischer Ring wird durch Zyklisierung von radikalischen Verbindungen gebildet. Der Bildungsmechanismus ist bisher noch nicht bis in das Letzte aufgeklärt, mehrere Pfade scheinen möglich zu sein ([56], [68] - [77]). Einen guten Überblick über die Thematik liefert der Übersichtsartikel von Richter [67].

Überwiegend wird die Meinung vertreten, dass die Bildung des ersten aromatischen Rings über C_3H_3 -Radikale ([73], [74], [76]), oder über $C_4H_3^-$ und $C_4H_5^-$ Radikale abläuft ([69] - [72], [75], [76]).

2.2.3 Bildung der Polyaromaten

Nach der Bildung des ersten aromatischen Rings wachsen einzelne Aromaten zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) ([68], [77] - [81]). Dies kann durch Anlagerung von kurzkettigen Radikalen oder durch Kombination von Aromaten geschehen. Am bekanntesten ist der Mechanismus nach Frenklach [82]. Er unterscheidet Aromatenwachstum durch Addition von Ethin sowie durch Aromatenkoagulation (Abbildung 2.2). Ein Ringwachstum über Anlagerung von Ethin wird als HACA-Mechanismus bezeichnet (H-Abstraktion- C_2H_2 -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.

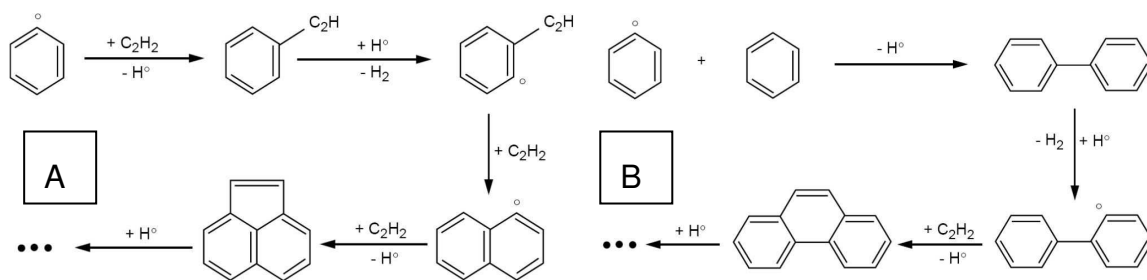


Abbildung 2.2: Aromatenwachstum durch A) C_2H_2 -Addition und B) Aromatenkoagulation [82]

2.3 Bildung von festen Kohlenstoffverbindungen (Ruß) bei der Pyrolyse

Die Bezeichnung Ruß steht für feste, zyklische Kohlenstoffgerüste, welche durch Dedyrogenierung und Kondensation von Polyaromaten in der Gasphase erzeugt werden. Zwei Arten von festen Kohlenstoffverbindungen, die sich bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen bilden, werden nach ihrem Entstehungsmechanismus unterschieden:

Zum einen bildet sich sogenannter Pyrokohlenstoff durch heterogene Reaktionen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an aktiven Zentren der Reaktorwand oder an Katalysatoroberflächen ([58], [83]). Er bildet drei unterschiedliche Mikrostrukturen [84], abhängig vom Partialdruck des eingesetzten Kohlenwasserstoffs und von der Temperatur.

Es wird zwischen der Kohlenstoffabscheidung an glatten Oberflächen und der Kohlenstoffinfiltration in Faserverbunde unterschieden. Bei der Infiltration wird Kohlenstoff an einem porösen Faserverbund pyrolytisch abgeschieden. Mit fortschreitender Kohlenstoffanlagerung nimmt die Porosität immer weiter ab, bis letztlich ein hochfester Verbundwerkstoff entsteht. Industriell werden beispielsweise hitzebeständige Bremsscheiben für Flugzeuge mittels Kohlenstoffinfiltration in Graphitfasern hergestellt ([83] - [85]). 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.

Bei dem industriellen Aufkohlungsprozess von Stahl werden ähnlichen Bedingungen (Temperaturen und Drücken) eingestellt. 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. In der vorliegenden Arbeit wird die heterogene Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen auf Katalysatoroberflächen (Cracken) später abgehandelt (Kap. 3). Hier wird anhand der Fachliteratur erst nur ein kurzer Überblick über die Form von festen Kohlenstoffverbindungen gegeben ([38], [84], [86] - [96]).

Die Bildung von Pyrokohlenstoff läuft an aktivierten Oberflächen zusätzlich zur Rußbildung in der Gasphase ab. Das Verhältnis der Umsätze nach diesen beiden Mechanismen hängt hauptsächlich vom auf das Reaktorvolumen bezogenen spezifischen Oberflächenangebot ab. Ist dieses groß, und sind genügend aktive Zent-

ren vorhanden, läuft die Pyrokohlenstoffbildung bevorzugt gegenüber der Rußbildung über Aromaten aus der Gasphase ab.

Während für die Addition von Propen am Benzol eine freie aktivierte Stelle vorhanden sein muss, kann sich Ethin auf Grund der Dreifachbindung auch an besetzten Stellen anlagern. Es bildet sich eine geordnete, graphitähnliche Struktur unter Abspaltung von Wasserstoff. Während aus CH₄ bei Wasserstoffzugabe weniger Pyrokohlenstoff gebildet wird, neigt C₂H₂ unter Anwesenheit von Wasserstoff sehr stark zur Bildung von Pyrokohlenstoff.

Zum Anderen bildet sich Ruß in der Gasphase. In mehreren Arbeiten wird Ethin als Ausgangsstoff für die Rußbildung genannt. Bei Frenklach [57] ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des ersten aromatischen Rings (Kap. 3.2.1). Neben diesem Bildungsmechanismus, nach dem Polyaromaten zu Ruß kondensieren, gibt es noch weitere Modelle, mit denen die Bildung von Ruß bei der Verbrennung und bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen beschrieben wird. Für reine Verbrennungsprozesse existieren Modelle, wonach Ruß durch Reaktionen ionischer Spezies gebildet wird ([97], [98]). In neueren Modellen werden verschiedene Mechanismen kombiniert ([103], [104]). Das Modell von Vlasov [103] besteht beispielsweise aus einem Modell zur Beschreibung der Ethinpyrolyse, dem HACA-Mechanismus von Frenklach und einem Modell zur Clusterbildung [105]. Ein weiteres Modell, das sich besonders gut für reine Pyrolysevorgänge eignet, ist das Polyinmodell von Krestinin, bei dem die Bildung von pyrolytischem Kohlenstoff aus Polyinen (C_{2n+2}H₂) durch Polymerisation angenommen wird ([99] - [102]).

Krestinin ([63], [106], [107]) und Tesner [108] beschreiben Ethin als Rußvorläufer. Beide nehmen jedoch an, dass die Entstehung des Rußes nicht alleine über Aromaten erfolgt und führen ein Polyinmodell ein. Basierend auf diesem Modell wird ein Polyin immer wieder von C₂H-Radikalen angegriffen und polymerisiert weiter nach Gl. (2.2) zu langkettigen Molekülen oder setzt sich zu Aromaten um. Die Geschwindigkeit dieses Reaktionsmechanismus ist viel höher als die Rußbildung über Aromaten.



3 Grundlagen der Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren (Crackkatalysatoren)

Ziel dieses Kapitels ist es, einen Überblick über die Katalyse, insbesondere über die Crackkatalysatoren zu geben, um bei den später behandelten Kapiteln die Begriffe „Aktivität“ und „Katalysatordeaktivierung“ besser zu verstehen.

3.1 Katalyse

Obgleich die Katalyse als Phänomen schon lange existiert, ist das Konzept des Katalysators erst seit dem 19. Jahrhundert ein in der Wissenschaft bekannter Begriff geworden dank Döbereiner (1823), Mitscherlich (1834), Berzelius (1835) und Liebig (1840 - 80).

Entscheidend zum physikalisch-chemischen Verständnis der Katalysatoren war die Hypothese von Wilhelm Ostwald (1895). Er erkannte, dass ein Katalysator eine Substanz ist, die zwar an einer Reaktion teilnimmt, selbst aber nicht verbraucht wird. Katalysatoren erhöhen die Geschwindigkeit einer Reaktion, die thermodynamisch möglich ist. Durch den Einsatz des Katalysators wird der Reaktionsmechanismus verändert, der sich durch eine Verminderung der Aktivierungsenergie der gesamten chemischen Reaktion auszeichnet, ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern [178].

Die frühere Meinung, dass ein Katalysator sich beim Reaktionsablauf nicht verändert, musste revidiert werden. Katalysatoren gehen mit einem oder mit mehreren Reaktanden chemische Bindungen während des Katalyseprozesses ein, die danach wieder zurückgebildet werden. Es werden intermediäre Katalysatorkomplexe gebildet, die meistens hoch reaktiv und schwer nachweisbar sind. Auch nach dieser Vorstellung würde sich ein Katalysator idealerweise nicht verbrauchen. Dies widerspricht jedoch der Erfahrung. Während der Reaktion ändert sich die physikalisch-chemische Struktur des Katalysators, und er verliert seine ursprüngliche Wirksamkeit. Dieses Phänomen wird als Katalysatordeaktivierung bezeichnet. Nach einer Desaktivierung werden Katalysatoren regeneriert und schließlich ausgetauscht.

Katalysatoren werden nach dem Aggregatzustand, in dem sie wirken, bezeichnet. Sie können gasförmig, flüssig oder fest sein. In der Industrie werden meistens flüssige oder feste Katalysatoren verwendet. Abbildung 3.1 zeigt die Unterteilung der Katalysatoren in zwei Bereiche: homogen und heterogen. Bei den heterogen-

nen Katalysatoren steht nur die Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung. Es gibt allerdings Übergangsformen wie z. B. die an Feststoffe fixierten Homogenkatalysatoren, auch immobilisierte Katalysatoren genannt [104]. Dazu gehören die bekannten Biokatalysatoren (Enzyme).

Es handelt sich um homogene Katalyse, wenn die Reaktanden, die Produkte und der Katalysator einer chemischen Reaktion sich in gleichen Phasen befinden. Ein Beispiel für homogene Gaskatalyse ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid mit Stickstoffoxiden als Katalysatoren.

Bei der heterogenen Katalyse befinden sich der Katalysator und die Reaktanden und Produkte in verschiedenen Phasen. Meistens wird der Katalysator als Feststoff eingesetzt, der vom Gemisch aus Reaktanden und Produkten als gasförmiges oder flüssiges Fluid umströmt wird. Die heterogene Katalyse wird in der chemischen Technik häufiger verwendet, weil der heterogene Katalysator keine technisch aufwändige Abtrennung erfordert, da er bereits in einer anderen Phase vorliegt. Trotz seiner geringeren Aktivität gegenüber dem homogenen Katalysator, der mehr aktive Katalysatormoleküle darbietet und nicht nur die aktive Oberfläche, bleibt die heterogene Katalyse aus diesem Grund vorteilhaft.

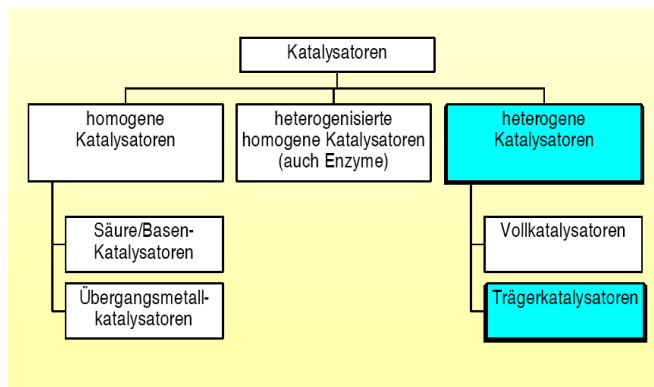


Abbildung 3.1: Unterteilung der Katalysatoren [124]

Die Eignung eines Katalysators für eine Reaktion lässt sich über seine Aktivität, Selektivität und Stabilität (Desaktivierungsverhalten) beurteilen [124].

Aktivität: Die Aktivität ist ein Maß für die Kapazität eines Katalysators, eine oder mehrere Reaktionen in Gang zu bringen. Die Aktivität des Katalysators kann sowohl unter kinetischen als auch unter praktischen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Selektivität: Unter Selektivität einer Reaktion wird der Anteil des Ausgangsstoffes, der zum gewünschten Produkt umgesetzt wird, bezeichnet. Das molare Verhältnis des gewünschten Reaktionsproduktes zu der umgesetzten Menge eines

Reaktionspartners i ergibt die Selektivität und lässt somit Aussagen über den eingeschlagenen Reaktionsweg zu.

Stabilität: Die Gebrauchsdauer eines Katalysators in technischen Reaktoren hängt von seiner Stabilität gegenüber chemischen, thermischen und mechanischen Einflüssen ab. Zersetzung, Verkokung und Vergiftung sind die Auslöser des Abnehmens der Katalysator-Aktivität. Durch Messung der Aktivität oder der Selektivität kann die Katalysatordesaktivierung über die Zeit verfolgt werden. Bei Aktivitätsverlust der Katalysatoren während des Prozesses lässt sich häufig zunächst eine wiederkehrende Regeneration durchführen, bevor ein endgültiger Austausch vorgenommen werden muss. Die Lebensdauer des eingesetzten Katalysators wirkt sich natürlich auf die Kostensituation eines Prozesses entscheidend aus.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Trägerkatalysatoren behandelt, die in mehreren Schritten entwickelt werden, wie es Abbildung 3.2 darstellt.

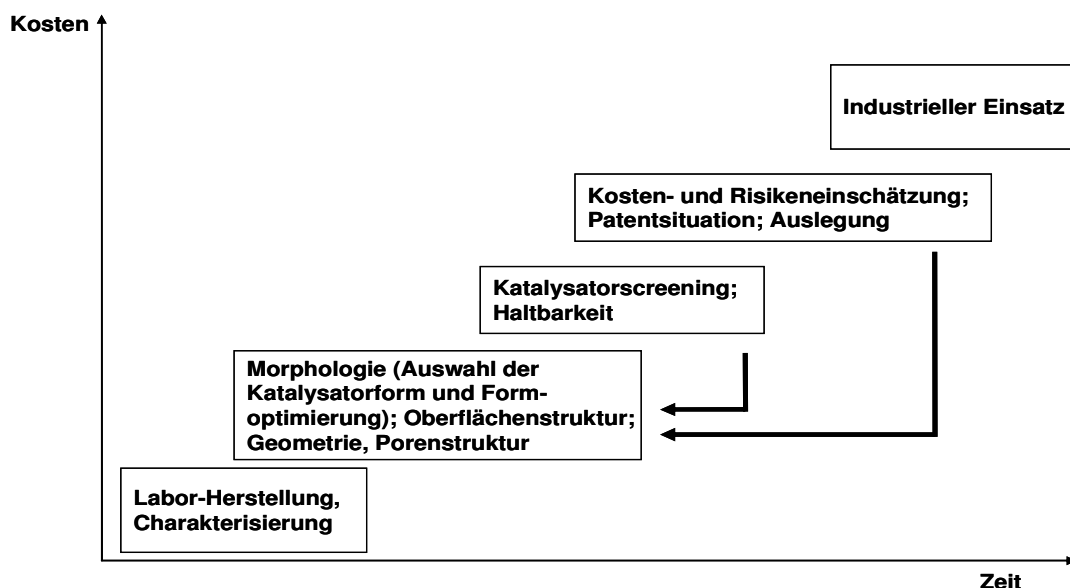


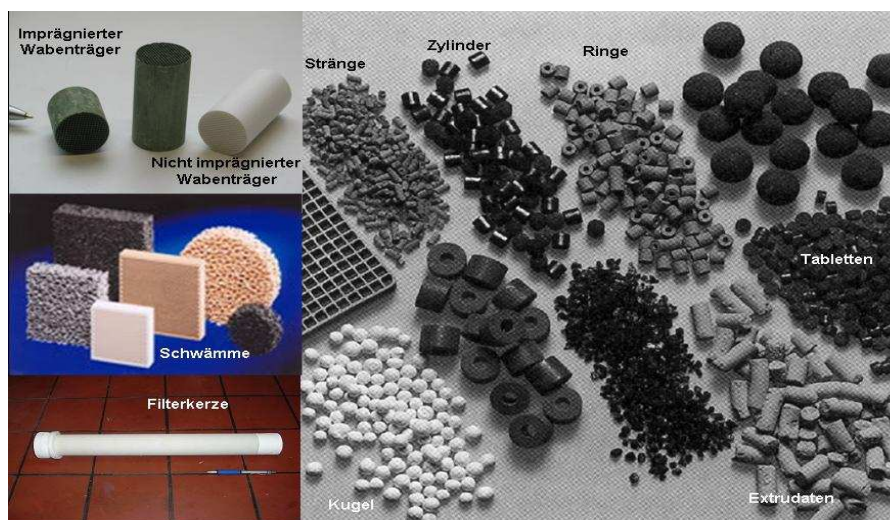
Abbildung 3.2: Prozessschritte bei der Katalysatorentwicklung

3.2 Trägerkatalysatoren

Bei den Trägerkatalysatoren werden relativ kleine Mengen von katalytisch wirksamen Substanzen, vor allem Metalle, auf die Oberfläche von überwiegend inerten und porösen Grundkörpern oder Trägermaterialien aufgebracht. Nach der Verteilung der aktiven Substanzen wird zwischen Tränkkatalysatoren und Schalenkatalysatoren unterschieden.

Bei den Tränkkatalysatoren wird die aktive Substanz über das gesamte Porenvolumen des Trägerkörpers verteilt. Ihre Porenstruktur und ihre spezifische Oberfläche werden vom Trägermaterial bestimmt. Dank einer breiten Auswahl an geometrischen Formen für die Träger (s. Abbildung 3.3) lassen sich Tränkkatalysatoren hinsichtlich der Berücksichtigung von Transporteinflüssen gut maßschneidern.

Schalenkatalysatoren besitzen dagegen nur eine dünne, äußere aktive Schale. Sie bestehen entweder aus einem kompakten, wenig porösen Träger, auf den eine dünne, poröse Schicht (Wash-coat) appliziert wird, die dann mit dem Aktivmaterial beladen wird [130]. Oder es wird ein poröser Körper, wie er für Tränkkatalysatoren verwendet wird, nur am Rand mit der Aktivkomponente getränkt. Der Wash-Coat kann je nach Katalysator inert oder aktiv für die Reaktion sein. Die dünne Schichtdicke der Schale verkürzt die Diffusionswege für die Reaktanden und ermöglicht damit die Rückdrängung des Einflusses von Porendiffusion. Dies ist sehr nützlich für die Steuerung der Selektivität bei selektiven Oxidationsreaktionen wie beispielsweise bei der Acroleinsynthese der BASF AG ([125], [126], für die Vermeidung von beeinträchtigender Rußbildung in Poren bei Crackreaktionen ([13], [127]), bei der Reinigung von Autoabgasen oder bei der autotherme Zersetzung flüssiger Kohlenwasserstoffe.



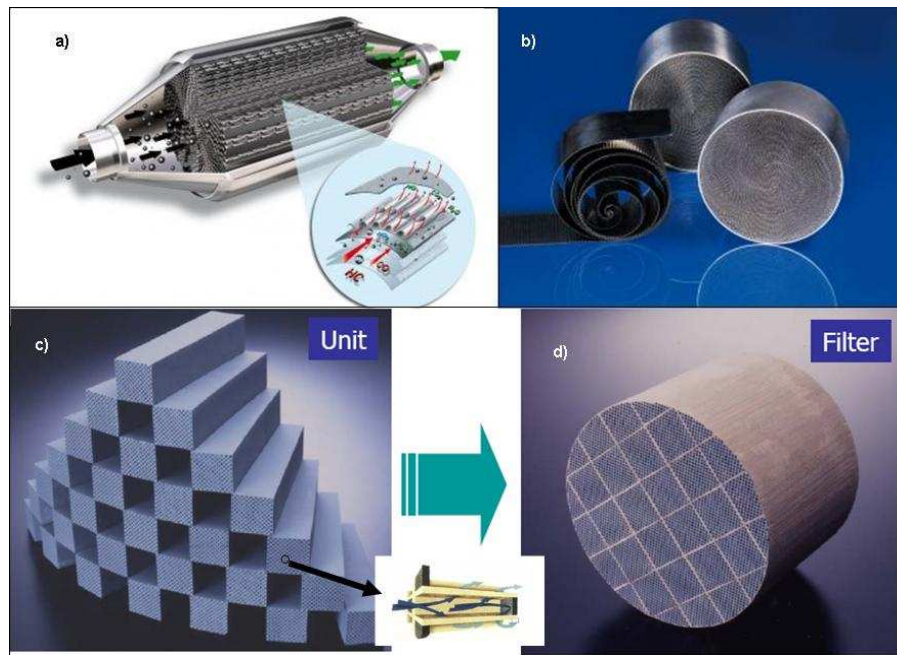


Abbildung 3.3: Katalysatorsysteme; a und b): Autoabgaskatalysator der Firma Emitec ([128], [129]); c und d) Autowabenkatalysator

3.2.1 Träger

Der Katalysatorträger sollte durch eine hohe spezifische Oberfläche eine hohe Dispersion der Metallkomponente ermöglichen. Außerdem ist die Neigung von Metallen zu sintern geringer, wenn sie auf einem Träger aufgebracht sind [130].

Bei der Auswahl von Katalysatorträgern sind chemische und physikalische Gesichtspunkte zu berücksichtigen wie z.B. Stabilität gegenüber Reaktanden und Empfindlichkeit gegen H_2O , thermische und mechanische Stabilität, geeignete Form (Druckverlust).

Es wird zwischen sauren und basischen Trägern unterschieden. Al_2O_3 , SiC , SiO_2 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 und Zeolithe sind typische Materialien für Katalysatorträger, wobei Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischungen und Zeolithe saure und MgO basische Eigenschaften haben.

3.2.2 Aktive Metalle und Promotoren

Tabelle 3.1 zeigt die Menge der katalytisch wirksamen Metalle samt ihrer Anwendungen. Im Betriebszustand können die Metalle elementar oder als Metalloxide, -chloride oder -sulfide wirksam sein.

Tabelle 3.1: Experimentell gefundene katalytische Aktivität der Metalle nach ihrer Anordnung im Periodensystem der Elemente [131]

Group	Metal	Reaction
1B	Cu	Water gas shift, CH ₃ OH synthesis Hydrogenation of aromatic nitro compounds to aromatic amines Hydrogenation of aldehydes and ketones to alcohols Hydrogenation of atomic olefinic groups Hydrogenation of unsaturated nitrites to unsaturated amines
	Ag	Hydrogenation of diolefins and alkynes to monoolefins Hydration of ethylene oxide alkylation of aromatics with olefins oxidation Oxidation of ethylene to ethylene oxide Synthesis of HCN from NH ₃ and CH ₄ Oxidation of CH ₃ OH to HCHO
	Au	
VIII	Ni	Oxidation of alcohols to aldehydes, Hydrogenation of olefins, aromatics, amines, phenols, nitriles, naphthalenes, alcohols, and aldehydes, CO, and CO, (Fischer-Tropsch) Dehydrogenation of cyclohexanols, cyclohexanones, alkanes, alcohols Hydrogenolysis of C-C, C-N, N-O, steam reforming of CH ₄
	Pd	Hydrogenation of olefins, aromatic aldehydes and ketones, aliphatic alcohols, aldehydes, ketones, unsaturated nitriles, aromatic nitro compounds to aromatic amines, Phenols Dehydrogenation of cyclohexanes, cyclohexenes, Oxidation of hydrocarbons, CH ₃ OH synthesis
	Pt	Hydrogenation of olefins, dienes, acetylenes, aromatics aliphatic aldehydes nitro aromatics, naphthalenes, cyclohexanols, cyclohexanones, alkanes Dehydrogenation of cyclohexanes, cyclohexenes, Deformylation of aldehydes Oxidation of hydrocarbons, CO and NH ₃ , Reduction of nitrogen Oxides
VIII ₂	Co	Hydrogenation of olefins, aldehydes, nitriles, aromatic amines, CO, CO ₂ (Fischer-Tropsch) Hydrogenolysis of C-C, Isomerization of olefins
	Rh	Hydrogenation of olefins, aromatics, nitriles, phenols, ketones, nitrobenzenes, CO ₂ reforming of CH ₄
	Ir	
VIII ₁	Fe	NH ₃ synthesis Hydrogenation of CO, CO ₂ (Fischer-Tropsch) Dehydrogenation of cyclohexanes Conversion of alcohols and NH ₃
	Ru	NH ₃ synthesis Hydrogenation of CO, CO ₂ (Fischer-Tropsch), olefins, oximes, nitriles, phenols, benzyl alcohols, aryl amines, aromatic heterocycles, cyclopentane, aliphatic ketones, nitrobenzenes, Oxidation of hydrocarbons
	Os	NH ₃ synthesis
VII B	Mn	
	Tc	
	Re	Hydrogenation of olefins, aromatic, carboxylic acids, amides, ketones, dehydrogenation of cyclohexanes, alcohol

Promotoren sind Substanzen, die die Aktivität oder die Stabilität von Katalysatoren unterstützen und erhöhen können, jedoch selbst nicht katalytisch aktiv sind und nur in geringen Mengen (wenige Prozent bezogen auf die aktive Komponente) zugesetzt werden. In welcher Weise diese Substanzen auf die Katalysatoren wirken, ist nicht in jedem Fall geklärt. Ein Katalysator kann eine aktive Komponente und einen oder mehrere Promotoren enthalten. Ziel intensiver Forschung in der Katalyse ist es, Promotoren zu identifizieren, die eine positive Wirkung auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität von technischen Katalysatoren ausüben können.

Eine weitere Wirkung von Promotoren ist die Unterdrückung ungewünschter Aktivitäten bei Trägermaterialien wie z.B. die Rußbildung.

3.3 Desaktivierung von Trägerkatalysatoren durch Verkokung

In der industriellen Praxis wird versucht, die Katalysatoraktivität über einen möglichst langen Zeitraum hoch zu halten, da dies von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist. Einige Katalysatoren haben eine kurze Lebensdauer (wenige Minuten) wie z. B. beim katalytischen Cracken schwerer Erdölfraktionen. Bei anderen Katalysatoren wie bei der Ammoniaksynthese oder beim Hydrocracken von Erdölfraktionen kann es bis zu einigen Jahren dauern bis die Aktivität abnimmt.

Die häufigsten Ursachen für die Desaktivierung von festen Katalysatoren sind Sintern, Vergiftung (s. Anhang Kap. A.4) und Verkokung [118].

Die Verkokung ist ein Vorgang, bei dem Ruß auf dem Katalysator bzw. auf den aktiven Zentren abgelagert wird (Abbildung 3.4). Sie ist weit verbreitet bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen. Die Ablagerung von Ruß auf Katalysatoroberflächen führt zur Blockierung der aktiven Zentren und zur Veränderung der Porenstruktur. Wenn Kohlenwasserstoffe ins saure Zentrum des Katalysators eindiffundieren, kann es zur Verkokung durch Spaltreaktionen kommen; dadurch wächst die Kohlenstoffschicht und übt einen hohen Druck auf den Träger aus, der durchaus zum Platzen des Trägers führen könnte. Bei relativ hohen Koksbeladungen wird der Zugang der Reaktanden zu den Poren behindert.



Abbildung 3.4: Rußablagerung auf der Katalysatoroberfläche und in Poren [118]

Einerseits kann sich Ruß bei niedrigen Reaktionstemperaturen aus aliphatischen Reaktanden bilden ([118], [133] - [138]). Dieser Ruß ist wasserstoffreich ($n_H/n_C = 1,5$ bis $2,0$) und lässt sich in den meisten Fällen durch Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln und auch durch Hydrocracken entfernen. Ruß, der bei hohen Temperaturen entsteht, hat eine polyaromatische Struktur und lässt sich nur durch Abbrennen mit Luft aus den Katalysatorporen entfernen.

3.4 Rußstrukturen und -Desaktivierungsmechanismen

Die Rußstruktur ist entscheidend für die Desaktivierungswirkung von Kohlenstoffablagerungen auf Katalysatoren. Die unterschiedlichen Modifikationen des Kohlenstoffs auf Metallkatalysatoren (Nickel, Kobalt oder Eisen) wurden von Bartholomew untersucht [118]. Beispielsweise werden bei dem steam reforming von höheren Kohlenwasserstoffen auf Nickelkatalysatoren drei Arten von Kohlenstoff festgestellt: Filamentartiger Kohlenstoff (Kohlenstofffaser), „eingekapselte“ Filme aus denen carbon shells entstehen, und amorpher Kohlenstoff. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Rußstrukturen bestätigen diesen Befund und zeigen, dass diese Mechanismen auch unter Pyrolysebedingungen gelten können.

Das Desaktivieren der Aktivkomponente durch Kohlenstoff kann chemisch durch Chemiesorption und Karbidbildung oder physikalisch durch Blockieren der aktiven Oberflächen, Verstopfung der Poren und Zerstörung der Katalysatorkörner durch Kohlenstoffnanofasern erfolgen.

3.4.1 Kohlenstoff–Nano–Fasern

Seit den 50iger Jahren des vorigen Jahrhunderts ist die Existenz der Kohlenstoffnanofasern bekannt, doch die morphologische Beschreibung gelang erst mit der Verfügbarkeit von hochleistungsfähigen Transmissionselektronenmikroskopen (TEM). Intensive Untersuchungen zur Rußstruktur und zur Entstehung der Kohlenstoff–Nano–Fasern (CNF) wurden dann in den 70iger Jahren des vorigen Jahrhunderts durchgeführt, wobei zunächst der Schwerpunkt auf der Vermeidung dieser Fasern lag. Grund für diese Untersuchungen war, dass die in der Petrochemie eingesetzten Dehydrierkatalysatoren durch CNF desaktivieren und somit die Standzeiten von Reaktoren herabsetzen. Heutzutage werden Kohlenstoffnanofasern gezielt hergestellt.

In der Literatur werden unterschiedliche Ausdrücke für Kohlenstofffasern verwendet, wie Filament, Whisker, Carbon fibre. Durch ihre Ähnlichkeit kommt es auch oft zu Verwechslungen zwischen Kohlenstoffnanofasern und Kohlenstoffnanotubes (Kohlenstoffnanoröhren) (CNT). CNF bleibt ein Oberbegriff für den Filamentartigen Kohlenstoff im nanoskaligen Bereich. Sie können je nach Temperatur, Kohlenwasserstoffpartialdruck, Eduktzusammensetzung und Katalysator in unterschiedlichen Formen vorliegen. CNF bestehen aus um ein Partikel aufgeschichteten Graphitebenen, welche in unterschiedlichen Ausrichtungen vorliegen können [145]. Sie können je nach Reaktionsbedingungen voll oder hohl (CNT) ausgebildet werden [144]. Während die Graphitebenen der CNF in unterschiedlichen Ausrichtungen vorliegen können, bestehen die CNT immer aus um ein Partikel aufgerollten

Graphitebenen sind charakterisiert durch einen Hohlraum in Längsrichtung (Abbildung 3.5).

Typische Kohlenstoffnanofasern haben einen Durchmesser unter 500 nm und eine Länge von bis zu 10 μm [146]. In einigen Systemen sind die Metallpartikeln in der Mitte der Fäden vorzufinden, und es gibt auch Beispiele, wo mehrere Fäden aus einem einzelnen Partikel entstehen [147]. Abbildung 3.5 zeigt schematisch unterschiedliche Formen der Fasern.

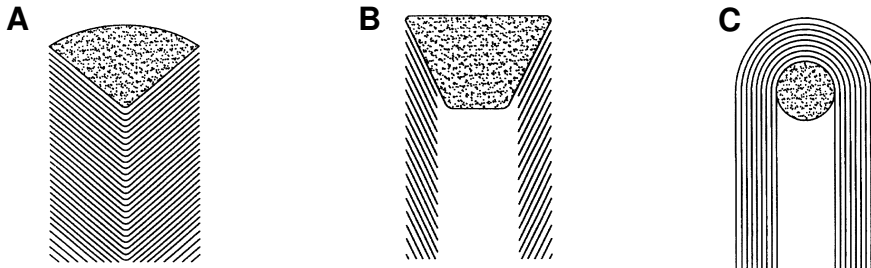


Abbildung 3.5: Ausrichtungen von Kohlenstoffschichten: A) Fasern mit Fishbone Struktur (CNF); B) hohle Faser (CNF); C) Multi Wall Carbon Nano Tube (MWCNT) [150]

Für die unterschiedlichen Ausrichtungen der Graphitschichten sind vor allem die Metalle verantwortlich, die sich in ihrer Struktur und Zusammensetzung unterscheiden ([148], [149]).

Kohlenstoffnanoröhren (CNT) sind Röhren mit Durchmessern unter 100 nm. Sie gehören zur Gruppe der Fullerene und bestehen nur aus Kohlenstoff. Kohlenstoffnanoröhren gelten als das Material des 21. Jahrhunderts. Seit ihrer Entdeckung durch S. Iijima 1991 [151] wird aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften intensiv nach einem kostengünstigen Herstellungsverfahren gesucht (siehe Anhang Kap. A.5).

CNT können sich in 2 Arten ausrichten (Abbildung 3.6). Im „Base Growth“ bildet sich die Nanoröhre um das Metallpartikel und wächst in die Höhe oder entlang der Oberfläche. Bei „Tip Growth“ bleibt das Ende des CNT auf der Oberfläche, und das Metallpartikel wächst in die Höhe. Bei MWCNT ist der „Tip Growth“ der dominierende Mechanismus, bei Single Wall carbon nano tube (SWCNT) ist die „Base Growth“ der dominierende Mechanismus. Aber größtenteils hängt der Mechanismus von der Haftreibung der Metallpartikel auf dem Oberflächenmaterial ab.

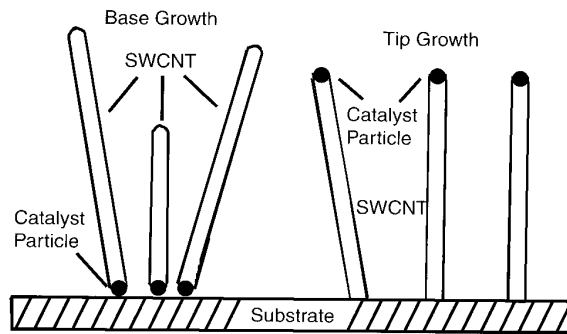


Abbildung 3.6: Ausrichtungsarten von CNT auf Katalysatoroberfläche [152]

3.4.2 Carbon shells

Bei der Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen werden Partikel abgetrennt (encapsulated oder entwurzelt). Die abgetrennten Partikel sind mit mehreren Graphitschichten umhüllt. Hier umschließen die Graphitebenen das Partikel komplett. Bild 4.3.2.a zeigt eine schematische Darstellung solcher Carbon shells.

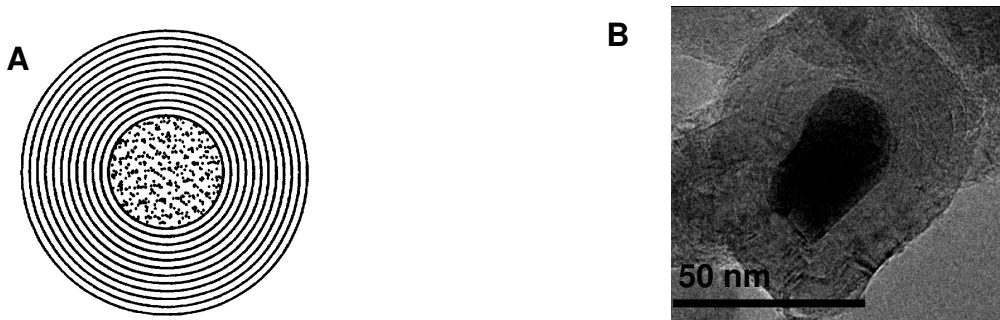


Abbildung 3.7: carbon shell; A) Modellabbildung [150], B) EBI-TEM-Aufnahme; Zersetzung von Pyrolysegas bei 800 °C und 1200 mbar auf NiCr-La/Al₂O₃-Katalysator

3.4.3 Wachstumsmechanismus der Kohlenstoffnanofasern

CNF wachsen durch die katalytische Aktivität von Metallpartikeln (Eisen, Kobalt, oder Nickel). Der Mechanismus des katalytisch induzierten Wachstums von Kohlenstoffnanofasern wird anhand der Abbildung 3.8 am Beispiel der Methanumsetzung über geträgertem Nickel gezeigt [144]. Zu Beginn des Prozesses (1) liegen auf dem Träger verteilte Nickelpartikel vor. Auf diesen adsorbiert Methan und wird in seine Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt (2). Der Wasserstoff desorbiert molekular, während der Kohlenstoff im Nickel gelöst wird (3). Bei Übersät-

tigung mit Kohlenstoff infolge weiterer Methanzerersetzung bildet sich Nickelkarbid (NiC_x), welches bei Temperaturen über $400\text{ }^\circ\text{C}$ metastabil ist und in Nickel und Kohlenstoff zerfällt (4) [157]. Im weiteren Verlauf bilden sich Graphitschichten auf der Rückseite des Partikels (5). Hierdurch wird das Nickelpartikel vom Träger gelöst, sodass es sich nun in der Spitze der Faser befindet. Tatsächlich werden solche Nickelpartikel überwiegend aber nicht ausschließlich in der Spitze nachgewiesen.

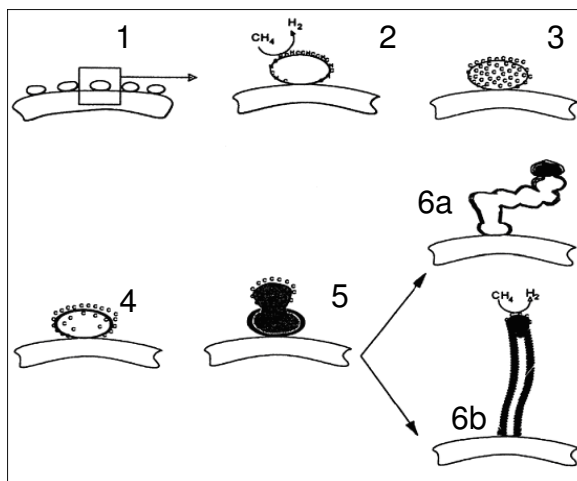


Abbildung 3.8: Mechanismus des katalytischen Faserwachstums [144]

Schließlich bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Kohlenwasserstoffadsorption und Kohlenstoffabscheidung aus, woraus ein gepulstes (6a) oder ein gleichmäßiges (6b) Wachstum resultiert.

Alstrup [155] führt als Triebkraft für das Wachstum mit dem Partikel am Ende einen Konzentrationsgradienten des Metallkarbids an, welches gebildet wird aber bei erhöhten Temperaturen ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$) metastabil ist und so an der Unterseite in Metall und Kohlenstoff zerfällt, welcher sich in Form von Fasern an der Unterseite des Partikels abscheidet. Das Lösen von Kohlenstoff in Nickel bis zur Übersättigung ist die Induction period (Aktivierungsphase) [156].

Das bisher beschriebene katalytische Wachstum ist ein reines Längenwachstum. Die primäre Breite der Nanofasern wird ausschließlich durch die Größe des Metallpartikels bzw. der Kristallfacette bestimmt. Die Nanofasern zeigen jedoch auch ein Wachstum des Durchmessers (Dickenwachstum) während einer Reaktion. Die Oberfläche der Primärkohlenstofffaser dient als Keim für die heterogene Zersetzung der KW aus der Gasphase in amorphen Kohlenstoff. Das Längenwachstum hört auf, wenn die Aktivzentren des Partikels in der Faserspitze stark mit amorphem Kohlenstoff bedeckt sind: der Katalysator ist desaktiviert. Das Dickenwachstum erfolgt auch noch nach der Desaktivierung [144].

4 Beschreibung des Lösungsansatzes

In den Kapiteln 1 bis 2 wurden die verschiedenen Probleme der Vakuumaufkohlung beschrieben. In Abbildung 1.2 wurden die Schadstoffemissionen der Pyrolyse und der Aufbauprodukte, die den Betrieb der Aufkohlungsanlage empfindlich stören und konsequent die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinträchtigen, gezeigt. Die genannten Probleme führen zum Schluss, dass die Behandlung der Aufbauprodukte erforscht werden muss.

4.1 Entfernung von Teerprodukten

Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in vielfältiger Weise bei natürlichen und bei industriellen Prozessen, zumeist durch die unvollständige Verbrennung organischer Substanzen. Gebunden an kleine Luftpartikeln werden sie über weite Strecken über den Luftweg verbreitet und reichern sich in Böden und Sedimenten an. Erste Studien über die Verteilung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Umwelt gehen zurück auf das Jahr 1947, als zum ersten Mal Chrycen ($C_{18}H_{12}$) im Boden nachgewiesen wurde [109]. Bis Mitte der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts waren 15 - 20 unsubstituierte Aromaten in der Umwelt nachgewiesen. Mit der Entwicklung moderner analytischer Methoden (Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC), Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)) und Extraktionsverfahren können allerdings heute in einer einzigen Bodenprobe bis zu über tausend aromatische Verbindungen isoliert und nachgewiesen werden.

Natürliche Wege zum Abbau von Teeren sind [110]:

- Photolytischer Abbau
- Metabolismus durch Pflanzen
- Metabolismus durch Tiere und Mikroorganismen

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe werden in industriellen Prozessen gezielt oder als unerwünschte Produkte erzeugt. Dies führt zu einer möglichen Emission von krebserregenden Teerprodukten:

- Biomassevergasung (5 – 20 g/Nm³)
- Verbrennungsmotoren, insbesondere Kraftfahrzeuge
- Aluminium- und Stahlverhüttung
- Koksproduktion

- Müllverbrennungsanlage (Kunststoff)
- Stahlaufkohlung

Das Kyoto-Protokoll (1997) hat durch die Forderung zur Reduktion von Schadstoffen einen großen Beitrag für die Festlegung an Emissionshandel geleistet.

Die Abgasbehandlung kann entweder durch kalte Reinigungsmethoden (Physi- und Chemiesorption oder Physikalische Abscheidung) oder mit heißen Reinigungsmethoden (Thermisches oder Katalytisches Cracken) durchgeführt werden.

Obwohl durch kalte Reinigungsmethoden höhere Reinheitsgrade der Abgase erreicht werden können, sollten die heißen Reinigungsmethoden bevorzugt werden, da sie die schädliche Komponente in unschädliche oder in nutzbare Komponenten umsetzen. Neben den hohen Kosten für die spezifische Anlagenausrüstung bei kalten Reinigungsmethoden werden zusätzlich Betriebsmittel verlangt (Kühlmittel/Abwasser-Behandlung, Entsorgung der gesammelten Teerprodukte). Außerdem bewirkt eine Temperatursenkung nach dem hauptsächlichen Prozess eine mögliche Abnahme des gesamten Wirkungsgrads.

4.2 Lösungskonzept für eine katalytische Abgasbehandlung der Teerprodukte aus der Vakuumaufkohlung von Stahl

Zur Umgehung der in Kap. 1 bis 2 genannten Probleme soll dem Aufkohlungsofen ein katalytischer Spaltreaktor vor der Vakuumpumpe nachgeschaltet werden, der in-situ teerartige Kohlenwasserstoffe in unproblematische Verbindungen umwandelt. Die Behandlung von Kohlenwasserstoffen durch Cracken ist ein weithin bekanntes Verfahren ([111] - [117]). Allerdings soll im vorliegenden Fall ein geeignetes Katalysatorsystem gefunden werden, das unter den Bedingungen der Vakuumaufkohlung tauglich ist und wechselnde Bedingungen aushalten kann. In vorausgegangenen Arbeiten wurde ein Trägerkatalysator mit Nickel als aktiver Metallkomponente und Siliziumkarbid als Träger als potenziell geeignet identifiziert [13].

Das Cracken von Kohlenwasserstoffen unter reduzierenden Bedingungen bewirkt zwangsweise die Bildung von Ruß, der folglich aus dem Abgas herausgefiltert werden muss. Im Rahmen der vorgestellten Arbeit, die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in Form des Projektes „DAVE (Durchbruch der breiten Anwendung von Vakuumverfahren beim Einsatzhärten)“ unterstützt wurde, wurde mit Pall Filtersystems GmbH eine katalytisch aktive Filterkerze entwickelt. Parallel zu diesen Arbeiten wurde ein eigenes Katalysatorsystem entwickelt. Die katalytische Filterkerze soll gleichzeitig die katalytische Funktion der Umsetzung

der höheren Kohlenwasserstoffe und die Filterfunktion zur Rußabtrennung übernehmen. Es ist bekannt, dass die Ablagerung von Kohlenstoff oder Ruß auf Katalysatoroberflächen zu deren Desaktivierung führt (Kap. 3, [118]). Aus diesem Grund und um den Filter zu reinigen, müssen die Katalysatoren periodisch durch Abbrand des Rußes mit Luft regeneriert werden. Damit der Hauptprozess der Stahlaufkohlung von den im katalytischen Spaltreaktor ausgeführten Prozessen nicht beeinflusst wird (z. B. durch Sauerstoffeintrag in die Aufkohlung), wäre es denkbar, dass zwei oder mehrere Spaltreaktoren parallel (Abbildung 4.1) im Wechsel-Modus in Zyklen betrieben werden [158].

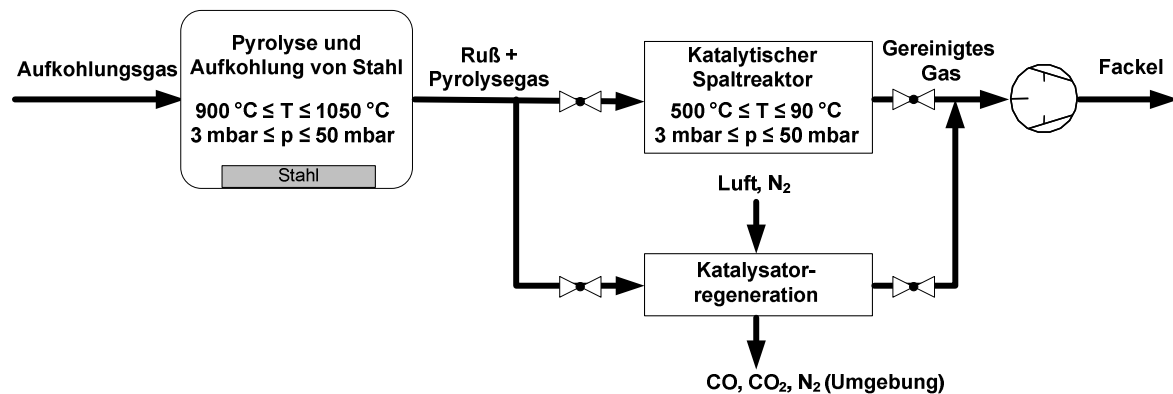


Abbildung 4.1: Lösungskonzept für die Umsetzung der kombinierten Abgasreinigung

Nach dem Abbrand des Rußes kann der Katalysator entweder in oxidiertem Zustand weiter betrieben werden oder aber vorher mit Wasserstoff reduziert werden.

Ein Zyklus beim Einsatz des Katalysators besteht, wie in Abbildung 4.2 beschrieben, aus der **Reduktion**, die optional ist, aus der katalytischen **Abgasreinigung** (Reaktion oder Beladungsphase) und aus der **Regeneration**. Um eine relativ kurze Reduktionszeit zu erzielen, soll die Reduktion möglichst bei der gleichen Temperatur wie die Reaktion betrieben werden. Die Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, sind für hohe Temperaturen von bis zu 900 °C ausgelegt. Die Temperatur der Rußverbrennung wird nach unten durch die unvollkommene Verbrennung bzw. die Verbrennungsdauer limitiert und nach oben durch mögliche Temperaturspitzen (hot spot), die die Katalysatorstruktur beeinträchtigen könnten.

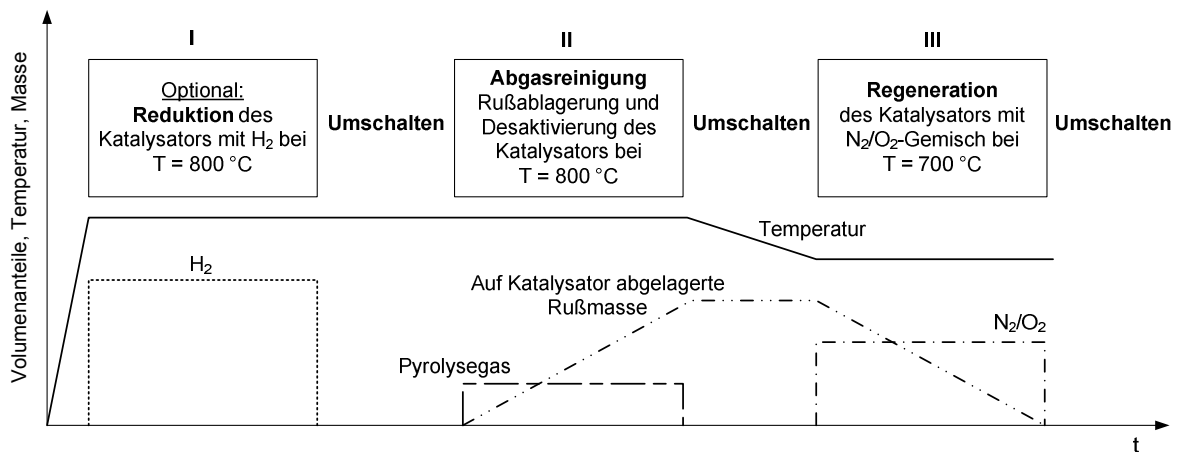
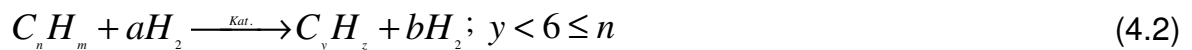


Abbildung 4.2: möglicher Betriebszyklus des Katalysators

4.3 Aufgabe des Katalysators

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe aus dem Pyrolysegas mit einem (vor-) reduzierten Katalysator kann im Wesentlichen durch zwei Gleichungen beschrieben werden (Gl. 4.1 und 4.2). Hauptsächlich werden die KW in Ruß und H_2 umgesetzt (Gl. 1).



Durch Zugabe und Überschuss von Wasserstoff (Gl. 4.2) kann die Rußbildung auf dem Katalysator leicht gehemmt und das Cracken von höheren Kohlenwasserstoffen zu nicht störenden kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie Methan begünstigt werden ([111], [119]). Der Vorteil ist, dass es zu einer geringeren Rußbildung und dadurch zu einem geringeren Druckverlust kommt. Weiterhin werden die Aktivzentren weniger von Ruß abgedeckt und können länger aktiv bleiben. Die so gebildeten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen können abgefackelt werden.

5 Beschreibung der verwendeten Laborapparaturen und der Versuchsdurchführung

Für die Durchführung der Versuche standen drei Apparaturen zur Verfügung. Um die präparierten Katalysatorproben zu charakterisieren, wurden in einer Thermowaage (Kap. 5.1) die instationären Verläufe der Metalloxidreduktion mit H_2 und die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit vom Katalysatorzustand (oxidiert oder reduziert) untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das Screening der hergestellten Katalysatorproben eine „unter Atmosphärendruck betriebenen Test-Apparatur“ (ATA, Kap. 5.2) gebaut. In der ATA können katalytisch aktive Kugelschüttungen untersucht werden. Um die Eignung der in der ATA erfolgreich getesteten Katalysatorproben für industrielle Bedingungen zu überprüfen, wurden sie in einer halbtechnischen Vakuumapparatur eingesetzt [7]. Dazu wurde eine vorhandene Vakuumapparatur erweitert. In der neuen, so erweiterten „unter Vakuum betriebenen Test-Apparatur“ (VTA, Kap. 5.3) wurden Kugelschüttungen, katalytisch aktivierte Filterkerzen und Wabenträger im Unterdruck untersucht. Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten vorgestellt und die verwendeten analytischen Methoden beschrieben. Außerdem wird auf die in den Reaktoren herrschenden Strömungs-, Temperatur- und Verweilzeitbedingungen eingegangen.

5.1 Thermowaage

5.1.1 Versuchsaufbau

Die Thermowaage der Firma NETSCH, Typ STA-409 CD ermöglicht die kontinuierliche Messung der Gewichtszunahme der Katalysatorprobe während der Pyrolyse. Sie hat einen Messbereich von 0 bis 18 g und eine Genauigkeit von 5 μg . Der Reaktor besteht aus Al_2O_3 und ist für Temperaturen bis 1600 °C und für Volumenströme von 50 – 150 ml/min ausgelegt.

Der Thermowaage ist eine Gasdosiereinheit vor- und eine Gasanalytik nachgeschaltet (Abbildung 5.1). Die Gasanalytik ist zusammengesetzt aus einer FTIR-Analyse (Fourier-Transformations-Infrarot), einem Mikro-GC, einem H_2 -Messgerät (WLD) und einem CO/CO_2 -IR-Messgerät. Im Anhang Kap. B.3 wird die Funktionalität der Analytik näher beschrieben.

Die Volumenströme von maximal sechs verschiedenen Gasen können mittels Massenstromreglern (MFC) in der Gasdosiereinheit geregelt und gemischt wer-

den. Sie können über Drei-Wege-Hähne zu einer Kalibriereinrichtung oder in einer gemeinsamen Leitung über einen Absperrhahn und einen Drei-Wege-Hahn in den Reaktor geleitet werden. Im unteren Bereich des Reaktors (Abbildung 5.2) befindet sich der Waageraum. Um das Waagesystem vor Eintritt von Partikeln, korrosiven oder reaktiven Gasen zu schützen, muss er ständig mit einem Inertgas (Argon) durchspült werden. Aus diesem Grund wird zusätzlich Inertgas durch eine Leitung von der Inertgasflasche zu einem Massenstromregler in der sog. Pulsbox geführt, der den Volumenstrom der Waagenspülung regelt. Mit dieser Pulsbox lassen sich außerdem definierte Gasvolumina über zwei Probenschleifen in die Thermowaage eindosieren. Durch das Innenrohr am Reaktoreintritt strömt das das Waagesystem verlassende Spülgas in den Reaktor ein. Ein Volumenstrom von 21,5 ml/min wurde für das Ar-Spülgas in dieser Arbeit immer eingehalten. Um den Reaktor mit Argon direkt spülen zu können, ist er an einer weiteren Abzweigung an einen Hahn angeschlossen. Der gesamte maximale Normvolumenstrom sollte 150 ml/min nicht überschreiten, da sonst die Wägung von der Anströmung zu stark beeinflusst wird und der Probenträger zu schwingen beginnt mit einer Abnahme der Waagegenauigkeit. 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. Vom Reaktorausgang fließen die Abgase über die auf 200 °C beheizte Leitung in das FTIR. Nach dem FTIR-Gasmesszellenmodul sitzt ein Absperrhahn, an den ein Wasserstoffsensor angeschlossen ist. Mit einem Mikro-Gaschromatograph ($\mu\text{-GC}$) kann ein abgezweigter Teilstrom dieser Abgasleitung analysiert werden. Die Abgase werden nach Verlassen der Analysegeräte in den Abzug geleitet. Um den Reaktor und die Gasmesszelle des FTIRs evakuieren zu können, ist an die Thermowaage eine ölfrei fördernde Vakuumpumpe angeschlossen (BOC Edwards XDS5-S). Der maximale Überdruck in der Anlage sollte 0,1 bar nicht überschreiten. Bedingt durch die niedrigen Volumenströme liegen die Bodensteinzahlen bei Werten kleiner 20. Damit kann die axiale Rückvermischung durch Diffusion in einer mathematischen Modellierung nicht vernachlässigt werden.

In Abbildung 5.2 sind der Längsschnitt des Reaktors mit Probenträger und zwei axiale Temperaturprofile für Einstellungen der Reglertemperatur T_{Reg} von 950 und 1000 °C dargestellt. Der Reaktor, der Probenträger und die in der heißen Zone liegenden Strahlschutzschirme bestehen aus Al_2O_3 . Im unteren Bereich 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.

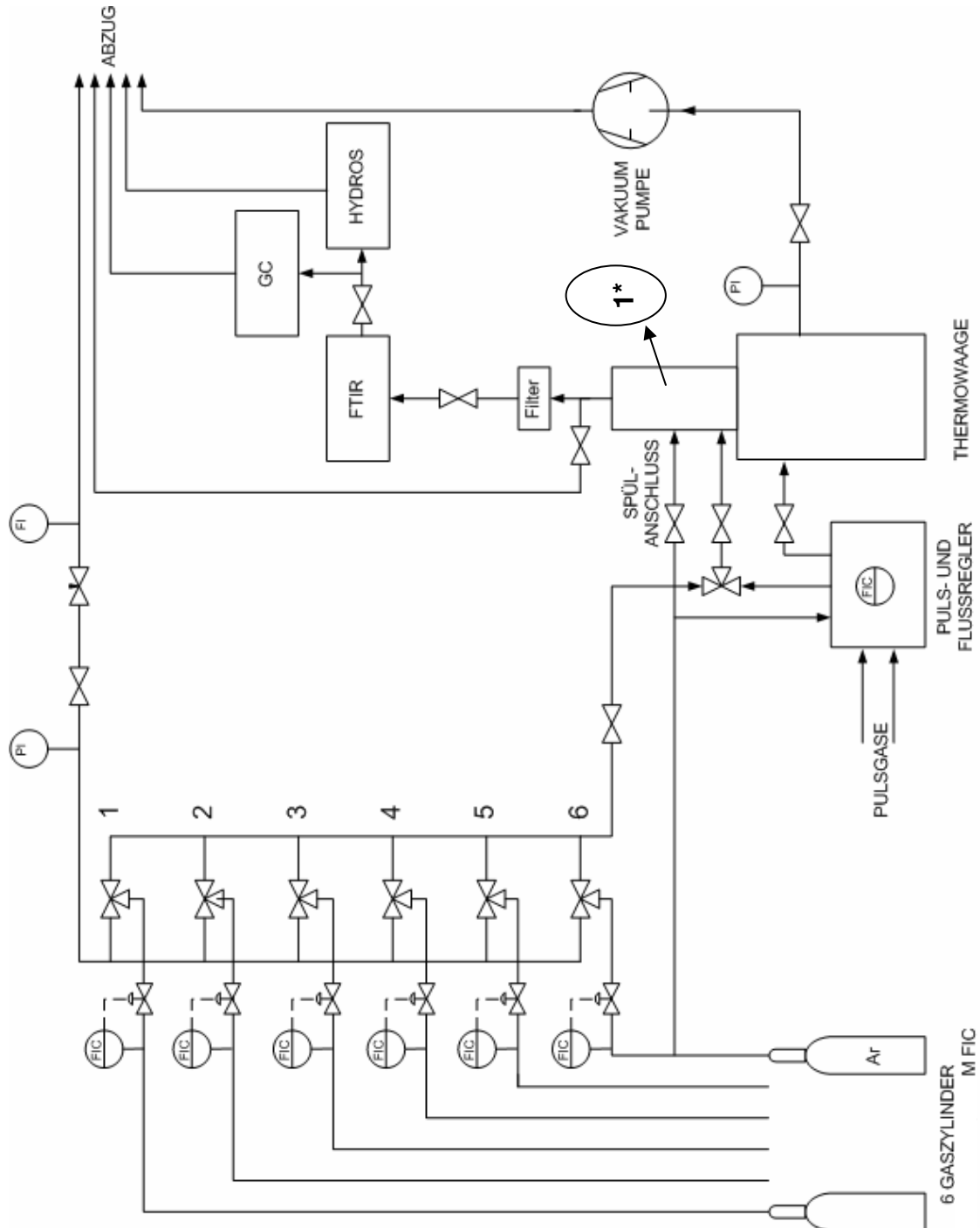


Abbildung 5.1: Fließbild der Thermowaage; 1* verweist auf Abbildung 5.2

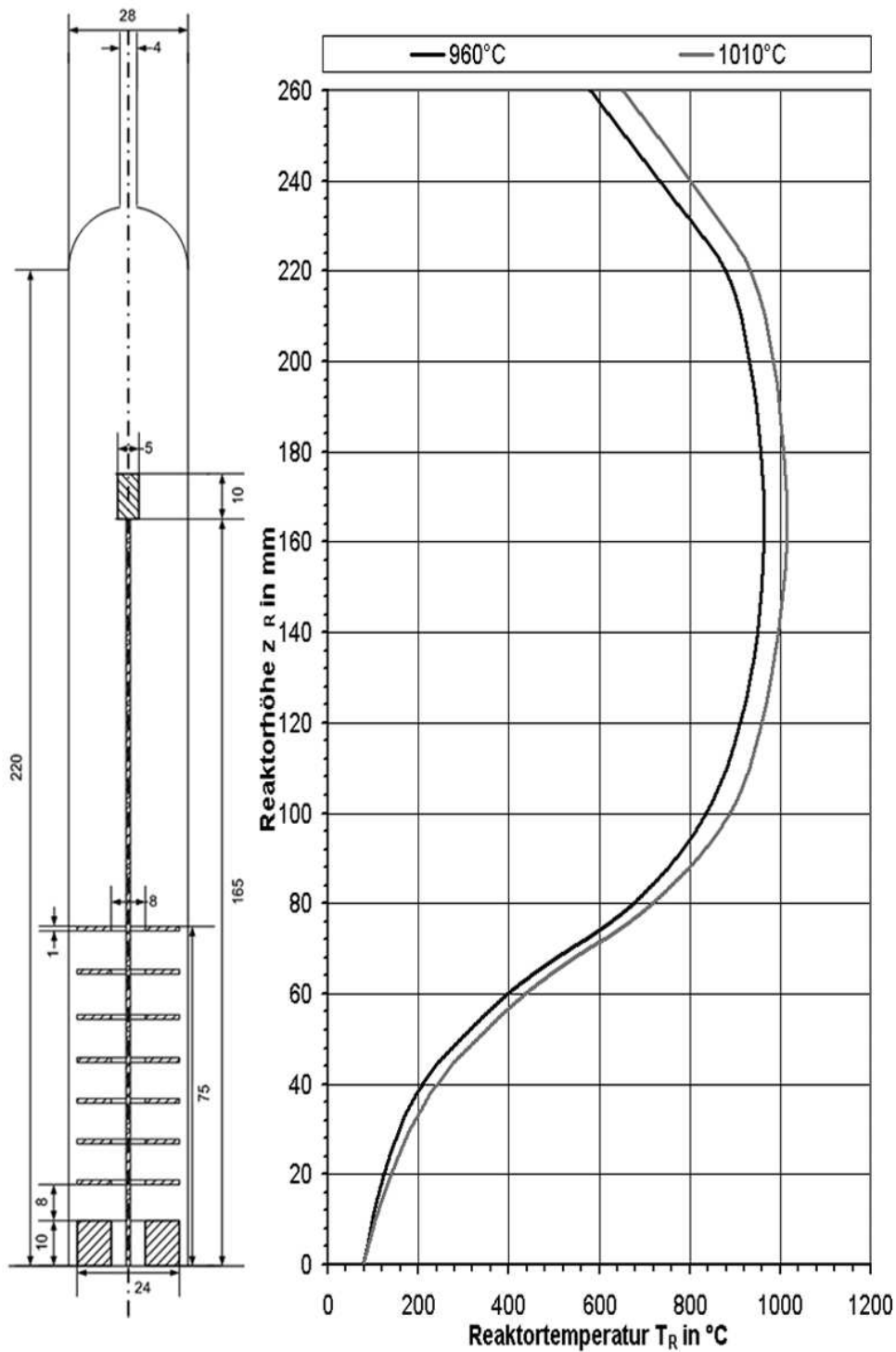


Abbildung 5.2: Detail 1 aus Abbildung 5.1: Reaktoraufbau mit Probenträger und Thermoelement; Temperaturprofile für Reglereinstellungen T_{Reg} von 950 und von 1000 °C

5.1.2 Versuchsdurchführung

In der Thermowaage wurden die Katalysatorproben bezüglich ihrer Reduzierbarkeit mit H_2 bzw. mit Kohlenwasserstoffen charakterisiert und ihre relative Reaktivität als Funktion ihres Zustands (oxidiert oder reduziert) bestimmt. Für die Reduktion wurden 10 Vol.-% H_2 in Inertgas (Argon und N_2) eingegeben. Benzol und Ethin wurden bei der Messung der Reaktivität verdünnt gecrackt.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen werden Korrekturmessungen durchgeführt. Bei den Korrekturmessungen werden die gleichen Bedingungen wie bei den eigentlichen Messungen eingestellt. Bei den Messungen kann durch Strömungsänderung wegen Auftrieb und Temperaturvariation die Waage in Schwingungen geraten und die Massenänderung verfälscht werden. Durch die Korrekturmessungen werden diese Abweichungen erfasst und später während der eigentlichen Messung zu Korrekturzwecken für die Massenänderung verwendet. Für die Korrekturmessungen wurde eine gleiche Masse an Inertmaterialien eingewogen wie der Katalysator für die eigentliche Messung. Als Inertmaterialien wurden körnige SiC- (für SiC-Katalysatoren) bzw. Al_2O_3 -Keramiken (für Al_2O_3 -Katalysatoren) verwendet.

Vor den jeweiligen Versuchen werden die Proben erst an einer externen Waage gewogen. Danach werden die Proben im Probenträger platziert, die Thermowaage wird verschlossen, mehrmals evakuiert und mit Inertgas geflutet. Anschließend wird das eigentliche Versuchsprogramm gestartet. Abbildung 5.3 zeigt das Beispiel eines Versuchsprogramms für eine Messung in der Thermowaage. Zunächst wird der Reaktor mit einer vorgegebenen Aufheizrate unter Zugabe von Ar aufgeheizt. Hier wurde erst eine Rampe von 20 K/min bis 780 °C eingestellt bevor sie auf 5 K/min gesenkt wurde, um ein Überschreiten der gezielten Endtemperatur von 800 °C zu vermeiden. Die Aufheizrate wurde so gewählt, dass die vom Hersteller vorgegebene maximal zulässige Temperaturdifferenz von 300 K zwischen den Thermoelementen der Ofenheizung und der Katalysatorprobe nicht überschritten wird. Nach Erreichen der Versuchstemperatur werden 10 Vol.-% H_2 im Gemisch mit den inerten Gasen N_2 und Ar für 15 Minuten durch den Reaktor geleitet, um den Katalysator zu reduzieren. In diesem Fall wird der Katalysator in reduzierter Form betrieben. Er kann allerdings auch in oxidiertem Form betrieben werden, indem auf die Reduktion mit H_2 verzichtet wird. Das zu crackende Gas wird über 280 min dem Reaktor zugegeben. Nach Ablauf der Reaktion bzw. der Beladungsphase wird der Reaktor mit einer 10 K/min Rampe auf die Oxidationstemperatur von 700 °C gekühlt. Die Oxidation des auf dem Katalysator abgeschiedenen Rußes erfolgt mindestens 60 min lang mit 5 Vol.-% O_2 im (N_2 /Ar)-Gemisch. Am Ende der Messung schaltet die Thermowaage das Programm aus und kühlt aus. Zur Kontrolle der Messung werden die Katalysatorproben zusätzlich nach dem Versuch an einer externen Waage rückgewogen.

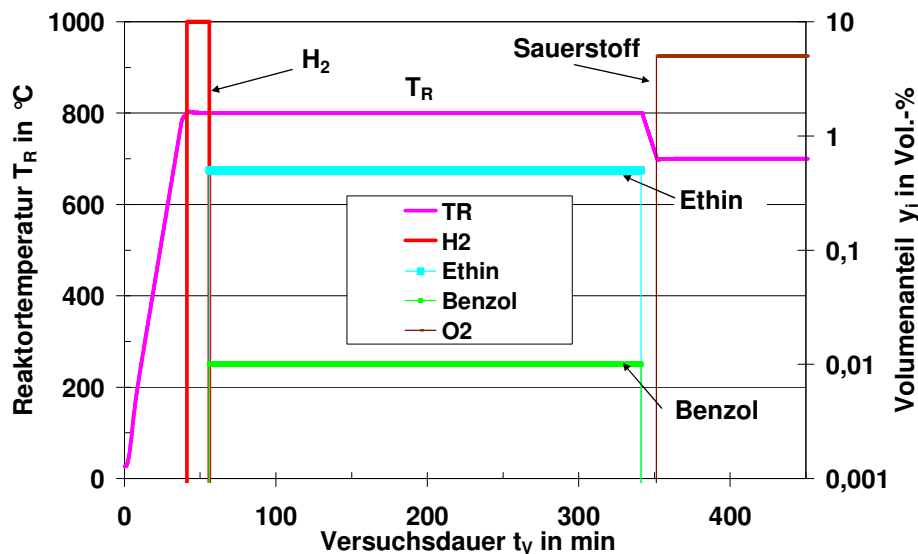


Abbildung 5.3: Versuchsablauf bei der heterogenen Pyrolyse mit Ethin und mit Benzol bei 800 °C in der Thermowaage

Die Versuche mit der Thermowaage wurden bei drei Temperaturen ($T_R = 600, 700$ und $= 800$ °C), drei Volumenströmen ($V_{\Phi_{N,ges}} = 124,8; 83,6$ und 72 ml/min) und vier Katalysatormassen ($m_{Kat} = 10, 100, 500$ und 1000 mg) bei einem Gesamtdruck von $p_{ges} = 1,1$ bar durchgeführt. Weitere Angaben zu den Messungen in der Thermowaage sind dem Anhang zu entnehmen (Anhang Kap. B.3).

Um den Einfluss des Katalysatorprobenbehälters und der Reaktorwand auf die heterogene Pyrolyse zu minimieren, wurde das gesamte System vor Beginn der Versuche mit Ethin aufgeköhlt, so dass nur ein vernachlässigbarer Anteil der gemessenen Massenzunahme aus der Kohlenstoffaufnahme des Tiegels resultierte.

Die **homogene Pyrolyse** wurde mit einem aufgeköhlten, leeren Tiegel durchgeführt. Die Untersuchung der homogenen Pyrolyse ist notwendig, um den Umsatz, der aufgrund der Katalysatoranwesenheit entsteht, genauer zu bestimmen.

Die **heterogene Pyrolyse** wurden sowohl mit inerten Keramikproben (SiC und Al_2O_3) als auch mit Katalysatorproben durchgeführt.

5.1.3 Versuchsauswertung

Die Abbildung 5.4 zeigt die berücksichtigten Stofftransport- und Umwandlungsvorgänge im gewählten Bilanzraum. Als Bilanzraum wird die gesamte Gasphase des Reaktors gewählt (integrale Strombilanz). Die heterogen an der Wand und am Katalysator ablaufenden Reaktionen werden als Senken in der Gasphasenbilanz be-

trachtet. Die gestrichelten Pfeile zeigen die Stoffdiffusion in der Gasphase, zum Katalysator und zur Wandoberfläche, während die durchgezogenen Pfeile die Stoffkonvektion zeigen. Ein Umsatz der Stoffe findet sowohl in der Gasphase als auch auf der Reaktorwand und an der Katalysatoroberfläche statt.

Für die Auswertung der instationären Aufkohlungsversuche werden die zeitlichen Verläufe der Massenänderung der Probe mit den Verläufen der Gasanalyse des FTIR, des Mikro-GC und des Wasserstoff-Sensors verknüpft. Die verwendeten Messgrößen sind ergänzend in Tabelle 5.1 dargestellt.

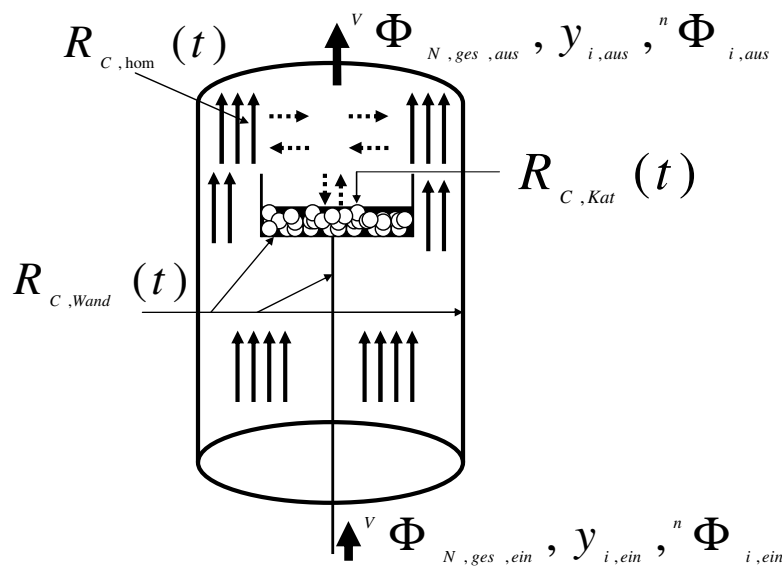


Abbildung 5.4: Skizze des Reaktors mit Katalysatorprobenbehälter und Stofftransportvorgänge: kontinuierliche Pfeile = Konvektionströmungen, gestrichelte Pfeile = Diffusionsströmungen

Der Speicherstrom (S) ergibt sich als Summe der Transportströme (Φ) und der Wandlungsströme (Q):

$$S = \Phi + Q \tag{5.1}$$

Die folgenden Annahmen wurden getroffen:

- Ruß wird vereinfacht als elementarer Kohlenstoff angenommen
- Der Reaktor wird stationär betrieben, d.h. $S = 0$

Gl. 5.1 ergibt

$$0 = \tilde{M}_C \cdot \left(\sum_{i=1}^k \Phi_{C,ein} - \sum_{i=1}^k \Phi_{C,aus} \right) - (R_{C,Kat} + R_{C,hom} + R_{C,Wand}) \tag{5.2}$$

${}^n\Phi_{C,ein}$ ist die Summe der zugegebenen Kohlenstoffströme aus den Feedkomponenten und ${}^n\Phi_{C,aus}$ der gesamte Stoffstrom an Kohlenstoff, der den Reaktor in Form von Abgas verlässt. Die ${}^n\Phi_C$ werden mit Hilfe von Gl. 5.3 unter Verwendung von Gl. 5.11 berechnet.

$${}^n\Phi_{C,ein/aus} = \sum_{i=1}^k {}^n\Phi_{C,i,ein/aus} = \sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot {}^n\Phi_{i,ein/aus} \quad (5.3)$$

Es wird angenommen, dass der in der homogenen Phase gebildete Ruß durch Konvektion aus dem Reaktor ausgetragen und im nachgeschalteten Filter abgetrennt wird. Die Masse an während der katalytischen Reaktion abgelagertem Kohlenstoff wird über die nachträgliche Oxidation mit Sauerstoff integral nach Gl. 5.4 berechnet:

$$m_{C,Ox} = \tilde{M}_C \cdot \int_{t_0}^{t_{Ox}} \frac{V \Phi_{N,Abbr} \cdot (y_{CO} + y_{CO_2})}{\tilde{V}} \cdot dt \quad (5.4)$$

Da O_2 auf 5 Vol.-% verdünnt wird und die CO-Volumenanteile relativ klein sind, wurde der Abbrandvolumenstrom $V\Phi_{N,Abbr}$ vereinfachend konstant angenommen.

Die Oxidation ergibt die Rußmenge als Summe der Integrale $R_{C,Wand}$ an der Wand und $R_{C,Kat}$ auf dem Katalysator.

$$m_{C,Ox} = \int_{t_0}^{t_{Ox}} R_{C,Wand} \cdot dt + \int_{t_0}^{t_{Ox}} R_{C,Kat} \cdot dt \quad (5.5)$$

Weiterhin gilt:

$$m_{C,Wand} = m_{C,Ox} - \Delta m_{p,Ox} \quad (5.6)$$

$m_{C,Ox}$ ist der integral gemessene Wert der Kohlenstoffmenge aus CO und CO_2 -Analysedaten während der Regeneration und $\Delta m_{p,Ox}$ die in der Thermowaage gewogene maximale Massenänderung der Probe während der Oxidation. Dieser letzte Wert ergibt die Rußmenge auf dem Katalysator nach der Beladungsphase (KW-Umsetzung).

Tabelle 5.1: Messgrößen und berechnete Größen für die „Thermogravimetrischen Untersuchungen“

Größe	Symbol
Die Reaktortemperatur ist die Temperatur in der Probe (gemessen)	$T_R(t)$

Wasserstoffvolumenanteil im Abgas (gemessen)	$y_{H_2,aus}(t)$
Volumenanteil des Kohlenwasserstoffs j im Abgas (gemessen)	$y_{KW_j,aus}(t)$
Massenänderung der Katalysatorprobe (gemessen)	$\Delta m_p(t)$
Effektive Rußproduktionsrate an der Wand (berechnet)	$R_{C,Wand}$
Eff. Rußproduktionsrate in der homogenen Gasphase (berechnet)	$R_{C,hom}$
Effektive Rußproduktionsrate auf dem Katalysator (oder auf inerter Masse) (gemessen)	$R_{C,Kat}(t)$
Gesamte eff. Rußproduktionsrate (Ruß-Wand + Ruß-Hom + Ruß-Kat) (berechnet)	R_C
Massenstrom von i	${}^m\Phi_i$
Stoffmengenstrom von i	${}^n\Phi_i$
Gesamter Abbrandvolumenstrom	$V\Phi_{N,Abbr}$
Oxidationsdauer	t_{Ox}

Analog zur Kohlenstoffbilanz lässt sich eine Wasserstoffbilanz aufstellen:

$$\sum_i^m z_{H,i} \cdot {}^n\Phi_{i,ein} + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,ein} = \sum_{j=1}^m z_{H,i} \cdot {}^n\Phi_{i,aus}(t) + 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,aus}(t) \quad (5.7)$$

Zur Quantifizierung der Rußbildung wird eine differenzielle kohlenstoffbezogene (C-bez.) Rußausbeute definiert:

$$A_{d,Ru\beta}(t) = \frac{R_C(t)}{\tilde{M}_C \cdot \sum_i^m z_{C,i} \cdot {}^n\Phi_{i,ein}} \quad (5.8)$$

5.2 Die unter Atmosphärendruck betriebene Testapparatur (ATA)

5.2.1 Versuchsaufbau

Die Abbildung 5.5 zeigt den Aufbau der Katalysatortestapparatur (ATA), die bei 1200 mbar Gesamtdruck betrieben wird. Die Anlage verfügt über zwei Reaktoren. Die Reaktoren können als ideale Kolbenströmungsreaktoren (PFR) betrachtet

werden, da die Bodensteinzahlen deutlich größer als 100 sind (s. Anhang Tabelle B.3). Die ATA besteht aus drei Teileinheiten:

- Gasdosiereinheit
- Reaktoreinheit
- Analytikeinheit

5.2.1.1 Die Gasdosiereinheit

Die Gasdosierung besteht im Wesentlichen aus 5 Mass Flow Controllern (FIC) der Firma Brooks (Modell 5850), mit denen die für die geplanten Untersuchungen gewünschten Eintrittsgaszusammensetzungen eingestellt werden können. Die Ethin- und Benzoleingangspartialdrücke können durch Stickstoffverdünnung auf bis zu 3 mbar abgesenkt werden. Im Standardfall werden Kohlenwasserstoffe (C_2H_2 oder C_6H_6) in einem Trägergas (N_2) verdünnt. Sie können gegebenenfalls zusammen mit einem Zusatzgas (H_2) in die Anlage geleitet werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, einen inneren Standard (Cyclopropan) 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 in einem statischen Mischer gemischt und auf eine Temperatur von 200 °C vorgeheizt. Alle verwendeten Gase besitzen eine definierte Qualität und werden handelsüblichen Gasflaschen entnommen. Eine Übersicht findet sich im Anhang Kap. B.1.

5.2.1.2 Die Reaktoreinheit

Die Reaktoreinheit besteht aus zwei Reaktoren, die in Reihe, oder jeweils einzeln und unabhängig voneinander betrieben werden können. Die Reaktoren bestehen aus Korund-Keramikkohren (Al_2O_3) mit je einem Außendurchmesser von 25 mm und einem Innendurchmesser von 20 mm.

Im Reaktor 1 wird ein Modellpyrolysegas durch die Pyrolyse von mit Stickstoff verdünntem Acetylen erzeugt. Die Zusammensetzung des so erzeugten Modellpyrolysegases ist der eines Abgases aus einer typischen großtechnischen Unterdruckaufkohlungsanlage sehr ähnlich. Dieses Pyrolyse(ab)gas wird anschließend durch beheizte Leitungen in den Reaktor 2 geführt – der katalytischen Nachbehandlungsstufe (Spaltreaktor). Am Ende des Reaktors 1 befindet sich eine Schüttung aus Keramikfasern, die als Rußfänger dient. Ein Feinfilter aus Sintermetall mit einem mittleren Porendurchmesser von 15 μm soll darüber hinaus den Austrag von feinen Rußpartikeln verhindern. Der Reaktor 1 ist 930 mm lang und seine Tempe-

ratur ist bis 1050 °C frei wählbar; die Verweilzeit beträgt maximal 12 s. Die Ethin- und Benzoleingangspartialdrücke können durch Stickstoffverdünnung auf bis zu 3 mbar abgesenkt werden.

Im Spaltreaktor (Reaktor 2) kann die katalytische Spaltung stattfinden und die katalytische Aktivität von Schüttungen untersucht werden. Der Reaktor 2 hat eine Länge von 500 mm und kann mit einer maximalen Verweilzeit im Katalysator von ca. 1 s betrieben werden. Reaktor 2 kann ebenfalls bis 1050 °C und bis zu einer minimalen Verweilzeit von ca. 0,1 s im Schüttbett betrieben werden.

Abbildung 5.6 zeigt den technischen Aufbau des Reaktors 2 und ein typisches Temperaturprofil (rechts) bei einer Reglertemperatur von $T_R = 722$ °C und einem Normvolumenstrom von $\dot{V}_{\Phi_{N,ges}} = 150$ l/h. Dieses Beispiel zeigt, dass die Schüttung ein relativ homogenes Temperaturprofil mit einer ausreichend langen isothermen Reaktionszone aufweist. Weitere Angaben zu Temperaturprofilen sind im Anhang zu entnehmen (Anhang Kap. B.2).

Die Innendurchmesser der beiden Reaktoren betragen 20 mm mit einer Wandstärke von 2,5 mm. In den Reaktoren sind keramische Thermoelementführungsrohre mit einem Außendurchmesser von 7 mm angebracht, in denen axial verschiebbare Thermoelemente zur Aufnahme der axialen Temperaturverteilungen geführt werden können. Al_2O_3 wurde als Reaktormaterial gewählt, weil es sich nahezu inert bezüglich der Pyrolyse verhält. 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 fungieren. Die Reaktoren sind jeweils an beiden Enden mit einer einzölligen Edelstahlverschraubung mit der Apparatur verbunden. Die Abdichtung erfolgt mit Hilfe einer Graphitstopfbuchsenpackung. Um ein Auskondensieren von höheren Kohlenwasserstoffen in den Leitungen zu verhindern, werden die Rohrleitungen, die zum Reaktor 2 und zu den Kühlfällen führen, auf 200 bis 250 °C temperiert.

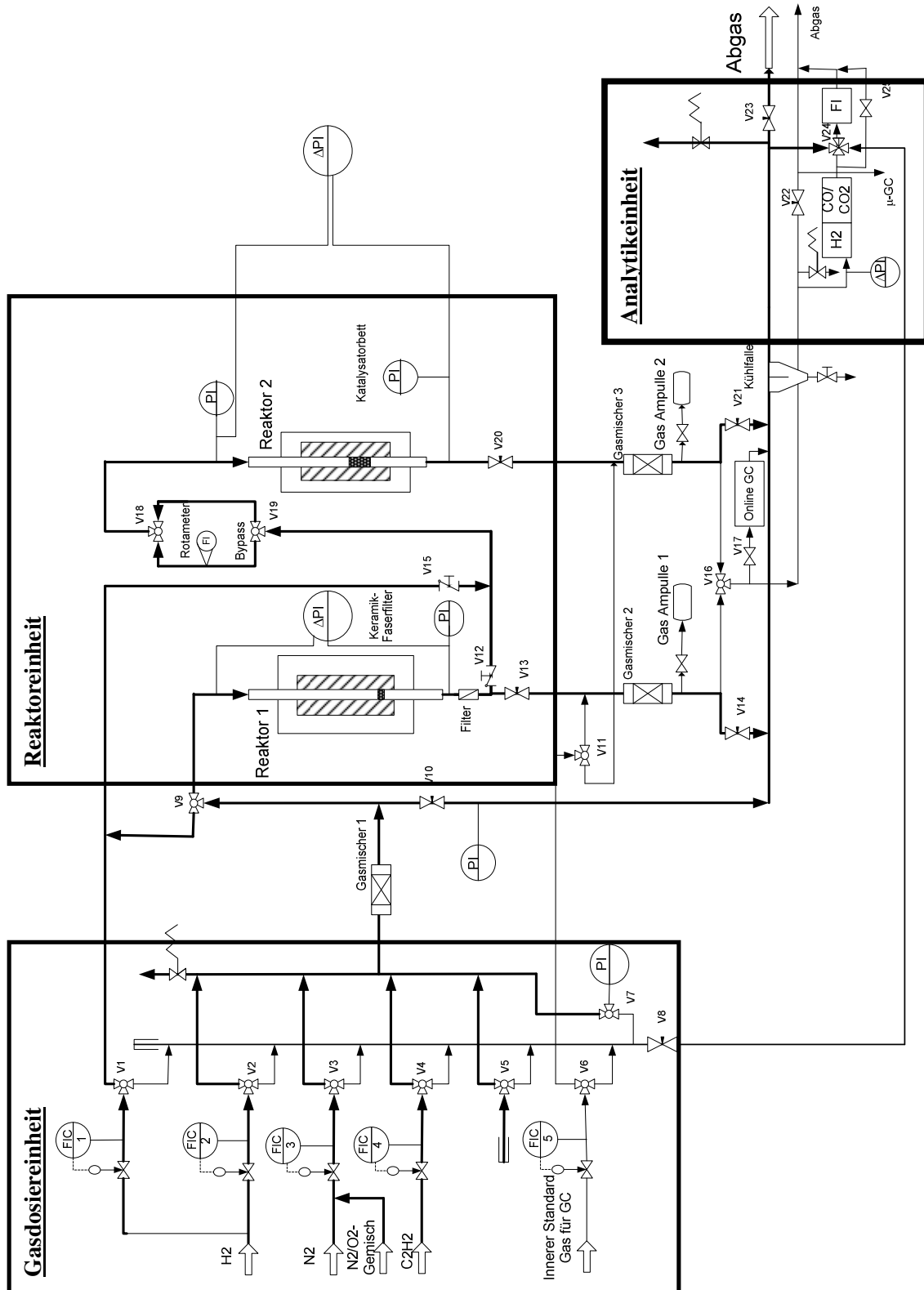


Abbildung 5.5: Verfahrenfließschema der unter Atmosphärendruck betriebenen Testapparatur (ATA)

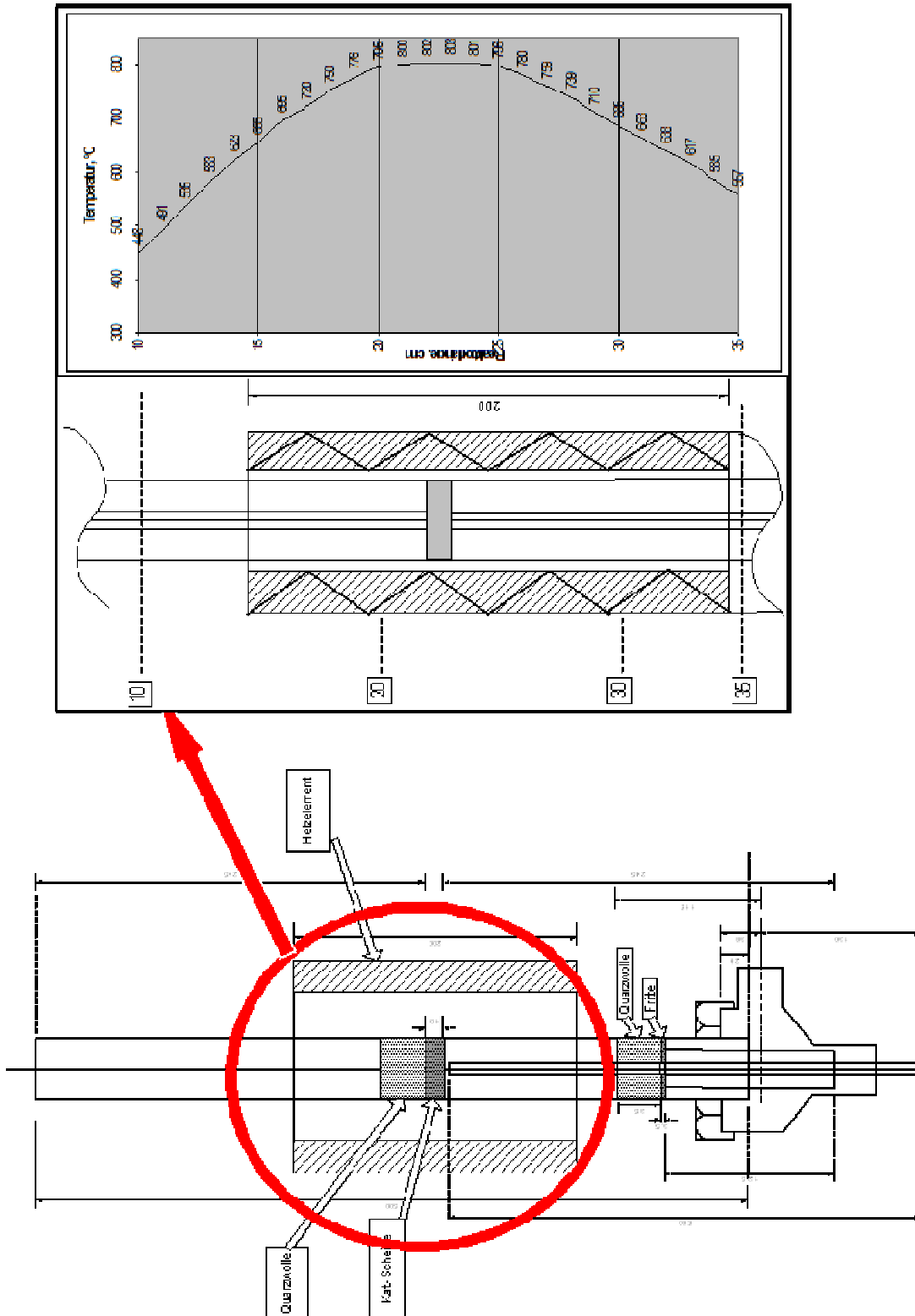


Abbildung 5.6: Aufbau und Temperaturprofil von Reaktor 2; $T_{\text{Reg}} = 722 \text{ } ^\circ\text{C}$;

$$v_{\Phi_N} = 150 \text{ l/h}$$

Die Abbildung 5.7 zeigt prinzipiell die Anordnung und die Durchströmungsrichtung der Katalysatorschüttung in Reaktor 2. Das in Reaktor 1 produzierte Pyrolysegas durchströmt das Katalysatorbett von oben nach unten. Die Schüttung sitzt auf einem Bett aus Quarzwolle, um den entstehenden Ruß zurückzuhalten und wird von einem Wabenträger gehalten. Die Schüttung wird von einem Wabenträger gehalten.

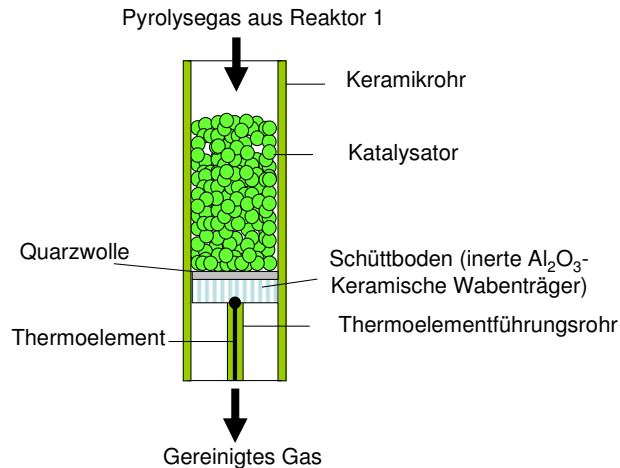


Abbildung 5.7: Aufbau der Katalysatorschüttung im Reaktor 2

5.2.1.3 Die Analytikeinheit

Die Analytik besteht aus vier Geräten: Einem Wasserstoffsensoren (WLD), einem IR-Spektrometer, einem Online-GC-FID (HP 5890) und einem Online-Mikro-GC-WLD der Firma Varian (Online- μ -GC).

Mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors Typ Caldos 17 der Firma ABB wurde der Wasserstoffvolumenanteil im Abgas gemessen. Dieser Sensor misst kontinuierlich den Wasserstoffgehalt im Abgas. Er ist mit einem IR-Spektrometer (ABB, Typ Uras 14) gekoppelt, welches der Quantifizierung von CO und CO₂ - hauptsächlich während der Regeneration der Katalysatoren mit Sauerstoff - dient. 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. Begleitgase einschließlich der Kohlenwasserstoffe beeinflussen die Absorptionsbanden bzw. die Wärmeleitfähigkeit der zu messenden Komponente. So bewirkt z. B. Kohlendioxid CO₂ 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.

Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (KW, C-Zahl < 6) werden mit einem Online-Micro-GC-WLD gemessen; höhere Kohlenwasserstoffe (HKW, max. C-Zahl = 30) werden mit dem Online-GC-FID analysiert. Zur Vermeidung der Kondensation höherer Kohlenwasserstoffe auf dem Weg von den Reaktoren zur Analytik sind alle Rohrleitungen auf Temperaturen zwischen 200 und 250 °C beheizt.

5.2.2 Analytik bei der ATA

5.2.2.1 Der Online-micro Gaschromatograph (μ -GC-WLD)

C₁ – C₅-KW Kohlenwasserstoffe können ca. alle 6 Minuten mit einem online-Gaschromatographen-WLD vom Typ Varian mit Wärmeleitfähigkeitdetektor gemessen werden. Im Anhang Kap. B.2.5 wird das Prinzip der WLD-Funktion näher erläutert. Der μ -GC-WLD enthält zwei Kanäle für die Analyse und einen Wärmeleitfähigkeitdetektor. In Kanal 1 werden Ethan, Ethen, Propan, Ethin und Isobutan aufgetrennt und in Kanal 2 die Permanentgase H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO. Die Analyse findet in 3,5 μ l Säulen aus Al₂O₃ statt, die mit Wolfram/Rhenium-Beschichtung passiviert sind.

5.2.2.2 Der Online Gaschromatograph-FID (GC-FID)

Für die Bestimmung von höheren Kohlenwasserstoffen ab C₆ wird das Abgas in einem Online-Gaschromatographen-FID (Flammenionisationsdetektor) vom Typ HP 5890 untersucht. Dieser Analysator kann die C₂- bis C₁₀-KW relativ gut trennen. C₁- und C₂-KW werden nachträglich durch die Ergebnisse des μ -GC-WLD korrigiert. Der HP 5890 besteht aus einer 30 m langen HP-Plot-Al₂O₃-Trennsäule und einem nachgeschalteten FID. Die Trennsäule hat einen Innendurchmesser von 0,53 mm und eine Filmschichtdicke von 15 μ m. Im Anhang, Kap. B.2.5 wird die Funktionsweise der FID näher beschrieben.

5.2.2.3 Messen der CO-, CO₂- und H₂-Volumenanteile

Der im Filter (Reaktor 1) oder auf dem Katalysator (Reaktor 2) zurückgehaltene Ruß wird mit einem definierten 5 Vol.-% O₂/N₂-Gemisch abgebrannt und durch Messen der entstehenden CO und CO₂-Menge mit einem IR-Spektrometer quantifiziert. Um ein Verschmutzen des IR-Geräts mit höheren Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, wird das Abgas durch 3 Kühlfallen geleitet. Die drei Kühlfallen werden

durch ein Eisbad bei einer Temperatur von 0 °C gehalten. Nähere Angaben zu den Analysegeräten und -methoden finden sich im Anhang, Kap. B.2.5 und B.3.1.

5.2.2.4 Messen der Druckdifferenz Δp

Durch ein geeignet verschaltetes Rohrleitungssystem konnte an der „ATA“ jeweils die Druckdifferenz zwischen dem Ein- und dem Ausgang der Reaktoren 1 und 2 gemessen werden. Die Druckdifferenz wird mit dem Digitalmanometer vom Typ PCE-910 der Firma PCE Group gemessen. Dieses Manometer eignet sich für einen Messbereich zwischen 0 und 2000 mbar und lässt sich auch unter Unterdruck bis 3 mbar Absolutdruck einsetzen. Über die integrierte RS-232-Schnittstelle und die zugehörige Software (DATA LOGGER) können die Messwerte online mit einer Zeitauflösung von 1 Sekunde, direkt zum Versuchsrechner übertragen werden. Das PCE-910-Manometer verfügt außerdem über einen Differenzdrucksensor. Der Differenzdrucksensor besteht aus zwei Messkammern, die durch eine Membran voneinander getrennt sind. Die Auslenkung der Membran ist ein Maß für die Größe des Differenzdruckes. Weitere Angaben zum Messprinzip mit Differenzdrucksensoren sind im Anhang, Kap. B.2.5 aufgeführt.

5.2.3 Versuchsdurchführung

Die Hauptversuche wurden bei einem Gesamtdruck von 1,2 bar durchgeführt, um eine gute Durchströmung der Analytik zu gewährleisten. Der Gesamteintrittsvolumenstrom $V_{\Phi_{N,ges,ein}}$ wurde im Reaktor 1 in einem Bereich zwischen 50 und 300 l/h gewählt, während er zwischen 30 und 800 l/h (NTP) im Reaktor 2 gewählt wurde. Für diese Volumenströme liegen Bodensteinzahlen Bo größer 50 vor (Tabelle B.3).

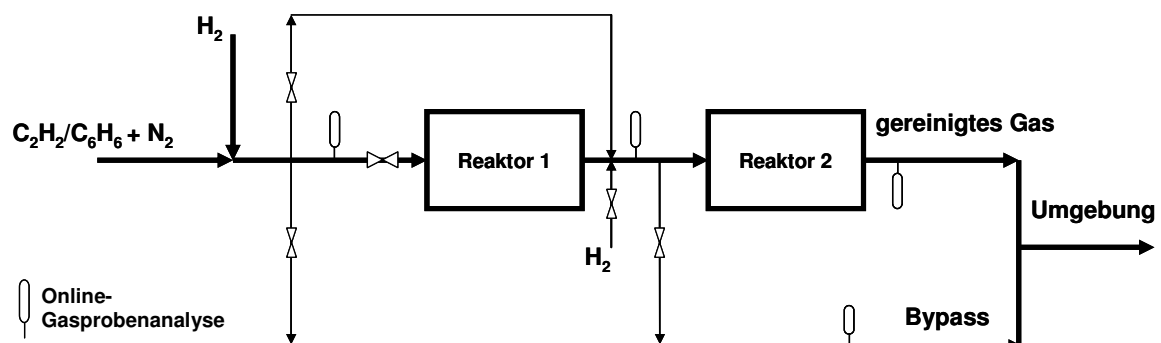


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der unter Atmosphärendruck betriebenen Testapparatur (ATA)

Die Abbildung 5.8 zeigt, dass sich für die Durchführung von Messungen an der ATA mehrere Kombinationsmöglichkeiten anbieten.

- Bei den Messungen zur Untersuchung der homogenen Pyrolyse im Reaktor 1 wurde das Abgas gleich in den Bypass geleitet. Die Analyse der Gasprobe vor und nach dem Reaktor ermöglichte die Auswertung der Messung. Um den Einfluss des Wasserstoffs auf die homogene Pyrolyse zu untersuchen, kann H_2 in den Reaktor 1 gegeben werden. Zur Sicherstellung der Stationarität im Reaktor 1 wurde das Ethin/Stickstoff-Feedgas jeweils mindestens 90 Minuten zudosiert. Mit einem Analyseintervall von 30 Minuten konnten 3 Punkte mit dem Online-Gaschromatograph-FID aufgenommen werden. Hierfür wurde eine geeignete GC-Methode entwickelt, um höhere KW bis zu C_{20} zu quantifizieren.
- Für die Messungen zum katalytischen Cracken im Reaktor 2 konnte das in Reaktor 1 entstandene Modellpyrolysegas durch den Reaktor 2 geleitet werden. Dies geschah erst, nachdem Stationarität im Reaktor 1 erreicht worden war. Das Pyrolysegas aus Reaktor 1 wurde erst über den Bypass um Reaktor 2 geführt und analysiert, bevor es in den Reaktor 2 gegeben wurde. Den durch homogene Pyrolyse entstandenen Kohlenwasserstoffen kann zusätzlich H_2 für die Umsetzung in Reaktor 2 zugemischt werden.
- Für die Messungen mit Modellgasen wurde Rein-Ethin und/oder Rein-Benzol, mit Stickstoff verdünnt, direkt in Reaktor 2 gegeben. Dessen Abgas wird automatisch alle 10 Minuten mit dem Online-Gaschromatograph-FID analysiert. Die 10-Min-GC-Methode wurde hier entwickelt und eingesetzt, da maximal C_6 bei den Messungen mit der 30-Min-GC-Methode gefunden wurden. Diese neue Methode ermöglicht eine bessere zeitliche Verfolgung der Katalysatordeaktivierung. Im Anschluss an den Crackprozess wurde der bei den Versuchen entstandene Ruß mit einem 5 Vol.-% O_2/N_2 -Gemisch abgebrannt und somit auch der Katalysator regeneriert. Nach der Abbranddauer t_{Ox} folgten eine Spülung mit N_2 und der nächste Versuchszyklus. Für alle Messungen wurden eine feste Abbrand-Temperatur von 700 °C und ein fester Abbrand-Volumenstrom von 150 l/h eingestellt. Nach Erreichen der Stationarität für die eingestellten Temperaturen in den Reaktoren wurde für jede Reglereinstellung T_{Reg} das axiale Temperaturprofil gemessen (s. Temperaturprofile im Anhang Kap. B.2).

5.2.4 Versuchsauswertung

Bei den Messungen wird ein Normvolumenstrom $V_{\Phi_{N,ges}}$ mit den vorkalibrierten MFC's eingestellt. Der Gesamtvolumenstrom $V_{\Phi_{ges}}$ bei einer gegebenen Temperatur T_R lässt sich daraus unter Annahme idealen Gasverhaltens bestimmen.

$${}^V\Phi_{ges}(T_R) = {}^V\Phi_{N,ges} \cdot \frac{T_R}{T_N} \cdot \frac{p_N}{p_{ges}} \quad (5.9)$$

Der Umsatz X_i einer betrachteten Komponente i errechnet sich im vorliegenden stationären Fall aus der Differenz des Eduktstoffmengenstroms und des Produktstoffmengenstroms dieser Komponente bezogen auf den Eduktstoffmengenstrom der Komponente.

$$X_i = \frac{{}^n\Phi_{i,ein} - {}^n\Phi_{i,aus}}{{}^n\Phi_{i,ein}} \quad (5.10)$$

Mit der Annahmen, dass alle Gaskomponenten im Pyrolysegas Idealgase sind und ${}^V\Phi_{N,ges,ein} = {}^V\Phi_{N,ges,aus}$, kann der Umsatz der Pyrolysegaskomponente in beiden Reaktoren direkt mit Volumenanteilen ausgedrückt werden.

$${}^n\Phi_i = \frac{{}^V\Phi_{N,ges}}{\tilde{V}} \cdot y_i \quad (5.11)$$

Wird Gl. (5.11) in Gl. (5.10) verwendet, ergibt sich für den Umsatz:

$$X_i = \frac{y_{i,ein} - y_{i,aus}}{y_{i,ein}} \quad (5.12)$$

Der Volumenanteil y_i ist hier eine Messgröße, die vom GC erhalten wird, und ist definiert als:

$$y_i = \frac{{}^V\Phi_{N,i}}{{}^V\Phi_{N,ges}} \quad (5.13)$$

Für kurzkettinge KW (KKW mit Kohlenstoffatomanzahl $1 \leq Z_C \leq 5$ (C_1 bis C_5)) bzw. höhere KW (HKW mit $Z_C \geq 6$ (ab C_6)) gilt:

Analog zur Gl. (5.12) gilt für Reaktor 2:

$$X_{KKW} = \frac{\sum_{i=1}^5 y_{i,ein} - \sum_{i=1}^5 y_{i,aus}}{\sum_{i=1}^5 y_{i,ein}} \quad (5.14)$$

$$X_{HKW} = \frac{\sum_{i=6}^k y_{i,ein} - \sum_{i=6}^k y_{i,aus}}{\sum_{i=6}^k y_{i,ein}} \quad (5.15)$$

Die differentielle kohlenstoffbezogene (C-bez.) Ausbeute $A_{d,i}$ der gasförmigen KW und des Rußes auf der Produktseite wird durch Bezug auf den gesamten Kohlenstoffgehalt der Eduktseite gewonnen. Sie wird definiert als das Verhältnis des Kohlenstoffmengenstromes, welchen die Produktkomponente i am Austritt beinhaltet, zu der Summe der im Eduktstoffmengenstrom enthaltenen Kohlenstoffmengenströme.

$$A_{d,i} = \frac{Z_{C,i} \cdot {}^n\Phi_{i,aus}}{\sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot {}^n\Phi_{i,ein}} \quad (5.16)$$

Die Gl. (5.16) ist wichtig für die Auswertung von Messungen im Reaktor 2, da bei der Pyrolyse (Reaktor 1) mehrere Kohlenwasserstoffen (Pyrolysegaskomponenten) entstehen, die als Edukt in Reaktor 2 eintreten.

Für die homogene Pyrolyse von Ethin im Reaktor 1 vereinfacht sich Gl. 5.16 für die Berechnung der kohlenstoffbezogenen Rußausbeute zu:

$$A_{d,Ruß} = \frac{r_C}{2 \cdot {}^n\Phi_{C_2H_2,ein}} \quad (5.17)$$

mit der Annahme, dass Ruß nur aus Kohlenstoff besteht. r_C ist die in mol pro Zeiteinheit ausgedrückte Produktionsrate von Ruß.

$$r_C = \frac{R_C}{\tilde{M}_C} \quad (5.18)$$

r_C wird analog zur Gl. 5.2 wie folgt berechnet:

$$r_C(t) = \frac{\Delta N_C}{\Delta t} = {}^n\Phi_{C,ein} - {}^n\Phi_{C,aus} \quad (5.19)$$

Aus der Kombination der Gl. 5.3 und 5.13 mit Gl. 5.19 ergibt sich:

$$r_C(t) = \frac{1}{\tilde{V}} [{}^v\Phi_{N,ges,ein}(t) \cdot (\sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot y_{i,ein}) - {}^v\Phi_{N,ges,aus}(t) \cdot (\sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot y_{i,aus}(t))] \quad (5.20)$$

Für einen konstant angenommenen Volumenstrom vereinfacht sich Gl. 5.20 zu:

$$r_C(t) = \frac{{}^v\Phi_{N,ges,ein}}{\tilde{V}} \cdot [\sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot (y_{i,ein} - y_{i,aus}(t))] \quad (5.21)$$

Die während eines Versuchs gebildete Rußmenge wird allgemein bei den hier dargestellten Auswertungen rechnerisch aus der Kohlenstoffbilanz mit Hilfe der GC-Messwerte ermittelt. Hierfür wird R_C integriert:

$$m_c(t) = \int_0^t R_c(t) \cdot dt = \int_0^t \tilde{M}_c \cdot r_c(t) \cdot dt \quad (5.22)$$

Die C-bez. Ausbeute kann auch integral ermittelt werden:

$$A_{I,i} = \frac{\int_0^t Z_{C,i} \cdot n \cdot \Phi_{i,aus}(t) \cdot dt}{\sum_{i=1}^k \int_0^t Z_{C,i} \cdot n \cdot \Phi_{i,ein}(t) \cdot dt} = \frac{n_{C,i,aus}}{\sum_{i=1}^k n_{C,i,ein}} \quad (5.23)$$

und für Ruß:

$$A_{I,Ruß} = \frac{\int_0^t r_c(t) \cdot dt}{\int_0^t 2 \cdot n \cdot \Phi_{C_2H_2,ein} \cdot dt} = \frac{n_{Ruß,ges}}{n_{C,C_2H_2,ein}} \quad (5.24)$$

Die pro Versuch entstandene Stoffmenge an Ruß $n_{Ruß,ges}$ kann auch aus dem beim Abbrennen entstehenden CO und CO₂ berechnet und überprüft werden:

$$n_{Ruß,ges} = \frac{p_N \cdot v \cdot \Phi_{N,Abbr}}{R \cdot T_N} \cdot \left(\int_0^t y_{CO}(t) \cdot dt + \int_0^t y_{CO_2}(t) \cdot dt \right) \quad (5.25)$$

Sie wird allerdings oft aus der Bilanz der ein- und austretenden Stoffmengenströme nach Gl. 5.19 berechnet.

Für die Untersuchung des Wasserstoffeinflusses auf die homogene Pyrolyse bzw. auf die Katalysatoraktivität, kann ein Verhältnis n_H/n_C eingestellt werden. Beim Einsatz von C₂H₂ oder C₆H₆ im Feed beträgt dieses Verhältnis 1. Ist die Zusammensetzung des Pyrolysegases bekannt, kann n_H/n_C entsprechend bestimmt werden. Um den Betrag des Verhältnisses für Reaktor 2 zu erhöhen, wird H₂ zugegeben. Durch die folgende Wasserstoffbilanz kann der Wasserstoffvolumenstrom, der einzugeben ist, bestimmt werden.

Annahmen:

- Alle Kohlenwasserstoffe, die bei der Pyrolyse- und Crackreaktion vorkommen, werden durch die Analyse erfasst.
- Der Volumenstromverlust aufgrund von Rußbildung ist vernachlässigbar gegenüber dem Pyrolysegas.
- Es gibt keine Volumenstromänderung zwischen Ein- und Austritt von Reaktor 1.
- H₂ wird nicht verbraucht

Die H₂-Bilanz wird am Eintritt von Reaktor 2 aufgestellt.

Bekannt ist die Definition von

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{{}^n\Phi_H}{{}^n\Phi_C} \quad (5.26)$$

Am Eingang von Reaktor 2 gilt:

$${}^n\Phi_{H,ein} = 2 \cdot {}^n\Phi_{H_2,ein} + \sum_{i=1}^k Z_{H,i} \cdot {}^n\Phi_{i,ein} \quad (5.27)$$

$${}^n\Phi_{H_2,ein} = \frac{V \Phi_{N,H_2,ein}}{\tilde{V}} \quad (5.28)$$

Gl. (5.27) wird unter Verwendung von (5.11) und (5.26) in Gl. (5.28) eingesetzt:

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{2 \cdot V \Phi_{N,H_2,ein} + V \Phi_{N,ges,ein} \cdot \left(\sum_{i=1}^k Z_{H,i} \cdot y_i \right)}{V \Phi_{N,ges,ein} \left(\sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot y_i \right)} \quad (5.29)$$

$$V \Phi_{N,H_2,ein} = \frac{1}{2} \cdot V \Phi_{N,ges,ein} \cdot \left(\frac{n_H}{n_C} \cdot \sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot y_i - \sum_{i=1}^k Z_{H,i} \cdot y_i \right) \quad (5.30)$$

Um Ergebnisse an unterschiedlichen Anlagen zu vergleichen, wird eine Leerrohrverweilzeit τ_{Leer} definiert:

$$\tau_{Leer} = \frac{V_R}{V \Phi_{ges}(T)} \quad (5.31)$$

Für die Auswertung von Messungen, bei denen nur eine Komponente in den Spaltreaktor zugegeben wird, wird eine Gaskomponentenverweilzeit τ_i definiert, die für die Auslegung des endgültigen Katalysatorreaktors maßgebend ist:

$$\tau_i = \frac{m_{Kat}}{m \Phi_{i,ein}} \quad (5.32)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Ethin und Benzol untersucht: i = Ethin oder Benzol.

Im Gegenteil dazu wird im Einsatzfall von Pyrolysegas (Feed = Mischung aus mehreren KW) eine Kohlenstoffverweilzeit τ_C als Auslegungsgröße festgelegt.

$$\tau_c = \frac{m_{Kat}}{m \Phi_{C, \text{ein}}} \quad (5.33)$$

$$m \Phi_{C, \text{ein}} = \tilde{M}_C \cdot \sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot {}^n \Phi_{i, \text{ein}} \quad (5.34)$$

Für Umrechnungen kann ein Verhältnis zwischen den genannten Verweilzeiten gebildet werden:

$$\tau_c = \tau_i \cdot \frac{\tilde{M}_i \cdot {}^n \Phi_{i, \text{ein}}}{\tilde{M}_C \cdot \sum_{i=1}^k Z_{C,i} \cdot {}^n \Phi_{i, \text{ein}}} \quad (5.35)$$

Tabelle 5.2: verwendete Messgrößen für die Auswertung der homogenen Pyrolyse und der Crackreaktionen

Messgröße	Symbol
Umgebungstemperatur	T_U
Katalysatormasse	m_{Kat}
Masse des abgeschiedenen Rußes	m_C
lokale Temperatur im Reaktor	$T_R = f(T_{Reg}, Z)$
Umgebungsdruck	p_U
Druck im Reaktor	p_{ges}
Zeit	t
Abbrandvolumenstrom	${}^v \Phi_{Abbr}(p, T)$
Volumenanteil der Komponente i	y_i
Gesamtnormvolumenstrom	${}^v \Phi_{N, ges}$
Gesamtvolumenstrom bei gegebenen T_R	${}^v \Phi_{ges}(T_R, p)$
Effektive Rußproduktionsrate	r_C

Molares ideales Gasvolumen unter NTP	\tilde{v}
Kohlenstoffatomanzahl der Komponente i	$Z_{C,i}$
Wasserstoffatomanzahl der Komponente i	$Z_{H,i}$
Gesamte Anzahl der KW-Komponenten	k
Die Kohlenstoffatomanzahl der Moleküle mit höchster Kohlenstoffatomanzahl im Produktgas (Abgas)	$Z_{C,max}$

5.3 Die unter Vakuum betriebene Testapparatur (VTA)

5.3.1 Versuchsaufbau

Nachdem ein geeignetes Katalysatorsystem an der ATA getestet und festgelegt wurde, wurde es in Form von Schüttung und von Wabenträger in einer für diese Untersuchungen erweiterten Anlage [7] untersucht. Die Untersuchungen verliefen unter Vakuum bei realen Aufkohlungsbedingungen und gaben wichtige Hinweise auf das Desaktivierungsverhalten und auf die Strömungswiderstände und den damit verbundenen Druckverlust. Die Abbildung 5.9 zeigt die Apparatur mit den neuen Analagenteilen. Dem Ofen (Vakuumreaktor), in dem die Stahlaufkohlung stattfindet, wurde ein Spaltreaktor nachgeschaltet. Im Spaltreaktor befindet sich das Katalysatorsystem (Schüttung oder Wabenträger) (siehe Aufbauzeichnung im Anhang Abbildung B.10 und B.11) für die Abgasbehandlung. Die Gasanalyse wurde online und kontinuierlich mit einem zuvor kalibrierten Massenspektrometer (MS) der Firma „In Prozess Instrument -IPI- GAM 400“ durchgeführt. Das Messprinzip eines Massenspektrometers wird ausführlich im Anhang beschrieben (Kap. B.4.3).

Die Apparatur besteht aus einem Ofen (Xerox XRetort 1150/80), dessen Rohr aus einer hochtemperaturfesten Legierung (Nicrofer HT 6025) besteht. Der Ofen wird elektrisch beheizt bis 1150 °C und verwendet Regler (Eurotherm 2408) für die Regelung der Temperatur, des Drucks und der Zuflüsse von maximal 3 Gasen gleichzeitig. Nach Austritt aus dem Ofen strömt das Gas in den Spaltreaktor. Das Massenspektrometer verfügt über ein Pumpensystem, das manuell aktiviert wird, und mit 10-Sekunden Intervallen eine Gasprobe analysiert. Die an der VTA notwendigen Drücke werden mit einer ölfreien Scrollpumpe (BOC Edwards GVSP30) realisiert. Es wurde eine trockenlaufende Pumpe verwendet. Ein im Unterdruckbereich messender Sensor (WLD-Detektor) ermittelt zusätzlich zum MS die Volu-

menanteile von H₂ kontinuierlich. Durch eine geschickte Einstellung des MS kann der Differenzdruck um den Spaltreaktor gemessen werden.

Der Spaltreaktor enthält ein Ofenrohr aus einer hitzebeständigen Legierung (Werkstoff-Nr. 1.4845). Es hat eine Gesamtlänge von 654 mm, einen Außendurchmesser von 89 mm und eine Wandstärke von 4 mm. Beim Einsatz von Kugelschüttung oder Wabenträger wird ein Innenrohr als Reaktor eingelegt. Das Innenrohr ist ein hitzebeständiges Rohr (Inconel 600, Werkstoff-Nr. 2.4816) mit einer Gesamtlänge von 688 mm, einem Außendurchmesser von 48,26 mm und einer Wandstärke von 2,77 mm.

Um während des katalytischen Crackens Oberflächenreaktionen an der Reaktorwand zu vermeiden, wird diese vor den Versuchen ausreichend aufgekohlt.

5.3.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wird der Vakuumreaktor 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 (Ar) gespült wird. Gleichzeitig wird der Spaltreaktor mit einer Aufheizrate von 20 K/min erhitzt unter Spülung mit Ar. Bei Erreichen der gewünschten Temperaturen folgt eine Haltephase. Während der Haltephase wird Wasserstoff eingegeben, um den Katalysator im Spaltreaktor zu reduzieren. Die Temperaturverteilungen entlang der Reaktoren sind im Anhang dargestellt (Anhang Kap. B.4.1). Am Ende der Haltephase wird mit dem Versuchsprogramm begonnen. Die Versuche wurden mit Ethin durchgeführt. Die homogene Pyrolyse wurde im Vakuumreaktor bei einem Druck von 10 mbar, einem Volumenstrom von 6,3 l/h und bei vier Temperaturen (650, 750, 850, 950 und 980 °C) untersucht. Die Temperaturen betragen für die Crackmessungen stets 980 °C im Vakuumreaktor und 800 °C im Spaltreaktor. Es wurden hierbei zwei Volumenströme, nämlich 6,3 l/h und 12 l/h eingestellt. Nach der Zugabe von Ethin wurde das Abgas aus dem Vakuumreaktor in den Bypass eingeleitet, und erst nach Erreichen der Stationarität wurde das Abgas in den Spaltreaktor gegeben.

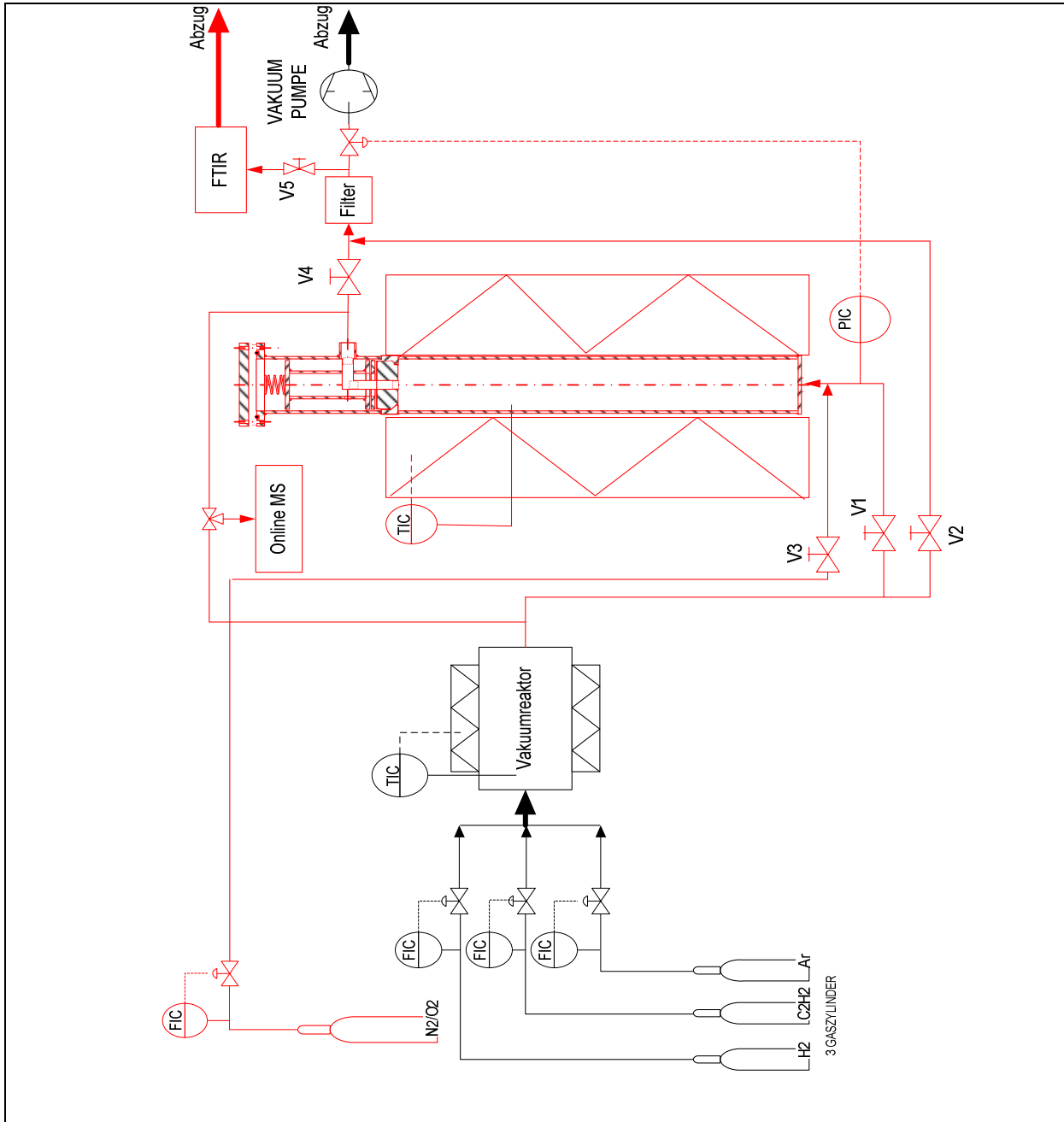


Abbildung 5.9: Fließbild der für Unterdruckbetrieb (**Vakuum**) ausgelegten **Test-Apparatur (VTA)** (neue Anlagenteile rechts in Strömungsrichtung - rot gezeichnet -)

5.3.3 Versuchsauswertung

Die Gasphasenzusammensetzung wird kontinuierlich alle 10 Sekunden durch das MS ermittelt. Durch einen Drei-Wegehahn kann umgeschaltet werden und je nach

Wunsch entweder das Gas am Spaltreaktoreingang (Ausgang von Vakuumreaktor) oder das Gas am Ausgang vom Spaltreaktor analysiert werden.

Während des Versuchs kann für eine Zeit t die gebildete Rußmenge analog zu den Gl. 5.22 und 5.21 rechnerisch aus der Kohlenstoffbilanz mit Hilfe der MS-Messwerte ermittelt werden. Der Feed-Volumenstrom am Eintritt des Vakuumreaktors wird mit Hilfe der MFC eingestellt, und der Ausgangsvolumenstrom des Pyrolysereaktors gilt als Eingangsvolumenstrom für den Spaltreaktor. Für beide Reaktoren kann eine Wasserstoffbilanz durchgeführt werden, um jeweils den Ausgangsvolumenstrom zu bestimmen. Es wird angenommen, dass alle Verbindungen vom MS erfasst werden und dass der zugegebene Wasserstoff während der Reaktionen nicht an Ruß gebunden wird und vollständig im Reaktoraustritt erfassbar ist.

$${}^n \Phi_{H, \text{ein}} = {}^n \Phi_{H, \text{aus}} \quad (5.36)$$

Für Ethin als Einsatzstoff lautet die Wasserstoffbilanz:

$$2 \cdot {}^n \Phi_{C_2H_2, \text{ein}} = \sum_{i=1}^k Z_{H, i} \cdot {}^n \Phi_{i, \text{aus}} + 2 \cdot {}^n \Phi_{H_2, \text{aus}} \quad (5.37)$$

Unter Verwendung von Gl. 5.11 ergibt sich:

$$2 \cdot {}^n \Phi_{C_2H_2, \text{ein}} = \frac{{}^v \Phi_{N, \text{ges}, \text{aus}}}{\tilde{V}} \cdot \sum_{i=1}^k (Z_{H, i} \cdot y_{i, \text{aus}} + 2 \cdot y_{H_2, \text{aus}}) \quad (5.38)$$

Zur Abkürzung wird ein Faktor f_i eingesetzt mit der Definition:

$$f_i = \frac{y_{i, \text{aus}}}{y_{H_2, \text{aus}}} \quad (5.39)$$

Gl. 5.39 in Gl. 5.38:

$$2 \cdot {}^n \Phi_{C_2H_2, \text{ein}} = \frac{{}^v \Phi_{N, \text{ges}, \text{aus}}}{\tilde{V}} \cdot y_{H_2, \text{aus}} \cdot \sum_{i=1}^k (Z_{H, i} \cdot f_i + 2) \quad (5.40)$$

Auflösung nach dem Ausgangsvolumenstrom ergibt:

$${}^v \Phi_{N, \text{ges}, \text{aus}}(t) = \frac{2 \cdot {}^n \Phi_{C_2H_2, \text{ein}} \cdot \tilde{V}}{y_{H_2, \text{aus}}(t) \cdot \sum_{i=1}^k (Z_{H, i} \cdot f_i(t) + 2)} \quad (5.41)$$

Die gebildete Rußmenge kann analog zur Gl. 5.25 durch den nachträglichen Abbrand aus den CO und CO₂-FTIR-Messwerten integral zu Überprüfungszwecken bestimmt werden.

6 Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse von Ethin

Die Homogene Pyrolyse von Ethin wurde systematisch an den in Kap. 5 beschriebenen Apparaturen untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse der homogenen Pyrolyse ergeben die Eintrittszusammensetzungen des Feedgases für den Spaltreaktor für die Ermittlung des Umsatzes und der Aktivität. Die Messungen wurden hauptsächlich unter typischen Aufkohlungsbedingungen durchgeführt, um sich den realen Abgaszusammensetzungen zu nähern.

6.1 Ergebnisse der Versuche an der Thermowaage

6.1.1 Umsätze bei der Pyrolyse von Ethin/Benzol-Mischung und Produktausbeute

Die homogene Pyrolyse eines Gasgemisches mit 0,54 Vol.-% Ethin und 0,01 Vol. % Benzol in Argon und Stickstoff wurde unter den in Abbildung 6.1 gegebenen Versuchsbedingungen untersucht. Während Ethin einen Umsatz leicht höher als 10 % zeigt, ist der Benzolumsatz negativ mit einem relativ hohen Betrag von 46 %. Das negative Zeichen ist ein Hinweis, dass Benzol anstatt umgesetzt zu werden aus Ethin produziert wird. Dieses Ergebnis bestätigt das in Kap.2 (Abbildung 2.1) dargestellte Reaktionsnetz.

In der Abbildung 6.2 ist der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffbezogenen Ausbeute gezeigt. Aus diesem Bild geht hervor, dass die Hauptkomponente der gasförmigen Kohlenwasserstoffe am Reaktoraustritt Rest-Ethin ist. Des Weiteren werden vermehrt Kohlenwasserstoffe mit einem niedrigen H/C-Verhältnis, nämlich Benzol und Vinylacetylen, gebildet. Die kohlenstoffbezogenen Ausbeuten dieser Verbindungen liegen um eine Größenordnung über denen anderer Gaskomponenten wie Ethen. Abbildung 6.2 zeigt auch, dass die homogene Pyrolyse und die Rußbildung während der ganzen Versuchsdauer stationär bleiben. Dieser Aspekt ist wichtig für die spätere Ermittlung der katalytischen Aktivität unter Verwendung der Korrekturmessung (Kap. 5.1). Unter den hier eingestellten Bedingungen wurde keine H₂-Produktion gemessen, und die H-Bilanz konnte auch keine H₂-Produktion nachweisen.

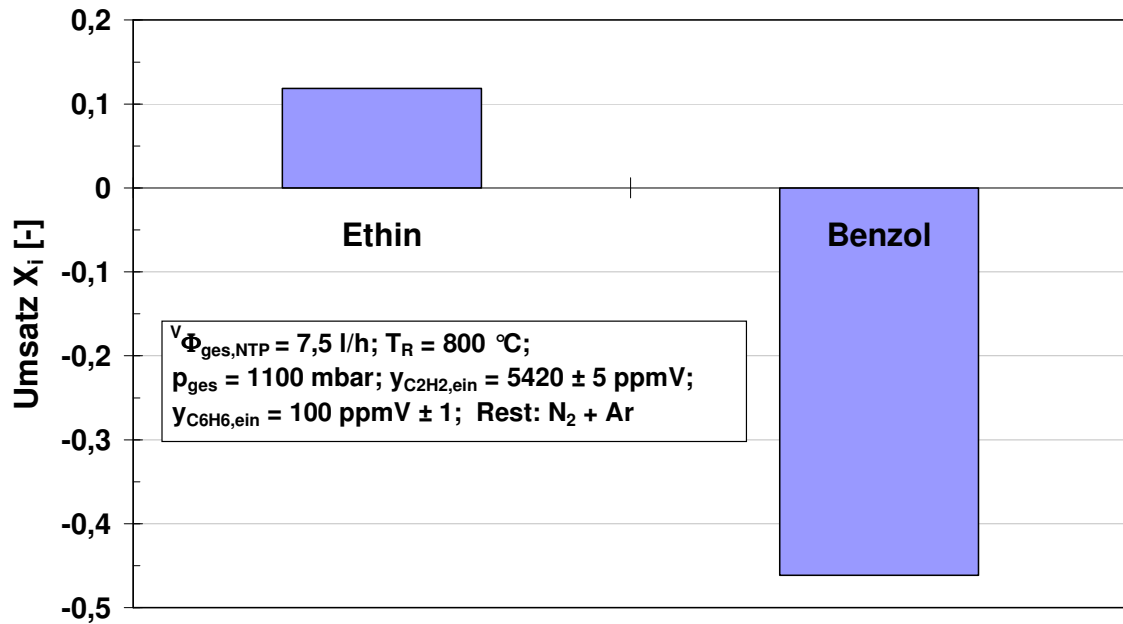


Abbildung 6.1: Umsatz der eingesetzten Kohlenwasserstoffe an der TG

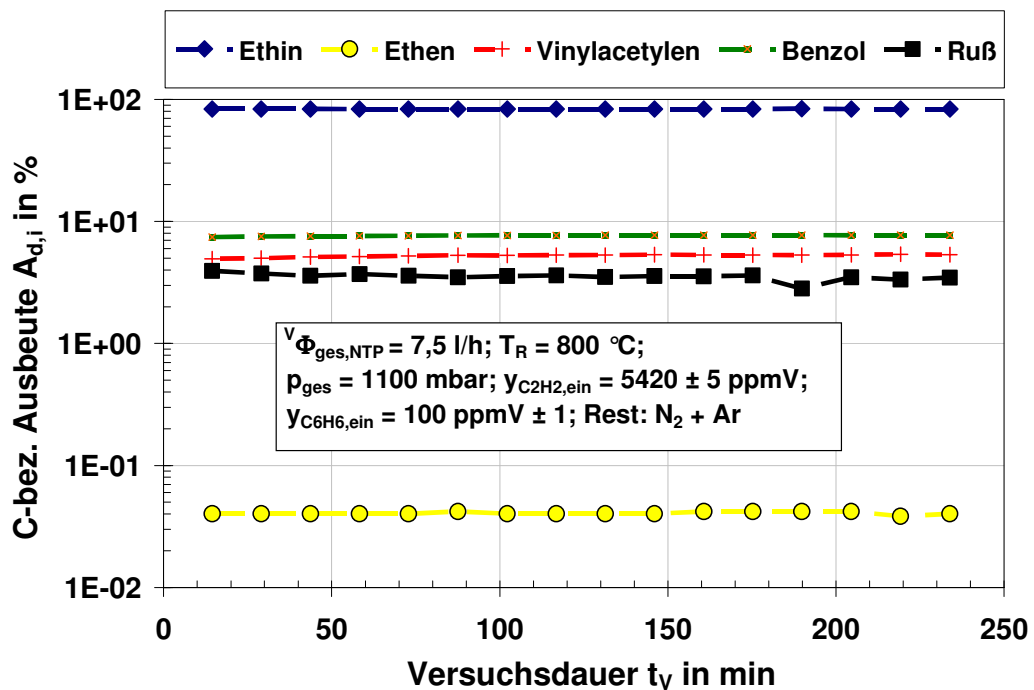


Abbildung 6.2: Zeitlicher Verlauf der C-bez. Ausbeute: Nachweis der Stationarität bei der homogenen Pyrolyse an der TG

6.1.2 Nachweis der Inaktivität der verwendeten Träger

Für die in Kap. 5.1.2 erwähnten Korrekturmessungen wurden Versuche zur heterogenen Pyrolyse bei gleichen Bedingungen wie die eigentlichen katalytischen Crackmessungen für die Trägermaterialien SiC und Al₂O₃ durchgeführt.

Die in der Abbildung 6.3 dargestellten Ausbeuten der Hauptkomponenten in der Gasphase am Austritt der TG lassen eindeutig erkennen, dass sowohl bei der reinen homogenen Pyrolyse als auch bei den Pyrolysen mit SiC- und Al₂O₃-Trägern die Ausbeuten nahezu unverändert bleiben. Bei diesen Messungen konnten die Nebenprodukte C₃-, C₅- und aromatische Kohlenwasserstoffe nur in Spuren und in nicht quantifizierbaren Mengen detektiert werden.

Analog zur homogenen Pyrolyse (Abbildung 6.2) zeigt Abbildung 6.4, dass am Reaktoraustritt die Gaszusammensetzungen unter den gegebenen Bedingungen stationär blieben.

Da nach diesem Ergebnis die eingesetzten Träger SiC und Al₂O₃ bei der Pyrolyse katalytisch inaktiv sind und somit nicht desaktiviert werden können, muss bei der Bestimmung der Katalysator-desaktivierung bei der eigentlichen Messung die Trägerdesaktivierung während der Korrekturmessung nicht mitberücksichtigt werden.

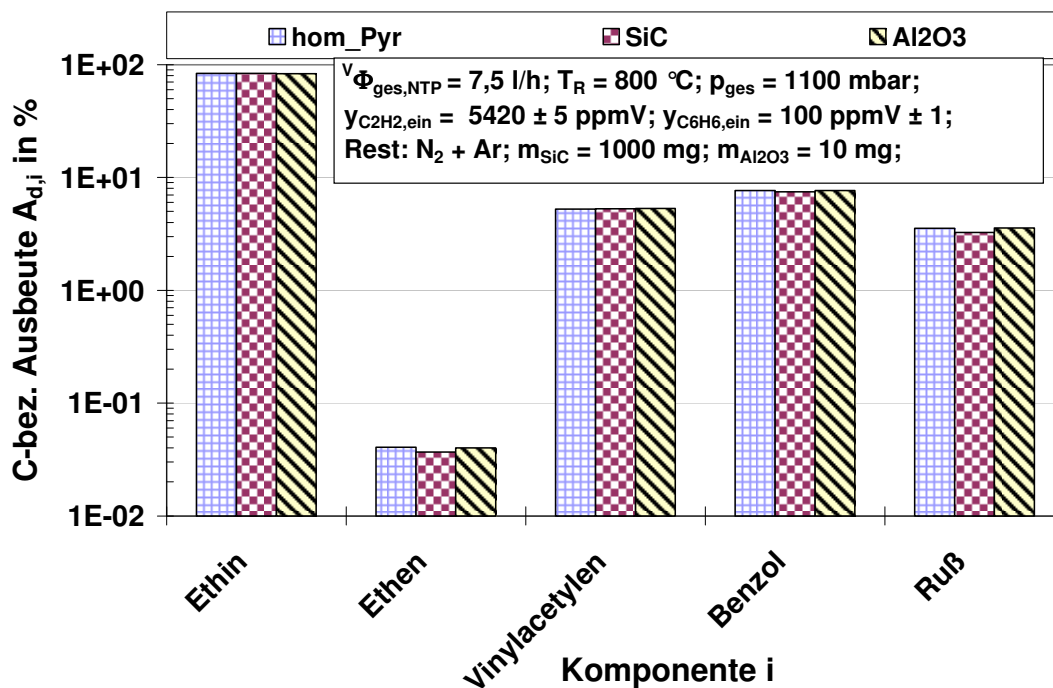


Abbildung 6.3: Nachweis der Inaktivität der eingesetzten Träger an der TG

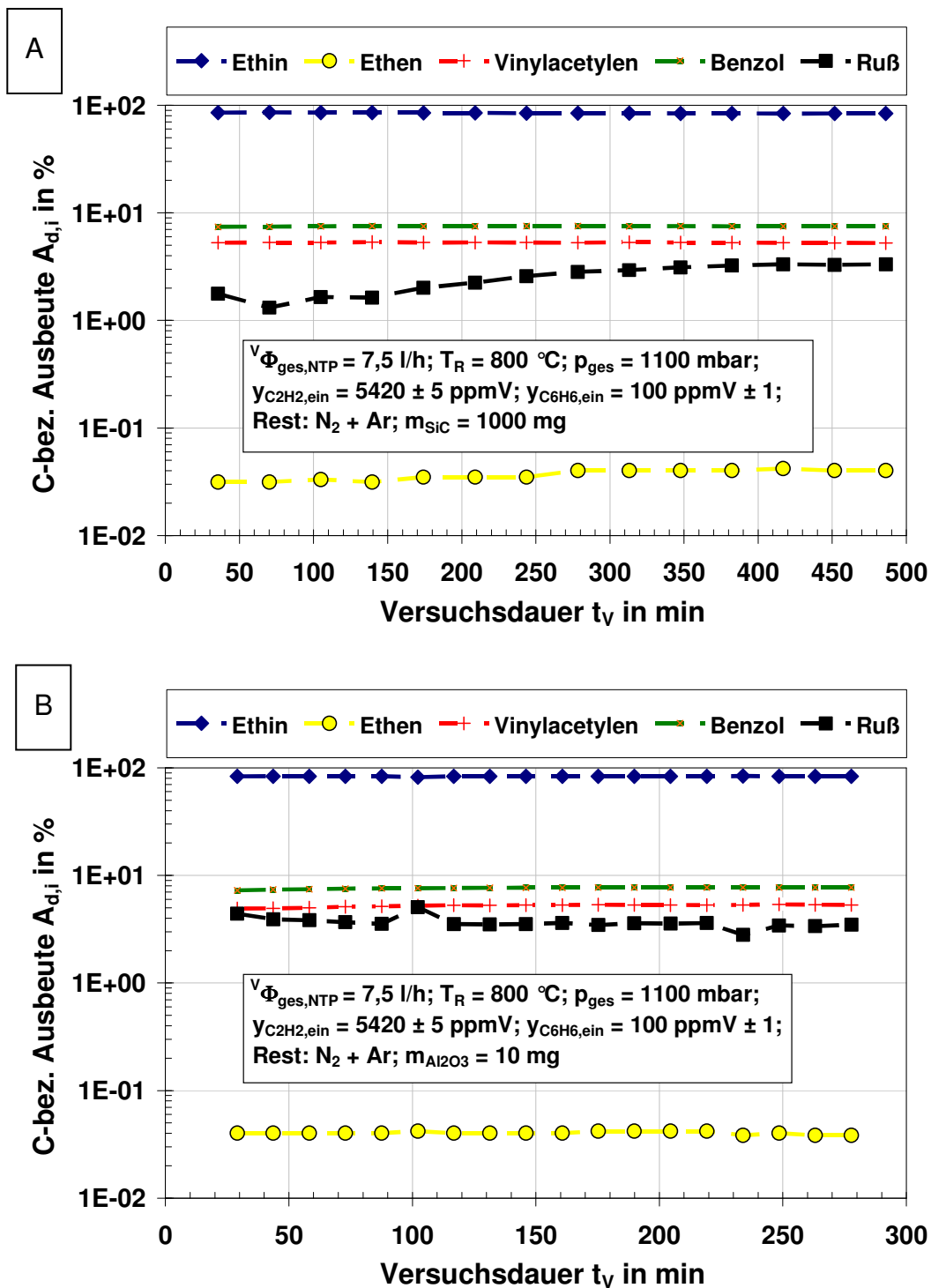


Abbildung 6.4: Nachweis der Stationarität bei Messungen an der TG mit A) SiC-Träger und B) Al_2O_3 -Träger

6.2 Ergebnisse der Versuche an der ATA

6.2.1 Ethinumsatz und Produktausbeute

Für die späteren Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung an der ATA ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Abgases aus der Pyrolyse im Reaktor 1 und deren Abhängigkeit notwendig. Zur Aufklärung wurde Ethin im Reaktor 1 bei Temperaturen zwischen 750 und 950 °C, Verweilzeiten zwischen 1 und 3 s und Ethineintrittspartialdrücke zwischen 6 und 11 mbar pyrolysiert (Abbildung 6.5 und 6.6).

Unter den untersuchten Bedingungen lag der maximale Ethinumsatz bei 22 % für den gesamten Messbereich. Von 750 °C bis zu einer Temperatur von 850 °C steigt der Umsatz an. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 950 °C bleibt der Umsatz fast konstant. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Elementarreaktionsmechanismen, die in den untersuchten Temperaturbereichen ablaufen. Bei Temperaturen unter 850 °C überwiegen die molekularen Polymerisationsreaktionen. Zwischen 850 und 950 °C herrscht eine Übergangszone, wobei sowohl molekulare als auch radikalische Polymerisationen stattfinden. Bei Temperaturen über 950 °C ist eine relativ starke Umsatzerhöhung durch radikalische Polymerisationen zu erwarten ([56], [7]).

Eine typische Gaszusammensetzung aus der Ethinpyrolyse an der ATA ist in Abbildung C.3 gegeben. Repräsentativ stellt Abbildung 6.7 die kohlenstoffbezogenen Produktausbeute für den maximalen gemessenen Ethinumsatz (Abbildung 6.5 A) als Funktion der Ethineintrittspartialdruck dar. Im gemessenen Bereich von 6 bis 11 mbar, nehmen die Ausbeuten der verschiedenen Pyrolyseprodukte leicht mit zunehmenden Ethinpartialdruck zu. Ähnlich wie in der Thermowaage werden hauptsächlich Wasserstoffarme KW (Propin, Vinylacetylen, Benzol und weitere Aromaten) und Ruß gebildet. Wasserstoffreiche Spezies wie Methan, Ethan oder Ethen werden bei diesen niedrigen Ethinpartialdrücken noch nicht gebildet. Weitere Ergebnisse zur Ethinpyrolyse an der ATA werden im Anhang C.2 dargestellt.

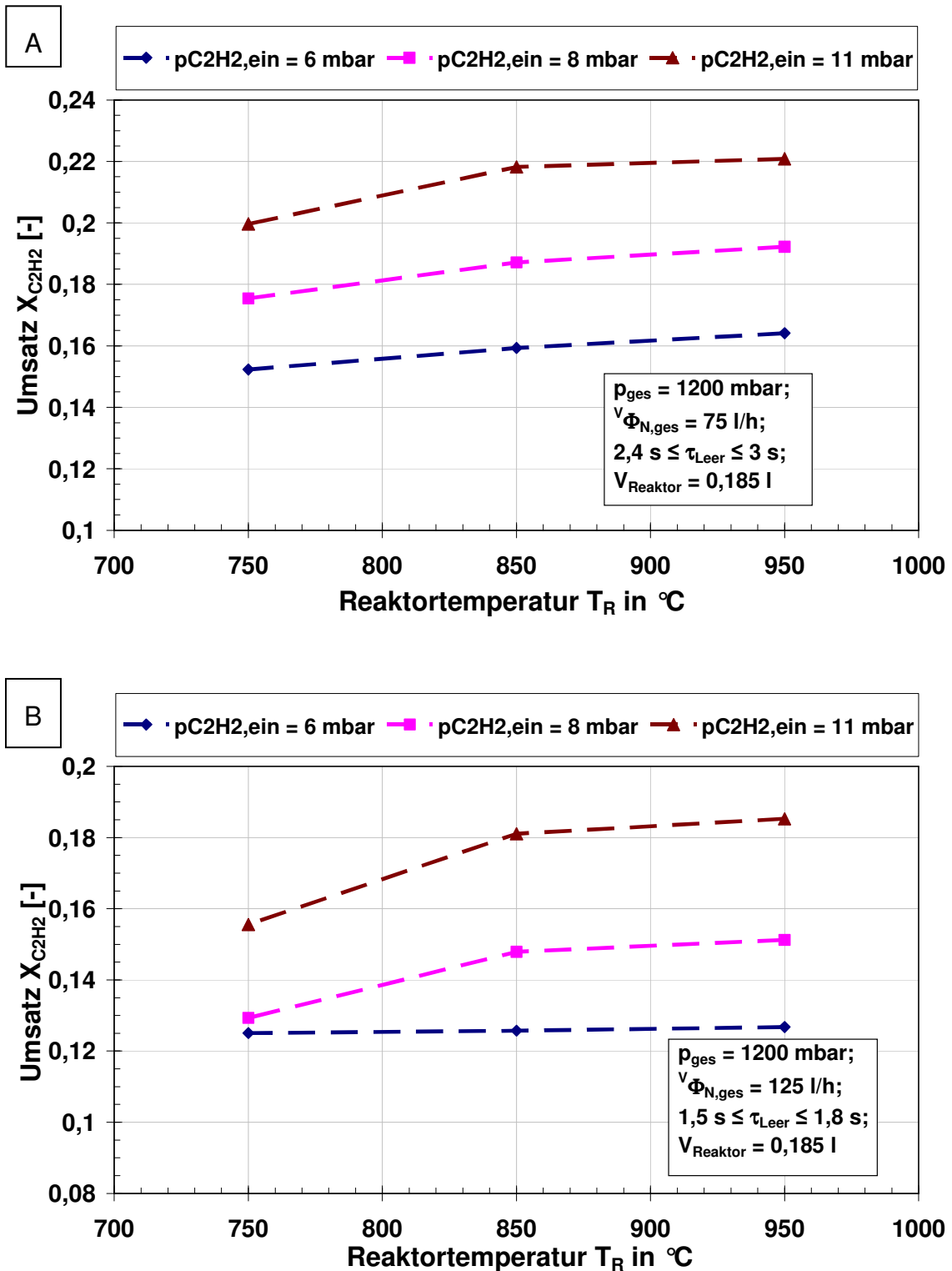


Abbildung 6.5: Ethinumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur und des Ethineingangspartialdrucks bei verschiedenen Verweilzeiten

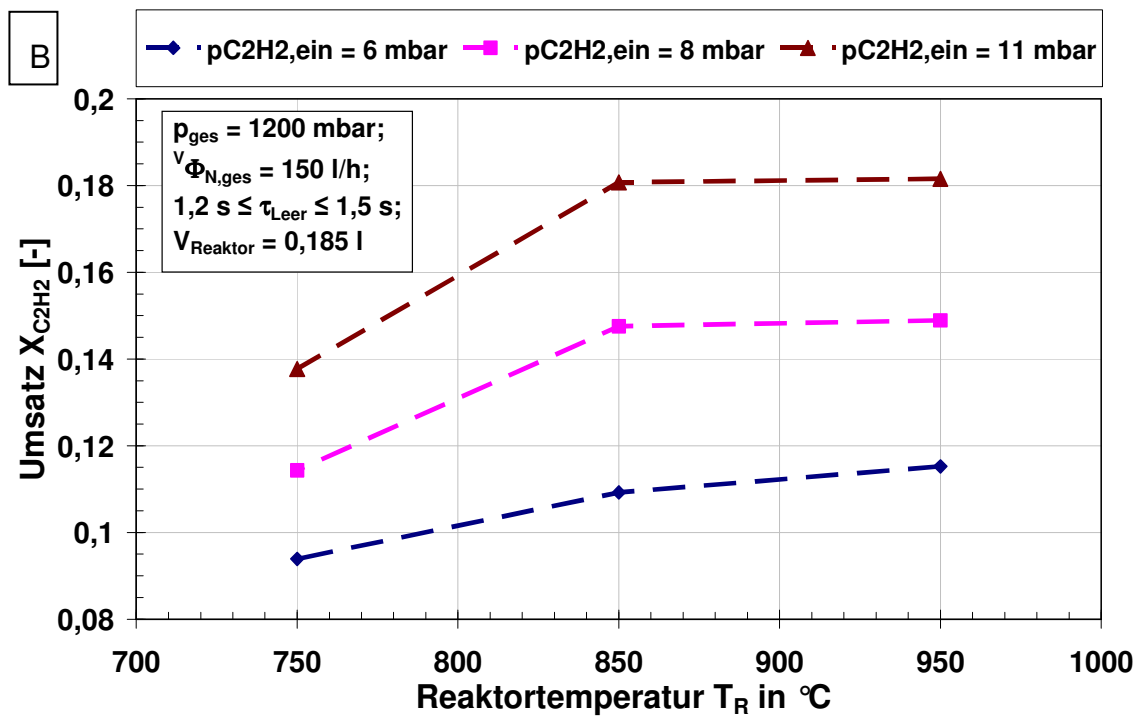
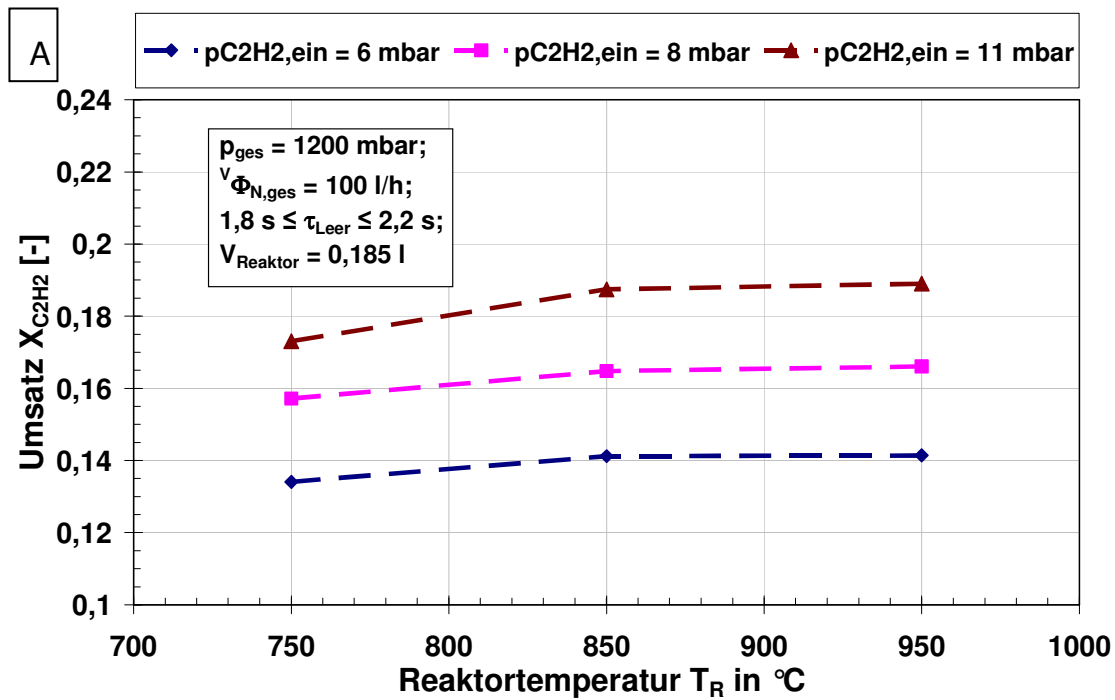


Abbildung 6.6: Ethinumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur und des Ethin-
neingangspartialdrucks bei verschiedenen Verweilzeiten

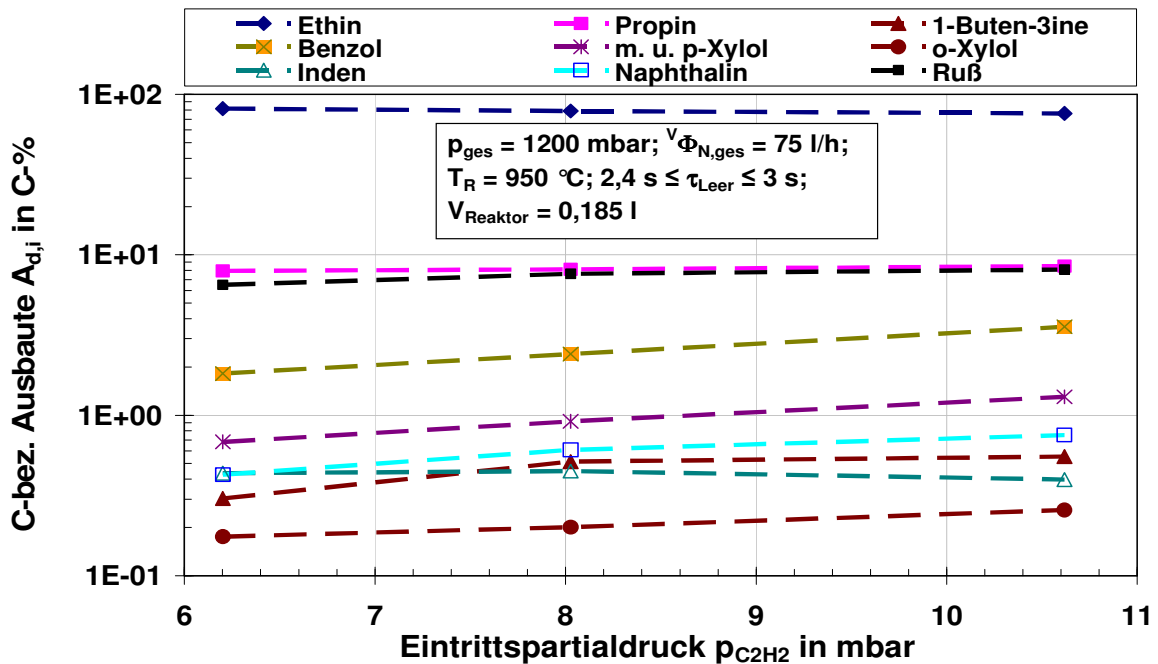


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Produktausbeute vom Ethineintrittspartialdruck an der ATA

6.2.2 Wasserstoffeinfluss auf die Ethinpyrolyse und auf die Rußbildung

Eine auffällig ungleichmäßige Abnahme des Ethinumsatzes wurde bei der homogenen Ethinpyrolyse unter gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoff beobachtet (Abbildung 6.8). Bei einer Temperatur von 930 °C nimmt durch die Zugabe von Wasserstoff erst der Ethinumsatz von 15,6 % (bei reinem Ethin) auf 13,7 % (16 mbar H₂) ab. Bei weiterer Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks nimmt der Ethinumsatz kaum noch ab. Parallel mit der Abnahme des Ethin-Umsatzgrades sinken die effektiven Bildungsgrade von wasserstoffarmen KW (Propin, Vinylacetylen und weitere Aromaten mit Ausnahme von Benzol) und von Ruß (Abbildung 6.9). Die Abnahme der Rußausbeute kann durch die relative Lähmung der Reaktionsschritte 5 und 9 in der Abbildung 2.1 erklärt werden. Durch die Anwesenheit von zusätzlichem Wasserstoff wird die Dehydrogenierung der Rußvorläufer erschwert. Erwartungsgemäß sollten wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen) gebildet werden. Beim hier sehr niedrig eingestellten Ethineintrittspartialdruck von 8 mbar scheinen trotz Zugabe von Wasserstoff die Reaktionsschritte 2 und 3 in der Abbildung 2.1 noch nicht entfaltet. Die eher auffällige leichte Zunahme der Benzolausbeute in Abbildung 6.9 stellt keinen Widerspruch dar. Dies bes-

tätigt, dass die Reaktionsschritte 6 und 8 bevorzugt sind und dass Benzol als typisches Zwischenprodukt vom Ethin hin zum Ruß bei der Ethinpyrolyse zu sehen ist.

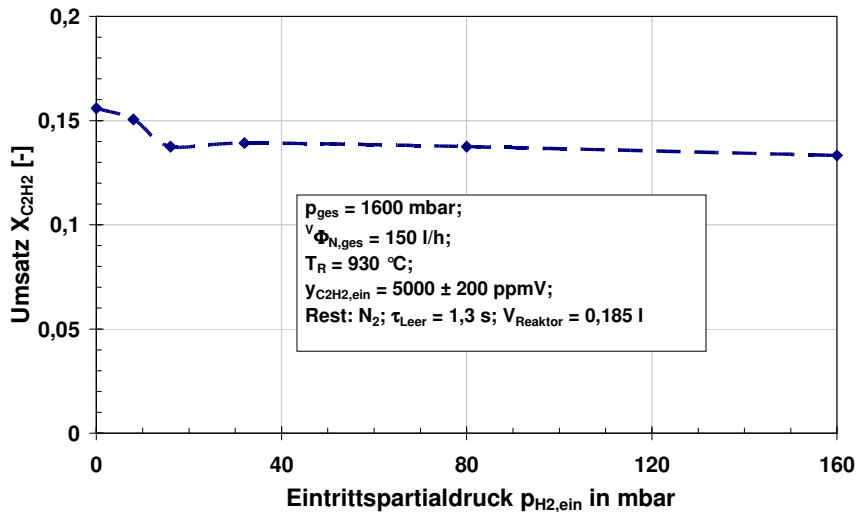


Abbildung 6.8: Wasserstoffeinfluss auf den Ethinumsatz an der ATA

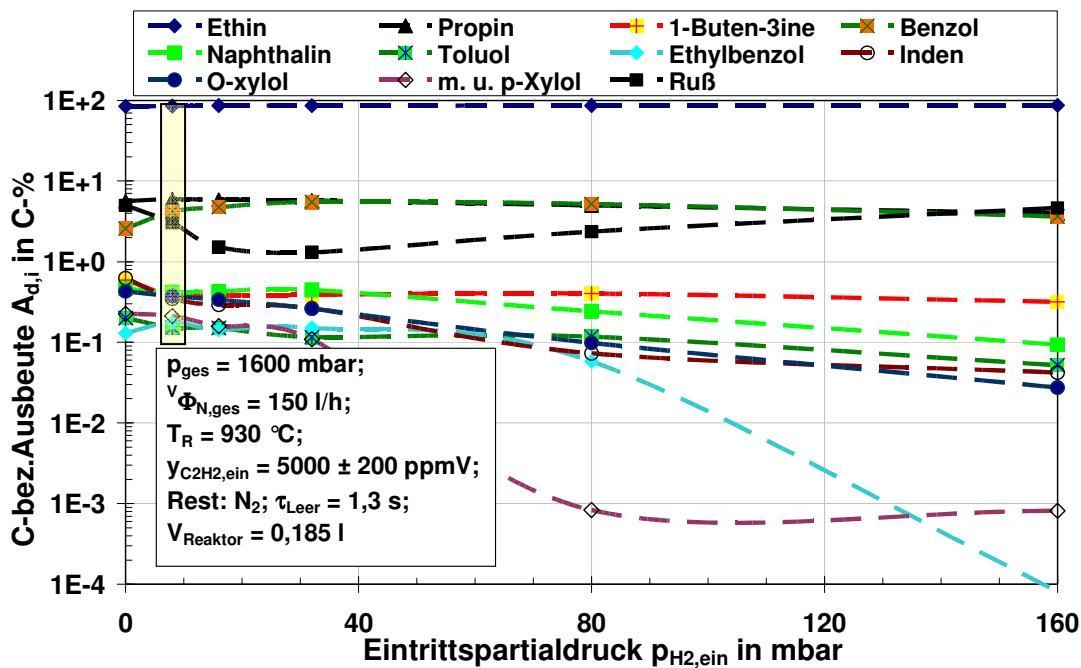


Abbildung 6.9: Einfluss des H_2 -Eintrittspartialdrucks auf die Produktausbeute und Auswahl einer „worst case“-Gas-Zusammensetzung für die Spaltversuche

Für die systematischen Untersuchungen zur Desaktivierung der Katalysatoren wurde als Feedgas für den Spaltreaktor die in Abbildung 6.9 eingerahmte Pyrolysegaszusammensetzung ausgewählt (Abbildung 6.10). Abbildung 6.10 zeigt, dass diese Feedgas-Zusammensetzung konstant bleibt und für die Untersuchung der katalytischen Aktivität beim Cracken der KW reproduzierbare Daten über einen langen Zeitraum (hier beispielsweise 7 h) verspricht.

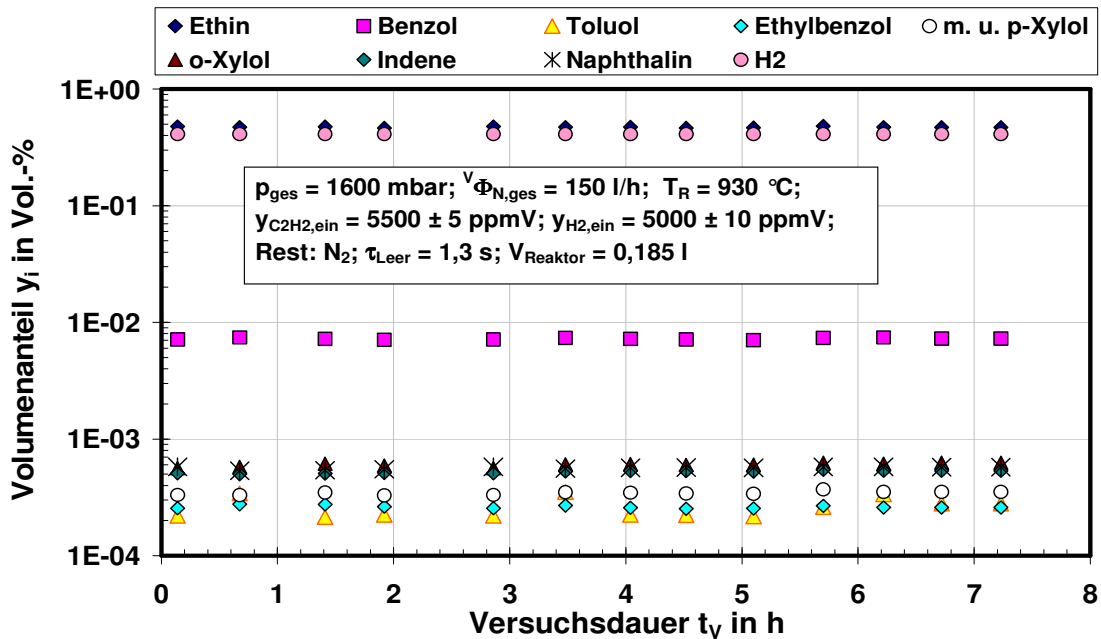


Abbildung 6.10: Nachweis der Stationarität im Reaktor 1: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung bei der homogenen Ethinpyrolyse (Punkt aus Abbildung 6.9 $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 8 \text{ mbar}$)

6.3 Versuche an der „VTA“

Für die Quantifizierung der Katalysatormessungen unter Vakuumbedingungen wurden ebenfalls Untersuchungen zur homogenen Pyrolyse von Ethin an der Vakuum-Testapparatur (VTA) durchgeführt. In Abbildung 6.11 ist der Einfluss der Temperatur auf den Ethinumsatz unter Vakuum dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Umsatz an Ethin zu, ab etwa 850 °C bleibt er konstant. Dieser Wechsel in der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes deutet auf eine Änderung der ablaufenden Reaktionsmechanismen hin und wurde bereits im Kap. 6.2 behandelt. Als Weitere Ergebnisse sind die zeitlichen Verläufe des Ethinumsatzes, die Gaszusammensetzungen und die Rußausbeute für beide gewählte Eingangsvolumenströme im Anhang Kap. C.3 dargestellt.

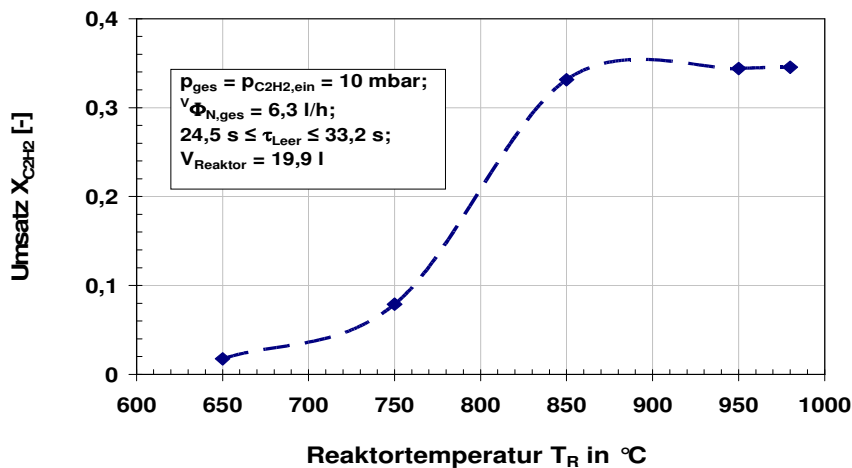


Abbildung 6.11: Temperatureinfluss auf den Ethinumsatz an der Vakuumanlage

6.4 Zwischenfazit

In den modernen Aufkohlungsprozessen wird hauptsächlich Ethin als Kohlenstoffdonator verwendet bei Temperaturen zwischen 900 und 1050 $^{\circ}\text{C}$ und Gesamtdrücken unter 50 mbar. Um die Rußbildung zu reduzieren, kann bis zu 6-fach mehr Wasserstoff verwendet werden. Die Abbildung 6.12 zeigt, dass die Gaszusammensetzungen unter Vakuum und unter Atmosphärendruck ähnlich sind, was vermuten lässt, dass die Werte unter industriellen Bedingungen auch in diesem Bereich liegen.

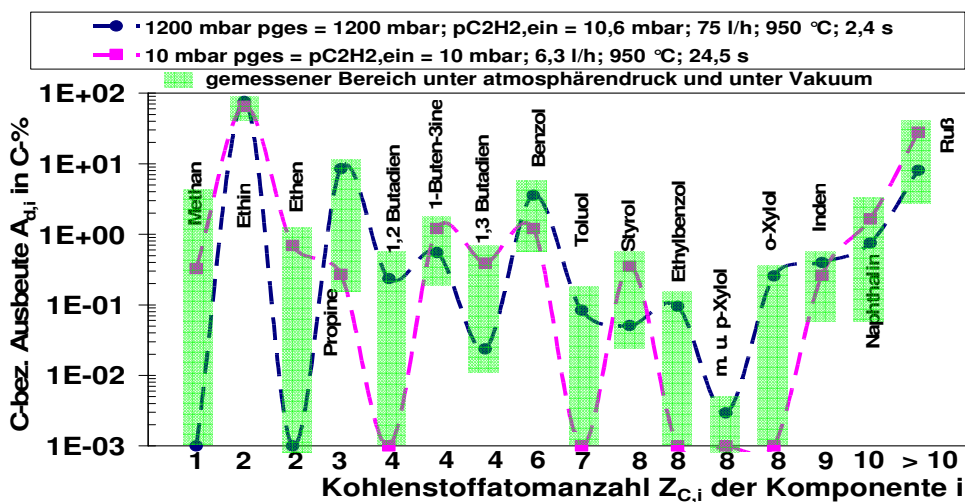


Abbildung 6.12: Vergleich der Zusammensetzungen des Pyrolyse(Ab)gases unter Atmosphärendruck und unter Vakuum

7 Katalysatorentwicklung und Voruntersuchungen

Zum Cracken der Teerprodukte aus dem Pyrolysegas können Katalysatoren sowohl als Schüttungen als auch als strukturierte Wabenträger verwendet werden. In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren, ihre Herstellung und die Auswertung ihrer Aktivität für die Voruntersuchungen gegeben. Diese Kenntnisse dienen als Basis für ein besseres Verständnis für die später in den Kapiteln 8 und 9 behandelten Ergebnisse.

7.1 Definition der verwendeten Größen

Die effektive spezifische Rußbildungsgeschwindigkeit R'_C auf der Katalysatoroberfläche während der Crackreaktion wird definiert als:

$$R'_C(t) = \frac{R_C(t)}{m_{Kat}} \quad (7.1)$$

Die Definition von R_C kann aus Gl.5.18 S. 44 entnommen werden.

Die Beladung B ist definiert als:

$$B(t) = \frac{m_c(t)}{m_{Kat}} \quad (7.2)$$

$m_c(t)$ ist die bis zum Zeitpunkt t auf dem Katalysator abgeschiedene Rußmasse. Sie kann aus den GC-Messdaten ermittelt werden (Gl. 5.22, S. 45).

Als Aktivität A des Katalysators wird die auf die Ausgangsrußbildungsgeschwindigkeit $R_{C,0}$ bei vollständiger Aktivität (vor Desaktivierungsanfang) bezogene Rußbildungsgeschwindigkeit R_C definiert. Hierbei wird die Desaktivierung bei einem fest gegebenen Zyklus mit konstanter Verweilzeit, Temperatur und Eintrittsgaszusammensetzung betrachtet. Sie lässt sich beschreiben als:

$$A(t) = \frac{R_C(t)}{R_{C,0}} \quad (7.3)$$

7.2 Katalysatorauswahlkriterien

7.2.1 Trägerauswahlkriterien

Das Auffinden eines geeigneten Trägers war für diese Arbeit ein wesentlicher Punkt, um die anspruchsvollen Forderungen aus Kap. 4 zu erfüllen und die in Kap. 2 dargestellten Probleme zu lösen. Unter Pyrolysebedingungen wurden die ersten, kommerziell verwendeten Katalysatoren nicht nur schon nach Minuten deaktiviert, sie wurden auch mechanisch zerstört, so dass eine Regeneration nicht mehr möglich war. Diese Katalysatoren hatten Al_2O_3 -, MgO - und SiO_2 -Träger mit relativ hoher Porosität und hoher spezifische Oberfläche. Um die mechanische Stabilität zu verbessern, kam die Idee, einen porenlosen Träger zu finden, der eine hohe Härte bzw. eine hohe mechanische und thermische Stabilität und eine niedrige aber ausreichende spezifische Oberfläche hat.

Zunächst wurde bei den Vorarbeiten SiC als Träger verwendet ([13], Kap. 7.3). Später hat sich eine spezielle Modifikation von Al_2O_3 als geeignet gezeigt, die oben genannten Trägereigenschaften zu erfüllen. Außerdem besitzt diese Modifikation genügend spezifische Oberfläche, um eine gute Dispersion der Aktivmaterialien zu ermöglichen (Kap. 7.3). Die Dispersion ist ein sehr entscheidender Parameter für die Verzögerung der Katalysatordesaktivierung. Bei hoher Dispersion ergeben sich kleinere Metall-Partikeldurchmesser und damit eine höhere Resistenz gegen das Sintern dank einer besseren Haftung von kleinen Partikeln auf der Trägeroberfläche.

7.2.2 Auswahl der aktiven Phase: Einfluss der Aktivkomponente Ni auf die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

Nickel hat eine im Vergleich zu Platin höhere Hydrogenolyseaktivität, die zur Bildung von Koks führt (Kap. 3). In der Industrie werden dennoch Ni-Katalysatoren auf Grund ihrer höheren Verfügbarkeit und ihres niedrigen Preises häufig verwendet.

Bei der Dehydrierung werden die axialen elektronegativen Wasserstoffatome der zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffe zur Elektronenwolke des Katalysators gezogen, bilden kurzfristig eine Kovalenzbindung mit dem Ni-Atom und werden als Wasserstoffmoleküle abgegeben. Die Kohlenwasserstoffe werden dadurch in weitere ungesättigte und polyzyklische Kohlenwasserstoffe bis hin zu Ruß an den sauren Zentren des Katalysators umgewandelt.

Um Ni-Katalysatoren bei hohen Betriebstemperaturen robuster und widerstandsfähiger gegen Desaktivierung durch Rußablagerung zu machen, werden Promotoren eingesetzt.

7.3 Entwicklung der SiC-Katalysatoren

7.3.1 Herstellungsverfahren

7.3.1.1 SiC-Vorbehandlung durch Randoxidation

Kommerzielles Siliziumkarbid wurde als Träger für die Herstellung der Crackkatalysatoren verwendet. Im ersten Schritt werden SiC-Körner (Hersteller: Esk-SiC, ref. F 36, mittlerer Durchmesser: 0,4 mm) durch Behandlung mit Königswasser (Mischung aus Salpeter- und Salzsäure) in einem Vakuumverdampfer von Oberflächenverunreinigungen gereinigt. Der SiC-Träger hat auf seiner Oberfläche keine aktive Phase. Seine nahezu glatte Oberfläche kann nicht mit dem Precursor der Aktivphase reagieren. SiC ist inert und tauscht nur schwer seine Elektronen mit Nickel aus. Damit die aufzubringende Aktivphase (Nickel) gut an der Trägeroberfläche haftet, wurden die SiC-Körner durch Randoxidation an Luft in einem Ofen 15 h lang bei 800 °C mit einer Oxidschicht umhüllt. In zahlreichen Studien wurde das Entstehen von Silikatschichten an einer SiC-Oberfläche bei thermischer Oxidation in Anwesenheit von Luft bestätigt. Zwischen Träger und der gebildeten SiO₂-Schicht wurden von mehreren Autoren SiO_xC_y Spezies gefunden ([159] - [163]).

Abbildung 7.1 zeigt die TEM-EDX-Aufnahmen (Transmission electron microscopy gekoppelt mit Energiedispersive Röntgenanalyse) einer SiC-Probe vor (Abbildung 7.1A) und nach (Abbildung 7.1B) der Randoxidation. Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem „Philips CM 200 FED“-Gerät mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer CCD-Kamera (2 k × 2 k) gemacht. In Abbildung 7.1A ist neben einer Gitterstruktur aus SiC-Kristallen eine amorphe Schicht zu sehen, während bei Abbildung 7.1B ein Übergang zwischen dem amorphen und dem kristallinen Teil eindeutig zu erkennen ist. Die EDX-Analyse hat die Anwesenheit von Silikaten in beiden Fällen gezeigt. Die amorphe Schicht lässt die Vermutung zu, dass SiO_x-C_y- und SiO₂-Schichten auf dem SiC-Träger gebildet werden. Diese Schicht ist sehr dünn beim nicht anoxidierten SiC (2 bis 3 nm dick) und kann durch Randoxidation dicker gemacht werden (hier bis 15 nm). In den TEM-Aufnahmen lassen sich die Grenzflächen der SiO_xC_y-SiO₂-SiC-Schichte in Abbildung 7.1 leicht erkennen.

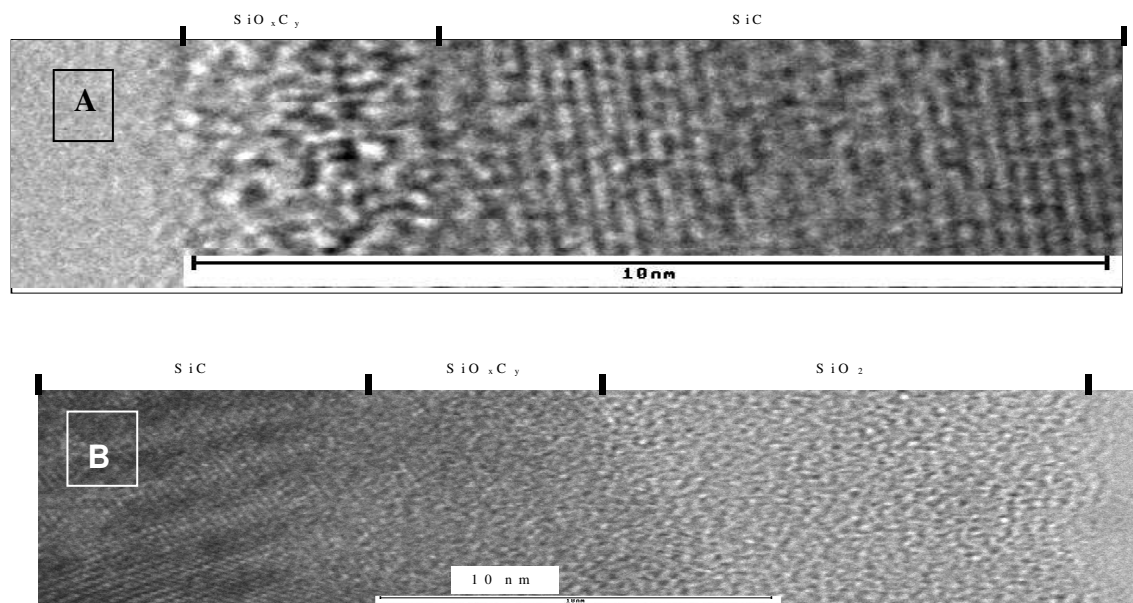


Abbildung 7.1: TEM-EDX-Aufnahme von nicht A) anoxidiertem SiC und B) von anoxidiertem SiC

Im Gegenteil zu SiC zeigen Silikate starke Wechselwirkungen mit Nickelverbindungen. Die Silikat- und die Siliziumoxykarbidschichten haben die funktionellen Gruppen C-O und O-H an der Oberfläche, die eine chemische Verbindung zwischen dem Träger und den Nickelpartikeln ermöglichen. Metall-Silikat-Strukturen sind ionische Festkörper mit kovalentem Charakter. Die gerichtete Kovalenzbindung und die elektrostatischen Anziehungskräfte, die in alle Richtungen des Raumes gleich verteilt sind, sorgen für eine starke Bindung und die hohe mechanische Stabilität ([164] - [166]).

Über die Messung von N₂-Isothermen wurden nach der BET-Methode die spezifischen Oberflächen des Trägers vor und nach der Randoxidation ermittelt (Tabelle 7.1). Da die gewachsene Oxidschicht sehr dünn ist und kaum Porosität besitzt, wurde keine eindeutige Zunahme der spezifischen Oberfläche festgestellt.

Tabelle 7.1: Durch BET-Isotherme ermittelte spezifische Oberfläche

Spezifische Oberfläche in m ² /g	
Nicht anoxidiertes SiC	Anoxidiertes SiC
~ 0,11	~ 0,19

7.3.1.2 Wash-Coat-Beschichtung von kalziniertem SiC durch Sol-Gel-Behandlung

Um die spezifische Oberfläche und die Wechselwirkung der Aktivphase einschließlich Promotoren mit dem Wash-coat zu erhöhen, wurde das anoxidierte SiC sowohl mit SiO₂ als auch mit Al₂O₃ basierten Wash-Coats beschichtet ([123], [167] - [171]). Die Desaktivierungsbeständigkeit des Katalysators kann vermutlich mit erhöhten Wechselwirkungen verbessert werden.

- **Beschichtung mit Al₂O₃-basiertem Wash-Coat**

Eine übersättigte Lösung von Aluminiumnitrat Al(NO₃)₃•9H₂O wird vorbereitet, indem 100 ml destilliertes Wasser bei 100 °C mit Aluminiumnitrat-Pulver gesättigt werden. Die gesättigte Lösung ruht über Nacht und wird dann bei Raumtemperatur gekühlt. Es wurden 2 Behälter mit je 50 ml der übersättigten Aluminiumnitratlösung vorbereitet, die dann auf 60 °C erwärmt und jeweils mit 2 g Disperal-Pulver gemischt wurden. Disperal ist eine kommerziell erhältliche Form von Böhmit-Monohydrat (AlO(OH)). Es wurden zwei von der Firma Sasol gelieferte Disperal-Proben verwendet: Disperal D (Korndurchmesser 9 bis 12 nm) und Disperal DP2 (Korndurchmesser 4 bis 5 nm). Die so erhaltenen Lösungen wurden jeweils mit 10 g Chromnitrat Cr(NO₃)₃•9H₂O und 0,08 g Yttriumnitrat Y(NO₃)₃•6H₂O gemischt. Schließlich wurden 60 g kalzinierte SiC in den präparierten Lösungen getränkt. Nach dem Tränken wurden die SiC-Proben in einem Excikator im Unterdruck (Wasserstahlpumpe) 40 Minuten lang getrocknet, um eine bessere Verteilung der Sol-Gel-Lösung auf der Partikeloberfläche und in den Poren zu ermöglichen. Die erhaltenen Partikel wurden im Ofen bei den in Abbildung 7.2 gegebenen Bedingungen behandelt. Vor der abschließenden Kalzinierung wurde dieser Prozess drei Mal wiederholt.

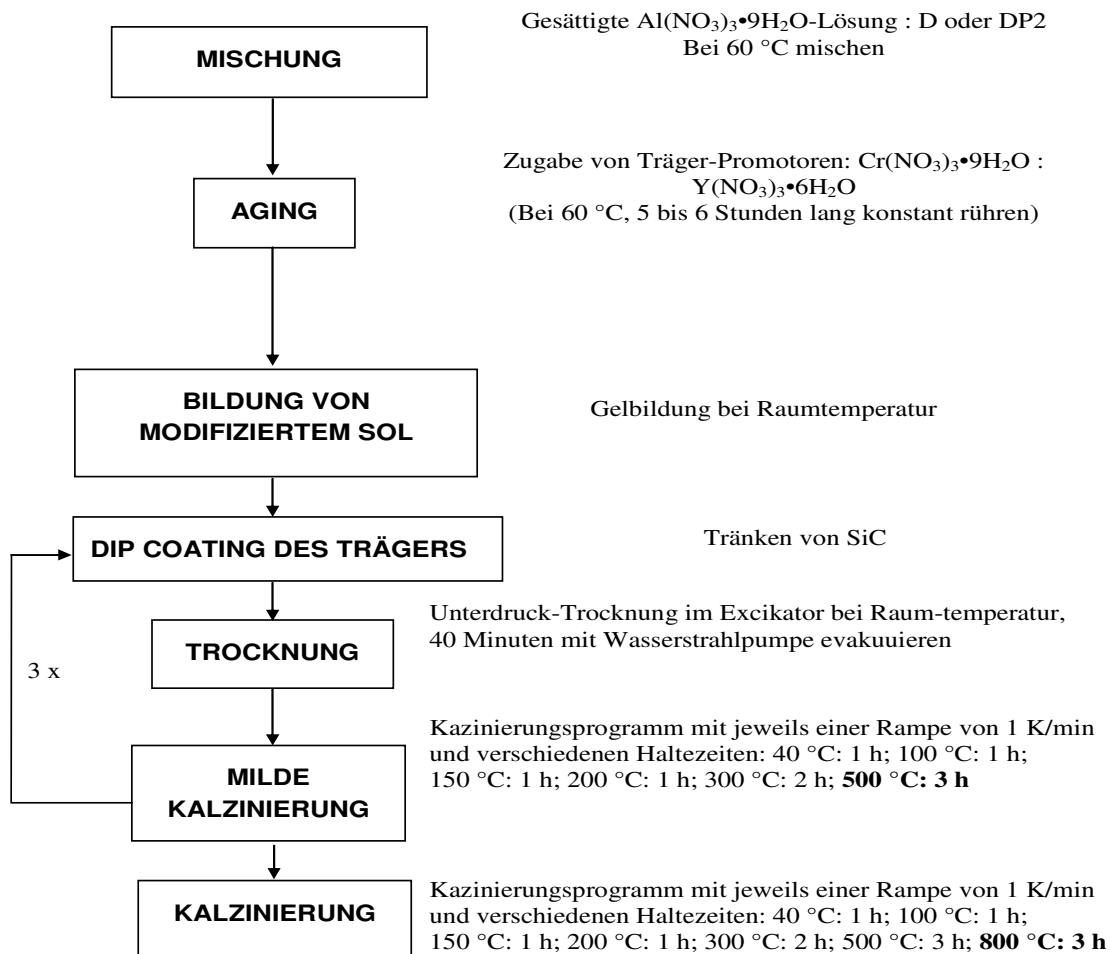


Abbildung 7.2: Prozessschritte zur SiC-Beschichtung mit Al_2O_3 -basiertem Wash-Coat

- **Beschichtung mit SiO_2 -basiertem Wash-Coat**

Eine SiO_2 -Gellösung wurde mit Hilfe von Tetraethylortho-Silicat (TEOS) als Precursor vorbereitet. Die Promotoren La und Mg wurden, bezogen auf die Trägermasse, in Massenanteilen von 4 % und 6 % hinzugefügt. Schließlich wurden 90 g kalzinierter SiC-Träger durch „Dip Coating“ (Beschichtung durch Tränken) in der Lösung getränkt.

Für die Präparationen wurden folgende Stoffmengenverhältnisse benutzt: TEOS: H_2O : HNO_3 : Isopropanol = 1 : 6 : 0.08 : 4. TEOS wird mit destilliertem Wasser und einer Hälfte der erforderlichen Menge des Isopropanols gemischt. Isopropanol wird in dieser Reaktion als Lösungsmittel benutzt, um in der Anordnung einer einphasigen Lösung zu bleiben. Die Lösung wird langsam bei 40 °C in einem Dreh-

verdampfer 2 Stunden lang verdunstet. Salpetersäure tritt als Katalysator für die Gelbildung in dieser Reaktion auf [171]. Danach wurde die zweite Hälfte der Alkoholmenge der Lösung hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Promotoren (15,63 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 78,99 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wurden an dem nächsten Tag hinzugegeben. Die Temperatur der Lösung wurde jetzt auf 80 °C erhöht. Die Lösung wurde kontinuierlich etwa 6 Stunden lang verdunstet unter Rühren. Die Vorbereitungsmethoden und -zustände werden schematisch vereinfacht in Abbildung 7.3 gezeigt.

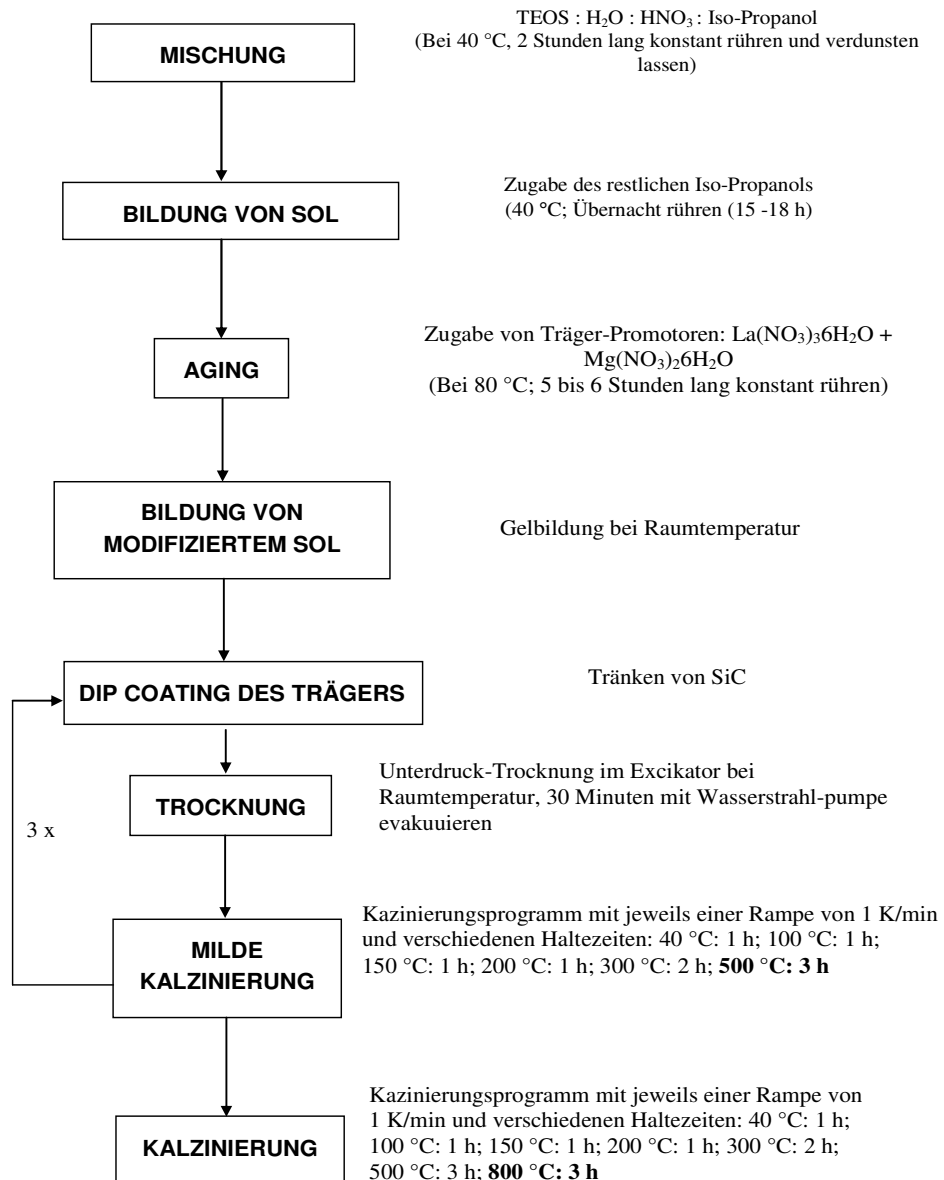


Abbildung 7.3: Prozessschritte zur SiC-Beschichtung mit SiO₂-basiertem Wash-Coat

7.3.1.3 Nickel-Imprägnierung

Ein neuer Katalysator wurde durch Imprägnierung nach der „Incipient Wetness“-Methode hergestellt [166]. Die vorbereiteten Träger (SiC basierte Träger oder kugelförmiges Al_2O_3 -Kap. 7.4-) wurden mit der aktiven Komponente Ni und mit den Promotoren Cr und La imprägniert. Bei der Präparation wurden als Precursoren entsprechende Salzlösungen ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Um unerwünschte metallische Substanzen und andere Verunreinigungen auf dem Träger zu vermeiden, wurde destilliertes Wasser benutzt. Zur Entfernung der Nitrats wurde der Mischung Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) hinzugefügt. Beim Erreichen der Siedetemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde in einem Rotationsverdampfer das Wasser entfernt. Der Katalysator wurde danach bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und im Anschluss daran bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 3 Stunden kalziniert, um Nickelnitrat zu Nickeloxid zu wandeln (Abbildung 7.4).

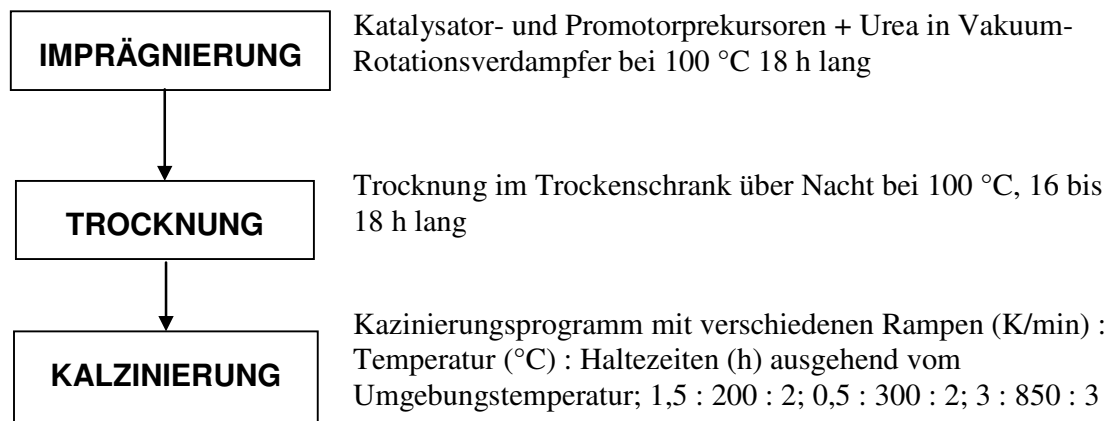


Abbildung 7.4: Imprägnierungsprogramm bei der Präparation von frischem Katalysator

7.3.2 Charakterisierung

Die in der Tabelle 7.2 dargestellten Katalysatoren wurden mittels ICP-OES (Inductive coupled Plasma-optical Emission Spectroscopy) charakterisiert. Hier finden sich Angaben zur Zusammensetzung und zur spezifischen Oberfläche der hergestellten SiC-Katalysatorproben. Insgesamt wurden 7 verschiedene SiC-Katalysatorsysteme hergestellt. Während die 2Ni/SiC und 5Ni/SiC benannten Katalysatoren nicht mit Promotoren dotiert sind, wurden die anderen bei der Sol-Gel-Präparation mit Promotoren dotiert. Der mit ICP-OES ermittelte Massenanteil

weicht vom bei der Herstellung eingestellten Massenanteil ab. Im Fall von 2Ni/SiC bzw. 5Ni/SiC werden anstatt 2 bzw. 5 % 0,97 bzw. 3,99 % gefunden. Die spezifische Oberfläche des Katalysators ist leicht höher als die des Trägers.

Tabelle 7.2: Eigenschaften der hergestellten SiC-Katalysatoren

Katalysatorbezeichnung	Oberfläche in m ² /g (BET)	Träger			Aktive Komponente	
		Grundmaterial	Promotoren	Massenanteil bzgl. fertigen Kat. in %	aktive Metallphase	Massenanteil in %
2Ni/SiC	~ 0,2	Kalziniertes SiC	-	-	Ni	0,97
5Ni/SiC	~ 0,2	Kalziniertes SiC	-	-	Ni	3,99
5Ni/Al-DP2_SiC	1,9	Kalziniertes SiC	Al	1,40	Ni	4,65
5Ni/Al-D_SiC	1,9	Kalziniertes SiC	Al	1,21	Ni	4,29
5Ni/CrYAl_D_SiC	2,1	Kalziniertes SiC	Al	0,98	Ni	4,16
			Cr	0,21		
			Y	-		
5Ni/CrYAl_DP2_SiC	2	Kalziniertes SiC	Al	0,52	Ni	2,58
			Cr	0,12		
			Y	-		
5Ni/MgLaSi_SiC	2	Kalziniertes SiC	Si	-	Ni	2,88
			La	0,12		
			Mg	0,13		

7.3.3 Einfluss der Katalysatorvorbehandlung durch isotherme Reduktion auf die Dispersion

In Abbildung 7.5 sind zwei REM-Aufnahmen eines frisch kalzinierten Katalysators dargestellt. Es wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Schottky Feldemitter des Typs LEO 1530 Gemini eingesetzt. Nickel liegt in oxidierter Form vor. Große NiO-Partikel haben Cluster gebildet und sind sehr eng miteinander in Kugelpackungen gesintert. Die NiO-Partikeln, die mit Hilfe von EDX-Messungen nachgewiesen wurden, liegen in einem Durchmesserbereich von 50 bis 250 nm (Abbildung 7.5A), und die Kugelpackungen zwischen 100 und 800 nm (Abbildung 7.5B). Der Träger ist allerdings nicht vollständig bedeckt, sondern die Partikel sind inselartig in Form von Clustern auf dem Träger verteilt.

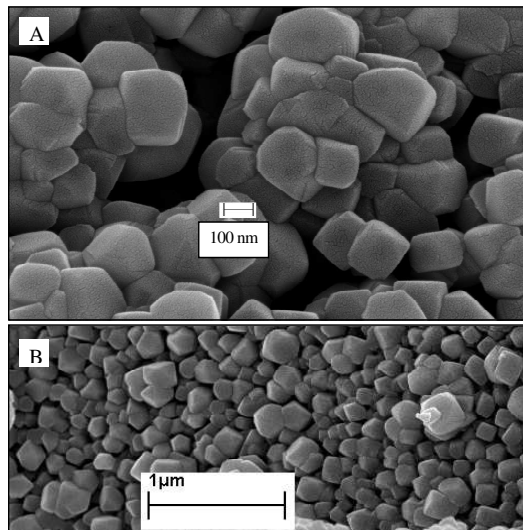


Abbildung 7.5: REM-Aufnahme eines frischen 5Ni/SiC-Katalysators

Vor Gebrauch wird der Katalysator mit Wasserstoff reduziert. Um den Einfluss der Reduktion auf die Katalysatordispersion qualitativ zu verstehen, wurde das Katalysatorsystem 5Ni/SiC isotherm reduziert und mit REM charakterisiert. Hierfür wurde der Katalysator jeweils isotherm bei Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C reduziert. In Abbildung 7.6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Die Reduktionszeit t_R betrug 1 Stunde bei den Temperaturen von 500 bis 800 °C und wurde bei den anderen Temperaturen variiert (Abbildung 7.6).

Nach einer isothermen Reduktion bei 500 °C (Abbildung 7.6A) bilden die Partikel keine Cluster mehr wie in Abbildung 7.5, bleiben allerdings eng aneinander. Bei 600 und 700 °C (Abbildung 7.6B und C) laufen die Partikel auseinander, so dass bei 800 °C (Abbildung 7.6D) kugelförmige Partikel mit Durchmessern kleiner als 200 nm gebildet werden. Wird die Reduktion bei 900 °C nach 20 Minuten abgebrochen, entstehen dispergierte kugelförmige Partikel mit Durchmessern zwischen 300 und 100 nm (Abbildung 7.6E). Wird diese Probe länger (2 Stunden) reduziert, so sintern die Partikel wieder und ergeben einen groben Nickelschwamm auf der Trägeroberfläche (Abbildung 7.6F). Ein ähnliches Verhalten ist bei 1000 °C zu beobachten. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reduktionstemperatur und die –verweilzeit einen wichtigen Einfluss auf die Dispersion und somit auf die Aktivität haben. Die Reduktionsbedingungen wurden aus diesem Grund für alle weiteren Messungen konstant gehalten mit $t_R = 30$ min und $T_R = 800$ °C, ähnlich Abbildung 7.6D.

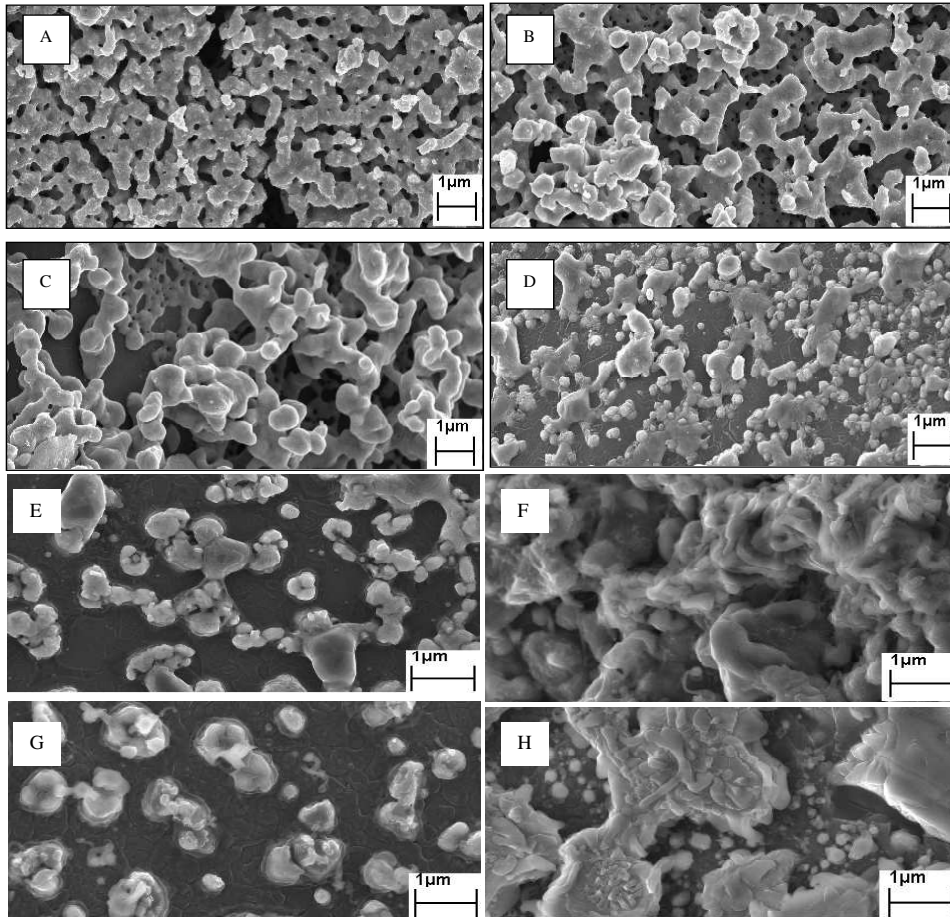


Abbildung 7.6: isotherme Reduktion des frischen 5Ni/SiC-Katalysators an der TG mit 5 Vol.-% H_2/Ar -Gemisch: Dispersion (Verteilung) der Nickelpartikel auf dem Träger; $t_R = 1$ h Reduktionszeit bei einer Reduktionstemperatur für A: 500 °C; B: 600 °C; C: 700 °C; D: 800 °C; und $t_R = 20$ min für E: 900 °C; $t_R = 2$ h für F: 900 °C; $t_R = 13$ min für G: 1000 °C; $t_R = 30$ min für H: 1000 °C

7.3.4 Orientierungsmessungen und Ergebnisse zum Desaktivierungsverhalten der hergestellten SiC-Katalysatoren

7.3.4.1 Desaktivierungsverhalten des 5Ni/SiC-Katalysators

Abbildung 7.7 zeigt den Ethin- und den Benzolumsatz an der ATA beim Einsatz des 5Ni/SiC-Katalysators. Der Katalysator zeigt am Anfang eine vollständige Aktivität, allerdings setzt nach 25 min die Desaktivierung deutlich ein. In diesem Fall

wäre ein Zyklus aus Reaktion/Regeneration bei der technischen Realisierung relativ kurz. Die hohe Aktivität ist hier allerdings die Bestätigung, dass die Aktivkomponente Ni für den Prozess geeignet ist. Eine Erklärung für die schnell einsetzende Desaktivierung ist, dass die vom Ni angebotenen Aktivzentren, an denen der eigentliche Kohlenwasserstoffumsatz stattfindet, durch abgeschiedenen Kohlenstoff belegt und deaktiviert werden.

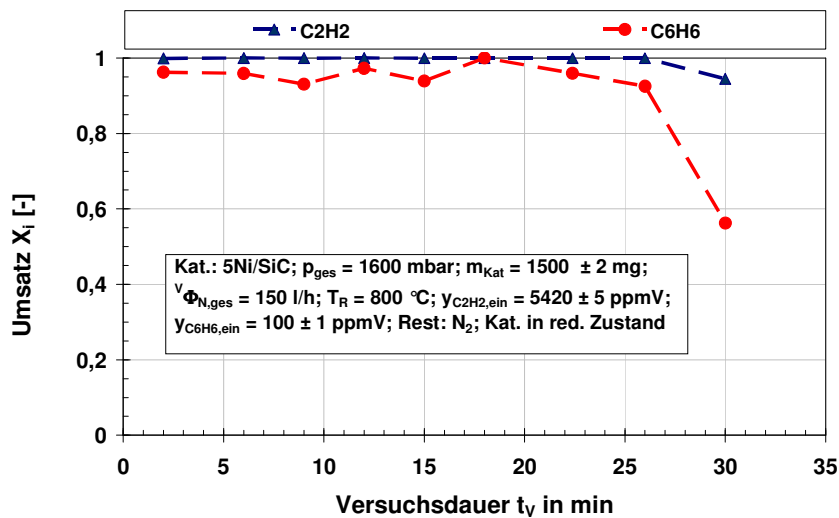


Abbildung 7.7: Schneller Abfall der Kohlenwasserstoffumsetzung an der ATA mit 5Ni/SiC-Katalysator

7.3.4.2 Einfluss der Promotoren auf die katalytische Aktivität bei Dehydrierungsreaktionen

Eine Dotierung des Katalysatorsystems könnte seine Rußbeständigkeit erhöhen. Deshalb wurden neue, dotierte SiC-Katalysatorsysteme hergestellt (Tabelle 7.2). Die mit der Thermowaage zeitlich aufgelöst gemessene Rußmasse während des Crackens von Ethin kann zur Bestimmung einer effektiven spezifischen Rußbildungsgeschwindigkeit verwendet werden (Gl. 7.1, S. 63). Die Rußbildungsgeschwindigkeit dient dazu, die Desaktivierung des Katalysators zu beurteilen (Gl. 7.3). Die Ergebnisse der Voruntersuchungen mit den in Tabelle 7.2 dargestellten SiC-Katalysatoren werden in Abbildung 7.8 gezeigt. Die nicht dotierten Katalysatoren 2- und 5Ni/SiC haben die niedrigsten Rußbildungsgeschwindigkeiten und deaktivieren schneller als die dotierten. Hierbei bleibt der 5Ni/SiC-Katalysator länger aktiv, weil er mehr aktive Zentren durch seinen höheren Ni-Massenanteil hat. Wenn die erwähnten Katalysatoren mit Al₂O₃-Schicht dotiert werden, nämlich mit Disperal D für 5Ni/Al_D-SiC und Disperal DP2 für 5Ni/Al_DP2-SiC, dann erhöht

sich die Aktivität eindeutig. Außerdem verläuft die Desaktivierung viel langsamer als bei den Katalysatoren ohne Al_2O_3 -Beschichtung. Der mit DP2-Pulver dotierte Katalysator zeigt einen höheren Desaktivierungswiderstand. Vermutlich konnte durch die feineren DP2-Pulverkörner eine bessere Dispersion erreicht werden, die zu dem Unterschied führt. Die erwähnten Katalysatoren werden zusätzlich mit Cr_2O_3 und Y_2O_3 dotiert zu 5Ni/CrYAl_D-SiC und 5Ni/CrYAl_DP2-SiC. Die Aktivität wird durch diese Zusätze nochmals verbessert. Auch jetzt zeigt der mit DP2 dotierte 5Ni/CrYAl_DP2-SiC-Katalysator eine höhere Aktivität. Dies bestätigt die vorhin getroffene Aussage. Das feinere DP2-Pulver ermöglicht eine höhere Leistung des Katalysators. Dieser Katalysator desaktiviert aber schneller, vermutlich wegen der höheren Rußbeladung. Schließlich wurde ein Katalysator 5Ni/MgLaSi-SiC hergestellt mit MgO-, L_2O_3 - und SiO_2 -Dotierung. Dieser Katalysator zeigte eine vergleichbar hohe Aktivität wie der bisher beste Katalysator 5Ni/CrYAl_DP2-SiC, allerdings desaktivierte er schneller.

Beim Einsatz von Al_2O_3 - und SiO_2 -basierten Wash-Coats wurden mehr saure Zentren erzeugt, die für die erhöhte Rußbildung verantwortlich sind. Durch die Bildung einer Legierung zwischen Ni, Cr und La wird der Katalysator vor Desaktivierung geschützt. Zur Stabilisierung des Katalysatorsystems hilft La bei der Aufnahme von gebildetem Ruß und dient dabei als Rußpuffer, um die Aktivzentren vor Desaktivierung zu schützen. Cr soll dabei die systematische Abtrennung der Ni-Partikel verhindern.

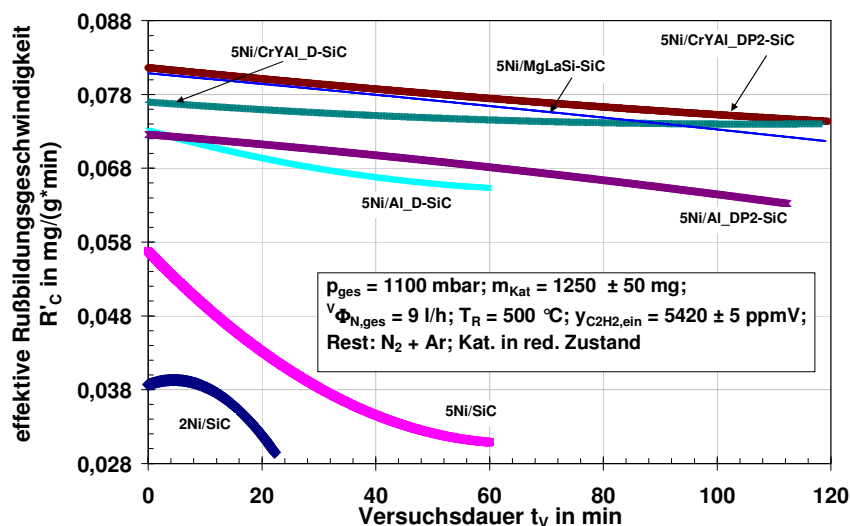


Abbildung 7.8: Desaktivierungsverhalten der hergestellten Katalysatoren gemessen für Ethin, an der Thermowaage

7.4 Entwicklung der Al_2O_3 -Katalysatoren

7.4.1 Charakterisierung

7.4.1.1 Eigenschaften des verwendeten Al_2O_3 -Trägers

In der heterogenen Katalyse ist Aluminiumoxid das am meisten verwendete Material für Träger. Das liegt an seinen besonderen Eigenschaften, wie seine hohe thermische Stabilität und die große Spannweite der chemischen, physikalischen und der katalytischen Eigenschaften. Als Ausgangsmaterial für die industrielle Erzeugung von Aluminiumoxid dient fast ausschließlich mineralischer Bauxit, das im Bayer-Prozess aufgeschlossen und durch anschließende Kalzinierung zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ überführt wird [172]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist im System Al-O die einzige bei allen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase. Natürliche und synthetisch, z. B. nach dem Verneuil-Verfahren [172] hergestellte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Einkristalle sind als Saphir (farblos oder blau) bzw. Rubin (rot) bekannt, wobei die Farbgebung auf eine Dotierung mit Ti-, Fe-, V- oder Cr-Ionen und auf Kristallgitterfehler zurückzuführen ist. Daneben ist eine Reihe weiterer, jedoch instabiler Al_2O_3 -Formen bekannt, die sich je nach Temperatur und Ausgangsmaterial beim Entwässern (Dehydratation) von Aluminiumhydroxiden bilden [173]. In Tabelle 7.3 sind die physikalischen und strukturellen Eigenschaften von Al_2O_3 ausgehend von Böhmit bis hin zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ abgebildet. So nimmt die spezifische Oberfläche bis zur thermodynamisch stabilen Form, dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, stetig ab, was an den Kristallstrukturen liegt, die durch Dehydratation von Aluminiumhydroxiden bei verschiedenen Temperaturen zustande kommen.

Tabelle 7.3: BET-spezifische Oberfläche bei verschiedenen Aluminiumoxid-Phasen

Aluminiumoxid-Phase	spez. Oberfläche (m^2/g)
pseudoböhmit	$\leq 390^*$
γ - Aluminium	$\leq 335^*$
δ - Aluminium	$\leq 120^*$
θ - Aluminium	$\leq 50^*$
α - Aluminium	1 – 5*
Für diese Arbeit verwendete Al_2O_3 -Phase	40**

* [118]; ** Sasol GmbH Charakterisierung; Schüttdichte des verwendeten Al_2O_3 : 1,27 g/cm³

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden anfangs $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren verwendet. Ihr Einsatz brachte aber keinen Erfolg, deshalb wurde zu SiC-Katalysatoren gewechselt, s. Kap. 7.3). Erst nach mehreren Modifikationen von einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger, der von der Firma Sasol GmbH für diesen Zweck speziell hergestellt wurde, konnten die gewünschten Anforderungen erfüllt werden. Eine

XRD-Untersuchung ergab, dass der Träger aus α - und θ - Al_2O_3 besteht (Abbildung 7.9).

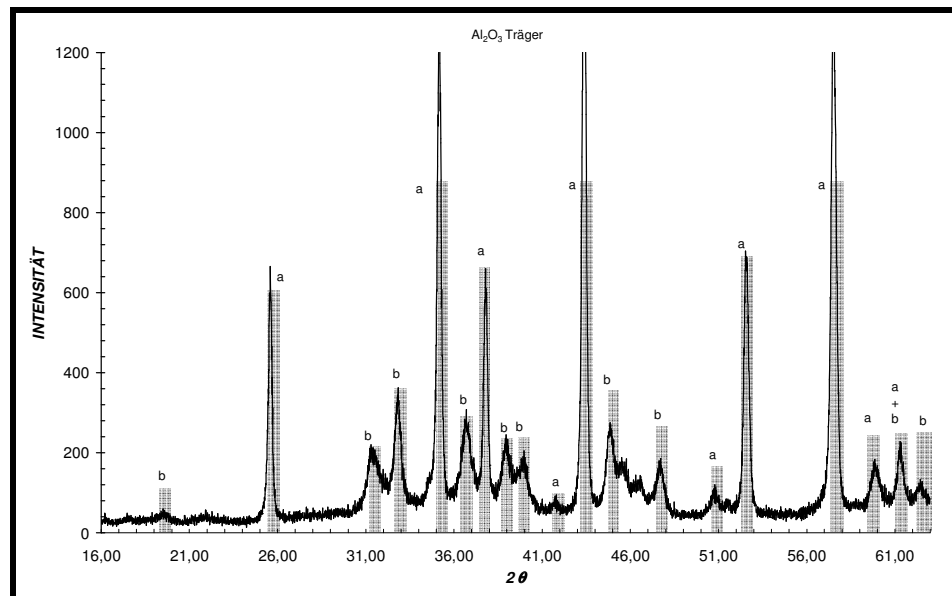


Abbildung 7.9: Diffraktogramm* (XRD) für Al_2O_3 Träger: a.) Peaks für α - Al_2O_3 ; b.) Peaks für θ - Al_2O_3

*Röntgendiffraktometer „Siemens D500“ der Firma Siemens mit Zählrohrinterferenz-Goniometer-Verfahren vom Institut für Geologie der Universität Karlsruhe (TH)

Die Al_2O_3 -Katalysatoren wurden analog zu der in Kap. 7.3.1.3 für die SiC-Katalysatoren beschriebenen Methode imprägniert, und wie im Kap. 7.3 wurden die Katalysatorproben mittels ICP-OES analysiert (Tabelle 7.4).

Das in den ersten orientierenden Versuchen als vielversprechend identifizierte Ni/ Al_2O_3 -System (Kap. 7.4.2.1) wurde weiter optimiert und mit Chrom dotiert, um eine bessere Stabilität der aktiven Phase auf der Trägeroberfläche zu erreichen und um die Desaktivierung möglichst zurückzudrängen. Durch die Zugabe von Lanthan sollten weiterhin die Aktivzentren vor Ruß geschützt werden. Lanthan ist dafür bekannt, dass es auch die Bildung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen fördert, was im vorliegenden Fall als positiver Nebeneffekt mitgenommen wird [123]. Der durch die beschriebenen Maßnahmen gegen Desaktivierung geschützte NiCrLa/ Al_2O_3 -Katalysator hat sich als das erfolgversprechendste System erwiesen und soll im Folgenden näher untersucht werden.

Tabelle 7.4: Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren

Katalysatorbezeichnung	Oberfläche in m ² /g (BET)	Träger	Aktive Komponente			
			aktive Metallphase	Massenanteil bzgl. fertigen Kat. in %	Promotoren	Massenanteil bzgl. fertigen Kat. in %
Ni/Al ₂ O ₃	41,5	Al ₂ O ₃	Ni	3,508	-	-
NiCrLa/Al ₂ O ₃	45,2	Al ₂ O ₃	Ni	2,476	Cr	0,902
					La	2,555

Schüttdichte NiCrLa/Al₂O₃: 1,425 g/cm³

7.4.2 Orientierungsmessungen und Ergebnisse zum Desaktivierungsverhalten der hergestellten Al₂O₃-Katalysatoren

7.4.2.1 Nicht dotierter Al₂O₃-Katalysator (Ni/Al₂O₃)

Der neu entwickelte Ni/Al₂O₃-Katalysator wurde erst mit Hilfe der Thermowaage untersucht. Abbildung 7.10 zeigt, dass das neue System vergleichbar ist wie der beste SiC-Katalysator (Abbildung 7.8) und ähnlich aktiv und desaktivierungsresistent ist.

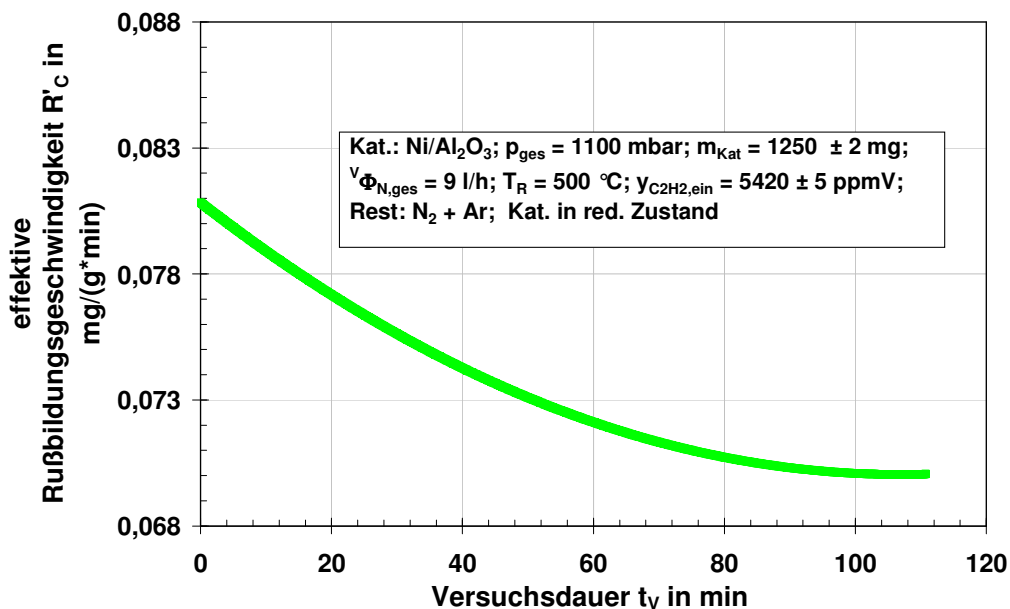


Abbildung 7.10: Desaktivierungsverhalten des Ni/Al₂O₃-Katalysators gemessen für Ethin an der Thermowaage

Der Ni/Al₂O₃-Katalysator wurde weiterhin an der ATA untersucht. Aus Abbildung 7.11 können die Aktivität und die Zyklenbeständigkeit des Katalysators abgelesen werden. Die auf der Abszisse eingetragene Versuchsdauer entspricht der gesamten Reaktionszeit des Crackens. Zwischen den Zyklen wird der Katalysator regeneriert und reduziert. Die Regenerations- und die Reduktionszeiten sind hier nicht berücksichtigt. Der Ni/Al₂O₃-Katalysator bleibt zwar deutlich länger aktiv als der 5Ni/SiC-Katalysator (s. Abbildung 7.7), durchläuft aber eine Phase, in der HKW (Benzol, Toluol, Naphthalin) sogar zusätzlich produziert statt umgesetzt werden (zu erkennen an den negativen Umsätzen). Der Schlüssel zum Verstehen der einsetzenden HKW-Produktion liegt sehr wahrscheinlich im Mechanismus der Rußentstehung beim katalytischen Ethincracken. Es wird im Rahmen dieser Arbeit vermutet, dass die Rußproduktion durch Ethinumsatz über Benzol, Toluol und Naphthalin als Zwischenprodukte abläuft. Sind die Aktivzentren bereits von Ruß bedeckt, so leidet zunächst der Umsatz der höheren Kohlenwasserstoffe (hier ist beispielsweise Naphthalin aus dem ersten Zyklus schon zu sehen) darunter, und die Bildungsgeschwindigkeit der HKW aus Ethin wird zunehmend größer als ihre Abbaugeschwindigkeit. Diese Aussage wird unterstützt durch eine Abnahme der HKW-Bildung mit abnehmendem Ethinumsatz innerhalb eines Zyklusses.

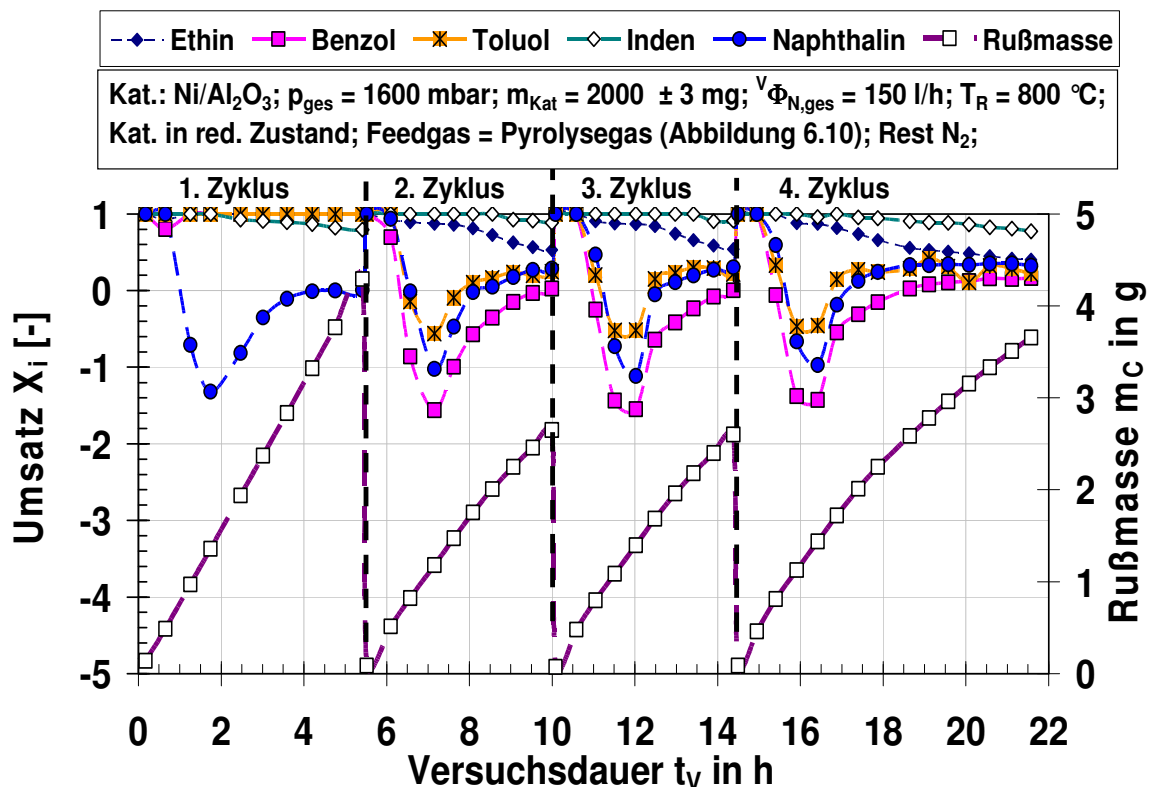


Abbildung 7.11: Zyklenbeständigkeit des Ni/Al₂O₃-Katalysators (gestrichelte Linien = Trendlinien)

7.4.2.2 Dotierter Al_2O_3 -Katalysator ($\text{NiCrLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Abbildung 7.12 zeigt, im Vergleich mit Abbildung 7.8 und 7.10, dass der dotierte $\text{NiCrLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator das bisher beste Ergebnis bei den TG-Messungen zum katalytischen Cracken zeigt. Die Aktivität zeigt nicht nur den höchsten bisher erreichten Betrag mit einer Rußbildungsgeschwindigkeit von $0,096 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$. Der Desaktivierungswiderstand ist sehr stark (Kap. 3.2), und die Abbildung 7.12 zeigt einen optimalen Verlaufsbogen für eine Desaktivierung [124].

Für den Einsatz des $\text{NiCrLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators in der ATA zeigt Abbildung 7.13, dass sowohl KKW (Umsatz $X_{\text{KKW}} = 100 \%$) als auch HKW (Umsatz $X = 99 \%$) vollständig umgesetzt werden. Der Katalysator bleibt mehr als 250 min voll aktiv und zeigt keine Desaktivierung. Problematisch ist allerdings die schnelle starke Druckdifferenzzunahme um den Reaktor 2, die zum Abbruch des Versuchs führte. Die hohe Aktivität des Katalysators ist verbunden mit einer starken Rußproduktion, die für die hohe Druckdifferenzzunahme verantwortlich ist. Dies bringt den Hinweis, dass zusätzlich zur Aktivität auch der Druckverlust ein limitierender Parameter für die Auslegung eines industriellen Spaltreaktors ist.

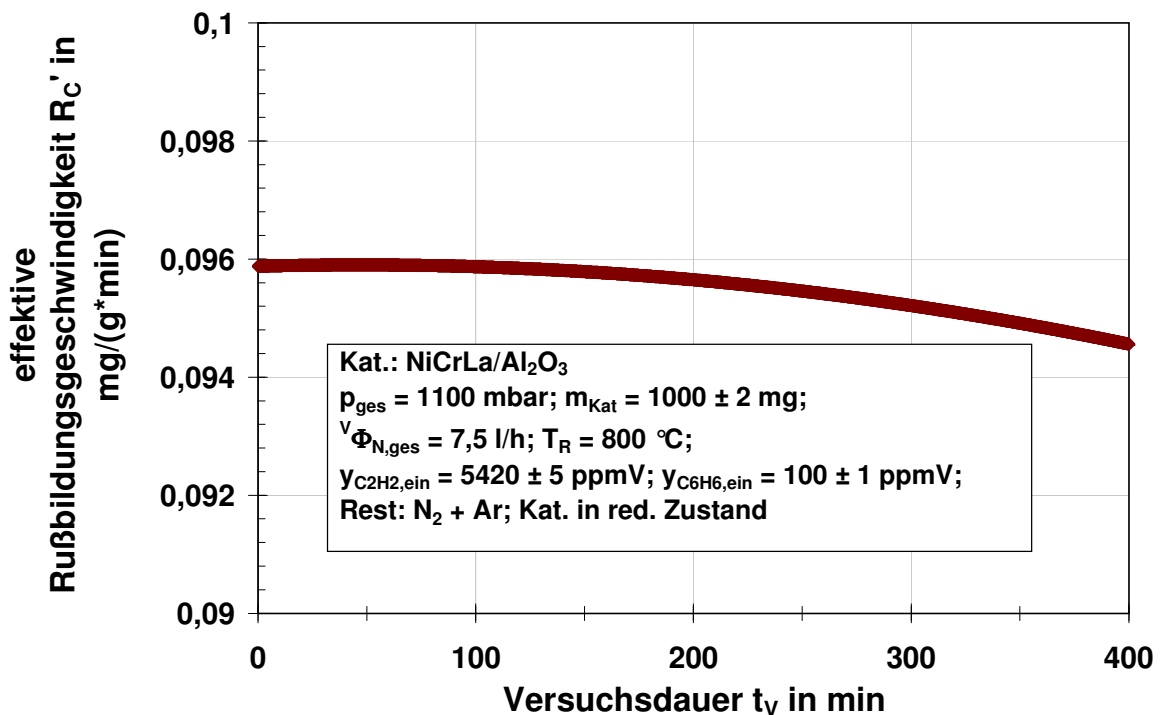


Abbildung 7.12: Desaktivierungsverhalten des $\text{NiCrLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators gemessen für Ethin an der Thermowaage

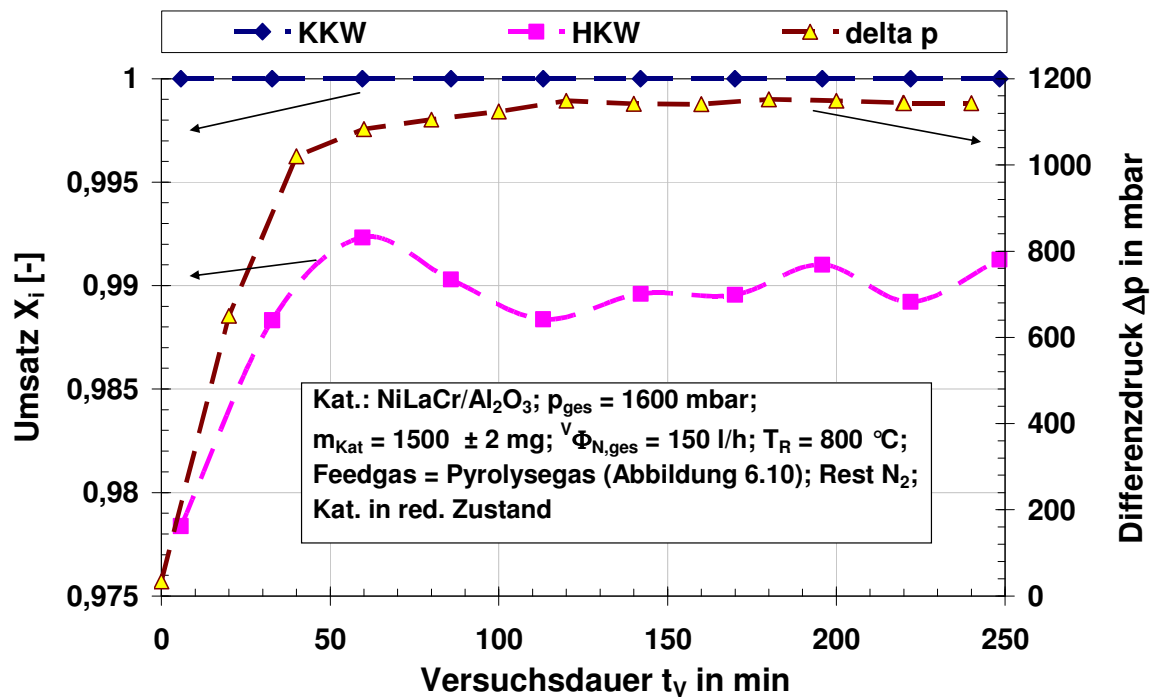


Abbildung 7.13: Katalysatoraktivität und Druckverlustanstieg um Reaktor 2 für den NiCrLa/Al₂O₃-Katalysator an der ATA

7.4.2.3 Druckverlustbegrenzung durch Katalysatorverdünnung und Mechanismus der Rußablagerung in der Schüttung

In Abbildung 7.14 sind drei verschiedene Katalysatoranordnungen dargestellt, die im Reaktor 2 eingesetzt und untersucht wurden. Bei den Mischungen aus Al₂O₃ und NiCrLa/Al₂O₃ wurde das nahezu inerte Material Al₂O₃ als „Bypass“ für das Gas innerhalb der Schüttung eingesetzt. Die Inertkörner sollen bei dieser Art der Anordnung als „Reaktionslöcher“ dienen, indem an ihnen kein merklicher Umsatz auftritt, somit wenig Ruß entsteht und damit für das Gas ein ausreichender Strömungsquerschnitt offen bleibt, wodurch der Druckverlust sich nur langsamer erhöht. Die Masse der gesamten Schüttung wurde unterschiedlich gewählt.

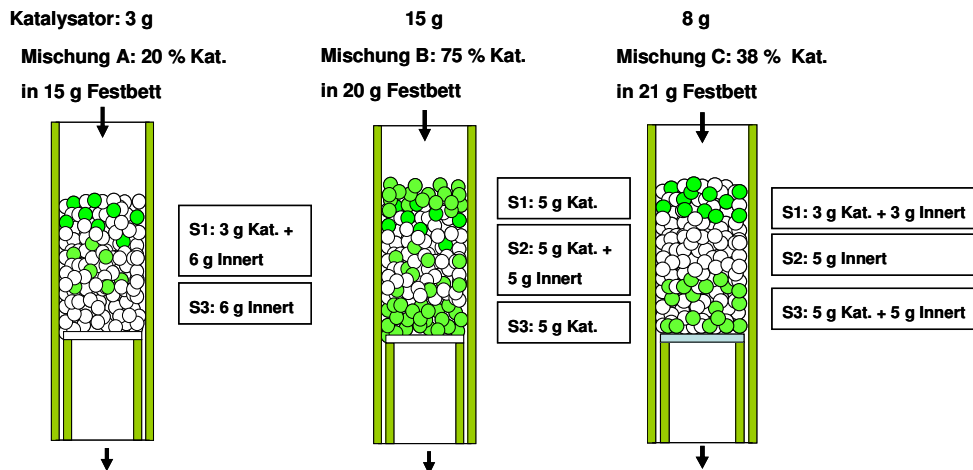


Abbildung 7.14: Untersuchte Katalysator-Anordnungen zur Verringerung des Druckverlustes und zur Untersuchung der Rußströmung durch die Schüttung in der ATA: Kat. = NiCrLa/Al₂O₃-Katalysator; Inert = Al₂O₃-Träger (nicht imprägniert)

Für die drei untersuchten Mischungen zeigt Abbildung 7.15, dass die in der Abbildung 7.14 mit „C“ bezeichnete Mischung zum niedrigsten Druckverlust führt. Obwohl der Massenanteil an Aktivkörnern fast verdoppelt und die Betthöhe kleiner gehalten wurde, hat die Mischung B nur den gleichen Umsatzverlauf, führt aber zu einem deutlich rascheren Anstieg des Druckverlustes. Die Mischung A hat den gleichen Druckverlustverlauf, führt aber zu einer schnelleren Umsatzabnahme.

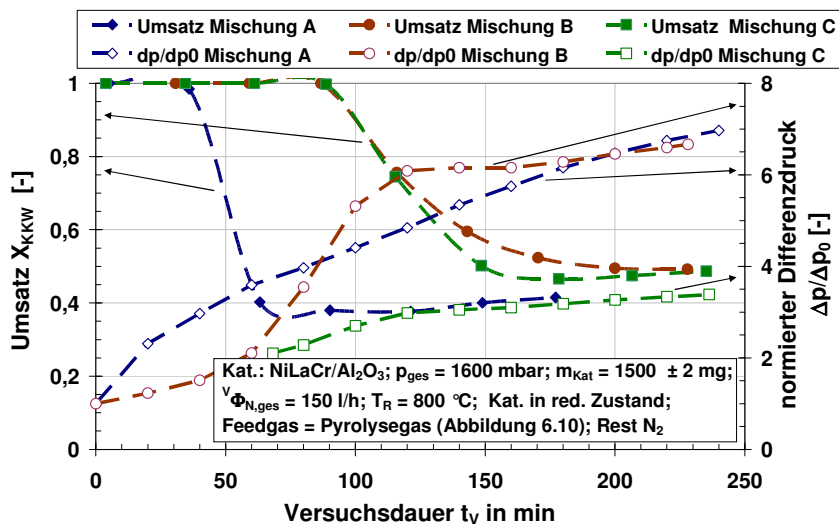


Abbildung 7.15: Vergleich der verschiedenen Katalysatoranordnungen nach Abbildung 7.14

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die oben abgeschiedenen Rußpartikel eine Russfront bilden, die in Strömungsrichtung durch die Schüttung wandert. Dabei kontaminiert und desaktiviert der Ruß die noch frischen Katalysatorpartikel, bevor diese überhaupt ihre katalytische Aktivität entfalten können. Mit der Mischung C wurde die Rußfront innerhalb der Schüttung durch Verdünnung „entschärft“. In der Anordnung C wirkt das zwischengeschaltete Inertmaterial als Rußabscheider, wodurch eine hohe Katalysatoraktivität für lange Zeit aufrecht erhalten werden kann.

7.4.2.4 Einfluss des Katalysatorzustandes (oxidiert oder reduziert) auf die Oberflächenprozesse

In Abbildung 7.16 sind auf der linken Ordinate die Umsatzverläufe von Ethin und Benzol und auf der rechten Ordinate der Beladungsverlauf während der Reaktionsdauer zu sehen. Wenn der Katalysator vorreduziert ist, nimmt die relative Massenänderung zu. Diese entspricht direkt der auf dem Katalysator abgelagerten Rußmasse. Beim Einsatz des Katalysators in oxidiertem Zustand nimmt die relative Massenänderung ab. Grund dafür ist die Reduktion von NiO-Molekülen durch C_2H_2 und C_6H_6 . Mit Hilfe der IR-Messungen im Abgas konnte die Entstehung von CO und CO_2 nachgewiesen werden und gekoppelt mit den GC-Daten eine Kohlenstoffbilanz für die Berechnung der Rußbeladung durchgeführt werden (Abbildung 7.17). Während einer Versuchsdauer von 50 min wurde im Vergleich zum reduzierten Zustand kein Ruß auf dem Katalysator abgelagert.

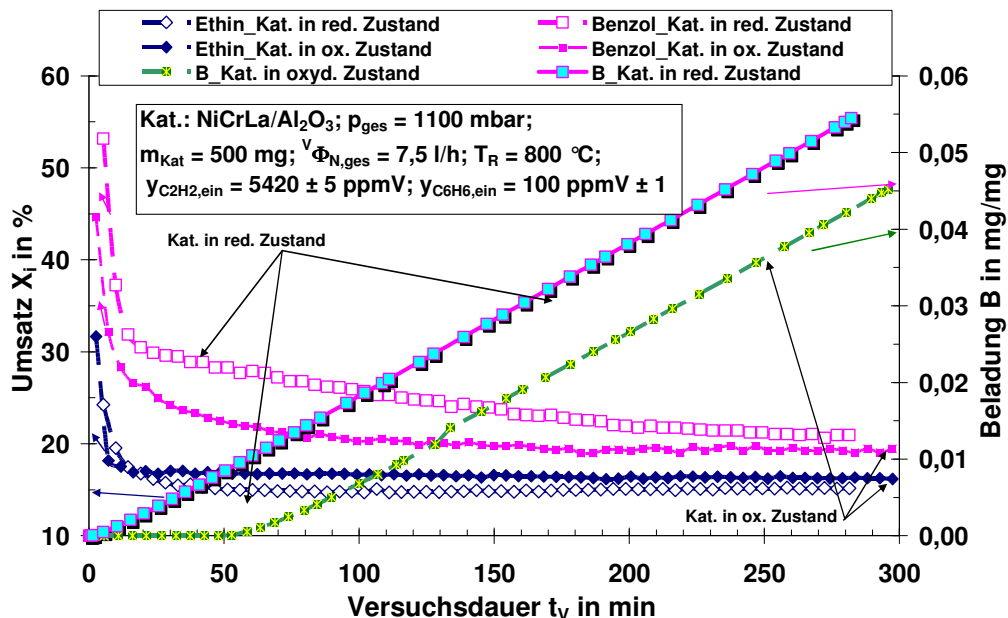


Abbildung 7.16: Einfluss des Katalysatorzustandes auf die Beladung bei Crackreaktionen mit NiCrLa/Al₂O₃-Kat. an der Thermowaage

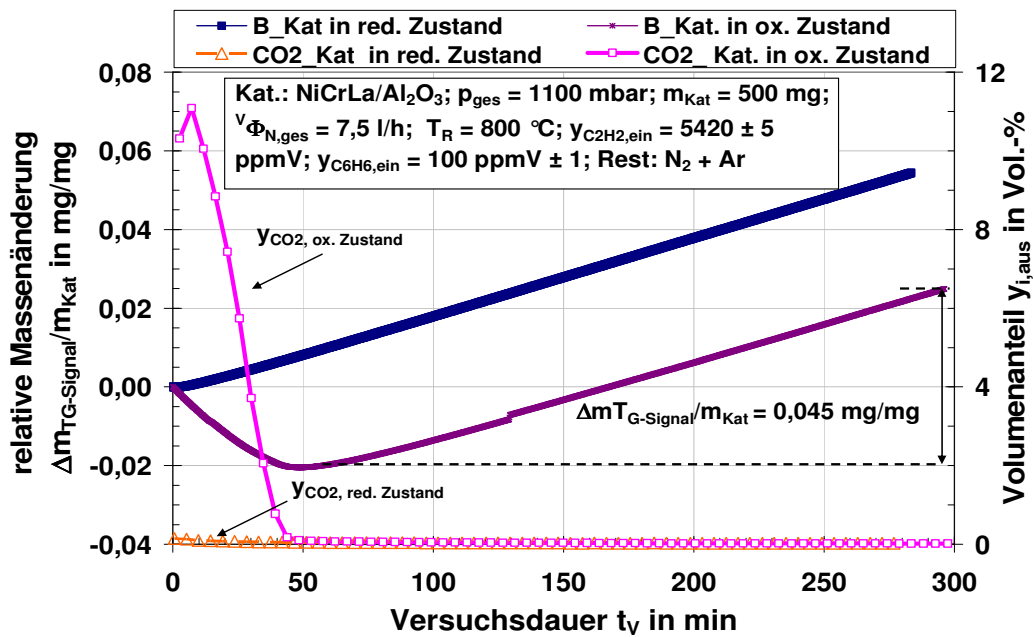


Abbildung 7.17: Verhalten von oxidiertem und reduziertem beim katalytischen Cracken von Kohlenwasserstoffen mit NiCrLa/Al₂O₃-Katalysator an der Thermowaage

Mit Abbildung 7.18 wird ein möglicher schematischer Ablauf der Prozesse an der Katalysatoroberfläche vorgeschlagen. Die Oberfläche kann erst durch H₂ (im Fall von reduziertem Zustand) reduziert. Falls der Katalysator nicht vorreduziert wurde (im Fall von oxidiertem Zustand), wird er durch den entstehenden Ruß oder direkt durch die KW reduziert werden (s. Abbildung 4.2, S. 25). In diesem Fall ergibt sich noch keine Rußablagerung, da mit dem im Metall gebundenen Sauerstoff (Metall liegt in oxidiertem Zustand vor, z.B. NiO) eher CO und CO₂ gebildet werden. Erst nach der Reduktion fängt Ruß an sich auf dem Katalysator zu bilden und führt zur Desaktivierung. Die Konsequenzen des Betriebs des Katalysators in oxidiertem Zustand unter den Pyrolysebedingungen sind allerdings noch nicht geklärt. Nach der Desaktivierung kann der abgelagerte Ruß durch Oxidation für einen neuen Zyklus entfernt werden.

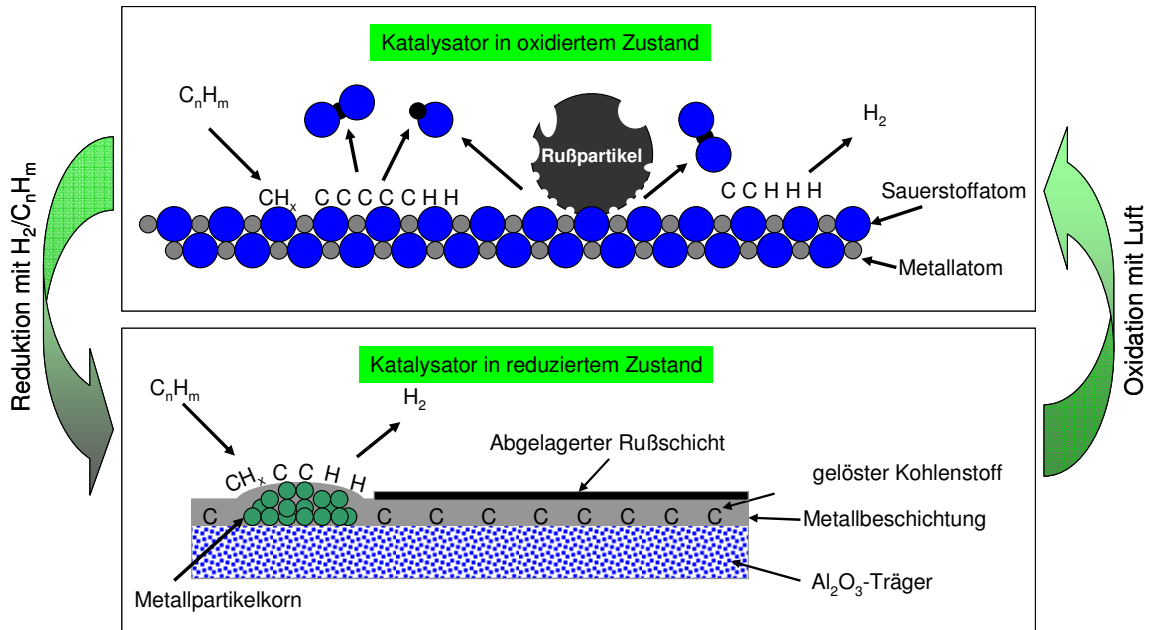


Abbildung 7.18: Schematische Darstellung der Oberflächenprozesse bei der Kohlenstoffabscheidung für oxidierten und für vorreduzierten Katalysator

7.4.2.5 Struktur des gebildeten Rußes aus dem Cracken von Pyrolysegas auf NiCrLa/ Al_2O_3

Die Rußstruktur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung und den Druckverlust. Abbildung 7.19 zeigt, dass nahezu der komplett gebildete Ruß sich in Fasern ausbildet. Neben den Fasern sind sowohl abgetrennte Partikel zu sehen (Abbildung 7.19A und C), die von mehrwandigen Graphitschichten umhüllt sind und carbon shells (1) genannt werden, als auch mehrwandige Kohlenstofffasern (MWCNT) (2) (Kap. 3.4).

Abbildung 7.19B zeigt einen Ausschnitt aus einer mehrwandigen Kohlenstoffnanofaser (MWCNT). Hier lassen sich die Graphitebenen, die links und rechts parallel zur hohlen Röhre liegen, gut erkennen. Am Rand der Faser ist eine sehr feine Schicht (dünner als 2 nm) von amorphem Kohlenstoff zu erkennen, der letztendlich für die Desaktivierung des Ni-Partikels verantwortlich ist [174] - [175]. Hier ist die Schicht des amorphen Rußes viel dünner als bei der Kohlenstofffaser (etwa 15 nm).

Abbildung 7.19 D zeigt eine mehrwandige Kohlenstoffnanofaser, an der sich von außen amorpher Kohlenstoff (5) angelagert hat. In diesem Fall ist die Schicht des

amorphen Kohlenstoffs weiter gewachsen und lässt vermuten, dass sie Desaktivierung der Aktivzentren auf dem Katalysator verursacht. Nach der Desaktivierung können die Fasern nicht mehr weiter in der Länge wachsen und erfahren ein Dickenwachstum durch Entstehung von amorphem Kohlenstoff. In diesem Zusammenhang dienen die Fasern als Rußkeime und ermöglichen einen langsameren Umsatz der Kohlenwasserstoffen in amorphem Ruß und in Wasserstoff.

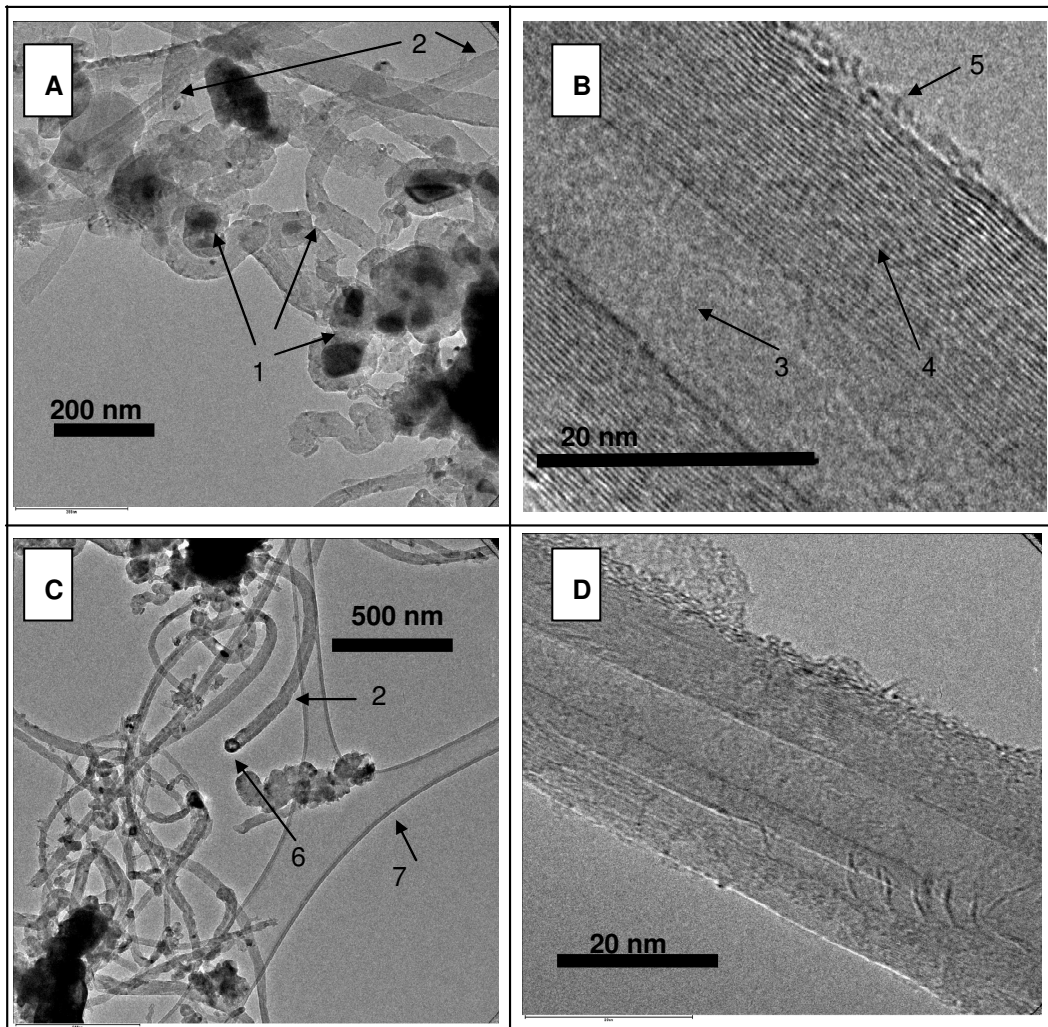


Abbildung 7.19: TEM-Aufnahmen von auf einem Katalysator entstandenem Ruß bei dem Cracken von Pyrolysegas gemäß Abbildung 6.10 bei 800 °C und 1200 mbar; A) und C) allgemeine Lage und Struktur des Rußes; B); D) Nanotube; 1: carbon shells, 2: Nanotube, 3: Hohlraum, 4: Graphitebenen, 5: amorpher Ruß, 6: abgetrenntes Nickelpartikel, 7: Probenträger

7.4.2.6 Kristallstrukturveränderung

Neben der Trägerstruktur wurden auch die Strukturen der Aktivkomponente Nickel und der Promotoren Lanthan und Chrom mit Hilfe XRD untersucht. Es konnten NiO und eine $\text{La}(\text{Cr}_{0,63}\text{Ni}_{0,37})\text{O}_{2,84}$ -Legierungsphase nachgewiesen werden (Abbildung 7.20). Andere mögliche Lanthanoxid- bzw. Chromoxid-Phasen und -Karbide konnten nicht nachgewiesen werden, sind aber nicht auszuschließen, da sie eventuell zu niedrige Massenanteile haben, um im Diffraktogramm abgebildet zu werden. Beim verwendeten Röntgendiffraktometer muss eine Phase mindestens 1 Ma.-% der gesamten Probe haben, um nachgewiesen zu werden.

In Abbildung 7.20 werden ein frischer Katalysator (Abbildung 7.20A) mit einem verbrauchten Katalysator (Abbildung 7.20B), der 25 h unter Crackbedingungen eingesetzt wurde, verglichen. Die Buchstaben a und b entsprechen den Peaks der Phasen $\text{La}(\text{Cr}_{0,63}\text{Ni}_{0,37})\text{O}_{2,84}$ und NiO. Die weiteren nicht benannten Peaks entsprechen der Al_2O_3 -Phase (verl. Abbildung 7.9). Bemerkenswert ist die Abnahme der Intensität der Legierungspeaks ($\text{La}(\text{Cr}_{0,63}\text{Ni}_{0,37})\text{O}_{2,84}$) während die NiO-Signale zunehmen. Der Grund dafür kann ein Verlust der Legierungsphase durch Abtrennung oder/und eine Zersetzung der Legierungsphase in ihre Metallelemente sein, die bei der Oxidation in oxidierter Form vorliegen. Es ist allerdings nicht geklärt, warum La und Cr trotz ihrer relativ hohen Massenanteile im frischen Katalysator und trotz der eindeutigen Abnahme der Legierungsphase nach dem Verbrauch nicht in den erwarteten Formen Oxid und Karbid erscheinen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Metall-Partikel in die Gasphase ausgetragen werden, zum Beispiel durch Karbonylbildung während der Oxydation (Regeneration). Zudem können die Metalle Spinelle mit dem Al_2O_3 -Träger bilden. Spinelle sind chemische Verbindungen des allgemeinen Typs AB_2X_4 wobei A ein zweiwertiges Metallkation, B ein dreiwertiges Metallkation und X = vorwiegend Sauerstoff ist (Anhang Kap. A.2) ([176], [177]). Spinelle können vor allem bei der Regeneration auftreten. Weder Ni, Cr, noch La-Spinelle konnten mit Hilfe XRD nachgewiesen werden da größtenteils ihre Peaks sich mit dem Al_2O_3 -Träger-Peaks überschneiden. Außerdem haben diese Phasen zu niedrige Massenanteile, um eindeutig nachgewiesen zu werden.

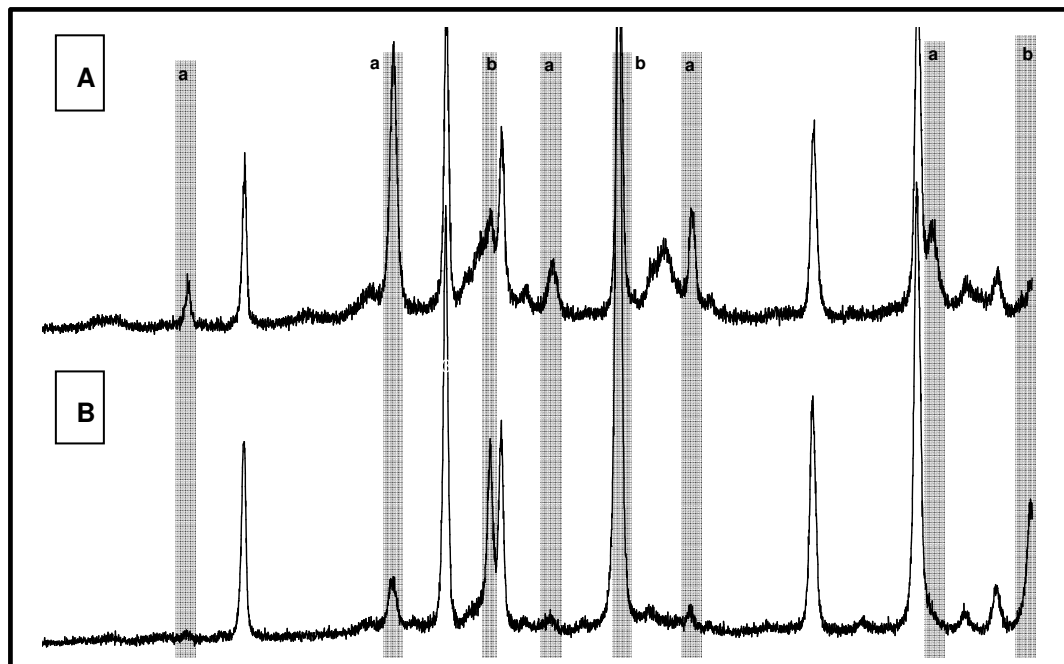


Abbildung 7.20: Diffraktogramm (XRD) eines A) frischen NiCrLa/Al₂O₃ Katalysators (oxidierter Zustand) und B) eines gebrauchten Katalysators (oxidierter Zustand): Katalysatoruntersuchung an der TG nach 25 h Betriebszeit, $T_R = 800 \text{ °C}$, $y_{C_2H_2, \text{ein}} = 1,69 \text{ Vol.-%}$, $V_{\Phi_N} = 7,49 \text{ l/h}$; a: La(Cr_{0,63}Ni_{0,37})O_{2,84}-Peaks; b: NiO-Peaks

7.5 Herstellung von Wabenträgerkatalysatoren

Zur Herstellung der verwendeten Wabenträgerkatalysatoren wurden kommerzielle Wabenträger (Abbildung 7.21) mit Al₂O₃-Wash-Coat nach der im Kap. 7.3.1.2 dargestellten Methode mit Disperal DP2 beschichtet und im Anschluss nach der in Kap. 7.3.1.3 beschriebenen Methode mit Nickel imprägniert. Beim Tränken wurde der Wabenträger in einem Becher in der Sol-Gel-Lösung in Suspension gehalten. Die Sol-Gel-Lösung im Becher wurde mit einem Magnetrührer gerührt, um durch die so erzeugten Verwirbelungen die Sol-Gel-Lösung in den Kanälen der Wabenträger besser zu fördern. Es wurde bei der Imprägnierung die gleiche Zusammensetzung wie beim NiCrLa/Al₂O₃-Katalysator eingestellt. Nach der Kalzinierung entstand ein grün gefärbter Wabenträger (Abbildung 7.21).



Abbildung 7.21: Wabenträger (Cordieritkeramik C520 der Firma Rauschert: Aluminium-Magnesium-Silikat-Basis mit einer max. Einsatztemperatur von 1200 °C); frisch imprägnierter Wabenträger: BET-spezifische Oberfläche $A_S = 1,9 \text{ m}^2/\text{g}$, Durchmesser $d = 20 \text{ mm}$, Länge $L = 50 \text{ mm}$

8 Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Benzolumwandlung

Zur Auslegung von chemischen Reaktoren ist die Kenntnis der Kinetik nötig. Zur Vereinfachung der sehr komplizierten heterogenen Gasreaktionen bestehend aus mehreren Komponenten und somit mehreren Reaktionsnetzen, wurde ein in Stickstoff stark verdünntes Benzol als Modellgas verwendet. Diese Komponente erwies sich durch ihren relativ hohen Siedepunkt als sehr gut reproduzierbar für die GC-Analyse und neigt nicht so stark zur Kondensation in den Rohrleitungen.

8.1 Versuchsdurchführung und Katalysatoraktivierung

8.1.1 Versuchsdurchführung

Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollte eine Vorarbeit geleistet werden zur Festlegung der für die Auslegung eines Spaltreaktors wichtigen Größen. Bei den Versuchen zur Kinetik war zu beachten, dass der Crackkatalysator unvermeidlich, permanent deaktiviert (Abbildung 8.2). Aus diesem Grund wurde ein „Kurzzeitmessungen“ genanntes Messprogramm für die ATA entwickelt, um den maximal erreichbaren Umsatz für gegebene Bedingungen zu messen (Abbildung 8.1A). Nach der Reduktion bei 800 °C mit 10 Vol.-% H₂ in N₂ wird die gewünschte Messtemperatur eingestellt. Nach Erreichen der Messtemperatur wird das Feedgas in den Bypass eingegeben und analysiert (Abbildung 8.1B). 10 Minuten später wird das Feedgas in den Reaktor 2 gegeben, wobei angenommen wurde, dass die Aktivität konstant bleibt. Danach wird das Abgas im GC analysiert.

Die Untersuchungen zur Kinetik der katalytischen Umwandlungen von Ethin (Anhang D, Abbildung D.4) und Benzol wurden in einer Schüttung mit Katalysatormassen von 6 g, 10 g, 13 g; von 150 l/h (NTP) bis 900 l/h (NTP) variierten Volumenströme und bei Temperaturen im Reaktor 2 von 200 °C bis 800 °C durchgeführt. Die Eintrittsvolumenanteile wurden zu $y_{\text{Ethin,soll}} = 500 \text{ ppmV}$ bzw. $y_{\text{Benzol,soll}} = 100$ und 170 ppmV festgelegt. Um eine Durchströmung der gesamten Anlage zu gewährleisten, wird ein Überdruck von 200 mbar (Gesamtdruck 1,2 bar) im Reaktor 2 eingestellt. Der entstehende Ruß wird mit einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff ($y_{\text{O}_2} = 5 \text{ Vol.-%}$) bei einer Temperatur von 700 °C 30 min lang abgebrannt. Die Versuche wurden mit Katalysatoren im reduzierten Zustand durchgeführt.

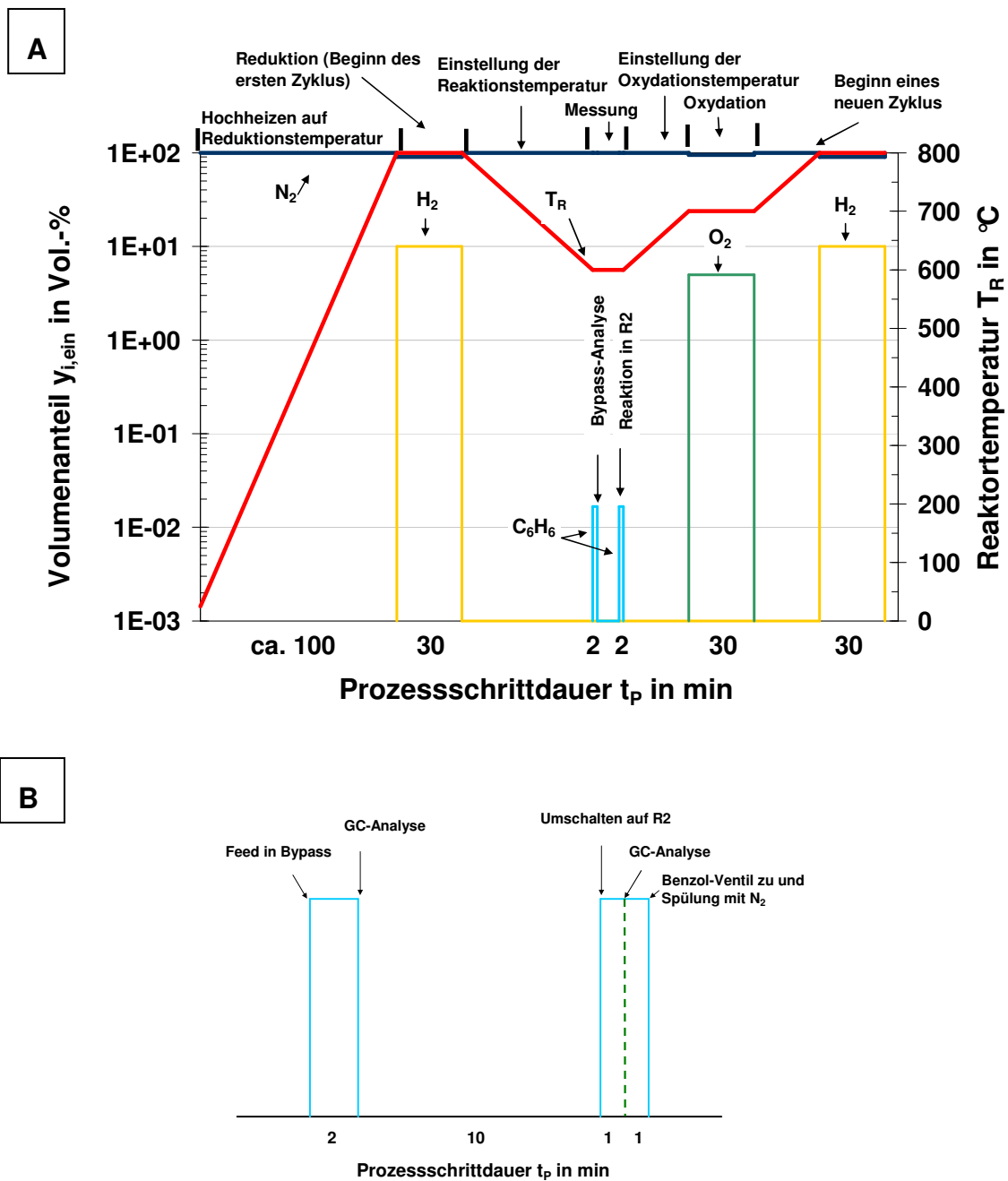


Abbildung 8.1: Versuchsprogramm an der ATA für A) Kurzzeitmessungen; B) Detaillierte Messschritte für die Messung aus A)

8.1.2 Katalysatoraktivierung

Bevor er dem Reaktionsgas für eine Messung ausgesetzt wurde, wurde der Katalysator aktiviert. Für die 3 ersten Zyklen zeigt Abbildung 8.2A eine Umsatzzunahme mit zunehmender Zyklenzahl. Für Kurzzeitmessungen müssen erst 2 Zyklen

durchgeführt werden, bevor nahezu reproduzierbare Ergebnisse für die nächsten 4 Zyklen gemessen werden. Bei Langzeitmessungen (Abbildung 8.2B) reicht ein Zyklus, um die gemessenen Daten zu reproduzieren.

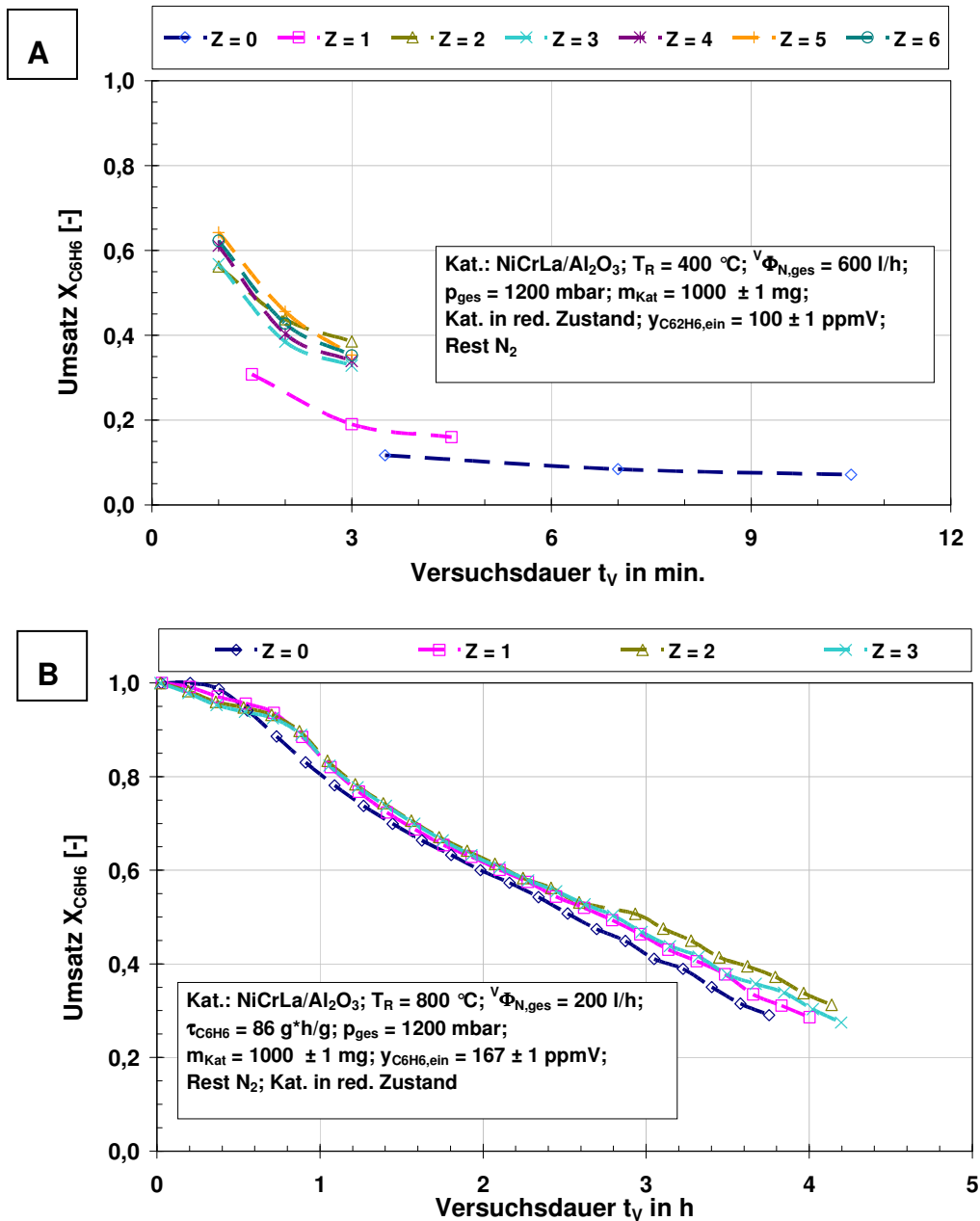


Abbildung 8.2: Aktivierung einer Katalysatorprobe mit A) Kurzzeitmessungen und B) mit Langzeitmessung bei zunehmender Zyklenzahl Z an de ATA

Mit Hilfe von REM-Aufnahmen konnte auf eine Partikelgrößenveränderung bzw. Dispersionsänderung zwischen einem frischen und einem aktivierten (gebrauchten) Katalysator geschlossen werden.

Nach Abbildung 8.3 scheinen die Partikel der gebrauchten Oberfläche (Abbildung 8.3B) kleiner zu sein als die des frischen Katalysators.

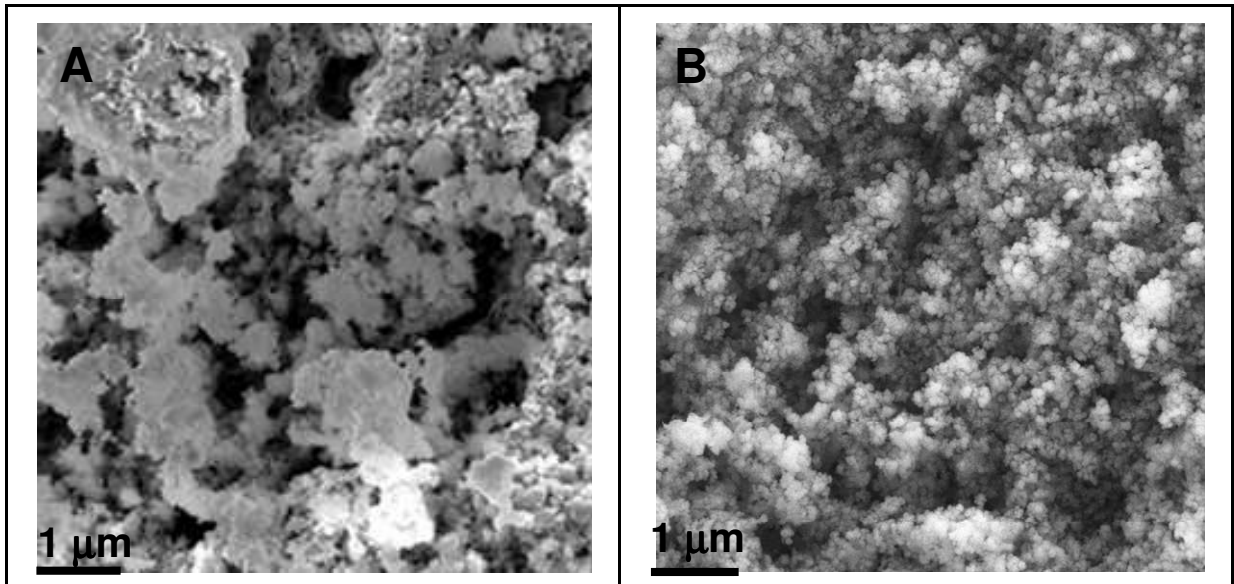


Abbildung 8.3: REM-Aufnahmen eines A) frischen NiCrLa/Al₂O₃-Katalysators und B) eines gebrauchten Katalysators nach 20 h Betrieb mit $y_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{ein}} = 500 \text{ ppmV}$, $y_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{ein}} = 100 \text{ ppmV}$ in N₂ und $v_{\Phi}^{\text{N,ges}} = 180 \text{ l/h}$, $T_{\text{R}} = 800 \text{ °C}$

8.1.3 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Bei der Reaktion der KW an den aktiven Oberflächen werden die Katalysatoren durch den dabei entstehenden Ruß desaktiviert. Diese Desaktivierung ist reversibel, wenn der Ruß abgebrannt und der Katalysator damit regeneriert werden kann. Beide Prozesse (Reaktion + Regeneration) bilden einen (Versuchs-)Zyklus (s. Abbildung 8.1A). Nach dem nullten Zyklus (Aktivierungszyklus) werden im Fall von Kurzzeitmessungen mehrere Zyklen durchgeführt, wobei der Katalysator als jeweils komplett regeneriert angenommen wird. Diese Annahme wird durch die in Abbildung 8.4 gezeigten Ergebnisse legitimiert. Auch nach 37 kurzen Zyklen liefert der Katalysator nahezu die gleichen Umsätze wie in früheren Zyklen.

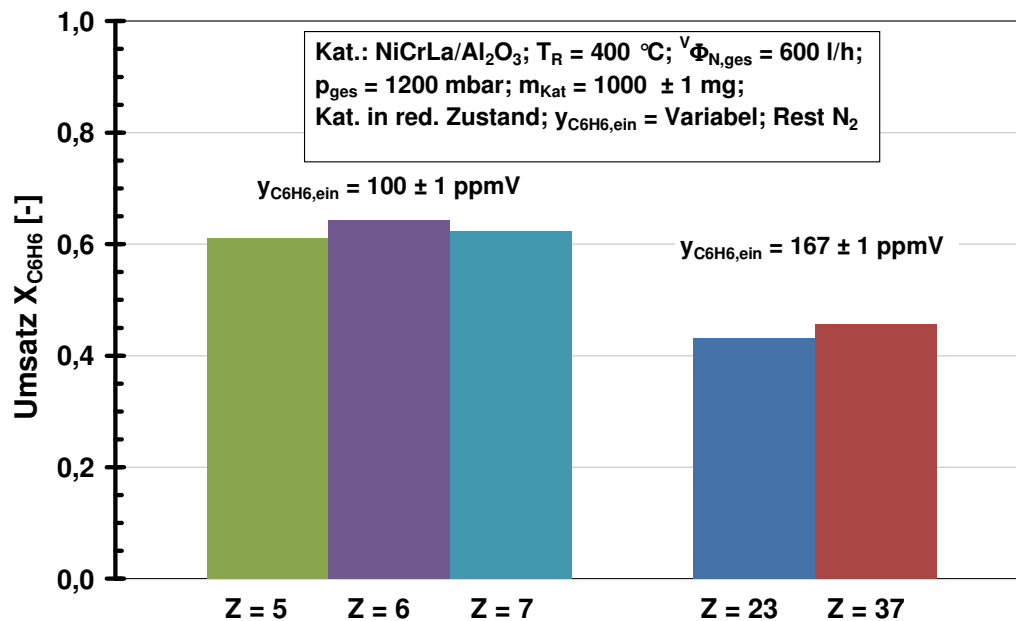


Abbildung 8.4: Nachweis der Reproduzierbarkeit für die Kurzzeitmessungen an der ATA

8.2 Differentielle Stoffbilanz und Benzol-Ergebnisse

8.2.1 Differentielle Stoffbilanz

Für die Auswertungen wurde ein isothermer Plug-Flow-Reaktor (PFR) angenommen, da die kurze Strecke der Schüttung sich in einer isothermen Zone befindet. (die Temperatur entlang der Schüttung schwankt um circa maximal 3 K (s. Temperaturprofile im Anhang Kap. B.2)).

In Abbildung 8.5 sind die für die Stoffbilanz relevanten Größen dargestellt.

Die allgemeine Stoffbilanz für eine beliebige Komponente i lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla(c_i \cdot w) - \nabla(-D_i \cdot \nabla c_i) + \sum_n v_{i,n} \cdot r'_n \cdot \frac{\rho_{Schütt}}{\varepsilon} \quad (8.1)$$

Folgende Annahmen werden für den in dieser Arbeit verwendeten Reaktor getroffen:

1. Es wurden Bodenstein-Zahlen größer als 50 berechnet (Kap. B.2.3 im Anhang). Die axiale Dispersion wurde aus diesem Grund vernachlässigt.
2. Es findet kein Stofftransport über die Reaktorwand statt.
3. Es liegt eine zeitliche Stationarität vor (Keine Akkumulation).
4. Die Volumenänderung während der Reaktion ist wegen der starken Verdünnung vernachlässigbar.
5. Es liegt nur ein axiales Konzentrationsprofil vor.
6. Für die Kurzzeitmessungen ist die Porosität ε konstant
7. Für die Messungen mit Benzol wurde nur eine Spaltung von Benzol in Ruß und H_2 gemäß Gl. 8.2 angenommen

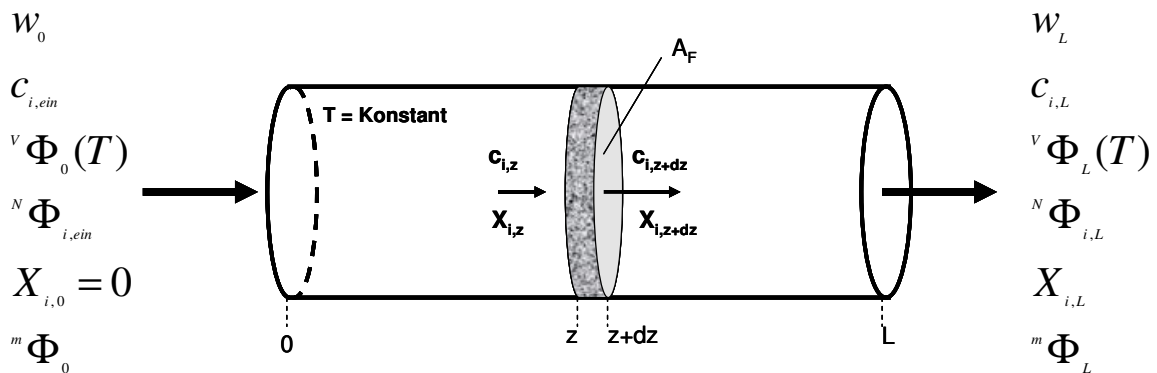


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung der Bilanzierung im Strömungsrohr (PFR)



Damit vereinfacht sich Gl. 8.1 für Benzol mit Berücksichtigung der chemischen Gl. 8.2 zu:

$$\frac{\partial c_{C_6H_6}}{\partial t} = 0 = -\frac{w_0 \cdot d(c_{C_6H_6})}{\varepsilon \cdot dz} + r'_{C_6H_6,0} \cdot \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\varepsilon} \quad (8.3)$$

Anschließend:

$$\frac{dc_{C_6H_6}}{dz} = \frac{r'_{C_6H_6,0}}{w_0} \cdot \rho_{\text{Schütt}} \quad (8.4)$$

Die effektive spezifische Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol $r'_{C_6H_6,0}$ beschreibt die Stoffmengenänderung von Benzol mit der Zeit bei vollständiger Aktivität des Katalysators und bezieht sich auf die Katalysatormasse m_{Kat} .

$$r'_{C_6H_6,0} = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{dN_{C_6H_6}}{dt} \quad (8.5)$$

Die Schüttdichte $\rho_{Schütt}$ ist definiert als:

$$\rho_{Schütt} = \frac{m_{Kat}}{V_{Schütt}} = \frac{m_{Kat}}{A_F \cdot L_{Schütt}} \quad (8.6)$$

dann

$$L_{Schütt} = \frac{m_{Kat}}{A_F \cdot \rho_{Schütt}} \quad (8.7)$$

Wird Gl. 8.7 differenziert dann ergibt sich:

$$dL_{Schütt} = dz = \frac{dm_{Kat}}{A_F \cdot \rho_{Schütt}} \quad (8.8)$$

Für einen konstanten Volumenstrom wird der Benzolumsatz $U_{C_6H_6}$ definiert als:

$$X_{C_6H_6} = \frac{c_{C_6H_6,ein} - c_{C_6H_6}}{c_{C_6H_6,ein}} = 1 - \frac{c_{C_6H_6}}{c_{C_6H_6,ein}} \quad (8.9)$$

Nach Differentiation von Gl. 8.9:

$$dX_{C_6H_6} = -\frac{dc_{C_6H_6}}{c_{C_6H_6,ein}} \quad (8.10)$$

Gl. 8.8 in 8.4 ergibt:

$$A_F \cdot \frac{dc_{C_6H_6}}{dm_{Kat}} = \frac{r'_{C_6H_6,0}}{w_0} \quad (8.11)$$

und 8.10 in 8.11 ergibt:

$$-A_F \cdot c_{C_6H_6,ein} \frac{dX_{C_6H_6}}{dm_{Kat}} = \frac{r'_{C_6H_6,0}}{w_0} \quad (8.12)$$

Gl. 8.12 wird nach $r'_{C_6H_6,0}$ aufgelöst:

$$r'_{C_6H_6,0} = -A_F \cdot w_0 \cdot c_{C_6H_6,ein} \frac{dX_{C_6H_6}}{dm_{Kat}} = -N_{\Phi_{C_6H_6,ein}} \cdot \frac{dX_{C_6H_6}}{dm_{Kat}} \quad (8.13)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol bei vollständiger Katalysatoraktivität kann in Masse umgerechnet werden und schreibt sich $R'_{C_6H_6,0}$.

$$R'_{C_6H_6,0} = \tilde{M}_{C_6H_6} \cdot r'_{C_6H_6,0} \quad (8.14)$$

8.13 in 8.14 und umgeformt ergibt:

$$R'_{C_6H_6,0} = - \frac{dX_{C_6H_6}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{\tilde{M}_{C_6H_6} \cdot N_{C_6H_6,ein}}\right)} = - \frac{dX_{C_6H_6}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{m_{C_6H_6,ein}}\right)} \quad (8.15)$$

Mit der in Gl. 5.32 definierten Verweilzeit ergibt sich die Reaktorauslegungsgleichung für Benzol als Feedgas:

$$R'_{C_6H_6,0} = - \frac{dX_{C_6H_6}}{d(\tau_{C_6H_6})} \quad (8.16)$$

Analog zur Gl. 8.5 wird die effektive spezifische Rußbildungsgeschwindigkeit (Kohlenstoff) $r'_{C,0}$ beschrieben als die gebildete Kohlenstoffmenge über der Zeit bei vollständiger Katalysatoraktivität (Anfang der Reaktion).

$$r'_{C,0} = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{dN_c}{dt} \quad (8.17)$$

Analog zur Gl. 8.14 ist R'_C die in Masse umgerechnete effektive Bildungsgeschwindigkeit von Ruß:

$$R'_{C,0} = \tilde{M}_c \cdot r'_{C,0} \quad (8.18)$$

Aus der stöchiometrischen Gl. 8.2 ist zu erkennen, dass:

$$r'_{C,0} = -6 \cdot r'_{C_6H_6,0} \quad (8.19)$$

Die Gleichungen 8.14, 8.18 und 8.19 werden zusammengefasst zu:

$$R'_{C,0} = - \frac{6 \cdot \tilde{M}_c}{\tilde{M}_{C_6H_6}} \cdot R'_{C_6H_6,0} \quad (8.20)$$

8.20 in 8.16 ergibt:

$$R'_{C,0} = \frac{6 \cdot \tilde{M}_c}{\tilde{M}_{C_6H_6}} \cdot \frac{dX_{C_6H_6}}{d\tau_{C_6H_6}} \quad (8.21)$$

Da im Feed nur Benzol als Kohlenwasserstoff vorhanden ist, kann mit Berücksichtigung von Gl. 5.35 die Gl. 8.21 umgeschrieben werden:

$$R'_{C,0} = \frac{dX_{C_6H_6}}{d\tau_c} \quad (8.22)$$

8.2.2 Reaktionskinetik der Benzolumwandlung

Die Messungen zur Bestimmung der Benzolumwandlungskinetik erfolgten jeweils isotherm in einem Integralkreaktor (Abbildung 5.6) mit einer Katalysatormasse $m_{\text{kat}} = 10 \text{ g}$ bei einem Druck von $p_{\text{ges}} = 1200 \text{ bar}$. Hierbei wurden die Verweilzeiten $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6}$ zwischen $25 \text{ g}^*\text{h/g}$ und $85 \text{ g}^*\text{h/g}$ und die Temperaturen zwischen $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $600 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert. Der Eintrittsvolumenanteil des Gasgemisches im Reaktor wurde konstant auf ca. $y_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{ein}} = 170 \text{ ppmV}$ gehalten.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen zur Kinetik, wurden Messungen zur Überprüfung einer eventuellen Begrenzung durch Transportlimitierung durchgeführt. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass die Reaktion im kinetisch kontrollierten Regime abläuft und dass Diffusionseffekte keinen bedeutenden Einfluss auf den Prozess haben. Im Anhang Kap. D.2.3 sind Ergebnisse aus diesen Untersuchungen gezeigt.

Im gemessenen kinetisch kontrollierten Bereich hängt der Umsatz allein von der Temperatur, dem Druck, den Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner und der Verweilzeit $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (oder τ_{C}) ab. Abbildung 8.6 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (Abbildung 8.6A) und der Temperatur (Abbildung 8.6B). Der Umsatz scheint linear mit zunehmender Verweilzeit zuzunehmen. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit $R'_{\text{C}_6\text{H}_6,0}$ kann mit der Gl. 8.16 ermittelt werden. Analog kann die gemessene Rußbildungsrate $R'_{\text{C},0}$ aus Gl. 8.21 ermittelt werden oder direkt nach Gl. 5.21 ausgerechnet werden (Abbildung 8.7).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen jeweils den Ableitungen der in Abbildung 8.6A dargestellten Kurven. Im gemessenen Bereich sind die Funktionen nahezu linear und erinnern an eine Reaktion nullter Ordnung. Die Erklärung dafür können die Bildungsmechanismen der Kohlenstoffnanofasern geben, die die Benzolumwandlung an der Katalysatoroberfläche bestimmen. Benzol zersetzt sich erst auf den aktiven Zentren und bildet rasch eine erste Schicht aus Nanofasern auf dem Katalysator. Der Umsatz von Benzol wird dann von den Wachstumsmechanismen der Nanofasern bestimmt (Kap. 3.4.3).

Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für heterogene Reaktionen können meist in Modellansätzen bezüglich der Adsorption und der Desorption der Reaktionspartner an aktiven Zentren formuliert werden ([124], [177], [179]). Ziel dieser Voruntersuchungen ist allerdings nicht, eine Modellgleichung für die Reaktions- und die Desaktivierungskinetik abzuleiten. Das Auffinden von Abhängigkeiten könnte aber eventuell helfen, in weiteren Arbeiten, eine Gleichung bzw. eine Korrelation für die Rußbildungsrate $R'_{\text{C}_6\text{H}_6,0}$ für die Reaktorauslegung nach Gl. 8.16 zu bestimmen.

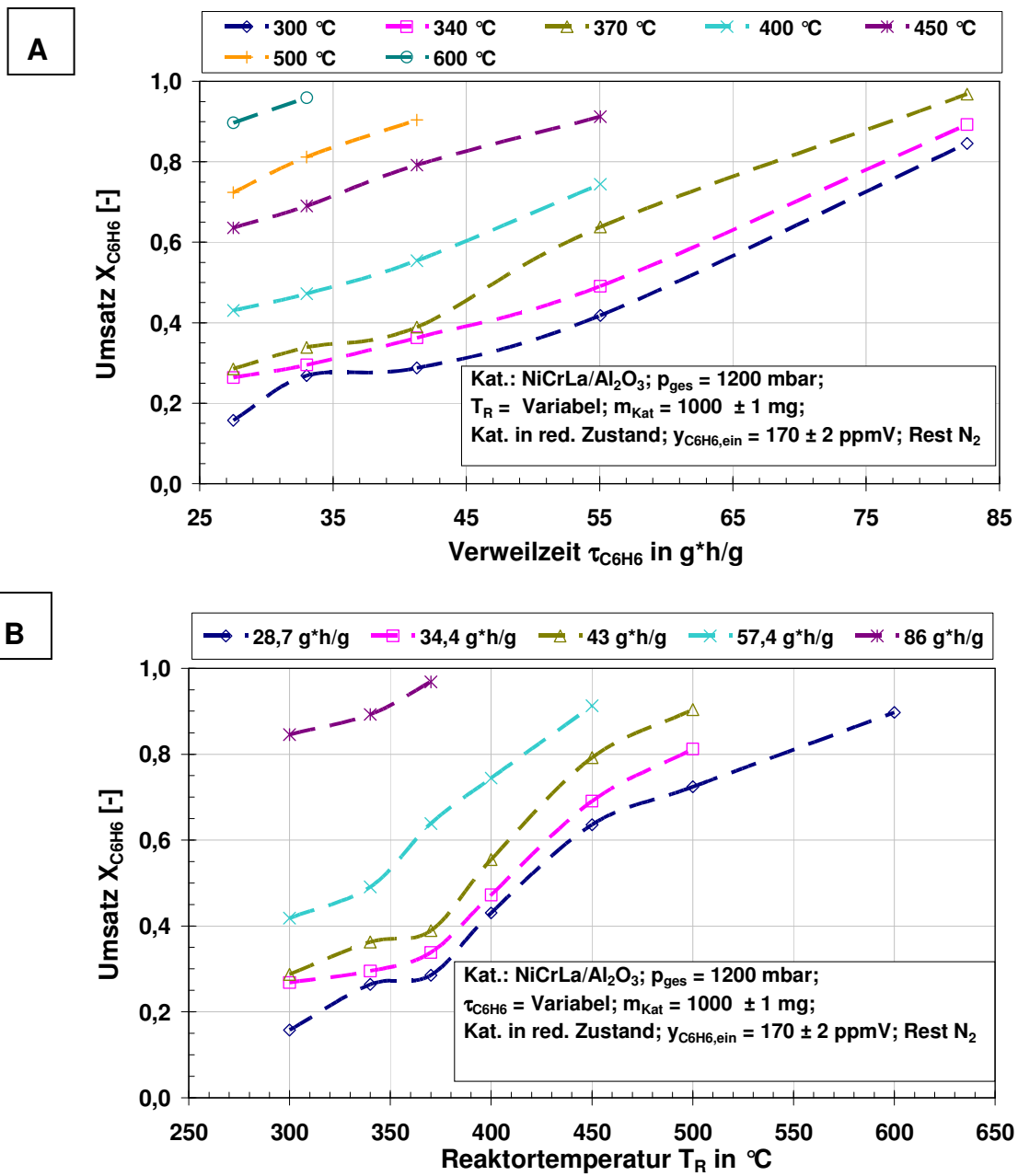


Abbildung 8.6: Einfluss der A) Verweilzeit und der B) Temperatur auf den Umsatz von Benzol

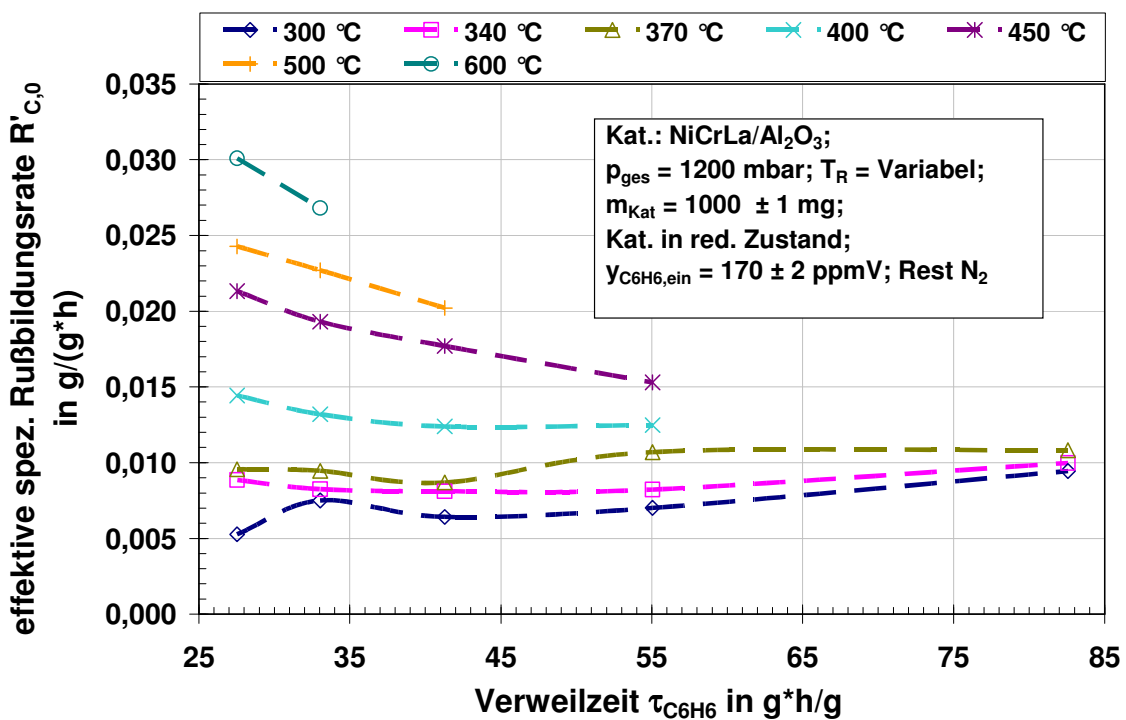


Abbildung 8.7: Einfluss der Verweilzeit und der Temperatur auf die effektive Rußbildungsrate

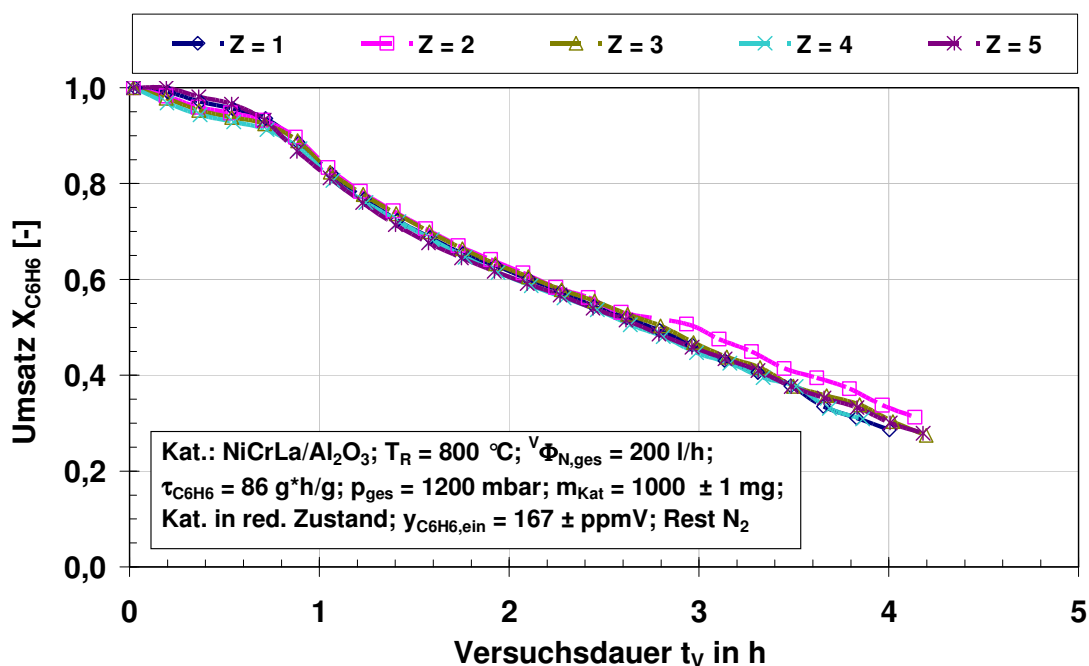
9 Desaktivierungsverhalten der eingesetzten Katalysatoren

Zur Untersuchung der Desaktivierung des NiCrLa/Al₂O₃-Katalysators wurde analog zum Kap. 8 ein Versuchsprogramm für Langzeitmessungen entwickelt (siehe Anhang Abbildung D.10). An der ATA wurde dieses Katalysatorsystem in Form einer Schüttung untersucht, während es unter Vakuum an der VTA sowohl als Schüttung als auch als Wabenträger eingesetzt wurde.

9.1 Desaktivierungskinetik des NiCrLa/Al₂O₃-Katalysators beim Benzolcracken an der „ATA“

9.1.1 Zyklenbeständigkeit des NiCrLa/Al₂O₃-Katalysators

Abbildung 9.1 zeigt, dass der Katalysator auch 5 Zyklen nach dem Aktivierungszyklus näherungsweise den gleichen Desaktivierungsverlauf aufweist. Dies beweist, dass auch für relativ große Zykluszahlen der Katalysator sehr beständig ist gegen die wechselnden Bedingungen, die innerhalb eines Zyklus herrschen, nämlich die Reduktion mit H₂, die Beladungsphase mit Ruß (Crackreaktion) und die Regeneration durch Oxidation mit O₂. Vor allem bei der Oxidation besteht die Befürchtung, dass bei der Rußverbrennung Temperaturspitzen auftreten, die die Katalysatoroberfläche wesentlich beeinträchtigen und zu einer raschen irreversiblen Desaktivierung führen. Aus dieser Abbildung kann auch abgeleitet werden, dass der Katalysator nach wenigen Zyklen immer noch voll aktiv für weitere Messungen ist.

Abbildung 9.1: Nachweis der Zyklenbeständigkeit des NiCrLa/Al₂O₃-Katalysators

9.1.2 Einfluss des Wasserstoffs auf die Aktivität

Aus älteren Untersuchungen des EBI ist bekannt, dass die Zugabe von H₂ die Produktzusammensetzung bei der homogenen Pyrolyse beeinflusst. Es wurde daher dem Benzol im Reaktor 2 H₂ zugegeben, um den Einfluss des Wasserstoffs über die Rußbildung zu verifizieren. Abbildung 9.2 belegt den höheren Widerstand des Katalysators gegen die Desaktivierung durch die H₂-Zugabe. Diese wirkt prinzipiell aber nicht linear mit der Konzentration wie die nur noch leichte Verbesserung des Desaktivierungswiderstands beim Verdoppeln der Konzentration zeigt.

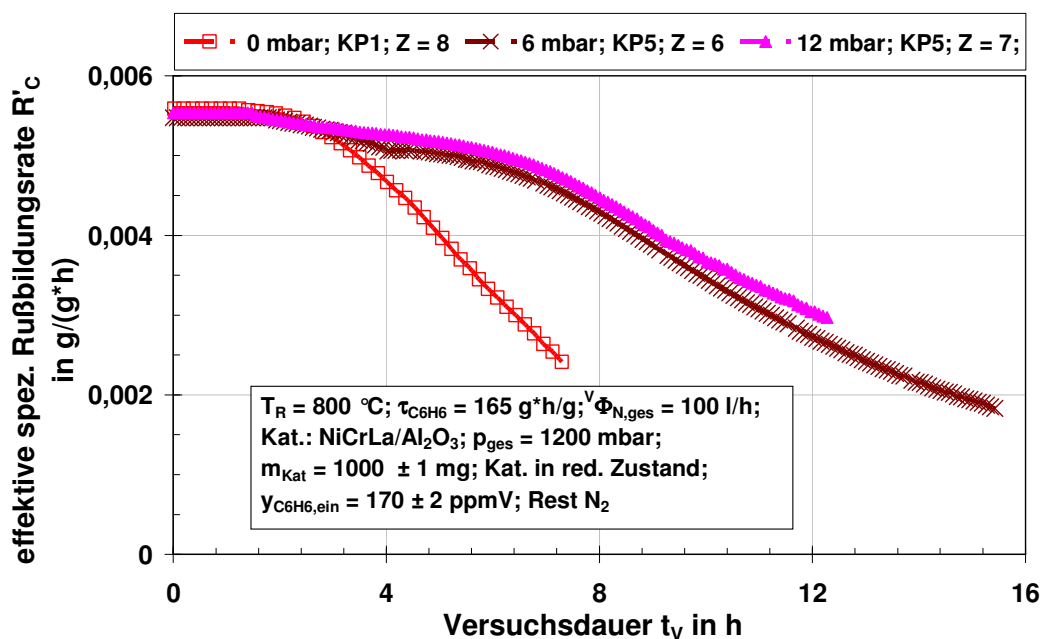


Abbildung 9.2: Einfluss von Wasserstoff auf die Desaktivierung des Katalysators, untersucht an der ATA

9.1.3 Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Aktivität und den Druckverlust

In den Abbildung 9.3 und 9.4 wird der Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Desaktivierung gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Desaktivierung mit zunehmender Temperatur nur leicht verzögert werden kann. Es ist aber auch festzuhalten, dass verschiedene Überschneidungen zwischen 600 °C und 800 °C bei $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6} = 83 \text{ g}^*\text{h/g}$ und zwischen 500 °C und 600 °C bei $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6} = 165 \text{ g}^*\text{h/g}$ keine eindeutige Aussage über den Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierung unter diesen Bedingungen zulassen. Eindeutig ist allerdings der Einfluss der Verweilzeit. Je höher die Verweilzeit ist desto länger der Katalysator aktiv bleibt. Während die Desaktivierung bei $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6} = 83 \text{ g}^*\text{h/g}$ schon nach 30 Minuten anfängt, fängt sie erst nach 12 Stunden für $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6} = 330 \text{ g}^*\text{h/g}$ an. Dieses Verhalten konnte hier nicht erklärt werden. Der Katalysator desaktiviert nie vollständig sondern erreicht einen nahezu stationären Wert bei tiefer Leistung. Dies wird in Abbildung 9.4B deutlich. Bei ausreichend hoher Verweilzeit ($\tau_{\text{C}_6\text{H}_6} = 330 \text{ g}^*\text{h/g}$) ist kaum noch ein Unterschied im Desaktivierungsverhalten zwischen 500 °C und 800 °C zu erkennen. Hier hat die Temperatur kaum noch Einfluss auf das Desaktivierungsverhalten des Katalysators. Die niedrigere Temperatur (500 °C) scheint hier auf den ersten Blick

sogar einen leichten Vorteil gegenüber der höheren zu haben, da sie einen höheren, stationären Wert von ca. 45 % Aktivität aufweist.

Der Druckverlust um den Spaltreaktor ist allerdings bei milden Temperaturen (500 °C) erheblich höher als bei hohen Temperaturen (800 °C). Wie in Kap. 7.4.2.5 erwähnt, kann die gemessene Druckdifferenz Auskunft über die Struktur des produzierten Rußes geben. Im Gegenteil zu den anderen Verweilzeiten, bleibt der Katalysator bei $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6} = 330 \text{ g}^*\text{h/g}$ länger aktiv.

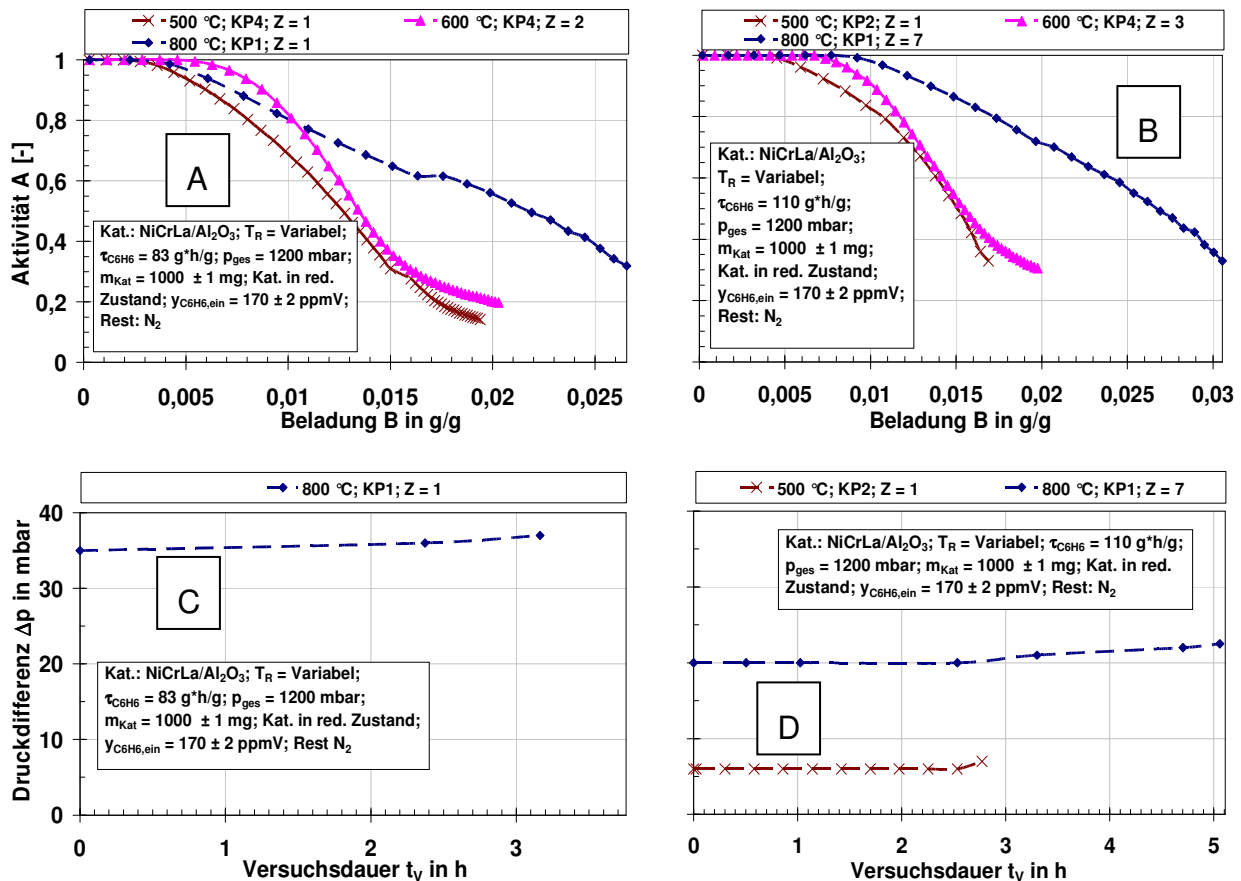


Abbildung 9.3: Einfluss der Beladung auf die Aktivität und den Druckdifferenzverlauf bei verschiedenen Verweilzeiten und Temperaturen beim Benzolcracken an der ATA: $\tau_{\text{C}_6\text{H}_6}$ für A und C): 83 g*^h/g; für B und D): 110 g*^h/g

Abbildung 9.4D zeigt, dass bei 800 °C die Druckdifferenz über 25 Stunden linear mit der Zeit bzw. mit der Beladung zunimmt. Hier werden noch hauptsächlich CNF produziert, die nur zu einer geringen Druckverlustzunahme führen (siehe Abbildung 7.19). Bei niedrigeren Temperaturen unterhalb 600 °C (hier am Beispiel von 500 °C) sind drei Bereiche erkennbar. Im ersten Bereich nimmt die Druckdifferenz linear zu. In diesem Fall wird zwar auch amorpher Ruß mitproduziert, aber der

Anteil an strukturiertem (CNF) ist noch so groß, dass die Druckdifferenz linear zunimmt. Nach ca. 9 Stunden erreicht die Beladung einen Wert von 0,02 g/g. Die hier eingestellte Verweilzeit scheint sehr günstig für eine ausreichende Produktion des amorphen Rußes, der in Abbildung 7.19 gezeigt ist. Dieser Ruß lagert sich in der Katalysatorschüttung ab, senkt ihre Porosität und bewirkt dabei eine scheinbar exponentielle Druckdifferenzzunahme. Im dritten Bereich verläuft die Zunahme nach Erreichen eines sehr hohen Strömungswiderstands wieder linear. Die noch niedrige Druckdifferenz bei relativ hoher Beladung mit CNF liegt an ihren Eigenschaften. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die bei 800 °C produzierten CNF eine höhere Schüttdichte haben als der bei 500 °C produzierte amorphe Ruß. Aus diesem Grund würden die CNF weniger Volumen brauchen und die Porosität (bzw. die Leerräume der Katalysatorschüttung) langsamer abnehmen.

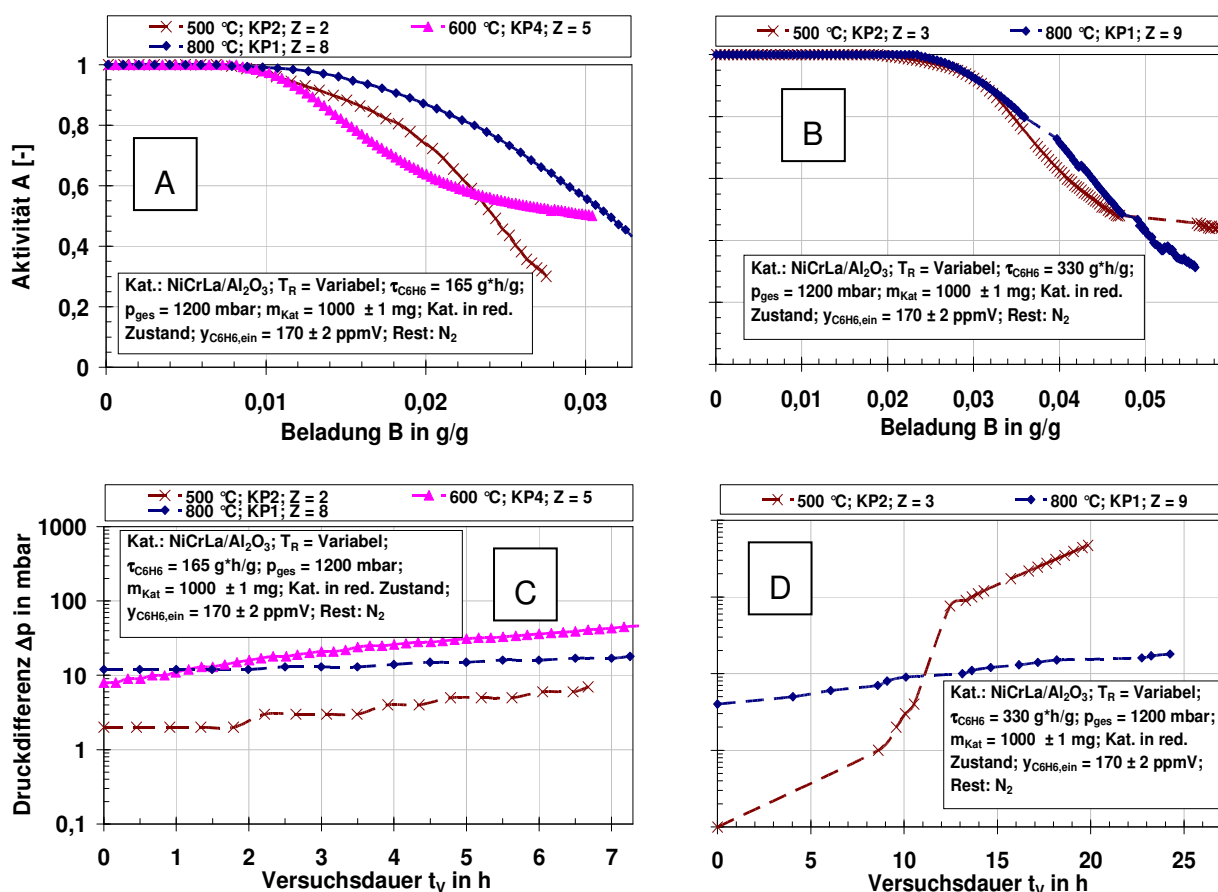


Abbildung 9.4: Einfluss der Beladung auf die Aktivität und den Druckdifferenzverlauf bei verschiedenen Verweilzeiten und Temperaturen beim Benzolcracken an der ATA: τ_{C₆H₆} für A und C): 165 g*h/g; für B und D): 330 g*h/g

Aus den gewonnenen Kenntnissen kann vermutet werden, dass die gemessene Aktivität wieder zunehmen könnte, da die Oberfläche des gebildeten amorphen Rußes als Keim für das heterogene Cracken von Kohlenwasserstoffen dienen kann.

9.2 Versuche an der Vakuum-Test-Apparatur „VTA“

Für eine industrielle Anwendung kann der Betrieb mit niedrigen Drücken (< 11 mbar) sich als ein Vorteil für den Einsatz von Katalysatoren erweisen. In diesem Bereich werden weniger HKW und Ruß gebildet, die für den Katalysator schwerer zu cracken sind und eine schnellere Desaktivierung verursachen (Kap. 8 und Anhang D.2).

Als Einsatzgas für den nachgeschalteten Spaltreaktor an der VTA wurde die im Anhang in Abbildung C.9 dargestellte Zusammensetzung verwendet.

9.2.1 Vergleich des Desaktivierungsverhaltens von Schüttung und von Wabenträger unter Vakuum

Die Tabelle 9.1 zeigt die Eigenschaften der unter Vakuum eingesetzten Katalysatorsysteme. Da jedoch die verwendeten Trägermaterialien (Al_2O_3 -Kugel und Cordierit-Wabenträger) unterschiedliche Geometrie und Dichte haben, wurde eine GHSV (Gas Hourly Space Velocity) definiert, um die zwei verwendeten Katalysatorformen (Wabenträger und Schüttung) zu vergleichen. Die Tabelle zeigt allerdings, dass die zwei eingesetzten Katalysatoren stark unterschiedliche Eigenschaften haben. So zeigt die Kugelschüttung 104-fach mehr BET-Oberfläche, näherungsweise 8-mal mehr aktive Masse und 3-mal mehr Volumen als der Wabenträger (S. 173 und 174).

Üblicherweise wird die Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) angegeben durch:

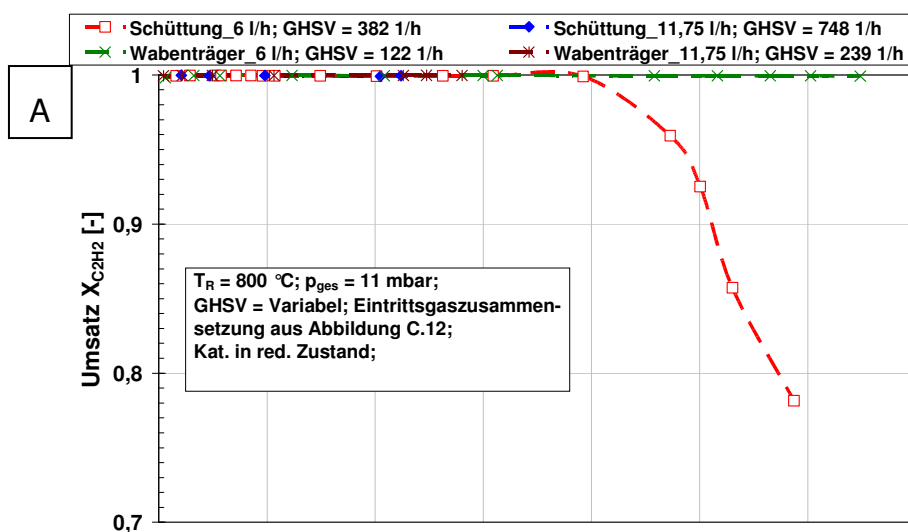
$$GHSV = \frac{v \cdot \Phi_{N_{ges}, ein}}{V_{Kat}} \quad (9.1)$$

Tabelle 9.1: Eigenschaften der in der VTA eingesetzten Katalysatoren

Katalysator-system	Spez. Oberfläche in m^2/g	Eingesetzte Gesamtmasse an Katalysatorsystem in g	Absolute Oberfläche des eingesetzten Katalysatorsystems in m^2	Beladung des imprägnierten aktiven Katalysatormaterials in g/g	Masse des imprägnierten aktiven Katalysatormaterial in g	Beschreibung	V_{kat} in l
NiCrLa/ Al_2O_3 -Schüttung	45,2	70	3164	0,122	7,564	Korndurchmesser $d_k = 8,5$ mm	0,0491
Wabenträger	1,9	15,97	30,343	0,06	0,96	Viereckige Kanäle: Kante $a = 1$ mm	0,0157

Für die Versuche wurde der Normvolumenstrom im Vakuumreaktor auf 6,3 l/h und auf 12 l/h eingestellt und das dort erzeugte Pyrolysegas in den Spaltreaktor eingeleitet (Kap. 5.3). Für die Berechnung der GHSV wurden Ausgangsnormvolumenströme von 6 l/h für einen Eingangsvolumenstrom in den Vakuumreaktor von 6,3 l/h bzw. 11,75 l/h für 12 l/h gerechnet (Gl. 5.41).

Das Katalysatorsystem zeigt sich in beiden verwendeten Formen geeignet (s. Abbildung 9.5) für die Umsetzung von Ethin, Benzol und Naphthalin in Ruß und Wasserstoff. Abbildung 9.5A zeigt, wie erwartet, dass Ethin länger vollständig umgesetzt wird als die anderen Komponenten. Die Messungen mit 11,75 l/h dauerten weniger als 12 Stunden, da der Katalysator bei der ersten Umsatzsenkung einer Komponente als desaktiviert angenommen wurde. Hier trat schon nach 4 h die Abnahme des Benzol- und des Naphthalinumsatzes ein. Dagegen dauerten die Messungen mit dem niedrigen Volumenstrom (6 l/h) 11 h für die Schüttung, bevor eine Benzolumsatzabnahme beobachtet wurde, und bis zu 18 h beim Einsatz von Wabenträgern. Bezüglich Naphthalins ist sogar beim Wabenträger keine Desaktivierung zu sehen. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Auswahl von Benzol als Modellgas und als Indikator für die Beschreibung der Desaktivierung angepasst ist.



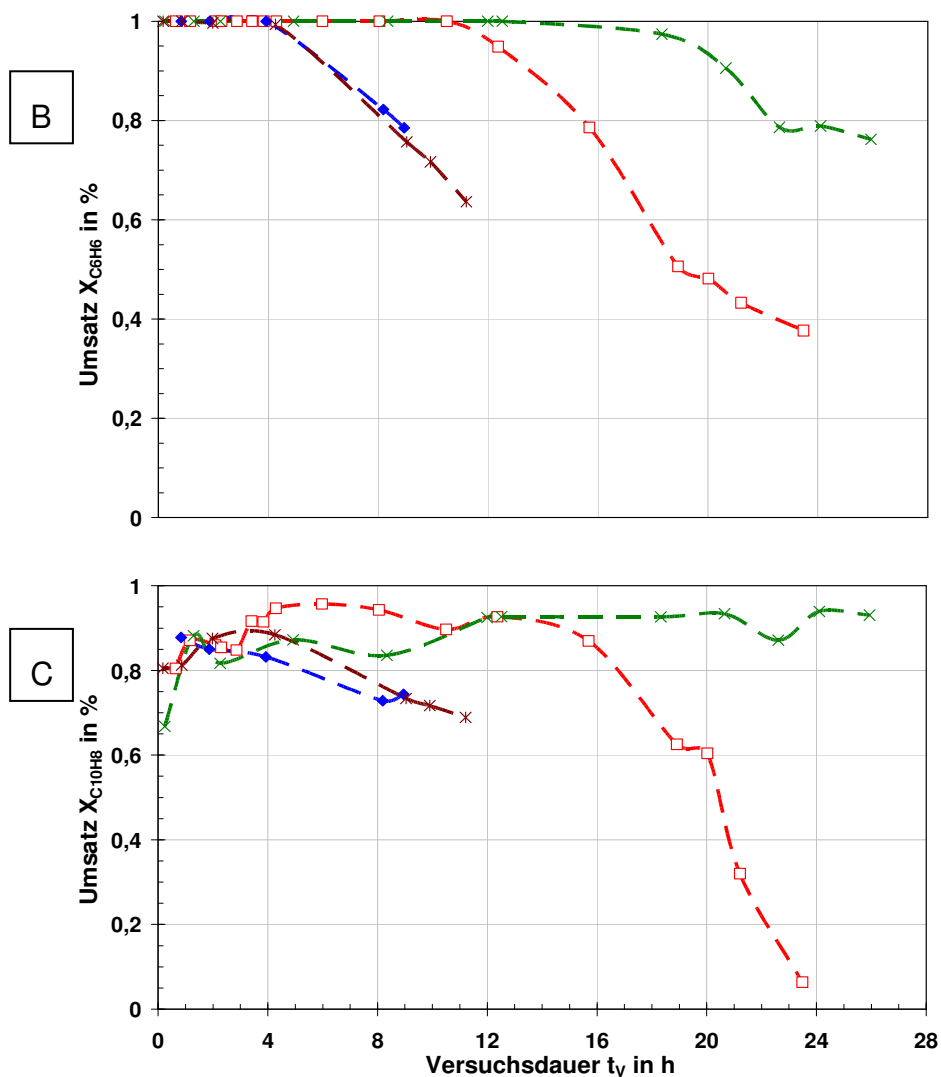


Abbildung 9.5: Katalysatordeaktivierungsverlauf: A) Ethin- B) Benzol- und C) Naphthalinumsatz

Die unter Atmosphärendruck erzielten Ergebnisse werden unter Niederdruckbedingungen bestätigt. Bei hohen Verweilzeiten, die hier durch den niedrigen Volumenstrom 6 l/h realisiert sind, beweist sich der Katalysator als sehr widerstandsfähig gegen Desaktivierung. Auch die Druckdifferenzzunahme wird erwartungsgemäß stark reduziert. Abbildung 9.6 zeigt, dass die Druckdifferenz mit zunehmender Produktion und Ablagerung an Ruß zunimmt. Die leichte Abnahme, die am Beginn der Messungen zu sehen ist, ist auf die Oxidation der KW (z.B. CH_4 siehe Abbildung 9.8) mit dem restlichen Sauerstoff des nicht vollständig reduzierten Katalysators zurückzuführen. Die CO-Produktion ist verantwortlich für einen kurzzeitig höheren Volumenstrom (Abbildung 9.8B), der die Druckdifferenz (Abbildung 9.6) steigert. Das Phänomen hört auf, wenn der Sauerstoff total verbraucht ist.

Die Druckdifferenzzunahme ist allerdings sehr gering beim Einsatz vom Waben-träger. Beispielweise wird 12 h lang keine Zunahme bei 11,75 l/h beobachtet. Bei 6 l/h bleibt die Druckdifferenz sogar mehr als 22 h konstant.

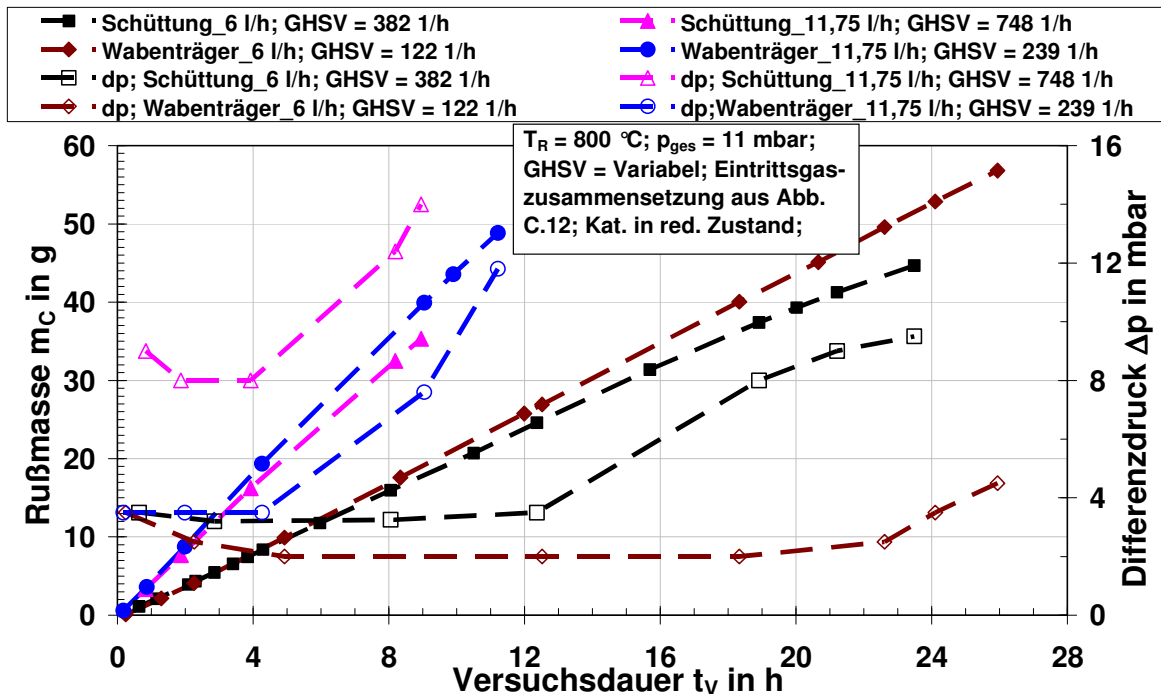


Abbildung 9.6: Rußproduktion und Zunahme der Druckdifferenz im Spaltreaktor beim katalytischen Cracken von Pyrolysegas an der VTA

Obwohl der Wabenträger weniger aktive Oberfläche und aktive Katalysatormasse als die Katalysatorschüttung hat, zeigt er, für das gleiche zugegebene Pyrolyse-gasstrom- und -zusammensetzung, unter gleichen Messbedingungen, einen besse- ren Widerstand gegen die Desaktivierung und ein gutes Verhalten der Druckdif- ferenzzunahme. Dies lässt sich vermutlich durch eine günstigere Strömung und einen günstigeren Mechanismus der Rußablagerung in den Wabenträgerkanälen gegenüber den Leerräumen in der Schüttung erklären (Vgl. Kap. 7.4.2.3). Abbil- dung 9.7 stellt einen Vorschlag für die Abläufe der Prozesse in einem Wabenträ- gerkanal dar. Diese Prozesse können in vier Schritte zusammengefasst werden.

In einem ersten Schritt diffundieren die KW aus der Gasphase zu den Aktivzentren der Wabenträgeroberfläche. Dort werden sie in einem zweiten Schritt in Ruß und Wasserstoff umgesetzt. Im dritten Schritt diffundiert H_2 in die Gasphase. Hier bleibt ein Teil des produzierten Rußes auf der Oberfläche haften während der andere Teil (mechanisch instabile Kohlenstofffaser) von der Strömung mitgerissen wird. Das mit Ruß beladene Abgas kann in einem vierten Schritt außerhalb des Kanals strömen, ohne die aufwärts platzierten Aktivzentren durch weitere Ablagerung zu

desaktivieren. Der Ruß wird schließlich in einem nachgeschalteten Filter abgetrennt.

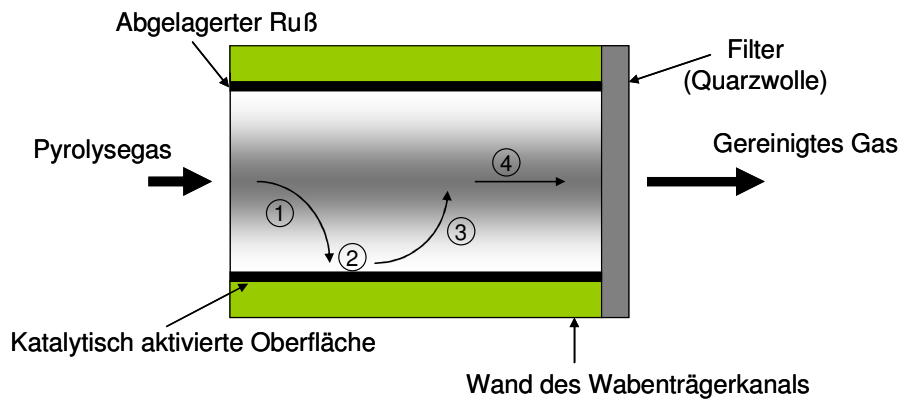


Abbildung 9.7: Schematische Darstellung der physikalischen und der chemischen Prozesse beim katalytischen Cracken von KW in einem Wabenträgerkanal

9.2.2 Einfluss des Oxidationszustands des Katalysators auf die CH_4 -Umsetzung

Die Abbildung 9.8 stellt den Verlauf des Methanumsatzes und den Verlauf der CO -Ausbeute dar. Wie in Kap. 9.2.1 erwähnt, stammt das CO aus der Reduktion des teilweise noch oxidierten Katalysators durch die KW. Das Pyrolysegas enthält ca. 5 Vol.-% Methan (Anhang Abbildung C.11). Methan wird bei den hier vorliegenden Bedingungen nicht gekrackt. Methan kann sogar in einem geringfügigen Umfang produziert werden. Allerdings zeigt Abbildung 9.8, dass dies nur für den Katalysator in reduziertem Zustand gilt. Wenn der Katalysator noch oxidiert ist, wird Methan vollständig umgesetzt.

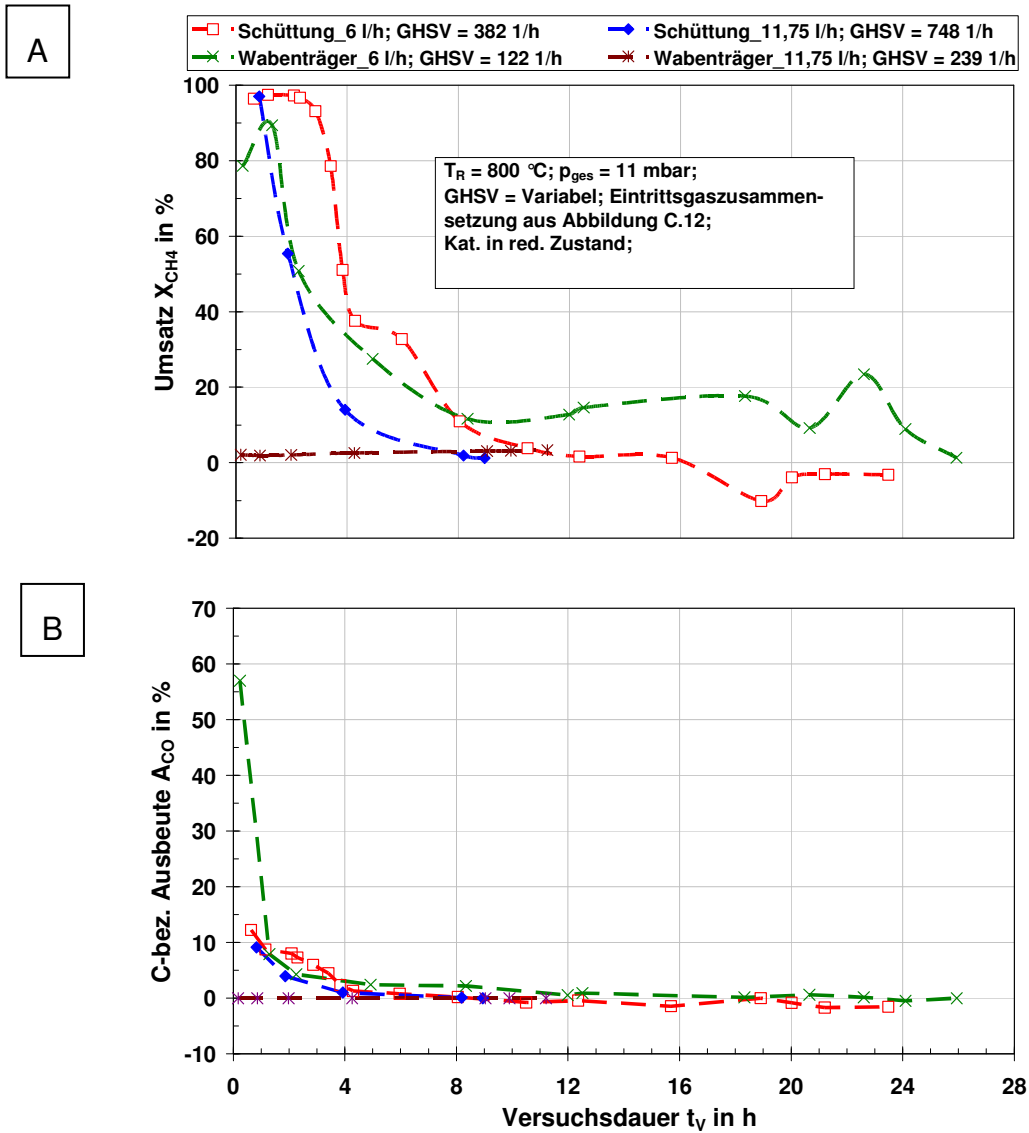


Abbildung 9.8: Verlauf des CH_4 -Umsatzes (A) und der CO-Ausbeute beim katalytischen Cracken von Pyrolysegas

10 Zusammenfassung

Die Niederdruckaufkohlung von Stahl mit Ethin ist ein modernes Verfahren, das zur Einsatzhärtung von Stahlbauteilen dient. Bei Temperaturen zwischen 900 und 1050 °C und Drücken unter 50 mbar werden Bauteile verschiedenster Geometrien wie Zahnräder, Wellen sowie Düsen durch heterogene Pyrolyse von Ethin in einem Ofen einsatzgehärtet. Der während der Pyrolyse auf der Bauteiloberfläche entstandene atomare Kohlenstoff diffundiert in die Stahloberfläche und sorgt für eine harte und verschleißfeste Bauteiloberfläche mit einem duktilen Kern.

Trotz mehrerer primärer Maßnahmen gegen die Aufbauproduktbildung durch die Auswahl der eingestellten Aufkohlungsbedingungen steht der breiten industriellen Anwendung des Verfahrens ein maßgeblicher Nachteil entgegen. Neben den erwünschten Oberflächenreaktionen werden in der Gasphase höhere und aromatische Kohlenwasserstoffe bis hin zu Ruß gebildet. Diese führen zur Verschmutzung des Ofenraums, der Begleitleitungen und der Armaturen. Zusätzlich kommt es zur Kontaminierung des Vakuumpumpenöls, die zur Verkürzung der Pumpenlebensdauer führt. Die erwähnten Probleme bewirken eine hohe Wartungshäufigkeit, die die Anlagenverfügbarkeit reduziert und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens begrenzt.

Eine Lösung zur Optimierung des Verfahrens der Niederdruckaufkohlung von Stahl ist eine katalytische Behandlung der schädlichen Kohlenwasserstoffe unmittelbar nach dem Aufkohlungssofen. Ein geeigneter Katalysator soll für das Cracken der Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Ruß sorgen. Der Katalysator ist mit einem Rußfiltersystem gekoppelt und wird zyklisch durch Verbrennung mit Luft regeneriert. Um einen kontinuierlichen Betrieb des eigentlichen Aufkohlungsprozesses zu gewährleisten, werden mindestens 2 parallele Spaltreaktoren vorgesehen. Diese Lösung hat mehrere Vorteile. Einerseits werden die nachgeschalteten Leitungen, Armaturen und die Vakuumpumpe vor den hoch siedenden Kohlenwasserstoffen und vor Ruß geschützt. Andererseits wird als Abgas nur noch leichter behandelbarer Wasserstoff von der Anlage produziert.

Problematisch bei der erwähnten Lösung ist allerdings die unvermeidbare Desaktivierung des Katalysators unter Pyrolysebedingungen. Der produzierte Ruß lagert sich auf den Aktivzentren des Katalysators ab und senkt seine Wirksamkeit erheblich. In diesem Fall handelt es sich um eine reversible Desaktivierung, die sich durch Rußverbrennung mit Luft aufheben lässt. Im Fall der irreversiblen Desaktivierung lässt sich die ursprüngliche Aktivität des Katalysators nicht mehr durch Regeneration erreichen. Diese kann beispielsweise durch Platzen der Katalysatorkörner während der Reaktion und durch Whiskerbildung vorkommen.

Ziel dieser Arbeit war es, zuerst einen geeigneten Katalysator für das Cracken der höheren und der zyklischen Kohlenwasserstoffen unter typischen Pyrolysebedingungen zu entwickeln. Der Katalysator sollte zyklenbeständig sein und abwechselnde Oxidations- und Reduktionsbedingungen ertragen können. Weiterhin sollte ein grundlegendes Verständnis über die Wirkung und die Aktivität des Katalysators und seine Desaktivierungsmechanismen gewonnen werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse sollten eine Basis für eine eventuelle Auslegung eines Spaltreaktors darstellen.

Zum Erreichen der gestellten Ziele wurden an einer Thermowaage verschiedene, selbst hergestellte Katalysatorproben untersucht, um ein geeignetes Katalysatorsystem zu identifizieren. Die vielversprechenden Katalysatorsysteme wurden unter Atmosphärendruck in einer Anlage (ATA) bezüglich ihrer Eignung und ihrer Desaktivierungsbeständigkeit weiter untersucht. An der ATA wurden der Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Aktivität systematisch untersucht. Um reproduzierbare und belastbare Ergebnisse zu bekommen, wurde an Statt von Pyrolysegas (Gemisch aus mehreren Kohlenwasserstoffe aus der Pyrolysereaktion während der Aufkohlung) eine Benzol/Stickstoff-Mischung als Modellgas verwendet. Die Eignung des ausgewählten NiCrLa/Al₂O₃-Katalysatorsystem auch für industrielle Bedingungen wurde durch den Einsatz dieses Katalysators in einer unter Niederdruck betriebenen Anlage (VTA) bestätigt. Hier wurde der Katalysator sowohl in Form einer Schüttung als auch als imprägnierter Wabenträger eingesetzt.

Die homogene Pyrolyse wurde bei den drei verwendeten Anlagen durchgeführt, um die Ergebnisse der katalytischen Crackreaktionen auszuwerten. Die Ergebnisse bestätigen die Literaturaussagen [7].

Die Untersuchungen an der Thermowaage haben zur Identifizierung eines geeigneten Katalysatorsystems geführt. Es wurden SiC- und Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Die Katalysatoren wurden durch Tränken mit der „Incipient-Wetness“-Methode hergestellt. Die Herstellung der SiC-Katalysatoren verlangt eine erste Wärmebehandlung bzw. eine Randoxidation des SiC-Trägers für die Herstellung einer SiO_xC_y-Schicht, die eine günstige Oberfläche für die Haftung der aktiven Metallkomponente zur Verfügung stellt. Aufgrund seiner niedrigen spezifischen Oberfläche (weniger als 1 m²/g) weist der auf Basis von SiC-Träger ursprünglich entwickelte 5Ni/SiC-Katalysator sehr kurze Zyklen und eine relativ niedrige Aktivität auf. Durch Beschichtung des anoxidierten SiC-Trägers mit einem Wash-Coat auf Basis von SiO₂ oder Al₂O₃ (Sol-Gel-Methode) und durch Zusatz von Promotoren wie La, Cr, Mg, Y lassen sich gleichzeitig die Aktivität und die Desaktivierungsbeständigkeit des Katalysators erhöhen. Die Charakterisierungsmessungen, die mit dem 5Ni/SiC-Katalysator durchgeführt wurden, zeigen, dass die Vorreduktionsbedingungen des Katalysators mit H₂ gut ausgewählt werden müssen, da sie einen

großen Einfluss auf die Dispersion haben. In diesem Fall wurde eine zufriedenstellende Dispersion bei 800 °C und einer Reduktionsdauer von 20 Minuten an der Thermowaage erreicht.

Mit den Al₂O₃-Katalysatoren konnten die besten Ergebnisse dank ihrer höheren spezifischen Oberfläche (mehr als 30 m²/g) erzielt werden. Der von der Firma Sasol GmbH gelieferte Al₂O₃-Träger wurde für die Pyrolysebedingungen optimiert. Der hier mit Erfolg getestete Träger ist eine Mischung aus α- und γ-Al₂O₃-Kristallen. Das viel versprechende Katalysatorsystem NiCrLa/Al₂O₃ wurde ausgewählt für die Messungen zur Untersuchung der Reaktions- und der Desaktivierungskinetik, die mit einem Benzol/Stickstoff-Modellgasgemisch an der ATA durchgeführt wurden. Eine Aktivierung des Katalysators durch einen „nullten Zyklus“ hat sich als Notwendigkeit für die Einstellung einer endgültigen Oberflächenverteilung der aktiven Komponente herausgestellt.

Um die Reaktions- bzw. die Desaktivierungskinetik zu untersuchen wurden ein „Kurzzeit- und ein Langzeitmessprogramm“ entwickelt. Dank der durch das Kurzzeitmessprogramm ermittelten Daten kann bei einer bekannten Temperatur für einen erwünschten Umsatz die entsprechende Verweilzeit bestimmt werden. Gerade für die Auslegung des Spaltreaktors und der Katalysatormenge beim instationären Crackvorgang, bedingt durch kontinuierliche Desaktivierung, muss eine minimale Verweilzeit für einen vollständigen Umsatz der Kohlenwasserstoffe definiert werden. Ausgehend von diesem Minimalwert muss die Katalysatormenge so weit wie möglich im Betracht auf Druckverlust, Desaktivierungsmechanismus und Reaktorgestaltung (Form des Katalysatorssystems) in Überschuss eingegeben werden, um die Abnahme der Aktivität möglichst hinaus zu zögern. Die Langzeitmessungen haben gezeigt, dass die Verweilzeit ausschlaggebend für die Desaktivierung ist. Bei hohen Verweilzeiten bzw. bei gemäßigttem Angebot an gebundenem Kohlenstoff kann die Desaktivierung stark verzögert werden. Durch H₂-Zugabe bis zu einem Partialdruck von 6 mbar konnte die Desaktivierung signifikant verzögert werden.

Bei Crackreaktionen unter den hier dargestellten Pyrolysebedingungen werden hauptsächlich Kohlenstoffnanoröhre (CNT) gebildet. Diese Bildungen werden vor allem durch die hohen Temperaturen begünstigt. Bei tieferen Temperaturen unter 600 °C wird immer mehr amorpher Ruß gebildet. Auch bei hohen Temperaturen dienen die CNT allerdings als Keim für die heterogene Umwandlung der Kohlenwasserstoff aus der Gasphase in amorphen Ruß, der für ein Dickenwachstum der CNT sorgt. Der amorphe Ruß wird verantwortlich für das Abbrechen des CNT-Längenwachstums bzw. für die Desaktivierung des Katalysators und für eine höhere Druckverlustzunahme gemacht.

Die Langzeitmessungen im Niederdruck bei 11 mbar bestätigen die Eignung des Katalysators für einen industriellen Einsatz. Die Ergebnisse hier zeigen, dass Methan für einen durchreduzierten Katalysator im geringen Umfang produziert und für einen noch oxidierten Katalysator umgesetzt wird.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis stellt der Desaktivierungsmechanismus des Katalysators durch die Rußablagerung dar. Dieser ist stark von der Katalysatorgestaltung abhängig. In der Schüttung wird der gebildete Ruß in die Strömung mitgerissen. Der Ruß stößt und haftet an die nächsten Katalysatorpartikel, die dadurch desaktiviert werden. Dieses Phänomen führt zur Beschränkung der Katalysatormenge für eine gegebene Reaktorgeometrie. Hierauf muss besonders bei der Auslegung geachtet werden, da ein zu großer Überschuss an Katalysator keinen weiteren Vorteil sondern einen Nachteil durch den Druckverlust bringen würde. Obwohl der Wabenträger viel weniger Aktivmaterialien anbietet, zeigt er hier ein besseres Verhalten des Druckverlustes dank seines höheren Anteils an Leerraum, aber auch mehr Widerstand gegen Desaktivierung dank des günstigen Desaktivierungsmechanismus. Im Gegensatz zur Schüttung, wird der in die Strömung mitgerissene Ruß nicht auf den noch aktiven Vorwärtspartikeln abgelagert, sondern durch den Kanal außerhalb des Katalysatorsystems geleitet.

Summary

The vacuum carburization of steel with acetylene is a modern process for the hardening of steel construction units. In a vacuum carburizing chamber (oven) construction units of different geometries like gearwheels, waves and nozzles are surface hardened at temperatures between 900 and 1050 °C and pressures less than 50 mbar. During this process acetylene undergoes pyrolysis, whereby it is thermally cracked mainly into Carbon and Hydrogen. The carbon produced diffuses in the steel surface. This leads to a hard and wear resistant construction unit surface with a ductile core.

The formation of undesirable byproducts hinders the broad industrial application of this carburizing process. Apart from the desired surface reactions, higher and aromatic hydrocarbons up to soot are formed in the gaseous phase. This leads to fouling of the oven, pipelines and fittings. The vacuum pump oil, down stream of the oven, is also contaminated. This shortens the pump life-span. The mentioned problems cause high maintenance frequency. As a consequence the plant availability reduces and the economy of the process is low. The by products would also cause environmental pollution, if they get to the atmosphere.

Catalytic treatment of the harmful hydrocarbons immediately after the carburizing furnace is a possible solution to optimize the vacuum carburizing process. A suitable catalyst should assist the cracking of higher and aromatic hydrocarbons into hydrogen and soot. The catalyst is coupled with a soot filter system. To regenerate the catalyst and the filter system, soot deposited on them is periodically burnt with air. In order to ensure a continuous operation of the carburizing unit, at least 2 parallel catalytic cracking reactor systems should be installed.

This solution has several advantages. Firstly, the piping, the fittings and the vacuum pump oil are protected from the deposition of the high boiling point hydrocarbons and soot. Secondly, the off gas from the plant is mainly hydrogen, which could easily be treated.

The unavoidable deactivation of the catalyst under pyrolysis conditions is the main difficulty of the mentioned solution. The soot produced settles on the active centers of the catalyst and lowers its effectiveness substantially. This type of deactivation is reversible, since the deposited soot could be burnt with air. In the case of irreversible deactivation the original activity of the catalyst cannot be attained by regeneration. Irreversible deactivation can occur for example by the disintegration of the catalyst grains during the reaction and by whisker carbon formation.

The goal of this work was, firstly, to develop a suitable catalyst for the cracking of higher and cyclic hydrocarbons on typical pyrolysis conditions. The catalyst should

be cyclically stable and should withstand oxidizing and reducing conditions. Secondly, a fundamental understanding on the functioning, the activity and deactivation mechanisms of the catalyst should be developed. The acquired know-how should possibly serve as basis for designing a technical reactor.

To reach the posed goals, different self manufactured catalyst samples were tested at a thermo balance in order to identify a suitable catalyst system. The promising catalyst systems were further tested at atmospheric pressure in a plant (ATA) on their suitability and deactivation stability. The influence of temperature and residence time on the activity was systematically examined at the ATA. In order to get reproducible and representative results, a benzene/nitrogen mixture was used as model gas, instead of pyrolysis gas (mixture of several hydrocarbons from the pyrolysis reaction during carburizing). The suitability of the selected NiCrLa/Al₂O₃ catalyst system also for industrial conditions was confirmed by investigating the catalyst in a plant (VTA) operating at low pressure. Here the catalyst was used both in form of a fixed bed particle catalyst reactor and as impregnated honeycomb girders.

The homogeneous pyrolysis was performed in the three test facilities, in order to evaluate the results of the catalytic cracking reactions. The results obtained here were consistent with the findings in the literature [7].

The investigations at the thermo balance led to the identification of a suitable catalyst system. SiC and Al₂O₃ catalysts were examined. The catalysts were manufactured by the Incipient Wetness-method. The production of the SiC catalysts requires a pre thermal treatment and an edge oxidation of the SiC carrier for the formation of a SiO_xC_y layer, which makes a favorable surface available for the adhesion of the active metal component. Due to its low specific surface (less than 1 m²/g) the originally developed 5Ni/SiC-catalyst exhibits very short cycles and a relatively low activity. The activity and the deactivation stability of the catalyst can be increased by coating of the oxidized SiC with a wash coat on basis of SiO₂ or Al₂O₃ (Sol gel method) and by addition of promoters such as La, Cr, Mg, Y. The characterization experiments done with the 5Ni/SiC catalyst showed that the pre-reduction conditions of the catalyst with H₂ must be well selected, because they have a high influence on the dispersion. In this case a satisfying dispersion was reached with 800 °C at reduction duration of 20 minutes at the thermo balance.

Owing to its higher specific surface area (more than 30 m²/g) the best results were obtained with the Al₂O₃ catalysts. The Al₂O₃ support supplied by the company Sasol GmbH was optimized for the pyrolysis conditions. The carrier tested here with success is a mixture of α - and γ -Al₂O₃ crystals. The much promising catalyst system NiCrLa/Al₂O₃ was selected for investigating reaction and deactivation kinetics, with a benzene/nitrogen gas mixture as model at the ATA. An activation of

the catalyst by a “zeroth cycle” turned out as necessary for obtaining an optimal surface distribution of the active component.

To examine the reaction and deactivation kinetics „short and long experiment programs“ were developed. Owing to the data obtained from the „short experiments“ the appropriate residence time can be determined at a well-known temperature for a desired conversion. To design the reactor and to determine the quantity of catalyst necessary for a complete conversion of hydrocarbon under continuous catalyst deactivation, a minimum residence time should be defined. On basis of this minimum residence time, a design margin should be added to the required quantity of catalyst, in order to retard the reduction of activity of the catalyst system, while considering, pressure losses, deactivation mechanisms and reactor form.

High residence times can strongly retard the deactivation. Deactivation could be significantly also retarded by H₂ addition up to a partial pressure of 6 mbar.

The cracking reactions, under the pyrolysis conditions, form mainly carbon nano tube (CNT). This formation is favored particularly at high temperatures. At lower temperatures below 600 °C more amorphous soot is formed. Also at high temperatures the CNT serves as nucleus for heterogeneous conversion of hydrocarbon from the gaseous phase in amorphous soot. This leads to an increase in the thickness of the CNT. The amorphous soot hinders the elongation of the CNT. It is also responsible for the deactivation of the catalyst and for an increase in pressure loss.

The long experiments at low pressure of 11 mbar confirmed the suitability of the catalyst for an industrial application. The results show that, for a completely reduced catalyst, methane is produced to a minor extent and an oxidized catalyst converts the methane of the pyrolysis gas.

Another important result is the deactivation mechanism of the catalyst by soot deposition. This depends strongly on the catalyst structure. In a fixed bed catalyst reactor the gas stream carries the soot formed. Upon impact on catalyst particles in the flow direction, the soot sticks and thereby deactivates the catalyst. This phenomenon restricts the quantity of catalyst for a given reactor geometry. This issue should be particularly considered during design, since an over design margin of the required catalyst quantity brings no further advantage, but a disadvantage: high pressure loss during operation. Although the honeycomb girder has very little active material, it shows a better behavior on pressure loss, owing to its high void volume. In addition, it is more resistance to deactivation due to a favorable deactivation mechanism. Contrary to the fixed bed, the soot carry in the gas stream is not deposited on still active particles, but is channelled outside the catalyst to the filter.

11 Literaturverzeichnis

- [1] **Vargas, F. E. S.**
Zur katalytischen Vergasung von Biomasse.
Dissertation, Universität Kassel
Kassel: D36
- [2] **De Groot, W. F. et al.**
The influence of natural and added catalysts in the gasification of wood chars.
In: Ferrero, G. L. et al (Hrsg): *Pyrolysis and Gasification*.
Elsevier Applied Science, (1989), S. 327 - 341
- [3] **Dayton, D.**
A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction:
Milestone Completion Report.
Available electronically at <http://www.osti.gov/bridge>. (2004).
- [4] **Bargel, H. J.; Schulze, G.:**
Werkstoffkunde
VDI – Verlag, Düsseldorf, 6. Auflage 1994
- [5] **Liedtke, D.; Jönsson, R.:**
Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendungen für Eisenwerkstoffe.
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [6] **Bajohr, S.:**
Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum-
/Gasaufkohlung von Stahl.
Dissertation Universität Karlsruhe, Aachen : Shaker Verlag, 2003
- [7] **Graf, F.:**
Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung
von Stahl.
Dissertation Universität Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe, 2007
- [8] **Gräfen, W.:**
Untersuchungen zur Kohlenstoffübertragung bei der Niederdruckaufkohlung.
Dissertation Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen, 2002

- [9] **Botsch, T.; Goldsteinas, A.:**
Unterdruckaufkohlung - Modellierung und Simulation der Eindringtiefe verschiedener Aufkohlungsgase in Sacklochbohrungen.
HTM 57 (2002) 5, S. 327 - 333
- [10] **Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.:**
Pyrolyse des Aufkohlungsgases Propan bei der Vakuumaufkohlung von Stahl.
HTM 58 (2003) 1; S. 20 - 23
- [11] **Buchholz, D.:**
Thermogravimetrische Untersuchung zur Aufkohlungswirkung verschiedener Aufkohlungsgase.
Diplomarbeit Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe, 2004
- [12] **Buchholz, D.; Khan R. U.; Graf F.; Bajohr S.; Reimert R.:**
Modellierung des Pyrolyseverhaltens von Ethin unter den Bedingungen des Niederdruckaufkohlens von Stahl.
HTM 62 (2007) 1; S. -
- [13] **Trujillo, C. A.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.:**
Catalytic treatment of vacuum carburizing off gas.
CET (2006), 29(3), S. 390 – 394
- [14] **Eisen-Kohlenstoff-Diagramm**
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/de/a/a5/EKD2.png>
- [15] **Liedtke, D.:**
Aufkohlen, Carbonitrieren, Einsatzhärten. In: Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendung für die Eisenwerkstoffe.
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [16] **DIN EN 10 052**
Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen.
Beuth Verlag GmbH, Berlin 1994
- [17] **Schüler, V.; Huchtemann, B.; Wulfmeier, E.:**
Hochtemperaturaufkohlung von Einsatzstählen.
HTM 45 (1990) 1, S. 57 - 65
- [18] **Bargel, H. J.; Schulze, G.:**
Werkstoffkunde
VDI – Verlag, Düsseldorf, 6. Auflage 1994

- [19] **Liedtke, D.:**
Härten, Anlassen, Vergüten, Bainitisieren. In: Wärmebehandlung - Grundlagen und Anwendungen für Eisenwerkstoffe.
Herausgeber: Bartz, W. J.
expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 5. Auflage 2002
- [20] **Luiten, C. H.:**
Wärmebehandlung mit neuartigen Vakuumöfen in den Vereinigten Staaten.
HTM 18 (1963) 2, S. 172 - 175
- [21] **Luiten, C. H.; Limque, F.; Bless, F.:**
Aufkohlen in Vakuumöfen.
HTM 34 (1979) 6, S. 253 - 259
- [22] **Limque, F.; Bless, F.:**
Erfahrungen mit Überdruck-Gasabschrecken sowie Aufkohlen in Vakuumöfen.
HTM 35 (1980) 5, S. 238 - 244
- [23] **Chatterjee-Fischer, R.:**
Zur Frage des Niederdruckaufkohlens.
HTM 37 (1982) 5, S. 220 - 226
- [24] **Chatterjee-Fischer, R.:**
Überblick über die Möglichkeiten zur Verkürzung der Aufkohlungsdauer.
HTM 40 (1985) 1, S. 7 - 11
- [25] **Child, H. C.:**
Vacuum Carburising.
Heat Treat. Met. 3 (1976), S. 60 - 65
- [26] **Eysell, F. W.:**
Unterdruckaufkohlung und ihre Anwendung.
Z. Wirtsch. Fert. 73 (1978) 9, S. 463 - 469
- [27] **Eysell, F. W.; Heumüller, E.:**
Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Unterdruckaufkohlung.
HTM 34 (1979) 2, S. 83 - 90
- [28] **Limque, F.; Bless, F.:**
Erfahrungen mit Überdruck-Gasabschrecken sowie Aufkohlen in Vakuumöfen.
HTM 35 (1980) 5, S. 238 - 244

- [29] **Pourprix, Y.; Naudot, J.:**
Carburising under reduced pressure.
Trait. Term. 197 (1985), S. 51 - 58
- [30] **Altena, H. Luc, J. P.; Quemerai, N.:**
Verbesserung des Formänderungsverhaltens dünnwandiger Bauteile durch Hochdruckgasabschreckung in Verbindung mit Niederdruck-Aufkohlung.
Gaswärme Int. 47 (1998) 9, S. 456 - 462
- [31] **Hering, D. H.:**
Study of vacuum carburising process parameters.
Ind. Heat. (1997) 9, S. 59 - 66
- [32] **Altena, H., Schrank, F.:**
Niederdruck-Aufkohlung mit Gashochdruck-Abschreckung.
HTM 53 (1998) 2, S. 93 - 101
- [33] **Schmitt, G.; Hägele, E.; Preißer, F.; Heilmann, P.:**
Getaktete Vakuum-Durchlauf-Wärmebehandlungsanlagen mit Hochdruck-Gasabschreckung.
HTM 54 (1999) 1, S. 39 - 44
- [34] **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
- [35] **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
- [36] **Clausen, B.; Laumen, C.; Holm, T.; Hoffmann, F.; Mayr, P.:**
Einfluss des Prozessgases auf Kohlenstoffaufnahme und Rußbildung in Niederdruck- und Plasmaaufkohlungsprozessen.
HTM 56 (2001) 1, S. 23 - 29
- [37] **Kula, P.; Olejnik, J.; Kowaleski, J.:**
New vacuum carburizing technology.
Heat Treat. Prog. Februar (2001), S. 57 - 63
- [38] **Benzinger, W.:**
Untersuchungen zur chemischen Gasphaseninfiltration von Pyrokohlenstoff mit Methan als Kohlenstoffquelle.
Dissertation Universität Karlsruhe, 1998

- [39] **Suchý, T.:**
Untersuchungen zur Aufkohlungswirkung und Aufbauproduktbildung bei der Vakuumaufkohlung von Stahl in einer halbtechnischen Versuchsanordnung mit C_2H_4 und C_2H_6 als Aufkohlungsgase.
Diplomarbeit Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe, 2003
- [40] **Prunel, G.; Stauder, B.:**
Modelling of vacuum carburizing processes with or without plasma assistance.
ATTT (2002) Metz, S. 267 - 275
- [41] **Lohrmann, M.; Gräfen, W.; Jurmann, A.; Niedernberger, K.:**
Der Umgang mit Acetylen und dessen Reaktionsprodukten bei der Niederdruckaufkohlung.
HTM 59 (2004) 2, S. 113 - 118
- [42] **Duden. Schülerduden. Chemie. Ein Lexikon zum Chemieunterricht:**
Bibliogr. Inst. + Brockha (2001) Mannheim, 4. Auflage
- [43] **Maksimov, Yu. V.; Lavroskii, K. P. und Yampolskii, Yu. P.**
Decomposition within the Temperature Interval 800 - 1000 °C.
Kinetics and Catalysis (USSR), Vol. 8 (1967), S. 1021 - 1026
- [44] **Munson, M. S. B. and Anderson, R. C.**
Vinylacetylene as an Intermediate in the Formation of Acetylenic Carbon.
Carbon Vol. 1 (1963), S. 51 - 54
- [45] **Pease, R. N.:**
The kinetics of the polymerization of acetylene
J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), S. 3470 - 3475
- [46] **Silcocks, B. G.:**
The kinetics of the thermal polymerization of acetylene.
Proc. Royal. Soc. 242 (1957), S. 411 - 429
- [47] **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
- [48] **Xu, X.; Pacey, P. D.:**
An induction period in the pyrolysis of acetylene.
Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), S. 2836 - 2844

- [49] **Shurupov, S.V.:**
Some factors that govern particulate carbon formation during pyrolysis of hydrocarbons.
Proc. Combust. Inst. 28 (2000), S. 2507 - 2514
- [50] **Ogura H.:**
Pyrolysis of acetylene behind shock waves.
Bul. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 5, S. 1044 - 1050
- [51] **Ogura H.:**
Shock tube study on the mechanism of hydrogenation and pyrolysis of acetylene.
Bul. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 8, S. 2051 - 2057
- [52] **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
- [53] **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
- [54] **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
- [55] **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
- [56] **Kiefer, J.H.; Von Drasek, W.A.**
The Mechanism of the Homogeneous Pyrolysis of Acetylene.
International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 22 (1990), S. 747 - 786
- [57] **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
- [58] **Kiefer, J.H. et al.**
The Homogeneous Pyrolysis of Acetylene II: The high Temperature Radical Chain Mechanism.
Combustion Science and Technology, Vol. 82 (1992), S. 101 - 130

- [59] **Kruse, T. and Roth, P.**
Kinetics of C₂-Reactions during High-Temperature Pyrolysis of Acetylene.
The Journal of Physical Chemistry, Vol. 101 (1997), Nr. 11, S. 2138 - 2146
- [60] **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
- [61] **Chanmugathas, C.; Heicklen, J.:**
Pyrolysis of Acetylene-Vinylacetylene Mixtures between 400 and 500 °C, Int. J. Chem. Kinetics, Vol. 18 (1986), S. 701 - 718
- [62] **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)
- [63] **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
- [64] **Wang, H.; Frenklach, M.:**
Detailed mechanism and modelling of soot formation. In Advanced Combustion Science.
Herausgeber: Someya, T., Springer Verlag, Tokio (1993)
- [65] **Colkett III, M. B.; Seery, D. J.; Palmer, H. B.:**
The pyrolysis of acetylene initiated by acetone.
Combust. Flame 75 (1989), S. 343 - 366
- [66] **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
- [67] **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

- [68] **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
- [69] **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
- [70] **Frenklach, M.; Warnatz, J.:**
Detailed modelling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame.
Combust. Sci. Technol. 51 (1987), S. 265 - 283
- [71] **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
- [72] **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
- [73] **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
- [74] **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
- [75] **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
- [76] **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

- [77] **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
- [78] **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
- [79] **Kazakov, Frenklach, M.:**
On the relative contribution of acetylene and aromatics to soot particle growth.
Combust. Flame 112 (1998), S. 270 - 274
- [80] **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
- [81] **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
- [82] **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
- [83] **Oberlin, A.:**
Pyrocarbons
Carbon 40 (2000) 1, S. 7 - 24
- [84] **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
- [85] **Lackey, W. J.:**
Ceramic matrix composites CVI: Chemical vapor infiltration
International Encyclopedia of composites.
VCH Publishers Inc., New York, 1990

- [86] **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
- [87] **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
- [88] **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
- [89] **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
- [90] **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
- [91] **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
- [92] **Becker, A.; Hu, Z.; Hüttinger, K. J.:**
A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons.
Fuel 79 (2000), S. 1573 -1580
- [93] **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
- [94] **Hu, Z.; Zhang, W. G.; Hüttinger, K. J.; Reznik, B.; Gerthsen, D.:**
Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the tex-
ture of pyrolytic carbon deposited from methane.
Carbon 41 (2003), S. 749 - 758

- [95] **Norinaga, K.; Hüttinger:**
Kinetics of surface reactions in carbon deposition from light hydrocarbons.
Carbon 41 (2003), S. 1509 - 1514
- [96] **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
- [97] **Calcote, H. F.:**
Mechanisms of soot nucleation in flames - a critical review
Combust. Flame 42 (1981), S. 215 - 242
- [98] **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
- [99] **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
- [100] **Crittenden, B. D.; Long, R.:**
Formation of polycyclic aromatics in rich premixed acetylene and ethylene
flames.
Combust. Flame 20 (1973), S. 359 - 368
- [101] **Krestinin, A. V.:**
Polyyne model of soot formation.
27. Symposium on Combustion/Combust. Inst. (1998), S. 1557 - 1563
- [102] **Krestinin, A. V.:**
On the kinetics of heterogeneous acetylene pyrolysis.
Kin. Cat. 41 (2000) 6, S. 805 - 813
- [103] **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

- [104] **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
- [105] **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
- [106] **Krestinin, A. V.:**
Formation of Soot Particles as a Process involving Chemical Condensation of Polyines.
Chemical Physics Reports 17 (1998), S. 1441 - 1461
- [107] **Krestinin, A. V.:**
Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis
Combustion and Flame 121 (2000), S. 513 - 524
- [108] **Tesner, P. A.; Shurupov, S. V.:**
Some Physico-Chemical Parameters of Soot Formation During Pyrolysis of Hydrocarbons.
Combustion Science and Technology 105 (1995), S. 147 - 161
- [109] **Scheller, L.:**
Synthesen von Naphthalin-, Chrysen- und Picenderivaten.
Dissertation Techn. Wiss. ETH Zürich (1947),
<http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:21085>
- [110] **Stupp, H. D.:**
DNAPL in Boden und Grundwasser: Verhalten von LCKW und PAK-Ölen
<http://www.dscweb.de/Publikationen/DNAPL%20in%20Boden/paper8.html>
- [111] **Braekman-Danheux, C.; Fontana, A.; Laurent, P.; Lolivier, P.:**
Catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons with coke oven gas.
Fuel, April 1996, Volume 75, Number 5, S. 579 - 584
- [112] **Lopamudra, D.; Krzystof, J. P.; Janssen, F. J. J. G.; van Paasen, V. B.; Bergman, P. C. A.; Kiel, J. H. A.:**
Catalyst decomposition of Biomass tars: use of dolomite and untreated olive.
Renewable Energy, Vol. 30, Issue 4 April 2005, S. 565 – 587

- [113] **Subramaniam, B.; McCoy, B. J.:**
Catalyst maintenance or decay: A model for Formation and decomposition of coke.
Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, S. 504 – 508
- [114] **Reyniers, G. C.; Froment, G. F.; Kopinke, F.-D.; Zimmermann, G.:**
Coke Formation in the thermal cracking of Hydrocarbons. 4. Modeling of coke formation in Naphtha cracking.
Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, S. 2584 – 2590
- [115] **Binlin, D.; Jinsheng, G.; Xingzhong, S.; Seung, B. W.:**
Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas.
Applied Thermal Engineering, December 2003, Vol. 23, Issue 17, S. 2229 – 2239
- [116] **McCoy, B.; Subramaniam, J., B.:**
Continuous-Mixture of coke formation from olefinic oligomers.
AIChE Journal, February 1995, Vol. 41, No. 2
- [117] **Gruia, A. J.; Scherzer J.:**
Hydrocracking science and technology.
by Marcel Dekker, Inc. New York (1996)
- [118] **Bartholomew C. H.:**
Mechanisms of catalyst deactivation.
Applied Catalyst A: General (2001) 212, S. 17 - 60
- [119] **Zhang, Y; Smith, K. J.:**
CH₄ decomposition on Co catalysts: effects of temperature, dispersion, and the presence of H₂ or CO in the feed.
Catalysis today 77 (2002), S. 257- 268
- [120] **Wang, P.; Tanabe, E.; Ito, K.; Jia, J.; Morioka, H.; Shishido, T.; Takehira, K.:**
Filamentous carbon prepared by the catalytic pyrolysis of CH₄ on SiO₂. Applied Catalysis A (2002): General 231, S. 35 – 44
- [121] **Santikunaporn, M.; Herrera, J. E.; Jongpatiwut, S.; Resasco, D. E. W. Alvarez, E.; Sughrue, E. L.:**
Ring opening of decalin and tetralin on Pt/HY zeolite catalysts.
Journal of Catalysis (2004) 228, S. 100 – 113

- [122] **choudhary, V. R.; S. Benerjee, Rajput, A. M.:**
Continuous production of H₂ at low temperature from Methane decomposition over Ni-containing catalyst followed by gasification by steam of the carbon on the catalyst in two parallel reactors operated in cyclic manner.
Journal of catalysis (2001) 198, S. 136 – 141
- [123] **Bangala, D.; Abatzoglou, N.; Chornet, E.:**
Steam reforming of Naphthalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂, and La₂O₃
AIChE Journal April 1998, Vol. 44 No. 4
- [124] **Hagen, J.:**
Technische Katalyse: Eine Einführung
Weinheim; New York; Basel: Cambridge; Tokyo: VCH, 1996
- [125] **Adreas, F.; Grobe, K.:**
Propylen Chemie
Akademie-Verlag Berlin 1969
- [126] **Ruppel, W.; Wegerle, U.; Tenten, A.:**
BASF-Verfahren: Catalytic gas-phase oxidation of propene to acrolein
Europäisches Patent, <http://www.wikipatents.com/ca/2157631.html>
- [127] **Mbadinga M., G.; Bajohr, S.; Graf, F.; Reimert, R.:**
Katalytische Abgasreinigung unter den Bedingungen der industriellen Niederdruckaufkohlung mit Acetylen
HTM Zeitschrift für Werkstoffe Wärmebehandlung Fertigung, 62 (2007), 2, S. 77 - 84
- [128] **Autokatalysator, Emitec:**
<http://www.emitec.com/index.php?lang=de&mid=d4&doc=87>
- [129] **Autokatalysator, Emitec:**
<http://www.emitec.com/index.php?lang=de&mid=d1&doc=1>
- [130] **Emig, G.; Klemm, E.:**
Einführung in die chemische Reaktionstechnik
5. aktualisierte und ergänzte Auflage, (2005), Springer-Verlag
- [131] **Friedrich-Schiller-Universität Jena:**
Heterogene Katalyse
Chemisch Geowissenschaftliche Fakultät, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

- [132] **Müller- Erlwein, E.; Trowitzsch – Kienas, W. T.; Widdecke, H.:**
Chemie in der Praxis
Verlag Teubler, Stuttgart (1998)
- [133] **Subramaniam, B.; McCoy, B. J.:**
Catalyst maintenance or decay: A model for Formation and decomposition of coke.
Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, S. 504 – 508
- [134] **Reyniers, G. C.; Froment, G. F.; Kopinke, F.-D.; Zimmermann, G.:**
Coke Formation in the thermal cracking of Hydrocarbons. 4. Modeling of coke formation in Naphtha cracking.
Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, S. 2584 – 2590
- [135] **Binlin, D.; Jinsheng, G.; Xingzhong, S.; Seung, B. W.:**
Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas. Applied Thermal Engineering, December 2003, Vol. 23, Issue 17, S. 2229 – 2239
- [136] **McCoy, B.; Subramaniam, J., B.:**
Continuous-Mixture of coke formation from olefinic oligomers
AIChE Journal, February 1995, Vol. 41, No. 2
- [137] **Gruia, A. J.; Scherzer J.:**
Hydrocracking science and technology
1996 by Marcel Dekker, Inc. New York
- [138] **Wang, P.; Tanabe, E.; Ito, K.; Jia, J.; Morioka, H.; Shishido, T.; Takehira, K.:**
Filamentous carbon prepared by the catalytic pyrolysis of CH₄ on SiO₂ Applied Catalysis A (2002): General 231, S. 35 – 44
- [139] **Williams, D. H.; Fleming, I.:**
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Verlag Georg Thieme, Stuttgart (1971)
- [140] **Definition der Wärmeleitfähigkeitdetektor**
<http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmeleitf%C3%A4higkeitsdetektor>
- [141] **Definition der Wheatstoneschen Brückenschaltung**
http://de.wikipedia.org/wiki/Wheatstonesche_Messbr%C3%BCcke
- [142] **Definition des Differenzdrucksensors**
<http://de.wikipedia.org/wiki/Differenzdrucksensor>
- [143] **Definition der Kondensatoren**
<http://www.elektronik-kompodium.de/sites/bau/0205141.htm>

- [144] **De Jong, Krijn P.; Geus, John W.:**
Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications.
Catal. Rev. – Sci. Eng., 42 (2000), S. 481 – 510
- [145] **Baker, R. T. K. and Harris, P. S.:**
Chemistry and Physics of Carbon
edited by Walker, P. L Jr., Dekker M., and Thrower P. A., New York (1978),
Vol. 14, S. 83 -165
- [146] **Fitzer, E.:**
Recommended Terminology for the description of carbon as a solid.
Pure & Appl. Chem. 67 (1995), S. 473 – 506
- [147] **Baker, R. T. K.:**
Catalytic growth of carbon filaments
Carbon 27 (1989), S. 315 – 323
- [148] **Reshetenko, T. V.:**
Catalytic filamentous carbon: Structural and textural properties
Carbon 41 (2003), S. 1605 – 1615
- [149] **Reshetenko, T. V.:**
Gasification behaviour of catalytic filamentous carbon.
Carbon 42 (2004), S. 2501 – 2507
- [150] **Nolan, E. P. et al.:**
Method for producing encapsulated nanoparticles and carbon nanotubes
using catalytic disproportionation of carbon monoxide.
United States Patent, Patentnummer 5.780.101, (1998)
- [151] **Iijima, S.:**
Helical microtubules of graphitic carbon.
Nature 354, S. 56 – 58, (1991)
- [152] **O’Connel, M. J.:**
Carbon Nanotubes
CRC, (2006)
- [153] **Jess, A. et al.:**
Herstellung von Kohlenstoff-Nanotubes und –fasern durch Gasphasenab-
scheidung.
CIT 78 (2006), S. 94-100
- [154] **Vohrer, U.; Zschoerper, N.:**
Carbon Nanotubes – A Material rising like a Phoenix.
Vakuum in Forschung und Praxis 19, (2007)

- [155] **Alstrup, I.:**
A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts.
J. of. Catal. 109 (1988), S. 241-245
- [156] **Villacampa, J. I. et al.:**
Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts, Reaction and regeneration studies.
Applied Catalysis A: General 252, S. 363–383, (2003)
- [157] **Ströbel, R.:**
Wasserstoffspeicherung an Kohlenstoffmodifikationen.
Dissertation (2005), TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik
- [158] Patenanmeldung: Engler-Bunte-Institut
Abgasbehandlung bei der Vakuumaufkohlung von Stahl.
Deutsches Patent: DE102004009288B4
- [159] **Socha, R.P.; Laajalehto, K. and Nowak, P.:**
Oxidation of the Silicon carbide surface in Watts' plating bath.
Surf. Interface Anal. 2002; 34: P. 413 - 417
- [160] **Onneby, C.; Pantano, C. G.:**
J. Vac. Sci. Technol. A 1997; 15: 1597
- [161] **Lee, R. C.; Aita, C. R; Tran, N. C.:**
J. Vac. Sci. Technol. A 1991 ; 9: 1351
- [162] **Hornetz, B.; Michel, H-J.; Halbritter, J.:**
J. Mater. Res. 1994; 9: 3008
- [163] **Ledoux, M. J.; Pham-Huu Cuong:**
A Novel Catalyst Support for heterogeneous catalysis.
Laboratoire des Materiaux, Surfaces et Procédés pour la catalyse, ECPM
Vol. 5, no. 4, 2001
- [164] **De Lange, J.; Visser, G.H.:**
Ingenieur 58, 24 (1946);
Longuet J. C. r. 225, 869 (1947)
- [165] **Singley, W.J.; Carriel, J.T.:**
J. Chem. Soc. 75, 778 (1953)

- [166] **Coenen, J. W. E.:**
In: Studies in Surface Science and Catalysis 3, Preparation of catalysts II;
Reduktion of supported Nickel Catalysts;
Delmon B., Grange P., Jacobs P., Poncelet G.;
Eds. Elsevier Amsterdam (1982)
- [167] **Burattin, P.; Che, M.; Catherine Louis:**
Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Re-
duction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles.
J. Phys. Chem. B 2000, 104, 10482-10489
- [168] **Mattei, G.; De Julia ´n Ferna ´ndez, C.; Mazzoldi, P.; Sada, C.:**
Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Co, Ni, and Co-Ni Alloy
Nanocluster-Doped SiO₂ Films by Sol-Gel Processing.
Chem. Mater. 2002, 14, 3440-3447
- [169] **Santosa, A. M. M.; Vasconcelosb, W. L.:**
Obtention of Nanostructured Silica Glass by Sol-Gel Process with
Incorporation of Lead Compounds.
Materials Research, Vol. 2, No. 3, 201-204, 1999
- [170] **Guoxing Xiong, Ran Ran; Weishen Yang:**
An in-situ modified sol-gel process for monolith catalyst preparation
used in the partial oxidation of methane.
J. Mater. Chem., 2002, 12, 1854–1859
- [171] **Chrusciel, J.; Slusarski, L.:**
Synthesis of nanosilica by the sol-gel method
and its activity toward polymers
Materials Science, Vol. 21, No. 4, 2003
- [172] **Römpf Lexikon Chemie**
Georg Thieme Verlag Stuttgart, Version 2.0 (1999)
- [173] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/aluminiumoxid.htm>
- [174] **Bartholomew, C. H.:**
Fundamentals of industrial catalytic processes
Wiley, (2006)
- [175] **De Jong, Krijn P.; Geus, John W.:**
Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications.
Catal. Rev. – Sci. Eng., 42, S. 481 – 510, (2000)
- [176] **Barthe, P.; Macaudiere, P.; Seguelong, T.:**
Verwendung eines Spinell-enthaltenden Katalysators zur Reduktion von
Stickstoffoxidemissionen.
Patenanmeldung: Rhodia Chimie, Courbevoie, FR
Deutsches Patent: DE69527459T2 06.03.2003
<http://www.patent-de.com/20030306/DE69527459T2.html>

- [177] **Farrauto, R. J.; Bartholomew, C. H.:**
Fundamentals of Industrial Catalytic Processes.
Kluwer Academic Publishers, London, Chapter 5, (1997)
- [178] **Hagen, J.:**
Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004
- [179] **Zavarukhin, S. G.; Kuvshinov, G. G.:**
The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation.
Applied Catalysis A: General 272, S. 219 – 227 (2004)
- [180] **Klein, O.:**
Thermodynamische Berechnungen mit MATLAB-Entwicklung einer Programmsammlung.
Dissertation, Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, (2001)
- [181] **N.N.:**
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
VCH Weinheim, Band 7, (1974)
- [182] **Riedel, E.:**
Anorganische Chemie
Walter de Gruyter Berlin, (1994)
- [183] **Taylor, G. J.**
Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube.
Proc. R. Soc. 219 A (1953) , S. 186 - 203
- [184] **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
- [185] **Schlünder, E-U; Tsotsas, E.:**
Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten.
Thieme, Stuttgart ; New York (1988)
- [186] **Atabene, E. H:**
Untersuchungen zur Kinetik der katalytischen Umwandlung von C₂H₂/C₆H₆-Modellgasgemischen unter den Bedingungen der Stahlaufkohlung.
Studienarbeit, Engler-Bunte-Institut, Bereich Gas, Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe, (2007)

[187] Nbeh Atamja, D. P.:

Katalytische Abgasreinigung unter den Bedingungen des industriellen Aufkohlungsprozesses

Studienarbeit Engler-Bunte-Institut, Bereich Gas, Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe, (2006)

[188] Asobo, S.:

Voruntersuchungen zur Kinetik der katalytischen Abgasreinigung unter den Bedingungen des industriellen Aufkohlungsprozesses

Studienarbeit Engler-Bunte-Institut, Bereich Gas, Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe, (2006)

[189] Eisen-Kohlenstoff-Diagramm:

www.iws.tugraz.at/IWS_tree/Lehre/eLearning/Metallographie/Met_I/d_lehre_met_I_EKD.html

[190] Firmenschrift der ALD Vakuum Technologies AG, Hanau

Die Vakuumwärmebehandlung mit konvektiver Erwärmung und Hochdruckgasabschrückung, 1999

A Ergänzungen zu den Theoretischen Grundlagen

A.1 Das Eisen-Kohlenstoffdiagramm [189]

Abbildung A.1 zeigt das Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm. Das Diagramm stellt nur den technisch interessanten Kohlenstoffgehalt von 0 bis 6,67 % dar (nur wenige Vorlegierungen haben höhere Kohlenstoffgehalte), was einem Zementitgehalt von 0 bis 100 % entspricht. Signifikante Punkte sind mit Buchstaben gekennzeichnet. Der Linienzug ABCD stellt die Liquiduslinie dar, oberhalb dieser ist die Legierung flüssig, der Linienzug AHIECF entspricht der Soliduslinie, unterhalb der die Legierung komplett erstarrt ist. Im Temperaturintervall zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur hat die Legierung eine breiige Konsistenz und besteht aus Restschmelze, δ -Eisen, γ -Eisen und Zementit (Fe_3C) in wechselnden Konzentrationen und Mengenverhältnissen. Wird bei der Abkühlung der Legierung die Liquiduslinie unterschritten, so beginnt die Primärkristallisation aus der Schmelze.

Aufgrund der verschiedenen allotropen Modifikationen des Eisens bilden sich je nach Kohlenstoffgehalt verschiedene Phasen. Das Eisen bildet verschiedene Einlagerungsmischkristalle δ -, γ und α -Mischkristalle mit verschiedenen Löslichkeiten für Kohlenstoff. Die Gründe für das unterschiedliche Lösungsvermögen der einzelnen Mischkristalle sind die verschiedenen Raumgitter und Gitterkonstanten. Die metallografischen Bezeichnungen der Mischkristalle lauten δ -Ferrit, Austenit für γ -Mischkristalle und Ferrit für α -Mischkristalle. Hierzu wird eine grobe Unterteilung gegeben:

- Schmelze bezeichnet das flüssige Eisen. Oberhalb der Liquiduslinie ist das gesamte Eisen flüssig, zwischen Liquidus- und Soliduslinie nur ein Teil.
- δ -Ferrit (Delta-Ferrit): kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
- Austenit (γ -Mischkristalle): kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur
- α -Ferrit (Alpha-Ferrit): kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
- Graphit (stabiles System) bzw. Zementit (Fe_3C ; metastabiles System)

Bei Perlit und Ledeburit handelt es sich nicht um Phasen, sondern um besondere Phasengemische (Gefüge). Diese entstehen nur im stabilen oder metastabilen System, also bei langsamer Abkühlung. Bei schneller Abkühlung entsteht im stabilen System ein martensitisches Gefüge.

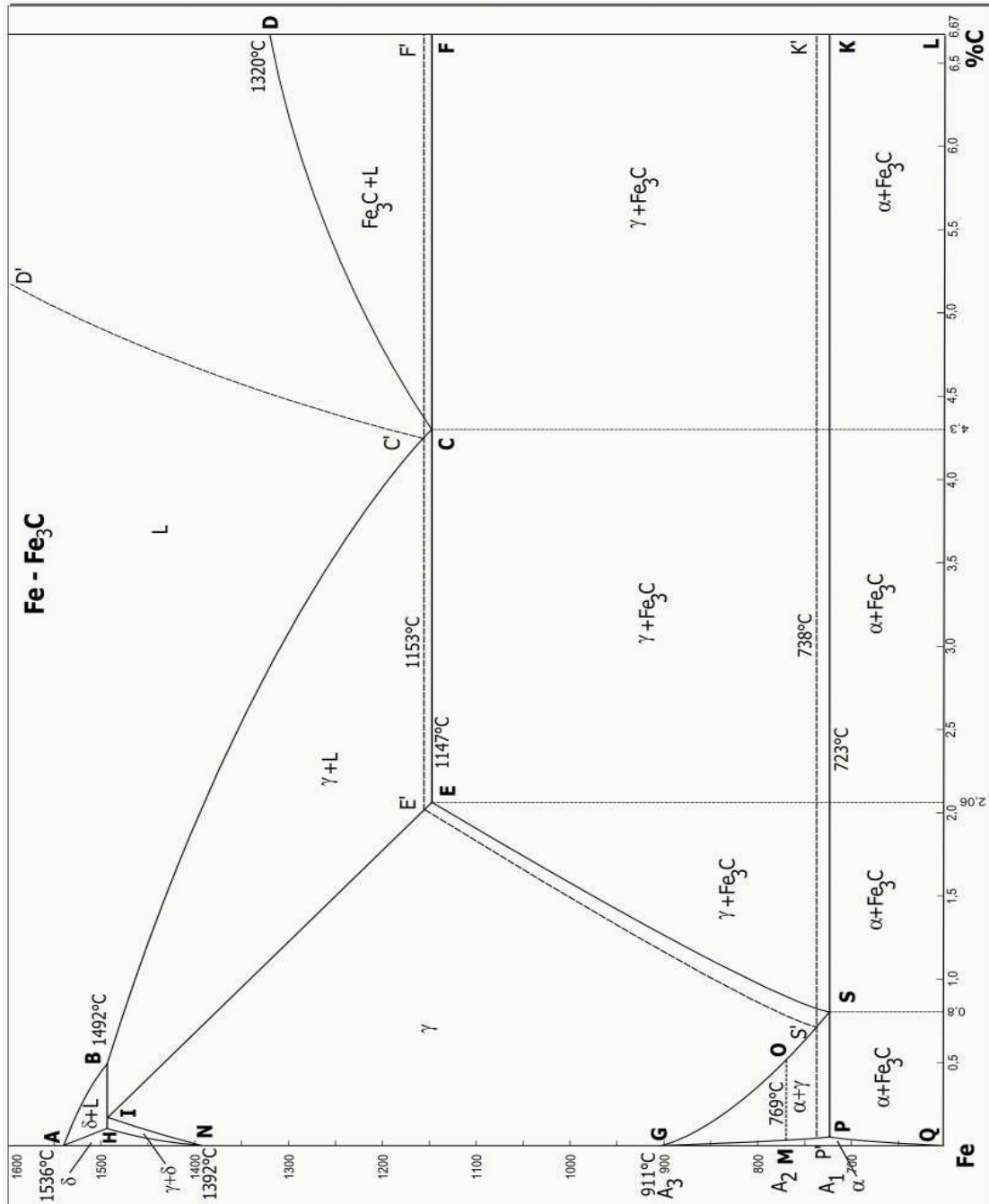


Abbildung A.1: Eisen-Kohlenstoffdiagramm [189]

A.2 Gittermodifikationen von Al₂O₃

Aluminiumoxid wird allgemein in drei Klassen untergliedert, in die α -Modifikation, in die sogenannten γ -Formen und in Sonderformen [181]. α - Aluminiumoxid (Korund) ist das einzige thermodynamisch stabile Aluminiumoxid und stellt das Endprodukt beim thermischen Abbau aller Aluminiumhydroxide dar. Im Korund bilden

die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung (hdp), in der sich die Aluminiumionen auf zwei Drittel der vorhandenen Oktaederlücken verteilen, so dass jedes Al von 6 O und jedes O von 4 Al umgeben ist. Als γ -Formen werden alle zwischen 400 und 1000 °C auftretenden thermodynamisch instabilen Al_2O_3 -Formen bezeichnet. Sie werden auch als „nichtstöchiometrische Aluminiumhydroxide“ in Bezug auf die OH-Gruppen an der Oberfläche bezeichnet. Mittels Infrarot-Spektroskopie kann nachgewiesen werden, dass das am Aluminiumoxid gebundene Wasser zum größten Teil in Form von OH-Gruppen vorliegt und bei der Rehydratisierung Hydroxidionen in das Kristallgitter eingebaut werden.

Strukturell unterscheiden sich die γ -Formen vom α -Aluminiumoxid dadurch, dass eine kubisch-dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen vorliegt, wobei sich die Al-Ionen in verschiedener Weise auf die Oktaeder- und Tetraederlücken verteilen. Die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formen werden weiter in eine γ - und in eine δ -Gruppe unterteilt. Die Struktur des γ -Aluminiumoxids lässt sich vom Spinell-Typ AB_2X_4 ableiten (Abbildung A.2), wobei die Al-Kationen sowohl die Tetraederlücken (A-Position) als auch die Oktaederlücken (B-Position) einnehmen. Da die A-Positionen jedoch nur zu zwei Drittel besetzt werden, resultiert eine defekte Spinellstruktur.

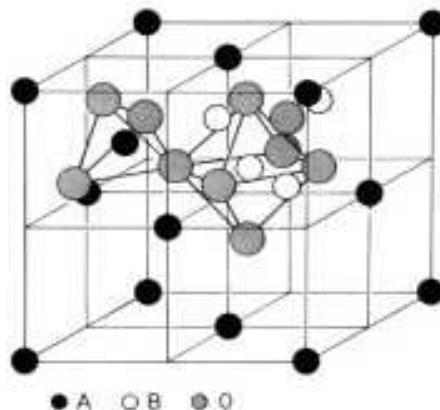


Abbildung A.2: Spinell-Struktur [182]

Die δ -Gruppe umfasst z.B. δ - und θ -Aluminiumoxid. Die Modifikationen der δ -Gruppe entstehen aus den Formen der γ -Gruppe bei Temperaturen von ca. 800 °C. δ -Aluminiumoxid besitzt ein orthorombisches Kristallgitter, während das θ -Aluminiumoxid ein monoklines Kristallsystem besitzt (Kap. 7.4).

A.3 Reaktions- und Transportschritte bei heterogenen Reaktionen

Bei heterogen katalysierten Reaktionen müssen neben chemischen Reaktionen auch Stofftransportvorgänge berücksichtigt werden. Damit der katalytische Pro-

zess ablaufen kann, müssen Edukte in der Gasphase zum Katalysator transportiert werden. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion ist somit der Diffusionsvorgang für den Ablauf des Gesamtprozesses von Bedeutung. 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 im gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand statt. Die Diffusion ist der entscheidende Mechanismus für den Stofftransport aus der Gasphase zum Katalysator. Da in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsparametern der Stofftransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der heterogenen Katalyse sein kann, muss er verstanden sein. Abbildung A.3 zeigt den Stofftransport und die verschiedenen Reaktionsschritte bei der makrokinetischen Betrachtung einer chemischen Reaktion:

- 1: Stoffübergang der gasförmigen Reaktanden aus der Gasphase an die Gas-Fest-Phasengrenze
- 2: Porendiffusion der Edukte
- 3: Adsorption der Edukte am aktiven Zentrum aus der Gasphase
- 4: Oberflächenreaktion am aktiven Zentrum
- 5: Desorption der Produkte von den aktiven Zentren in die Gasphase
- 6: Porendiffusion der Produkte
- 7: Filmdiffusion der Produkte (Stoffübergang in die Gasphase)

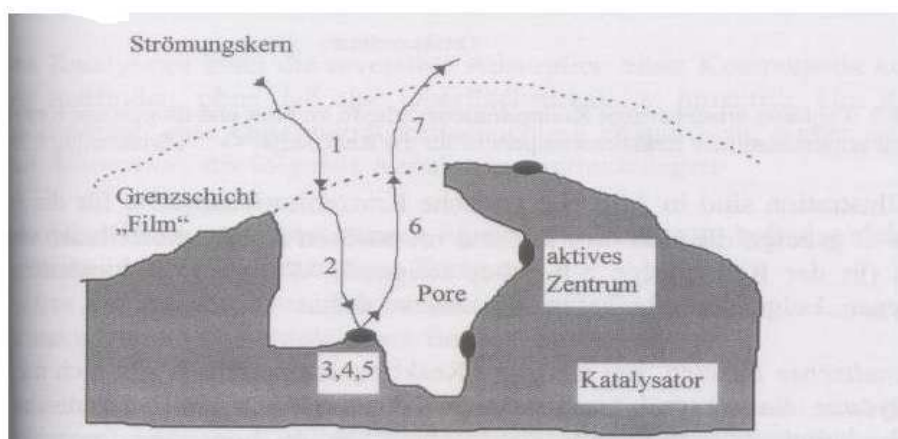


Abbildung A.3: Einzelschritte bei heterogen-katalysierten Gas-Fest-Reaktionen
[132]

Im einfachsten Fall ist einer der oben genannten Transport- bzw. Reaktionsschritte sehr viel langsamer als alle anderen und daher geschwindigkeitsbestimmend. Dabei muss angemerkt werden, dass im stationären Fall, d. h. dem technisch relevanten Fall, alle Teilschritte genau gleich schnell sind, da sich entsprechend der Größen der einzelnen Koeffizienten des Stofftransportes (Stoffübergangskoeffizienten, Grenzschichtdicke), der Ab- und Desorption und der chemischen Reaktion (Geschwindigkeitskonstante) die entsprechenden Konzentrationen bzw. Konzentrationsgradienten einstellen. In diesem Sinne sind hier die Begriffe „langsam“ und „schnell“ zu verstehen. Im Rahmen des behandelten Themas ist die Reaktion instationär.

A.4 Allgemeine Desaktivierung heterogener Katalysatoren

Eine möglichst lange Katalysatoraktivität ist von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Die Katalysatordeaktivierung hat im Wesentlichen drei Ursachen: mechanische, thermische und chemische. Für die Desaktivierung von Trägerkatalysatoren kann es verschiedene Ursachen geben [118]:

- Vergiftung: Sie liegt bei einer starken Chemisorption von Edukten, Produkten oder Verunreinigungen auf Aktivzentren vor, typische Gifte sind H_2S , Pb, Hg, S, P.
- Verlust von katalytisch aktivem Material: Dies tritt bei der Bildung von flüchtigen Substanzen auf. Metalle verflüchtigen sich erst oberhalb von 1000 °C . Bilden sich aber Verbindungen mit Gasen, so kann es bereits bei sehr viel niedrigeren Temperaturen zum Verlust von Aktivmaterial kommen. Beispielsweise kann es in Anwesenheit von CO bei Temperaturen zwischen 0 und 425 °C und einem CO Partialdruck von $p_{\text{CO}} > 20\text{ kPa}$ zur Bildung von flüchtigen Metallcarbonylen ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) kommen ([118], [124], [174], [178]).
- Fouling und Verkokung: Fouling ist die physikalische Ablagerung von Komponenten aus der Gasphase auf die Katalysatoroberfläche, was zur Aktivitätsminderung durch Verstopfung der Poren führt. Durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, welche zu einer Desaktivierung des Katalysator führt, können sich chemisch unterschiedliche Formen des Kohlenstoffs bilden, auf die in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.
- Thermischer Abbau und Sinterung: Die Desaktivierung eines heterogenen Katalysators durch thermische Abbau oder Sinterung beruht auf einer Minderung der katalytisch wirksamen Oberfläche infolge einer physikalischen Änderung der Struktur der aktiven Katalysatorbestandteile oder des Trägermaterials. Der thermisch aktivierte Sinterungsprozess tritt in erster Linie bei geträgerten Metall- oder Oxidkatalysatoren auf. Des Weiteren kann es zu Phasenumwandlungen von Metall oder Träger kommen (z. B. γ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), was zu einer erheblichen Abnahme

der inneren Oberfläche führen kann. Ni kann sich bei über 500 °C in oxidierender Atmosphäre mit Al_2O_3 zu katalytisch inaktivem NiAl_2O_4 umwandeln. Besonders die γ , δ , und θ - Al_2O_3 Modifikationen reagieren bevorzugt mit Ni zu NiAl_2O_4 [25]. Beim Sintern ist die Reduzierung der aktiven Oberfläche eine Folge der Anhäufung und des Zusammenwachsens kleiner Metall- oder Oxidpartikel zu größeren Partikeln mit einer geringeren spezifischen Oberfläche.

A.5 Carbon nanotubes (CNT)

Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften und der aktuellen Forschung wird hier näher auf die Kohlenstoffnanotubes (CNT) eingegangen. Nanotubes sind Röhren, deren Durchmesser kleiner als 100 nm sind. Sie gehören zur Gruppe der Fullerene und bestehen nur aus Kohlenstoff.

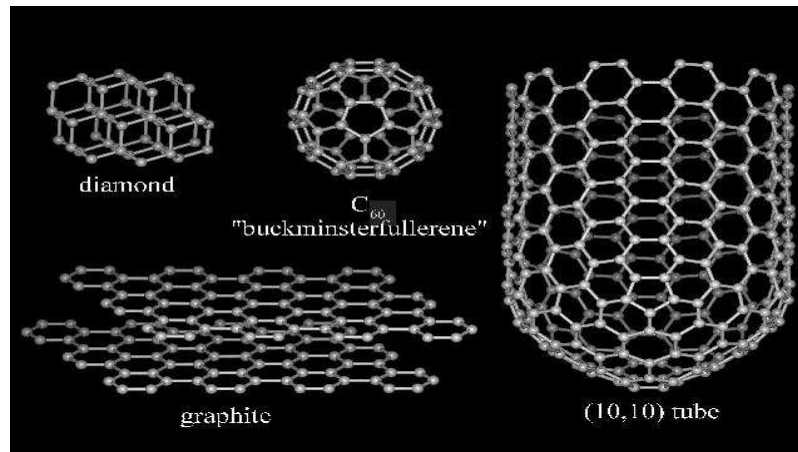


Abbildung A.4: Allotrope von Kohlenstoff: Diamant, Graphit und Fullerene, zu denen die tubes gehören [152]

A.5.1 Eigenschaften

CNT haben besondere Eigenschaften:

- hohe elektrische Leitfähigkeit, sie können je nach Struktur halbleitend oder supraleitend sein
- große spezifische Oberfläche von bis zu 900 m^2/g
- hohe mechanische Festigkeit von bis zu 250 GPa (Stahl ca. 1 GPa)
- Wärmeleitfähigkeit von bis zu 6000 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (Cu: 393 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
- Dichte von CNT zwischen 1,3 und 1,4 g/cm^3 (Stahl: 7,8 g/cm^3)
- Wärmestabilität im Vakuum bis 2800 °C

Durch die hervorragenden Eigenschaften von Nanotubes werden diese z. B. eingesetzt als:

- Katalysatorträger aufgrund der hohen spez. Oberfläche
- Leiter in der Elektrotechnik aufgrund ihrer guten Leitfähigkeit
- Werkstoffverstärkung aufgrund ihrer hohen Festigkeit
- Neuartiges Wasserstoffspeichermedium [157]

Da noch kein technisch ausgereiftes Herstellungsverfahren existiert, liegt der Preis von Nanomaterialien um die 25 €/g [153].

A.5.2 Struktur

CNT bestehen aus kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen. Diese ergeben die Struktur eines hohlen Zylinders. Jedes Kohlenstoffatom ist an drei weitere Kohlenstoffatome gebunden, so dass ein Gitter aus Sechsecken mit Kohlenstoffatomen an den Ecken gebildet wird.

Es gibt verschiedene Ausrichtungen des Gitters (Abbildung A.5):

- Bei den Sessel-CNT gibt es eine Reihe von Sechsecken parallel zur Achse der Röhre
- Bei Zick-Zack-CNT gibt es eine Zick Zacklinie von Kohlenstoffatomen, die orthogonal zur Röhrenrichtung verläuft
- Bei chiralen CNT sind diese so verdreht, das eine Spirale um die Röhre verläuft

Neben den einwandigen CNT (SWCNT) gibt es auch die mehrwandigen CNT (MWCNT), d.h. mehrere ineinander geschachtelte Zylinder.

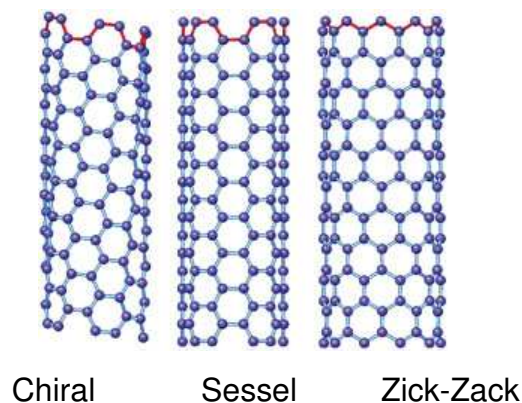


Abbildung A.5: Mögliche Kohlenstoff Ausrichtungen bei CNT [154]

A.5.3 Herstellungsverfahren

Es gibt drei Herstellungsverfahren von CNT:

Lichtbogenverfahren (arc discharge):

Hier wird in Heliumatmosphäre zwischen zwei Graphitelektroden Spannung erzeugt, wodurch es zum Stromfluss kommt. Bei Temperaturen von 3000 °C werden an einer Elektrode Kohlenstoffteilchen freigesetzt, die sich an der gegenüberliegenden Elektrode in Form von Nanotubes ablagern.

Laserverdampfung von Graphit (laser ablation):

Bei der Laserverdampfung von Graphit wird fester Kohlenstoff mit Hilfe von Laserenergie in die Gasphase überführt und mit Hilfe eines Trägergasstroms zu einem Cu-Kühler befördert, wo er sich ebenfalls in Form von Nanotubes abscheidet.

Sowohl beim Lichtbogenverfahren als auch bei der Laserverdampfung handelt es sich um energieaufwendige Laborprozesse mit hohem Nebenproduktanteil, deren direkte Übertragung in den technischen Maßstab ungünstig ist.

Chemical-Vapour-Deposition-Verfahren (CVD):

Hierbei wird kohlenstoffhaltiges Eduktgas über einen metallischen Katalysator geleitet, an dem sich der Kohlenstoff in Form von Nanotubes abscheidet.

B Ergänzungen zu den Versuchsapparaturen und -durchführungen

B.1 Verwendete Gase

Handelsübliche Gase mit definierten Reinheiten wurden für die Untersuchungen verwendet. Einzelheiten sind Tabelle B.1 zu entnehmen.

Tabelle B.1: Verunreinigungen der Verwendeten Gase

Gas	Reinheit in %	Verunreinigungen
Ar (5.0)	99,999	$N_2 \leq 5 \text{ ppm(v)}$; $O_2 \leq 2 \text{ ppm(v)}$; $H_2O \leq 3 \text{ ppm(v)}$; $CO, CO_2 \leq 0,5 \text{ ppm(v)}$; $C_nH_m \leq 0,1 \text{ ppm(v)}$
He (4.6)	99,996	$N_2 \leq 10 \text{ ppm(v)}$; $O_2 \leq 3 \text{ ppm(v)}$; $H_2O \leq 3 \text{ ppm(v)}$
H_2 (5.0)	99,999	$O_2 \leq 1 \text{ ppm(v)}$; $N_2 \leq 5 \text{ ppm(v)}$; $CO, CO_2 \leq 1 \text{ ppm(v)}$; $C_nH_m \leq 0,1 \text{ ppm(v)}$; $H_2O \leq 5 \text{ ppm(v)}$;
N_2 (5.0)	99,999	$O_2 \leq 3 \text{ ppm(v)}$; $H_2O \leq 5 \text{ ppm(v)}$; $C_nH_m \leq 0,5 \text{ ppm(v)}$
Syn. Luft (2.5)	99,5	keine Angaben
C_2H_2 (2.6)	99,6	$N_2, O_2, C_nH_m \leq 0,4 \text{ Vol.-%}$; S-, As-, P-Verbind. $\leq 5 \text{ ppm(v)}$
1000 ppmV C_6H_6 in N_2	keine Angaben	keine Angaben

B.2 Apparatur „ATA“

Die Reaktoren werden mit Hilfe von elektrischen Heizelementen geheizt, die sowohl in Reihe als auch getrennt betrieben werden können. Um die Wärmeverluste zu minimieren, sind die Reaktoren mit einem mit Glaswolle ausgekleideten Blechmantel umhüllt. Die Reaktoren bestehen aus Keramikrohren (Al_2O_3) und können als Pfropfstromreaktoren (PFR) angenommen werden. Die Temperaturen in den Reaktoren werden mit einem beweglichen Ni/Cr-Ni-Thermoelement, das sich in einem zweiten Keramikrohr im Inneren des Reaktors befindet, erfasst.

B.2.1 Reaktor 1: Temperaturprofile

Reaktor 1 (Pyrolysereaktor) ist 930 mm lang, hat einen Außendurchmesser von 25 mm und einen Innendurchmesser von 20 mm. Im Reaktor 1 befindet sich auf

einer Quarzfritte (3,5 mm hoch) eine 35 mm hohe Schicht aus Quarzwolle. Sie dient dazu, den bei der Pyrolyse gebildeten Ruß zurückzuhalten. Als Absicherung gegen Partikelaustrag ist am Ausgang des Reaktors 1 noch ein Filter aus Glasfasern angebracht (Abbildung B.1).

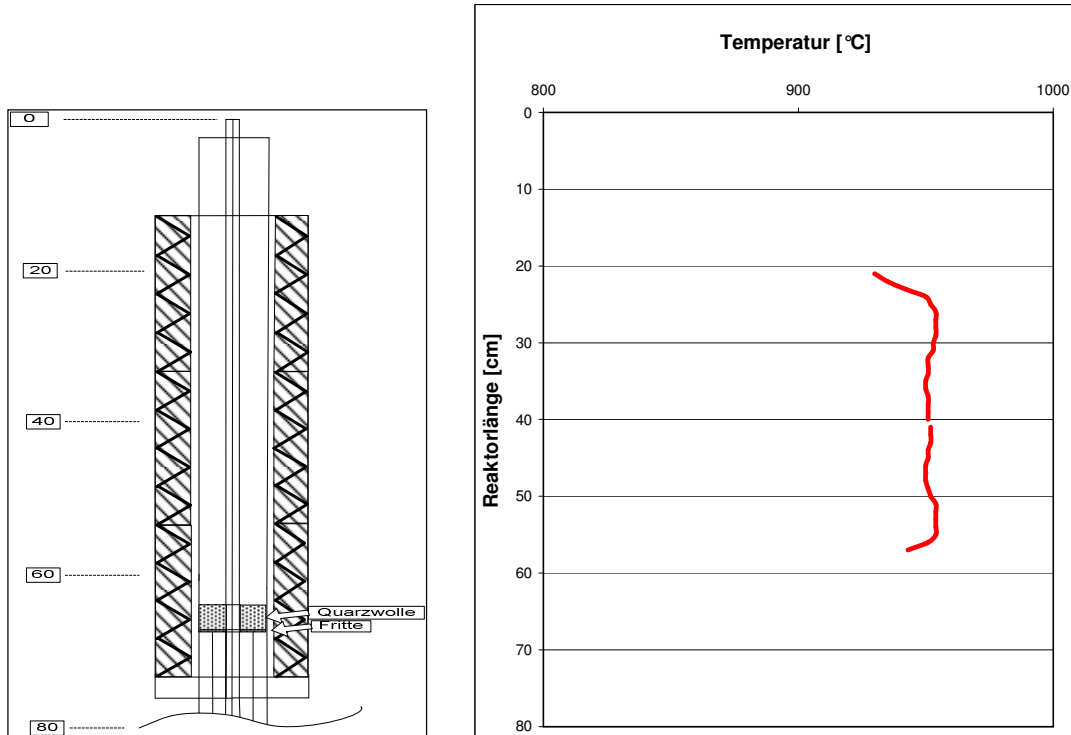


Abbildung B.1: Temperaturprofil für Reaktor 1 an der ATA; $V_{\Phi_{N,ges}} = 150 \text{ l/h}$,
 $T_R = 950 \text{ °C}$ (mit eingestellten Temperaturen: $T_{Reg,Ober} = 752 \text{ °C}$;
 $T_{Reg,Mitte} = 758 \text{ °C}$; $T_{Reg,Unten} = 752 \text{ °C}$)

B.2.2 Reaktor 2: Temperaturprofile

Im Reaktor 2 ($L = 500 \text{ mm}$) liegt eine Katalysatorschüttung auf einem inerten, keramischen Wabenträger (Schüttboden), der von oben angeströmt wird. Aufgrund der Strömungsrichtung kann der Reaktor als Festbettreaktor bezeichnet werden.

Die Abbildung B.2 ist repräsentativ für ein Temperaturprofil im Reaktor 2 mit 10 g Katalysator. Dank des beweglichen Thermoelements konnte auch die Reglertemperatur eingestellt werden, um die erwünschte Reaktor- oder Schüttungstemperatur einzustellen.

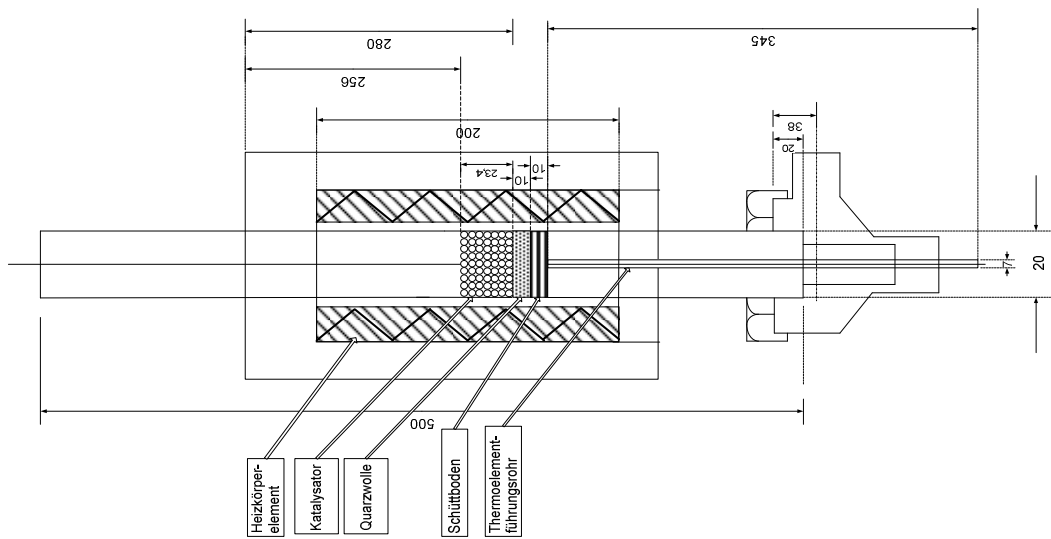
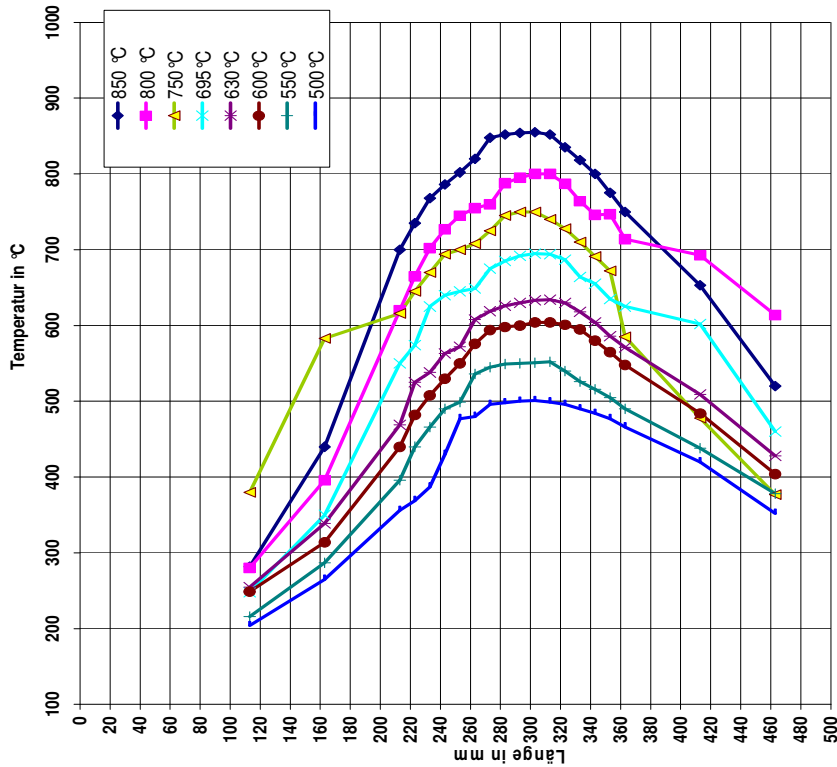


Abbildung B.2: Temperaturprofil für Reaktor 2 an der ATA; $m_{\text{Kat}} = 10 \text{ g}$,
 $v_{\Phi_{\text{N,ges}}} = 200 \text{ l/h}$

Tabelle B.2: Sollwerte der Reglertemperaturen (T_{Reg}) für die Einstellung der Reaktortemperatur (T_R) bei verschiedenen Volumenströmen

T_R im Reaktor 2 (°C)	Reglertemperatur T_{Reg} (°C) für verschiedene Normvolumenströme (l/h)								
	100	150	200	300	400	500	600	700	800
270	259	269	279	301	326	353	383	417	456
300	285	295	306	330	356	385	416	453	494
330	311	322	333	359	386	416	450	488	532
340	320	331	343	368	396	427	461	500	544
350	328	340	352	378	406	438	472	512	557
370	346	357	370	397	426	459	495	536	582
400	372	384	397	425	456	490	528	572	620
420	389	402	415	444	476	512	551	595	646
450	415	428	443	473	506	543	584	631	684
500	458	473	488	521	556	596	640	690	747
550	502	517	533	568	606	649	696	750	811
600	545	561	579	616	657	702	752	809	874
650	588	606	624	664	707	755	809	869	938
700	632	650	670	711	757	808	865	928	-
750	675	694	715	759	807	861	921	987	-
800	718	739	761	806	857	914	977	-	-
850	762	783	806	854	907	967	-	-	-
900	805	827	851	902	958	-	-	-	-

B.2.3 Berechnung der Bodensteinzahl und der Reynoldszahl

Um das scale up von einem vereinfachten Reaktormodell wie dem idealen Rührkessel oder dem Modell des Pfropfstromreaktors zu einem Industriereaktor zu er-

möglichen, müssen die Vermischungsverhältnisse im Reaktor bekannt sein. Aus diesen 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:

$$Bo = \frac{w \cdot L_{\ddot{a}q}}{D_{ax}} \quad (B.1)$$

Als geometrische Größe ist die Äquivalente Länge $L_{\ddot{a}q}$ enthalten. Im Fall einer homogenen Reaktion entspricht sie der Reaktorlänge (oder auch der beheizten charakteristischen Länge) und beim Einsatz von Katalysatorschüttung der Schüttungshöhe. Für $Bo = 0$ ergibt sich der ideale Rührkesselreaktor, für Werte von $Bo > 50$ kann vom ideal durchströmten Pfropfstromreaktor ausgegangen werden. Nach Taylor [183] und Aris [184] wird der axiale Diffusionskoeffizient für eine laminare Strömung im Leerrohr nach folgendem Zusammenhang berechnet:

$$D_{ax} = D_{12} + \frac{w^2 \cdot d_{hydr}^2}{192 \cdot D_{12}}; 1 < Re < 2000 \quad (B.2)$$

D_{12} ist die binäre Diffusion, d_{hydr} der hydraulische Durchmesser und w die Anströmungsgeschwindigkeit (oder Leerrohrgeschwindigkeit). Die Peclet-Zahl beschreibt das Verhältnis des konvektiven Wärmetransportes zum Wärmestrom infolge Wärmeleitung. Ihr Kehrwert kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{192} \quad (B.3)$$

mit :

$$Re = \frac{w \cdot d_{hydr}}{\nu} \quad (B.4)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (B.5)$$

Wobei ν die kinematische Viskosität ist. Für durchströmte Leerrohre gilt:

$$D_{ax} = \frac{w \cdot d_{hydr}}{Pe_{ax}}; 1 < Re < 2000 \quad (B.6)$$

Bei den experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit lagen die Reynoldszahl Re zumeist im Bereich von Werten kleiner als 60. Für die Bestimmung des axialen Dispersionskoeffizienten in durchströmten Partikelschüttungen mit kugelförmigen Partikeln wird der für Schüttungen gültige Ansatz von Schlünder verwendet [185]:

$$\frac{D_{ax}}{D_{12}} = \frac{D_{SO}}{D_{12}} + \frac{Pe}{K} \quad (B.7)$$

D_{SO} ist der effektive Diffusionskoeffizient einer nicht durchströmten Schüttung. Das erste Glied auf der rechten Seite von Gl. B.7 beschreibt die porositätskorrigierte Gasdiffusion, die von der Durchströmung unabhängig ist und mit der Porosität ψ_0 korreliert werden kann:

$$\frac{D_{SO}}{D_{12}} = 1 - \sqrt{1 - \psi_0} \quad (B.8)$$

Das zweite Glied beschreibt die Diffusion aufgrund von Quervermischung. Die dissipative Quervermischung wird dagegen über die Peclet-Zahl und einen Faktor K , der in erster Näherung den Wert $K = 2$ annimmt [185], wiedergegeben mit:

$$Pe = \frac{w \cdot d_K}{D_{12}} \quad (B.9)$$

Damit ergibt sich nach [185] für den effektiven axialen Diffusionskoeffizienten D_{ax} der Schüttung:

$$D_{ax} = D_{12} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \psi_0} + \frac{w \cdot d_K}{2 \cdot D_{12}}\right) \quad (B.10)$$

Als eine erste Näherung für die binären Diffusionskoeffizient D_{12} wurde die Berechnung nach Fuller-, Schettler- und Giddings-Methode nach Entwicklung von Chappman and Enskog-Gleichung durchgeführt [180].

$$D_{12} = \frac{1,43 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,75}}{p \cdot \sqrt{\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}} \cdot \left(\sqrt[3]{\sum_{v,1}} + \sqrt[3]{\sum_{v,2}}\right)^2} \quad (B.11)$$

Die in Tabelle B.3 ermittelten Parameter Σ_v werden für jede Komponente durch Summation von sogenannten atomaren Diffusivvolumen erhalten [180]. Tabelle B.3 zeigt als Beispielsberechnung einige Daten für die Berechnung der Bodensteinzahlen für den Reaktor 1 (Tabelle B.3A) und Reaktor 2 (Tabelle B.3B) der ATA für 1,6 bar. Als Gase wurden Ethin und Stickstoff gewählt. Die berechneten Bodensteinzahlen liegen zumeist über 49, und die betrachteten Rohrreaktoren können vereinfachend als Pfropfstromreaktoren angenommen werden.

Tabelle B.3: Berechnung der Bodenstein- und der Reynoldszahlen für A) Reaktor 1 (Leerrohr) und B) Reaktor 2 (mit Schüttung) an der ATA

Abschätzung der axialen Dispersion über Bo: Grad der Rückvermischung im Reaktor

Reaktor 1

- d_R [m] 0,0196
- Reaktorlänge L_R [m] 0,93
- beheizte (Äquivalente od. charakteristische) Länge L_{-aq} [m] 0,6
- Tagesdruck p [bar] 1,013
- V_{aq} [m³] 0,000181031
- $\Phi_{N,ges}$ [m³/s] 150
- $\Phi_{N,ges}$ [m³/s] 4,16667E-05
- Eingestellte Überdruck [bar] 0,6

A

	700	750	800	850	900	950
Bodensteinzahl	116,91	120,72	124,41	127,99	131,47	134,84
axiale Diffusionskoeff	$w \cdot d_{hydr} / Pe_{ax}$	0,0018	0,0019	0,0019	0,0019	0,0020
Pecletzahl	$(1 / (Re \cdot Sc) + Re \cdot Sc / 192)^{-1}$	3,567	3,683	3,796	3,905	4,011
Reynoldszahl	$w \cdot d_{hydr} \cdot \nu_{N_2}$	55,820	54,005	52,337	50,798	49,373
Schmidtzahl	ν_{N_2} / D_{12}	0,895	0,891	0,887	0,884	0,876
Binärer Diffusionskoeffizient	$(10^{-3} T)^{1,75} / K ((M_1 + M_2) / M_1 \cdot M_2)^{0,5} / (p \cdot bar (\Sigma \nu_{N_2}^{1/3} + \Sigma \nu_{C_2H_2}^{1/3}))^2$	0,00013	0,00014	0,00015	0,00017	0,00019
Molare Masse N_2	M_1 [mol/g]	28	28	28	28	28
Molare Masse C_2H_2	M_2 [mol/g]	26	26	26	26	26
kinematische Viskosität N_2	ν [m ² /s]	0,00012	0,00013	0,00014	0,00015	0,00017
kinematische Viskosität C_2H_2	ν [m ² /s]	0,00009	0,00010	0,00011	0,00012	0,00014
kinematische Viskosität C_6H_6	ν [m ² /s]	0,00002	0,00003	0,00003	0,00003	0,00004
Diffusionsvolumen N_2	$\Sigma \nu_{N_2}$ [cm ³ /mol]	18,50	18,50	18,50	18,50	18,50
Diffusionsvolumen C_2H_2	$\Sigma \nu_{C_2H_2}$ [cm ³ /mol]	36,42	36,42	36,42	36,42	36,42
Diffusionsvolumen C_6H_6	$\Sigma \nu_{C_6H_6}$ [cm ³ /mol]	90,96	90,96	90,96	90,96	90,96
Hydraulischer Durchmesser	d_{hydr} [m]	0,0183	0,0183	0,0183	0,0183	0,0183
Reaktorinnendurchmesser	d_R [m]	0,0196	0,0196	0,0196	0,0196	0,0196
Thermoelementführungsrohraußendurchmesser	d_a [m]	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
Leerrohrgeschwindigkeit	w [m/s]	0,354	0,373	0,391	0,409	0,445
Norm-Volumenstrom	Q_{NTP} [m ³ /s]	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004
gesamter Volumenstrom	$\Delta V / \Delta t$ (T,p) = $\Phi_{N,ges} \cdot T / T_N \cdot p_N / p$	0,00009	0,00010	0,00010	0,00011	0,00012
Charakteristische (od. Äquivalente) Länge des Reaktors	L_{aq} [m]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Leerrohrverweilzeit	V_{aq} / Φ_{ges} (T,p) = $V_{aq} / (\Phi_{N,ges} \cdot T / T_N \cdot p_N / p)$	1,7	1,6	1,5	1,5	1,3

Abschätzung der axialen Dispersion über Bo: Grad der Rückvermischung im Reaktor
Reaktor 2
Imprägnierter Katalysatormenge m_Kat in g

Kat.-Korndurchmesser d_k [m]
 Reaktorinnendurchmesser d_R [m]

Reaktorlänge L_R [m]
 beheizte (Äquivalente od. charakteristische) Länge $L_{\text{Äq}}$ [m]
 Tagesdruck p [bar]
 $V_{\text{Äq}}$ [m³]

$\nu_{\text{N}_2, \text{ges}}$ [1/h]

$\nu_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{ges}}$ [m³/s]

Eingestellte Überdruck [bar]

Integrale Schüttprossität ψ_0

Eingangsvolumenanteil $\nu_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{ein}}$ in ppmV

Eingangsmassenstrom $\dot{m}_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{ein}}$ in g/h

Benzolverweilzeit

$$m_{\text{Kat}}^m \cdot \Phi_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{ein}}$$

$$0,375 + 0,34 \cdot d_k / d_R \quad (\text{nach Jeschar})$$

170

0,1774784

$\tau_{\text{C}_6\text{H}_6}$ [g^mh/g] **56,3449**



10

0,00085

0,0196

0,5

0,4

1,013

1,2E-04

300

8,3E-05

0,6

0,390

170

0,1774784

$\tau_{\text{C}_6\text{H}_6}$ [g^mh/g] **56,3449**

	300	340	370	400	450	500	600	800
T [°C]	51,03	50,86	50,72	50,59	50,38	50,18	49,78	49,04
Bo [-]	0,00017	0,00018	0,00019	0,00020	0,00021	0,00023	0,00026	0,00032
D_{ax} [m ² /s]	6,02	5,73	5,52	5,34	5,06	4,81	4,39	3,76
Pe [-]	2,72	2,59	2,45	2,43	2,07	2,22	2,04	1,81
Re [-]	6,39	6,09	5,75	5,72	4,87	5,20	4,80	4,24
Rep [-]	0,66	0,94	0,96	0,93	1,04	0,92	0,92	0,89
Sc [-]	0,00005	0,00006	0,00006	0,00007	0,00008	0,00009	0,00011	0,00015
D_1 [mol/g]	28	28	28	28	28	28	28	28
M_1 [mol/g]	26	26	26	26	26	26	26	26
ν [m ² /s]	0,00005	0,00005	0,00006	0,00006	0,00008	0,00008	0,00010	0,00014
ν [m ² /s]	0,00003	0,00004	0,00004	0,00005	0,00006	0,00006	0,00007	0,00011
ν [m ² /s]	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00002	0,00003
Σ_{N_2} [cm ³ /mol]	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
$\Sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}$ [cm ³ /mol]	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4
$\Sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}$ [cm ³ /mol]	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0	91,0
d_{hydr} [m]	0,00036	0,00036	0,00036	0,00036	0,00036	0,00036	0,00036	0,00036
d_R [m]	0,0196	0,0196	0,0196	0,0196	0,0196	0,0196	0,020	0,020
$d_{\text{Äq}}$ [m]	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
w [m/s]	0,36	0,39	0,41	0,43	0,46	0,49	0,55	0,68
Q_{NTP} [m ³ /s]	0,00008	0,00008	0,00008	0,00008	0,00008	0,00008	0,00008	0,00008
Q_{ges} [m ³ /s]	0,00011	0,00012	0,00012	0,00013	0,00014	0,00015	0,00017	0,00021
$L_{\text{Äq}}$ [m]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
τ_{Leer} [s]	1,10	1,03	0,98	0,94	0,87	0,81	0,72	0,59
$L_{\text{Schütt}}$ [m]	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023	0,023
$\tau_{\text{Schütt}}$ [s]	0,025	0,023	0,022	0,021	0,020	0,018	0,016	0,013
d_s [m]	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

$$\text{Binärer Diffusionskoeffizient} \quad (10^{-3} T^{1,75}) / K((M_1 + M_2) / (M_1 M_2))^{0,5} / (p \text{bar} (\Sigma \nu_{\text{N}_2}^{1/3} + \Sigma \nu_{\text{C}_2\text{H}_2}^{1/3}))^2$$

$$\text{Molare Masse } N_2$$

$$\text{Molare Masse } C_2H_2$$

$$\text{kinematische Viskosität } N_2$$

$$\text{kinematische Viskosität } C_2H_2$$

$$\text{kinematische Viskosität } C_6H_6$$

$$\text{Diffusionsvolumen } N_2$$

$$\text{Diffusionsvolumen } C_2H_2$$

$$\text{Diffusionsvolumen } C_6H_6$$

$$\text{Hydraulischer Durchmesser}$$

$$\text{Reaktorinnendurchmesser}$$

$$\text{Thermoelementführungsrohräußendurchmesser}$$

$$\text{Leerrohrgeschwindigkeit} \quad \nu_{\text{N}_2, \text{ges}} / A_{\text{Rehr}} \cdot T / T_N \cdot p_N / p$$

$$\text{Norm-Volumenstrom} \quad \Delta V / \Delta t \quad (\text{NTP})$$

$$\text{gesamter Volumenstrom} \quad \Delta V / \Delta t \quad (T, p) = \nu_{\text{N}_2, \text{ges}} \cdot T / T_N \cdot p_N / p$$

$$\text{Charakteristische (od. Äquivalente) Länge des Reaktors}$$

$$\text{Leerrohrverweilzeit} \quad V_{\text{Äq}} / \nu_{\text{ges}}(T, p) = V_{\text{Äq}} / (\nu_{\text{N}_2, \text{ges}} \cdot T / T_N \cdot p_N / p)$$

$$\text{Schütthöhe}$$

$$\text{Schüttungsverweilzeit} \quad V_{\text{Hohl-Schütt}} / \nu_{\text{ges}}(T, p) = \psi_0 \cdot V_{\text{ges-Schütt}} / (\nu_{\text{N}_2, \text{ges}} \cdot T / T_N \cdot p_N / p)$$

$$\text{Charakteristische Länge der Schüttung} \quad \text{Querschnittsfläche} / \text{Umfang} = d_k / 4$$

B.2.4 Berechnung der Leerrohrverweilzeit

Bei der Berechnung der Leerrohrverweilzeit wurde vereinfachend ein Äquivalentes Volumen $V_{\text{äq}}$ ermittelt. Dies entspricht der isothermen Zone der Reaktion. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sowohl für die homogene Pyrolyse als auch für die Crackreaktionen die Temperaturprofile der Reaktionszonen näherungsweise konstante Temperaturen gezeigt haben.

$$\tau_{\text{Leer}} = \frac{V_{\text{äq}}}{v \Phi_{\text{ges}}(T)} \quad (\text{B.12})$$

B.2.5 Analytik

Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Methoden, die physikalisch-chemisch ablaufen, sind Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen in ihre Einzelbestandteile. Das zu trennende Gemisch wird dabei über zwei Phasen verteilt, eine unbewegliche, stationäre Phase, die die Trennsäule benetzt und eine bewegliche, mobile Phase, die über die stationäre Phase strömt. Zur Erzielung einer guten Trennwirkung, muss die spezifische Oberfläche der stationären Phase möglichst groß sein. Die chromatographische Trennung erfolgt durch wiederholte Adsorption und Desorption der im Stoffgemisch erhaltenen Substanzen in der stationären Phase. Dieser Mechanismus wird durch das Streben der Substanzen nach Phasengleichgewicht hervorgerufen. Bei ausreichender Strömungsgeschwindigkeit in der Säule, trennen sich die Substanzen abhängig von ihrer Retentionszeit. Die unterschiedlichen Laufzeiten der Substanzen ermöglichen die Detektion der reinen Substanzen in dem am Ende der Trennsäule angebrachten Flammen-ionisationsdetektor (FID).

Im FID werden die Kohlenwasserstoffe in einer Wasserstoffflamme verbrannt. Die elektrische Leitfähigkeit der Wasserstoffflamme ist ein Maß für die Anzahl der sich im Gasstrom befindenden Kohlenstoffatome mit C-H-Bindungen, da nur die C-H-Bindungen ionisierbar sind.

Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Um KW-Kondensation im Online-GC zu vermeiden, wird der FID auf 220 °C vorbeheizt. Die Gasanalyse beginnt bei 50 °C. Im Rahmen eines fest eingestellten Temperaturprogramms wird die Temperatur von 50 auf 250 °C erhöht.

Beim Online-GC wurden mit Hilfe der MFC's bestimmte Konzentrationen von Ethin eingestellt, analysiert und kalibriert. Für jede ermittelte Fläche wurde die zugehörige Konzentration im GC-Rechner erfasst. Die Kalibrierungskurven wurden dann automatisch vom Rechner erstellt. Benzol wurde genauso wie Ethin kalibriert. Mehr Details zu den verwendeten GC und deren Kalibrierungen sind [186] -

[188] zu entnehmen. Für die verwendeten Gaschromatographen gelten folgende Responsefaktoren:

Tabelle B.4: Responsefaktoren für Online GC

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

Tabelle B.5: Daten der Caldos- und Uras-Gasanalytoren an der ATA

Gas	Messprinzip/Hersteller	Messber. in Vol.-%
CO	Infrarotmessgerät (nichtdispersiv) (Uras 14) ABB	0 - 10
CO ₂		0 - 30
H ₂	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Caldos 17) ABB	0 - 100

WLD-Messungen [140]

Der **Wärmeleitfähigkeitsdetektor** (kurz *WLD* oder *TCD* für englisch Thermal Conductivity Detector) ist einer der wichtigsten Detektoren in der Gaschromatographie, der auf der kontinuierlichen Messung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases mit der Hitzedrahtmethode beruht. Der Detektor besteht aus ei-

nem gut thermostatisierten Metallblock mit zwei gleichen Zellen. Eine Vergleichsmessung wird in Kompensation durchgeführt: Eine Messzelle wird vom Trägergas aus der Trennsäule durchströmt, die andere Vergleichszelle vom reinen Trägergas. In beiden Zellen befinden sich Platin- oder Wolfram-Heizwendeln, die zu einer Wheatstoneschen Brückenschaltung zusammengeschlossen sind.

Alle Heizdrähte werden von einem elektrischen Strom durchflossen und dadurch erwärmt. Die Temperatur der Drähte und damit ihr elektrischer Widerstand hängt von der Wärmeleitfähigkeit der Gase ab, die die Zellen durchströmen. Veränderungen in der Zusammensetzung des Gases verursachen Wärmeleitfähigkeitsänderungen und damit indirekt eine Widerstandsänderung in den Drähten der Messzellen. Die Temperatur der Heizdrähte in der Vergleichszelle ändert sich nicht. Die Temperaturdifferenz der Heizdrähte in Mess- und Vergleichszelle bewirkt einen messbaren Spannungsunterschied, wenn gleich große Ströme durch beide Zellen fließen. Die Signale sind der Probenkonzentration im Trägergas proportional. Der WLD ist grundsätzlich für alle Substanzen verwendbar, die ihn nicht durch Korrosion zerstören. Er ist aufgrund seiner geringen Nachweisempfindlichkeit nicht für Spurenanalytik geeignet, wird aber häufig für Permanentgase verwendet.

Ein nicht zu vernachlässigendes Problem stellt bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung die Querempfindlichkeit dar (Analog bei der IR-Spektroskopie). Damit ist der Einfluss eines Begleitgases auf die Absorptionsbanden bzw. die Wärmeleitfähigkeit der zu messenden Komponente gemeint. 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.

Wheatstonesche Brückenschaltung [141]

Eine **Abgleich-Widerstandsmessbrücke** oder **Wheatstonesche Messbrücke** ist eine Brückenschaltung von vier Widerständen zur Messung eines Widerstandswertes durch Nullabgleich und ist somit eine Kompensationsmethode. Wegen der größeren Genauigkeit digitaler Messgeräte wird diese Messmethode nur noch selten eingesetzt.

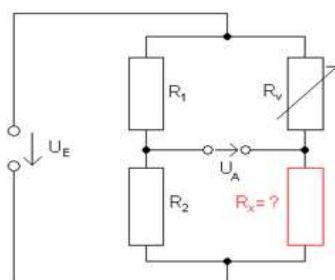


Abbildung B.3: Schaltplan Wheatstonesche Brückenschaltung

Das Bild zeigt die Abgleich-Messbrücke nach Wheatstone als Parallelschaltung zweier Spannungsteiler an derselben Speisespannung U_E ; die Spannungsteiler sind das Paar Widerstände R_1 und R_2 sowie das Paar aus Vergleichswiderstand R_V und dem zu messenden Widerstand R_x . Die Widerstände R_1 , R_2 bzw. hier R_V werden solange verändert, bis – bei angelegter Speisespannung U_E – die Querspannung U_A verschwindet. Dann ist die Messbrücke abgeglichen. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Widerstandverhältnisse der beiden Spannungsteiler gleich sind. Aus der Abgleichbedingung $R_1/R_2 = R_V/R_x$ ergibt sich der unbekannte Widerstand R_x zu:

$$R_x = R_v \frac{R_2}{R_1} \quad (\text{B.13})$$

Ist die Brücke nicht abgeglichen, dann ist die Querspannung U_A ungleich Null, und es fließt ein Querstrom (abhängig vom Widerstand des angeschlossenen Indikator-Instruments).

Messprinzip der Druckdifferenz mit Drucksensoren ([142],[143]):

Der Differenzdrucksensor besteht aus zwei Messkammern, die durch eine Membran hermetisch voneinander getrennt sind. Die beiden Messkammern werden mit den unterschiedlichen Prozessdrücken beaufschlagt. Die resultierende Kraft auf die Membran bewirkt deren Durchbiegung, die damit den Druckunterschied widerspiegelt.

Eine Auswerteelektronik sorgt für eine Umformung und Verstärkung des von der Druckmessdose gelieferten Signals. Das ursprüngliche Signal ist der Unterschied der Kapazitäten zwischen den beiden Kondensatoren. Durch die angelegte Wechselspannung kann dieser Kapazitätsunterschied ausgewertet und verstärkt dem Prozessleitsystem zugeführt werden. Die Messkammern haben hier die Funktionen von Kondensatoren.

B.3 Apparatur „Thermowaage“

B.3.1 Analytik

Mit den der Thermowaage nachgeschalteten Messgeräten konnten Ar, N₂, O₂, CO, CO₂, H₂ und Kohlenwasserstoffe (C₁ - C₁₀) quantitativ bestimmt werden.

Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Die von einer Strahlungsquelle ausgesendete Infrarot-Strahlung wird bei der Infrarot-Spektroskopie durch das zu analysierende Gas geleitet. Die Moleküle absorbieren die Strahlung einer spezifischen Frequenz aufgrund ihrer Eigenschwingun-

gen [139], die an einzelnen Bindungen oder auch weiteren Struktureigenschaften auftreten können. Die möglichen Frequenzen der meisten Bindungstypen sind bekannt. Die Valenzschwingungen von Dreifach-, Doppel- und C-H-Bindungen verursachen Absorptionsbanden, die zu ihrer Identifizierung dienen. Die anderen Schwingungen eines Moleküls führen zu einer Serie von Banden, die zur Charakterisierung einer Verbindung und zur Unterscheidung von anderen Spezies als sog. Fingerabdruck benutzt werden. Die Frequenzen des Infrarot-Spektrums werden bei der Dispersionsspektroskopie nacheinander durch die Gasmesszelle ermittelt. Im Gegensatz dazu wird bei der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie der gesamte Frequenzbereich gleichzeitig aufgenommen und mittels Fouriertransformation von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne transformiert. Als Vorteil ergibt sich eine erhöhte Messgeschwindigkeit, das Signal-Rauschverhältnis steigt an, und das Auflösungsvermögen ist über den gesamten Spektralbereich konstant. Für diese Arbeit wurde ein FTIR der Firma BRUKER, Typ IR-TGA verwendet, welches mit der FTIR-Software OPUS gekoppelt ist. Der Messbereich des IR-Detektors entspricht $12000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Er hat eine Auflösung von bis 1 cm^{-1} und eine Wellenzahlgenauigkeit von bis $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Die Zeitintervalle der Messungen betragen bei einer Wiederholung von 16 Scans pro Messung ca. 7,5 Sekunden.

Für die Substanzen CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_4H_4 und C_6H_6 wurde das Gerät am Anfang der Messungen kalibriert, um das Abgas quantifizieren zu können. Die Messgenauigkeit liegt deutlich geringer als bei der Gaschromatographie und erreicht je nach Substanz Werte von 50 ppmV, da Querempfindlichkeiten zwischen den Gasen auftreten.

Messung der Wasserstoffvolumenanteile

Die Messung der Wasserstoffkonzentration im Abgas erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma HARTMANN & BRAUN, Typ Caldos 17.

Tabelle B.6: Daten der verwendeten Messgeräte

Gas	Messprinzip/Hersteller	Messber. in Vol.-%
CO	Infrarotmessgerät (nichtdispersiv)	0 - 0,02
		0 - 0,2
CO ₂	Hartmann & Braun Uras 14	0 - 0,02
		0 - 0,2
H ₂	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	0 - 50
	Hartmann & Braun Caldos 17	0 - 100

Der Micro-Gaschromatograph (μ -GC)

Die Gaschromatographie ist ein Spezialfall der Säulenchromatographie. In einem Rohr befindet sich die stationäre Phase, welche von der mobilen Phase, hier ein inertes Gas (in diesem Fall Helium mit 10 % Wasserstoff), durchströmt wird. Um einen guten Trenneffekt erzielen zu können, 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. Da die einzelnen Komponenten unterschiedliche Phasengleichgewichte haben, hat jede Substanz eine charakteristische Verweilzeit in der Säule, bevor sie in den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eintritt. Es wurde ein Mikrogaschromatograph der Firma VARIAN, Typ CP-4900 mit vier Trennsäulen eingesetzt. Jede Säule ist für einen Trennbereich optimiert. Die Molsiebsäule (I), welche eine Länge von 10 m hat, erlaubt die Trennung der Permanetgase H_2 , O_2 , N_2 , Methan und CO . Die Trennsäule (II) PPQ 10 m trennt CO_2 , C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe und H_2O . Die Trennsäule (III) 5CB 8 m trennt die C_4 - bis C_{12} -Kohlenwasserstoffe. Die Trennsäule (IV) Al_2O_3 10 m trennt die C_2 -Kohlenwasserstoffe. Für eine quantitative Analyse wurde der Mikro-GC vor Beginn der Messungen mit den wichtigsten Substanzen in den zu erwartenden Messbereichen kalibriert. Die Analysedauer hängt von den zu analysierenden Gaskomponenten ab. Bei den durchgeführten Versuchen beträgt die Analysedauer ca. fünf Minuten.

Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahl höher als 12 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 μ -GC in einem Filter abgeschieden.

Tabelle B.7: Daten des verwendeten Mikro-GC-Systems

Merkmal	Mikro-GC			
Gerätebezeichnung	Varian CP-4900			
Injektor	Microinjektor			
Detektor	WLD			
Trägergas	Helium mit 10 Vol.-% Wasserstoff			
Trennsäule	Molsieb	PPQ	5CB	Al_2O_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			

B.3.2 Verweilzeitverhalten und Temperaturverhältnisse im Reaktor

Ethin und Benzol wurden im Feed mit Ar und N₂ gemischt und für die Reaktion in die Thermowaage geleitet. Mit einem gesamte Normvolumenstrom von beispielsweise 124,8 ml/min und Temperaturen von T = 600 °C bis 800 °C liegen die Reynoldszahlen in den durchgeführten Versuchen im Bereich von Re = 2,6 bis 3. Für Ethin in Stickstoff liegen die Bodensteinzahlen bei Bo = 18 bis 20. In der geschätzten Reaktionszone des Reaktors betragen die Verweilzeiten zwischen 11 und 14 s.

B.3.3 CFD-Simulation des Strömungsfeldes in der Thermowaage

Ziel der CFD-Simulation des Strömungsfeldes im Reaktor (Abbildung B.4, Abbildung B.5 und Abbildung B.6) war es, die Transportsvorgänge durch Konvektion und Diffusion in der Gasphase besser zu verstehen.

Für die Berechnung der Strömungsverhältnisse im Reaktor wurden folgende Randbedingungen gewählt: Gesamtvolumenstrom $V_{\Phi_{N,ges}} = 7,5$ l/h, nach den Strahlschirmen isotherme Temperatur im Reaktor $T_R = 1073$ K, Gesamtdruck $p_{ges} = 1,1$ bar und Gaszusammensetzung N₂ mit $y_{Ethin} = 0,5$ Vol.-%.

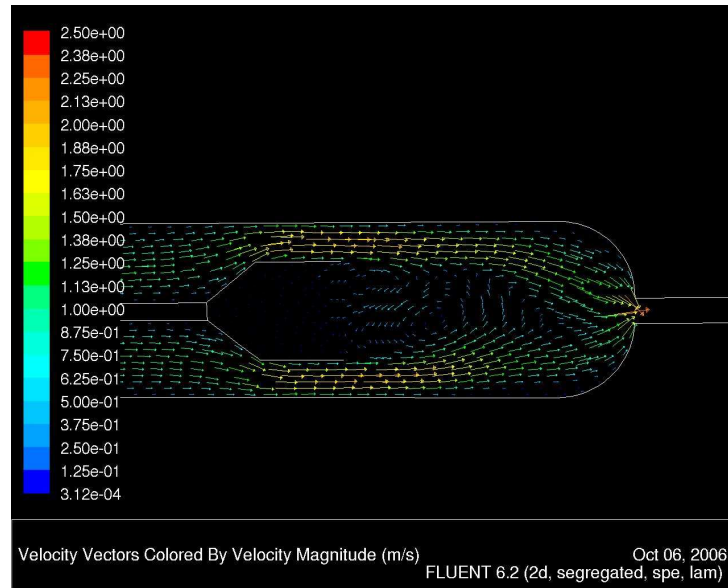


Abbildung B.4: Berechnetes Strömungsfeld im Reaktionsbereich (Geschwindigkeitsvektoren)

In Abbildung B.4 und B.6 sind die Strömungsverhältnisse im Bereich des Katalysatorprobenbehälters vergrößert dargestellt. Die Strömungen sind als Geschwindigkeitsvektoren eingezeichnet. Die maximale berechnete Strömungsgeschwindigkeit liegt bei 2,5 m/s. Die Berechnungen mit FLUENT haben ebenfalls eine laminare Strömung ergeben. Der Tiegel verhält sich wie einen Staukörper im Zusammenhang mit dem durchströmten Gas. Dies verursacht eine Verwirbelung bzw. Rezirkulationszone in der Gasphase unmittelbar nach dem Tiegel.

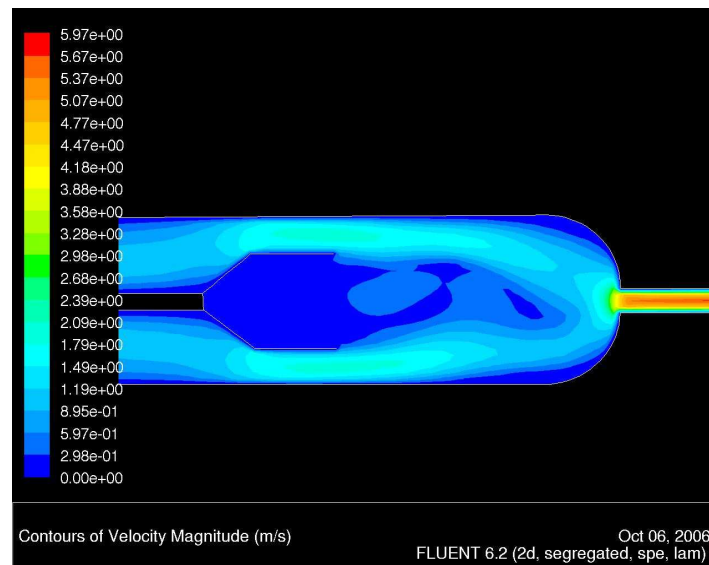


Abbildung B.5: Berechnetes Strömungsfeld im Bereich des Katalysatorprobenbehälters (Geschwindigkeiten)

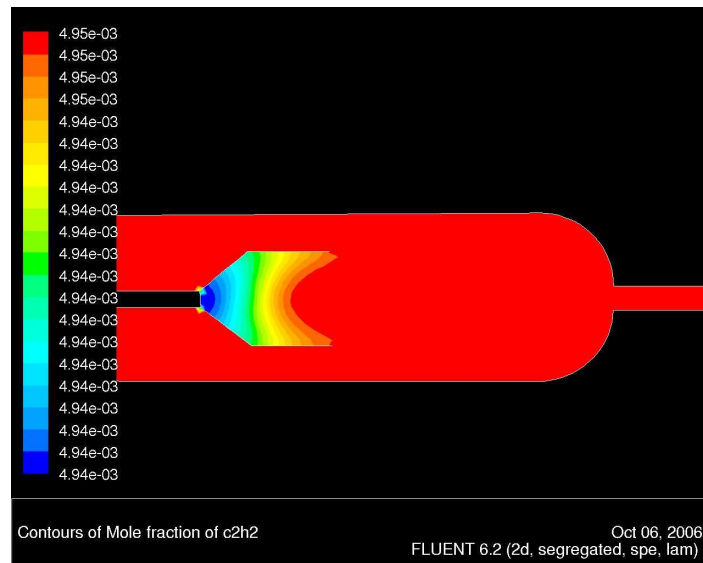


Abbildung B.6: Berechnetes Strömungsfeld im Bereich des Katalysatorprobenbehälters (Molare Fraktion von Ethin)

In Abbildung B.5 ist der Stofftransport durch Diffusion im Katalysatorprobenbehälter vergrößert dargestellt. Die verschiedenen eindiffundierten Ethinkonzentrationen im Tiegel sind als unterschiedliche Farben eingezeichnet. Die maximal berechnete Konzentration liegt bei $4,95 \cdot 10^{-3}$. Ebenso zeigt das Bild, dass die Konzentration im Tiegel näherungsweise so groß wie die Konzentration des eingegebenen Gases ist. Im stationären Fall ist der Tiegel immer befüllt mit dem zu untersuchenden Gas. Aus diesen zwei CFD-Ergebnissen ist zu erkennen, dass die in der Gasphase vorhandenen Stoffe nur durch Diffusion zum Tiegelinneren und schließlich zur Katalysatoroberfläche gelangen.

B.4 Vakuum-Test-Apparatur VTA

B.4.1 Aufbau der Reaktoren

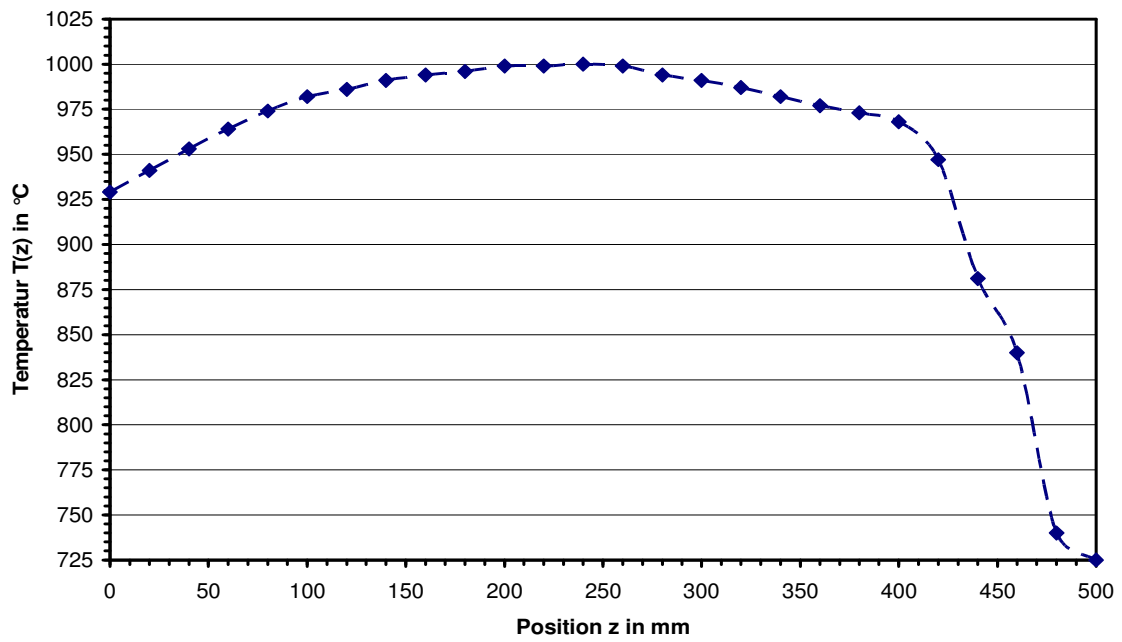


Abbildung B.7: Axiales Temperaturprofil in der Vakuumapparatur;
 $V_{\Phi_{\text{N,ges}}} = 6,3 \text{ l/h}$; $T_{\text{R}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$: Position „0“ entspricht dabei der
 Innenseite des zur Ofentür gewandten Strahlschutzschirms [7]

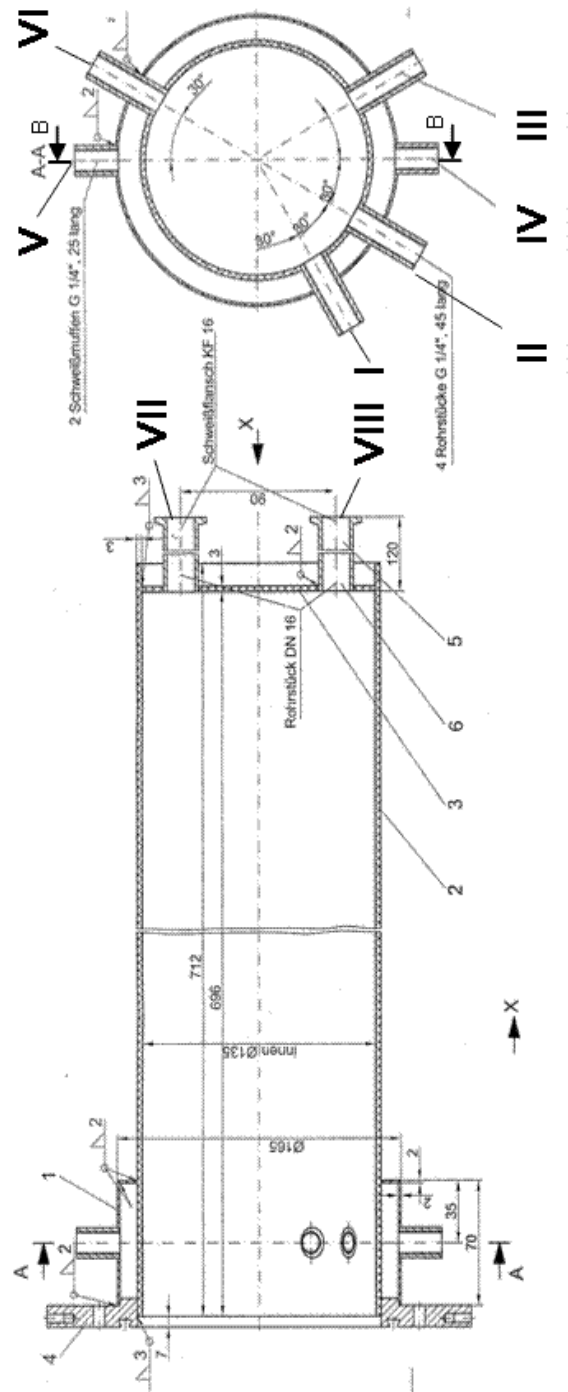


Abbildung B.8: Vakuumreaktor der Vakuum-Test-Apparatur (VTA) [7]

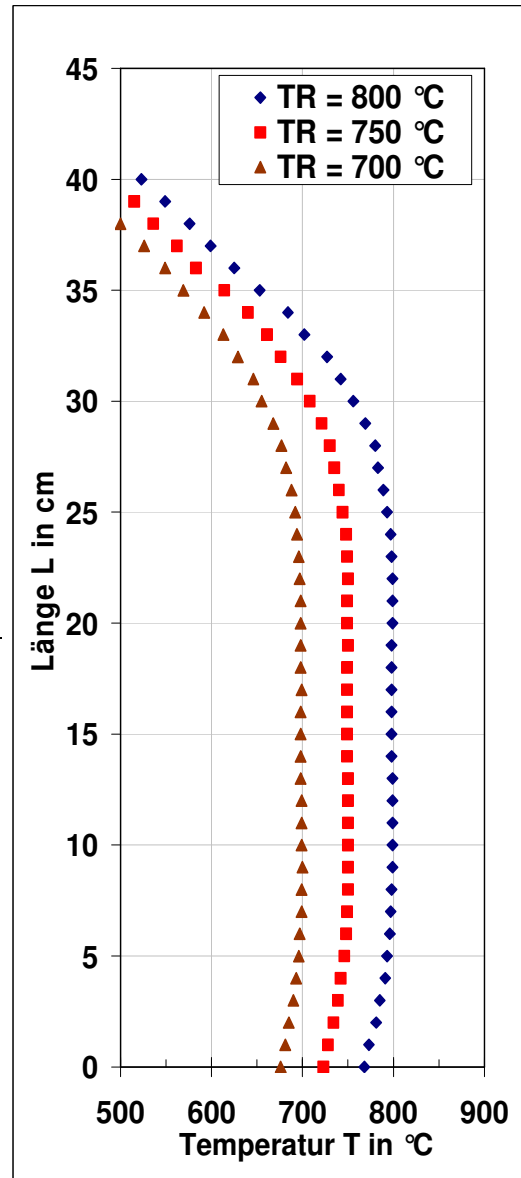
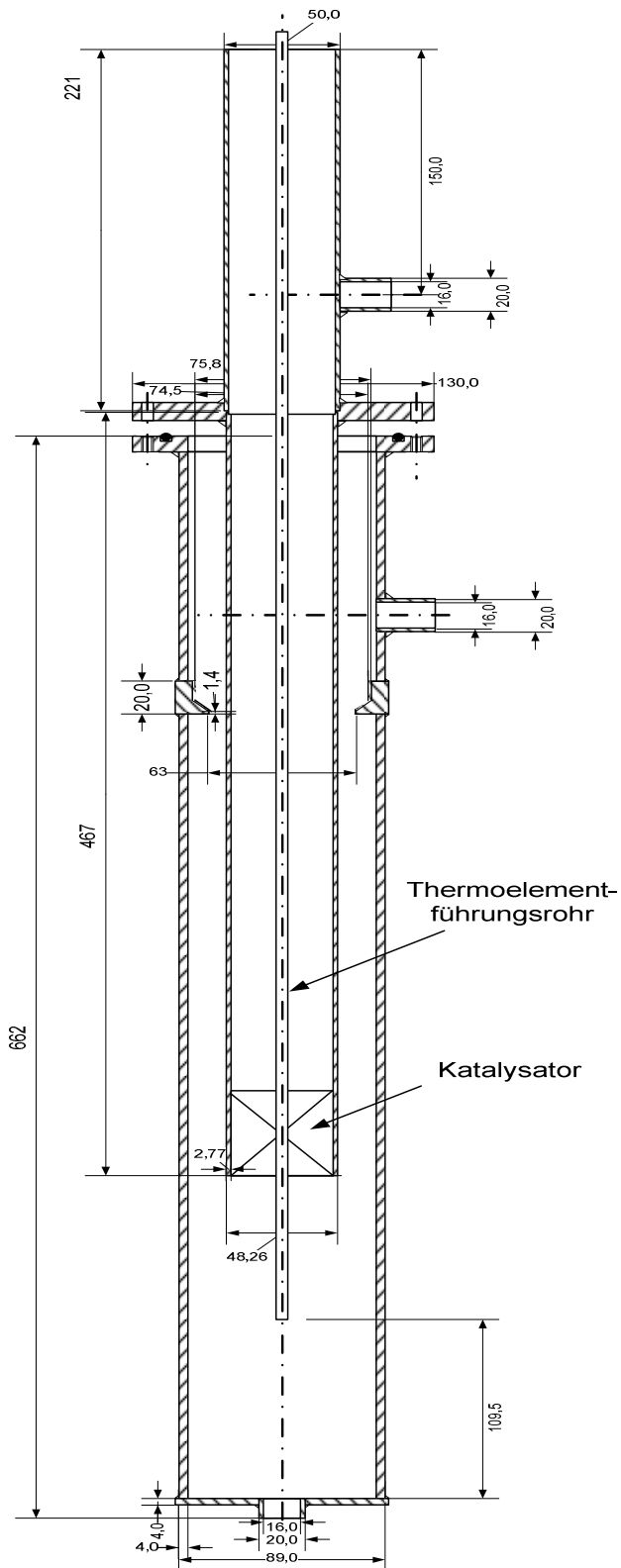


Abbildung B.9: Aufbauzeichnung und Temperaturprofil des Spaltreaktors an der VTA für den Einsatz von Schüttungen und Wabenträger

Tabelle B.8: Temperaturprofil des Spaltreaktors an der VTA

	T_R = 800 °C	T_R = 700 °C	T_R = 750 °C
T_Reg_Oben	763 °C	663	713
T_Reg_Mitte	733 °C	633	683
T_Reg Unten	773 °C	673	723
L in cm	Temp. in °C	Temp. in °C	Temp. in °C
40	523	460	494
39	549	483	515
38	576	500	536
37	599	526	562
36	625	549	583
35	653	569	614
34	684	592	640
33	702	613	661
32	727	629	676
31	742	646	694
30	756	655	708
29	769	668	721
28	780	677	730
27	783	682	735
26	789	688	740
25	793	692	744
24	797	694	748
23	798	696	749
22	799	697	750
21	799	698	749
20	799	698	749
19	798	698	750
18	798	698	749
17	798	699	749
16	798	698	749
15	798	698	749
14	798	698	749
13	799	698	750
12	799	699	750
11	799	699	750
10	799	699	750
9	799	700	750
8	798	699	750
7	797	699	749
6	796	697	748
5	793	696	746
4	791	693	742
3	785	690	739
2	781	685	734
1	773	681	728
0	768	676	723

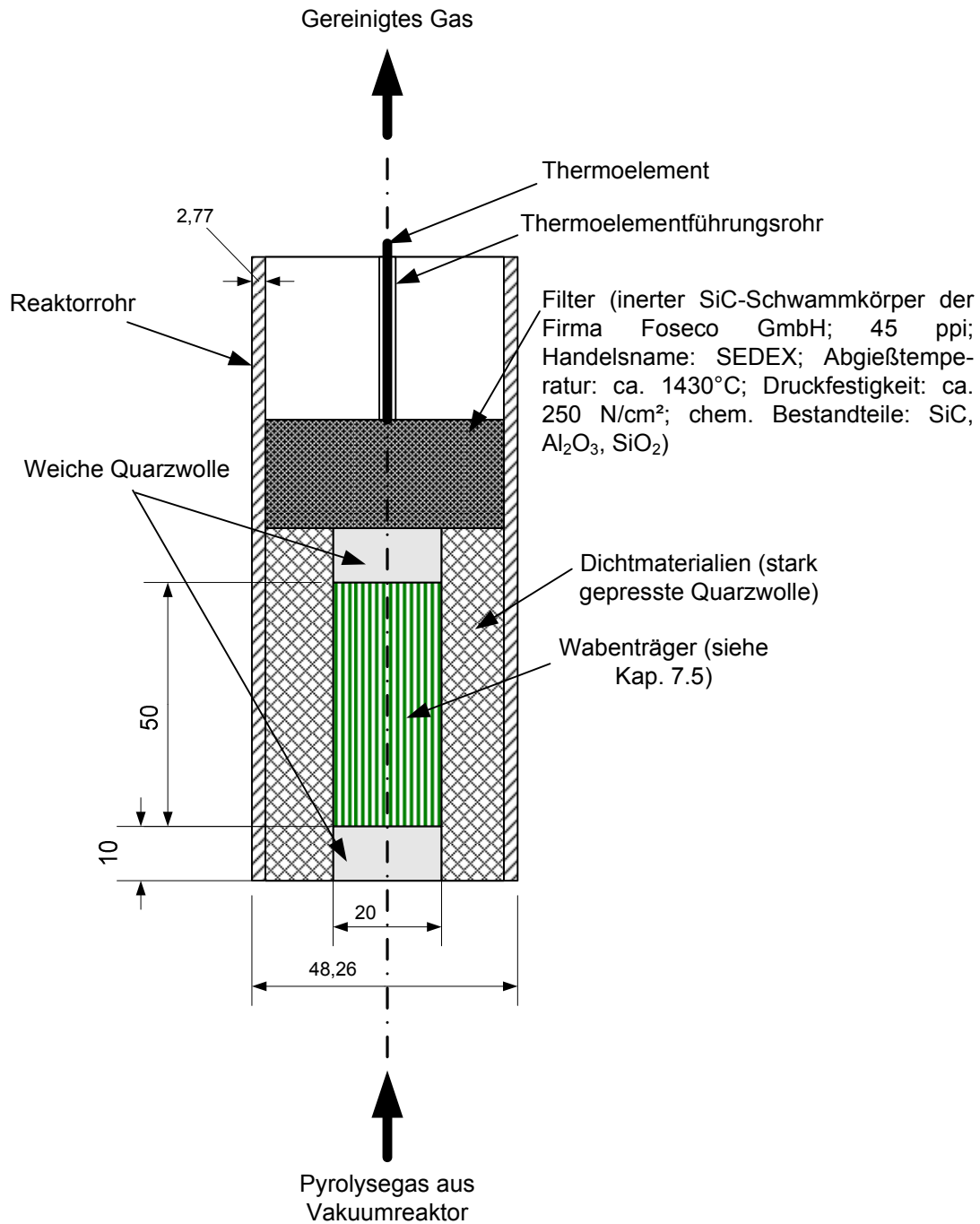


Abbildung B.10: Aufbauzeichnung des Wabenträgers im Spaltreaktor an der VTA

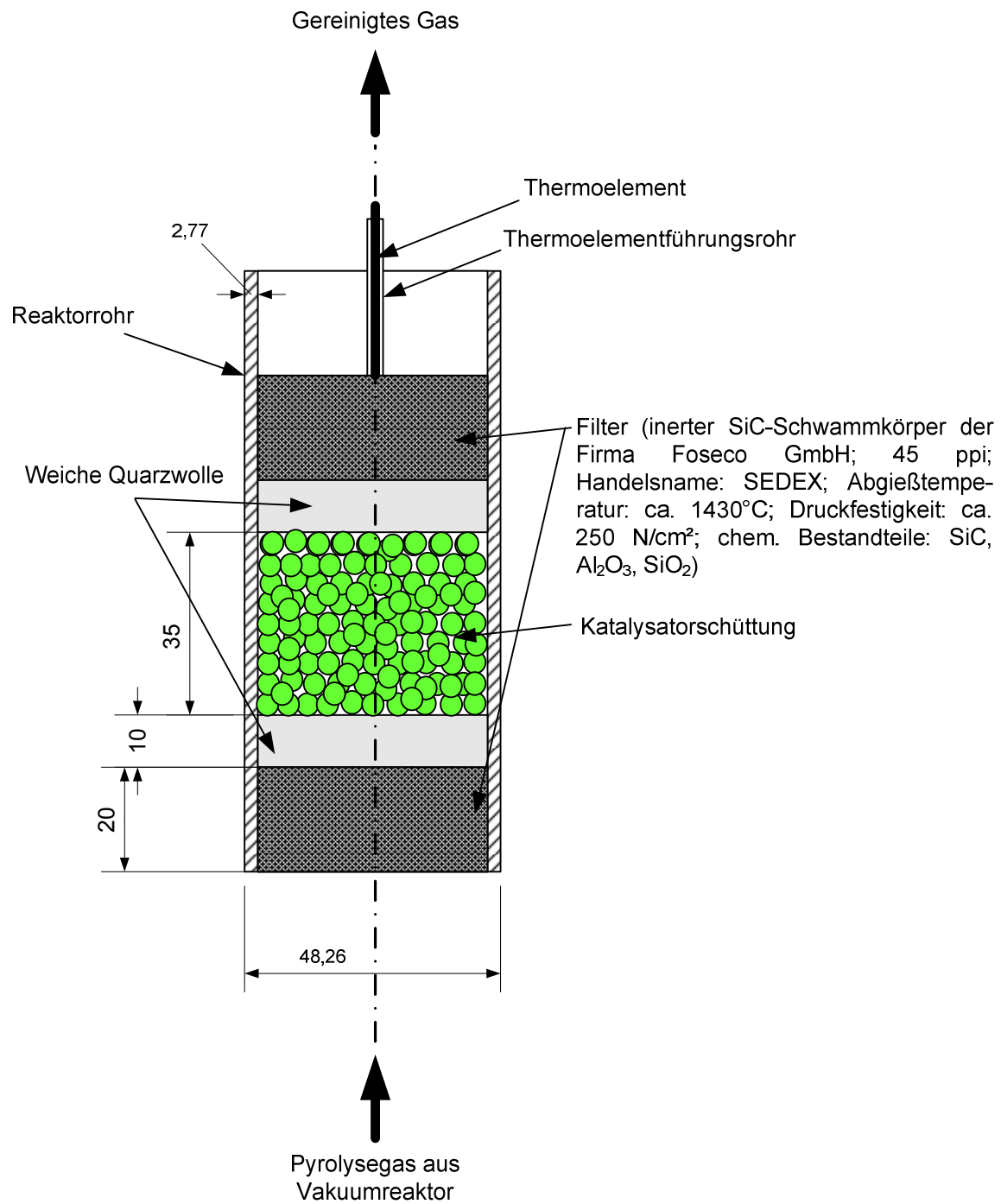


Abbildung B.11: Aufbauzeichnung des Schüttung im Spaltreaktor an der VTA

B.4.2 Berechnung der Bodensteinzahlen an der VTA

Tabelle B.9: Berechnung der Bodensteinzahlen an der VTA für A) die Schüttung und B) den Wabenträger

Schüttung		T [°C]	800	800
Kat.-Korndurchmesser d_k [m]	0,00085	Bo [-]	52,25	58,08
Reaktorlänge L_R [m]	0,04272	D_{ax} [m^2/s]	0,00033	0,00056
beheizte (Äquivalente od. charakteristische) Länge $L_{äq}$ [m]	0,467	Pe_{ax} [-]	0,74	0,58
$V_{äq}$ [m^3]	0,2	Re [-]	0,0018	0,0034
$v \Phi_{N,ges}$ [l/h]	0,00029	Rep [-]	0,0044	0,0083
$v \Phi_{N,ges}$ [m^3/s]	6,3	Sc [-]	170,18	170,18
Eingestellte Unterdruck [bar]	1,8E-06	D_{12} [m^2/s]	0,00056	0,00056
Integrale Schüttprosität ψ_0	0,01	M_1 [mol/g]	2	2
Abschätzung der axialen Dispersion über Bo: Grad der Rückvermischung		M_2 [mol/g]	26	26
Bodensteinzahl		v [m^2/s]	0,095	0,095
axiale Diffusionskoeff		v [m^2/s]	0,011	0,011
Pecletzahl		$\Sigma_{V_{H_2}}$ [cm^3/mol]	6,12	6,12
Reynoldszahl		$\Sigma_{V_{C_2H_2}}$ [cm^3/mol]	36,42	36,42
Partikel-Reynoldszahl		d_k [m]	0,00035	0,00035
Schmidtzahl		d_R [m]	0,043	0,043
Binärer Diffusionskoeffizient		d_a [m]	0,007	0,007
Molare Masse H_2		w [m/s]	0,49	0,93
Molare Masse C_2H_2		Q_{NTP} [m^3/s]	0,00002	0,000003
kinematische Viskosität H_2		Q_{ges} [m^3/s]	0,0007	0,0013
kinematische Viskosität C_2H_2		τ [s]	0,41	0,22
Diffusionsvolumen H_2		$L_{Schütt}$ [m]	0,035	0,035
Diffusionsvolumen C_2H_2		$\tau_{Schütt}$ [s]	0,03	0,01
Hydraulischer Durchmesser				
Reaktorinnendurchmesser				
Thermoelementführungsrohraußendurchmesser				
Leerrohrgeschwindigkeit				
Norm-Volumenstrom				
gesamter Volumenstrom				
Leerrohrverweilzeit				
Schütthöhe				
Schüttungsverweilzeit				

A

Vakuumpaltreaktor

Kat.-Korndurchmesser d_k [m]

d_R [m]

Reaktorlänge L_R [m]

beheizte (Äquivalente od. charakteristische) Länge $L_{äq}$ [m]

$V_{äq}$ [m^3]

$v \Phi_{N,ges}$ [l/h]

$v \Phi_{N,ges}$ [m^3/s]

Eingestellte Unterdruck [bar]

Integrale Schüttprosität ψ_0

$0,375+0,34*d_k/d_R$ (nach Jeschar)

Abschätzung der axialen Dispersion über Bo: Grad der Rückvermischung

Bodensteinzahl

$w*L_{Schütt}/D_{ax}$

$D_{12}*(1-(1-\psi_0)^{0,5}+Pe/2)$

$w*d_k/D_{12}$

$w*d_{hydr}/V_{H_2}$

$w*d_k/V_{H_2}$

v_{H_2}/D_{12}

$(10^{-3}T^{1,75}/K*((M_1+M_2)/M_1*M_2)^{0,5})/(p/bar(\Sigma V_{H_2}^{1/3} + \Sigma V_{C_2H_2}^{1/3})^2)$

Molare Masse H_2

Molare Masse C_2H_2

kinematische Viskosität H_2

kinematische Viskosität C_2H_2

Diffusionsvolumen H_2

Diffusionsvolumen C_2H_2

Hydraulischer Durchmesser

Reaktorinnendurchmesser

Thermoelementführungsrohraußendurchmesser

$v \Phi_{N,ges}/A_{Rohr}*T/T_N*p_N/p$

$\Delta V/\Delta t$ (NTP)

$\Delta V/\Delta t$ (T,p) = $v \Phi_{N,ges}*T/T_N*p_N/p$

$V_{äq}^V \Phi_{ges}(T,p) = V_{äq}^V \Phi_{N,ges}^V * T/T_N * p_N/p$

Schütthöhe

Schüttungsverweilzeit

$V_{Holl-Schütt}^V \Phi_{ges}(T,p) = \psi_0^V * V_{ges-Schütt}^V \Phi_{N,ges}^V * T/T_N * p_N/p$

B

Vakuumpaltreaktor

d_R [m]

Reaktorlänge L_R [m]

beheizte (Äquivalente od. charakteristische) Länge L_{aq} [m]

V_{aq} [m³]

$\nu \Phi_{N,ges}$ [l/h]

$\nu \Phi_{N,ges}$ [m³/s]

Eingestellte Unterdruck [bar]

Abschätzung der axialer Dispersion über Bo: Grad der Rückvermischung im Reaktor

Bodensteinzahl

axiale Diffusionskoeff

Pecletzahl

Reynoldszahl

Schmidtzahl

Binärer Diffusionskoeffizient

Molare Masse H_2

Molare Masse C_2H_2

kinematische Viskosität H_2

kinematische Viskosität C_2H_2

Diffusionsvolumen H_2

Diffusionsvolumen C_2H_2

Hydraulischer Durchmesser

Reaktorinnendurchmesser

Kanalkante des Wabenträgers

Leerrohrgeschwindigkeit

Anströmungsgeschwindigkeit

Norm- Volumenstrom

gesamter Volumenstrom

Wabendurchmesser

Leerrohrverweilzeit

Wabenträgerlänge

Wabenträgerverweilzeit

$$w^* L_{Wabenträger} / D_{ax}$$

$$w^* d_{hydr} / Pe_{ax} \\ (1 / (Re^* Sc) + Re^* Sc / 192)^{-1}$$

$$w^* d_{hydr} / \nu_{H_2}$$

$$\nu_{H_2} / D_{12}$$

$$(10^{-3} T^{-1.75} / K ((M_1 + M_2) / M_1 \cdot M_2)^{0.5}) / (p / bar (\sum \nu_{H_2}^{1/3} + \sum \nu_{C_2H_2}^{1/3})^2)$$

experimentell aus Literatur [180]

$$2 * 15,9 + 2 * 2,31$$

$$4 * d_a^2 / (4 * d_a) = da$$

$$\nu \Phi_{N,ges} / A_{Rohr} * T / T_N * p_N / p$$

$$\nu \Phi_{N,ges} / A_{Wabenträger} * T / T_N * p_N / p$$

$$\Delta V / \Delta t \text{ (NTP)}$$

$$\Delta V / \Delta t (T, p) = \nu \Phi_{N,ges} * T / T_N * p_N / p$$

$$V_{aq} / \nu \Phi_{ges}(T, p) = V_{aq} / (\nu \Phi_{N,ges} * T / T_N * p_N / p)$$

$$V_{Wabenträger} / (\nu \Phi_{N,ges} * T / T_N * p_N / p)$$

Wabenträger

0,04272 0,04272

0,467 0,467

0,2 0,2

0,00029 0,00029

6,3 **12**

1,8E-06 3,3E-06

0,01 0,01

T [°C]	800	800
Bo [-]	43,47	81,94
D_{ax} [m ² /s]	0,00056	0,00057
Pe_{ax} [-]	0,87	1,64
Re [-]	0,0051	0,0098
Sc [-]	170,18	170,18
D_{12} [m ² /s]	0,00056	0,00056
M_1 [mol/g]	2	2
M_2 [mol/g]	26	26
ν [m ² /s]	0,095	0,095
ν [m ² /s]	0,011	0,011
$\Sigma \nu_{H_2}$ [cm ³ /mol]	6,12	6,12
$\Sigma \nu_{C_2H_2}$ [cm ³ /mol]	36,42	36,42
d_{hydr} [m]	0,001	0,001
d_R [m]	0,47	0,47
d_a [m]	0,001	0,001
w [m/s]	0,49	0,93
w [m/s]	2,22	4,22
Q_{NTP} [m ³ /s]	1,8E-06	3,3E-06
Q_{ges} [m ³ /s]	0,0007	0,0013
$d_{Wabenträger}$ [m]	0,02	0,02
τ [s]	0,41	0,22
$L_{Wabenträger}$ [m]	0,05	0,05
$\tau_{Wabenträger}$ [s]	0,02	0,01

B.4.3 Analytik

Massenspektroskopie: MS-Messprinzipien

Ein Massenspektrometer (**MS**) besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Diese Bauteile werden im Folgenden beschrieben.

Ionenquelle

In der Ionenquelle wird der Analyt durch Elektronen-Stoß-Ionisation (**EI**, auch *electron impact* = Elektronenstoß) ionisiert, indem das Gas über eine Kathode gelenkt wird, welche Elektronen mit einer Energie von ca. 5 bis 200 eV emittiert. Durch den Zusammenstoß der Elektronen mit den Molekülen wird Energie auf die Moleküle übertragen, und es werden primäre positive Ionen erzeugt. Diese primären Ionen sind meistens sehr instabil und zerfallen ganz oder teilweise zu kleineren geladenen Massenfragmenten. Bei der Ionisation einer Substanz fragmentiert diese in ein vorhersehbares Ionen-Muster.

Analysator

Im Analysator werden die Ionen nach ihrer Masse (genauer, nach ihrem Masse/Ladung- Verhältnis, m/q) getrennt.

Detektor

Als Detektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher SEV verwendet. Der SEV wird teilweise in Kombination mit einer *Konversionsdynode* verwendet, bei der die Ionen aufgrund einer angelegten hohen Beschleunigungsspannung (bis zu 25 kV) auf eine Metalloberfläche prallen und der SEV dann die freiwerdenden Elektronen detektiert.

Bei dem für die Analyse zur Verfügung stehende Massenspektrometer handelt es sich um einen *Quadrupol-Massenspektrometer*. Dies ist ein "Partialdruckmessgerät" für das Hochvakuum bzw. Ultrahochvakuum.

Hierbei werden Elektronen auf ca. 100 eV beschleunigt, stoßen mit den Atomen/Molekülen des Restgases zusammen und ionisieren diese dabei. Die erzeugten Ionen durchfliegen eine Anordnung von vier stabförmigen Elektroden, die parallel verlaufen und deren Schnittpunkte mit einer Ebene senkrecht zur Zylinderachse ein Quadrat bilden (Quadrupol). Die gegenüberliegenden Elektroden befinden sich auf gleichem Potential und zwischen benachbarten Elektroden wird eine Spannung mit einem Gleich- und einem hochfrequenten Wechselspannungs-Anteil angelegt. Aufgrund der Erzeugung der Ionen durch Elektronenstoß ruft der überwiegende Teil der anzutreffenden Atome/Moleküle mehrere Peaks im Massenspektrum hervor. Die Moleküle können bei der Kollision mit den Elektronen in verschiedene Bestandteile zerbrechen. So ruft z.B. Ethanol (Masse 46,07 g/mol) einen schwachen Peak bei 46 Th (Thomson: Einheit Masse pro Ladung wird in der

Spektroskopie verwendet) hervor, einen stärkeren Peak bei 45 Th (ein Wasserstoff-Atom fehlt) und den stärksten Peak (ca. 10-mal höher als die anderen Peaks) bei 31 Th. Weitere Peaks sind u. a. 17 Th (OH).

Die Bruchstücke der Moleküle bzw. Atome können zweifach oder sogar dreifach ionisiert werden. Da das QMS - wie andere Massenspektrometer - prinzipbedingt nur den m/q-Wert misst, ergeben sich folglich mehrere Peaks, z.B. Argon bei 40 Th und bei 20 Th.

C Ergänzungen zu den Versuchen zur homogenen Pyrolyse von Ethin

C.1 Versuche an der Thermowaage

C.1.1 Ethin/Benzolpyrolyse

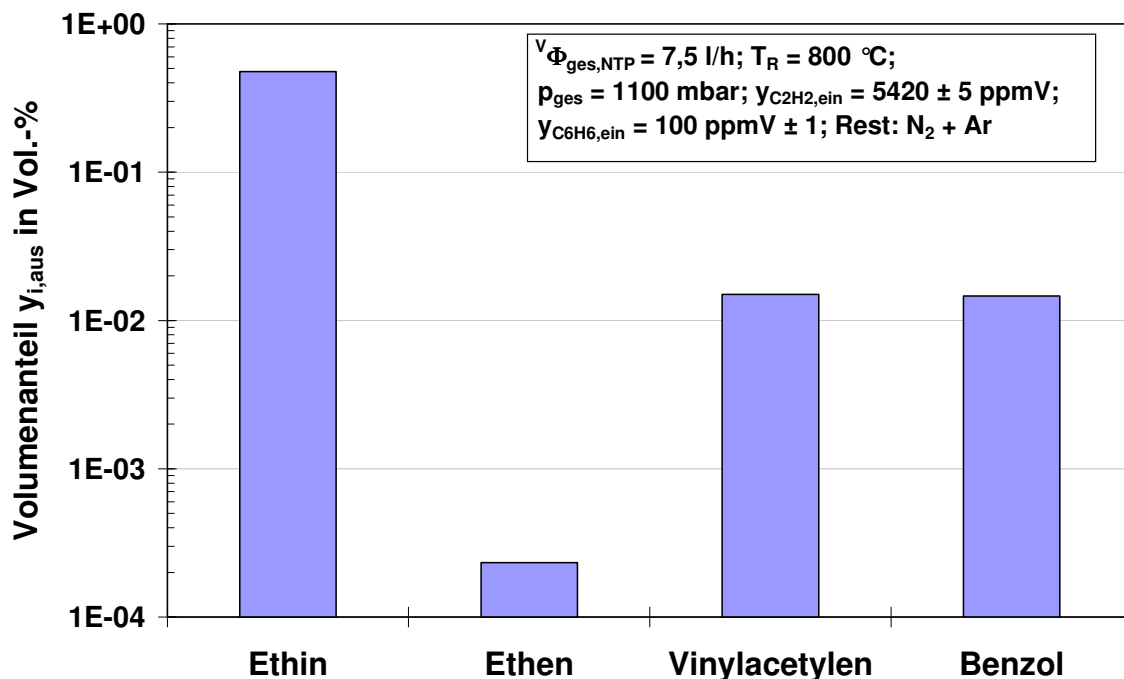


Abbildung C.1: Typische Pyrolysegaszusammensetzung an der Thermowaage

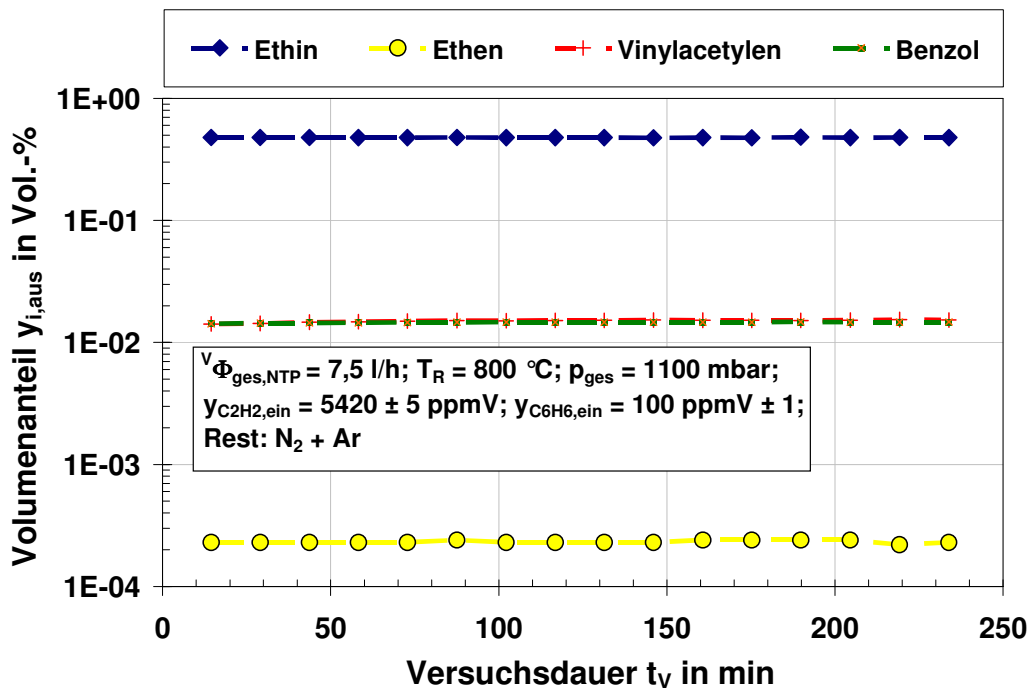


Abbildung C.2: Nachweis der Stationarität bei der homogenen Pyrolyse an der Thermowaage

C.2 Versuche an der Apparatur „ATA“

C.2.1 Ethinpyrolyse

Um den Umsatz des Pyrolysegases zu untersuchen, wurden zunächst Versuche zur homogenen Pyrolyse in Reaktor 1 durchgeführt. Ziel war es vor allem, die Zusammensetzung der in Reaktor 2 – der katalytischen Stufe – eintretenden Gas Mischung aus Reaktor 1 zu charakterisieren, um dadurch die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Um einen Eindruck von einer typischen Pyrolysegaszusammensetzung zu vermitteln, sind in Abbildung C.3 die Volumenanteile der Kohlenwasserstoffe im Abgas unter den gegebenen Betriebsbedingungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass Acetylen den Hauptanteil der Kohlenwasserstoffe ausmacht, während Propin und Vinylacetylen als Kohlenwasserstoffe mit $C_n < C_6$ besonders hervortreten. Unter den HKW nimmt Benzol den ersten Rang ein, dazu kommen Xylole, Naphthalin und Inden mit nicht vernachlässigbaren Anteilen.

Nach dem in Abbildung C.3 gezeigten Pyrolyseergebnis muss der Katalysator sowohl kurzkettenige als auch höhere Kohlenwasserstoffe umwandeln. Allerdings ist der Anteil an kurzkettenigen Kohlenwasserstoffen dominierend, so dass ein großer Anteil der Katalysatorkapazität hierfür bereitgestellt werden muss.

Die bei der Ethinpyrolyse entstehenden Hauptkomponenten sind Wasserstoff (H₂), Methan (CH₄), Ethen (C₂H₄), Diacetylen (C₄H₂), Vinylacetylen (C₄H₄), und Benzol (C₆H₆). Neben diesen Komponenten entstehen noch weitere höhere Kohlenwasserstoffe.

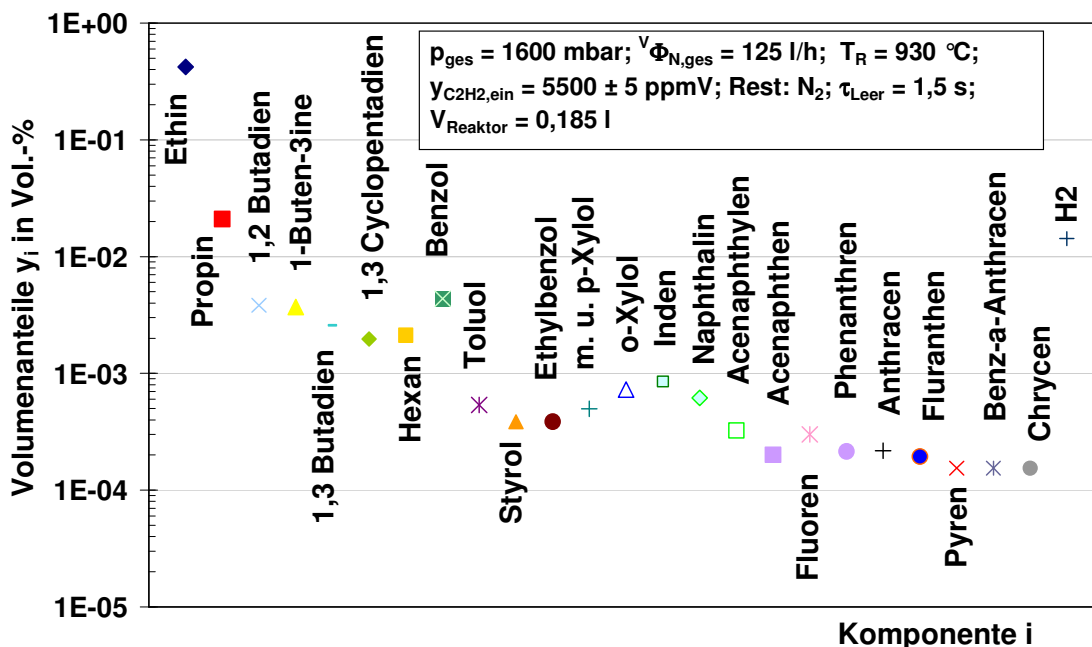
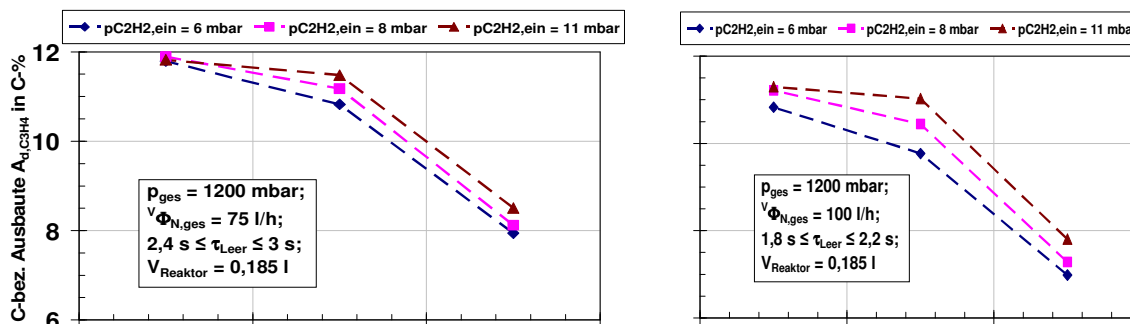


Abbildung C.3: Typische Abgaszusammensetzung am Austritt von Reaktor 1 bei der homogenen Pyrolyse von Ethin an der ATA (Austritt von Reaktor 1 = Eintritt von Reaktor 2)

C.2.2 Kohlenstoff bezogene Ausbeute an Propin als Vertreter der Niedrigeren Kohlenwasserstoffen C_{<6} bei der Ethinpyrolyse



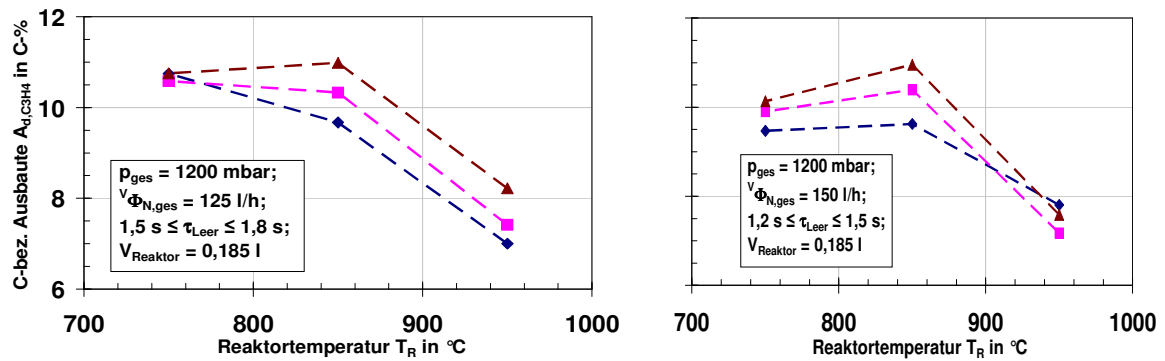


Abbildung C.4: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Propin (hier als Vertreter der KKW) von der Temperatur, dem Ethin-eintrittspartialdruck und der Verweilzeit

C.2.3 Kohlenstoff bezogene Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen und Ruß C_{>5}

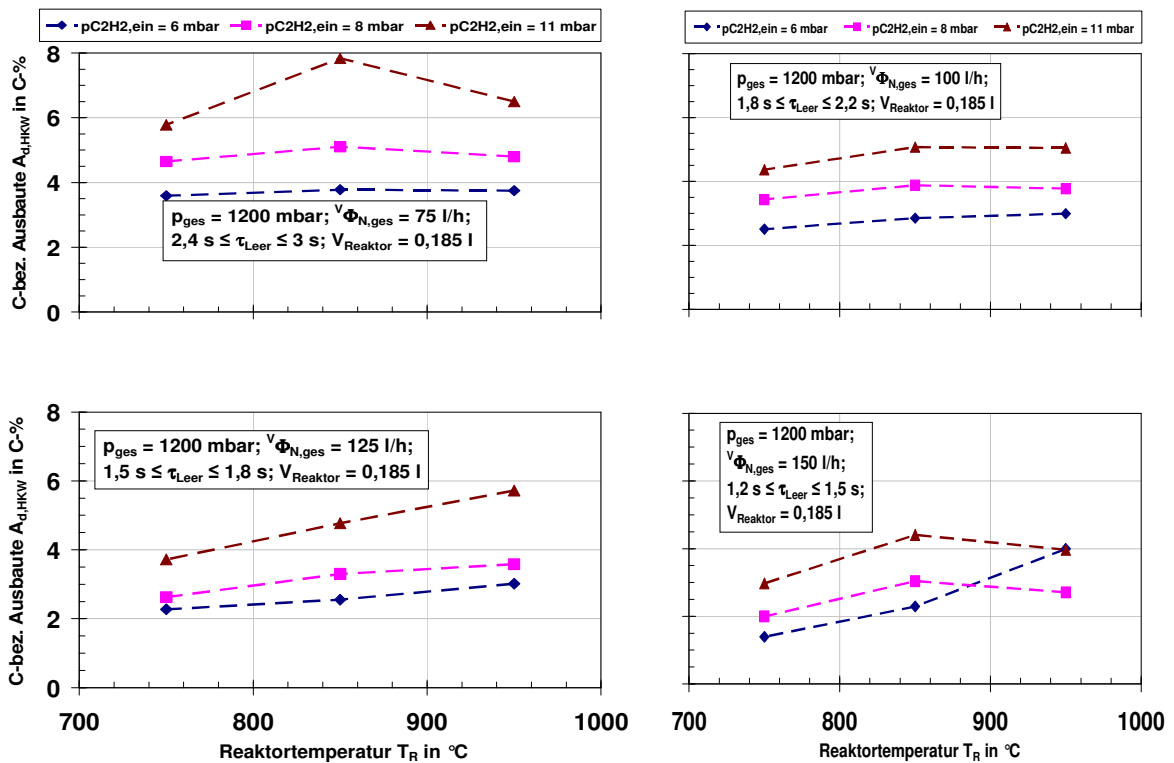


Abbildung C.5: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen (HKW) von der Temperatur, dem Ethin-eintrittspartialdruck und der Verweilzeit

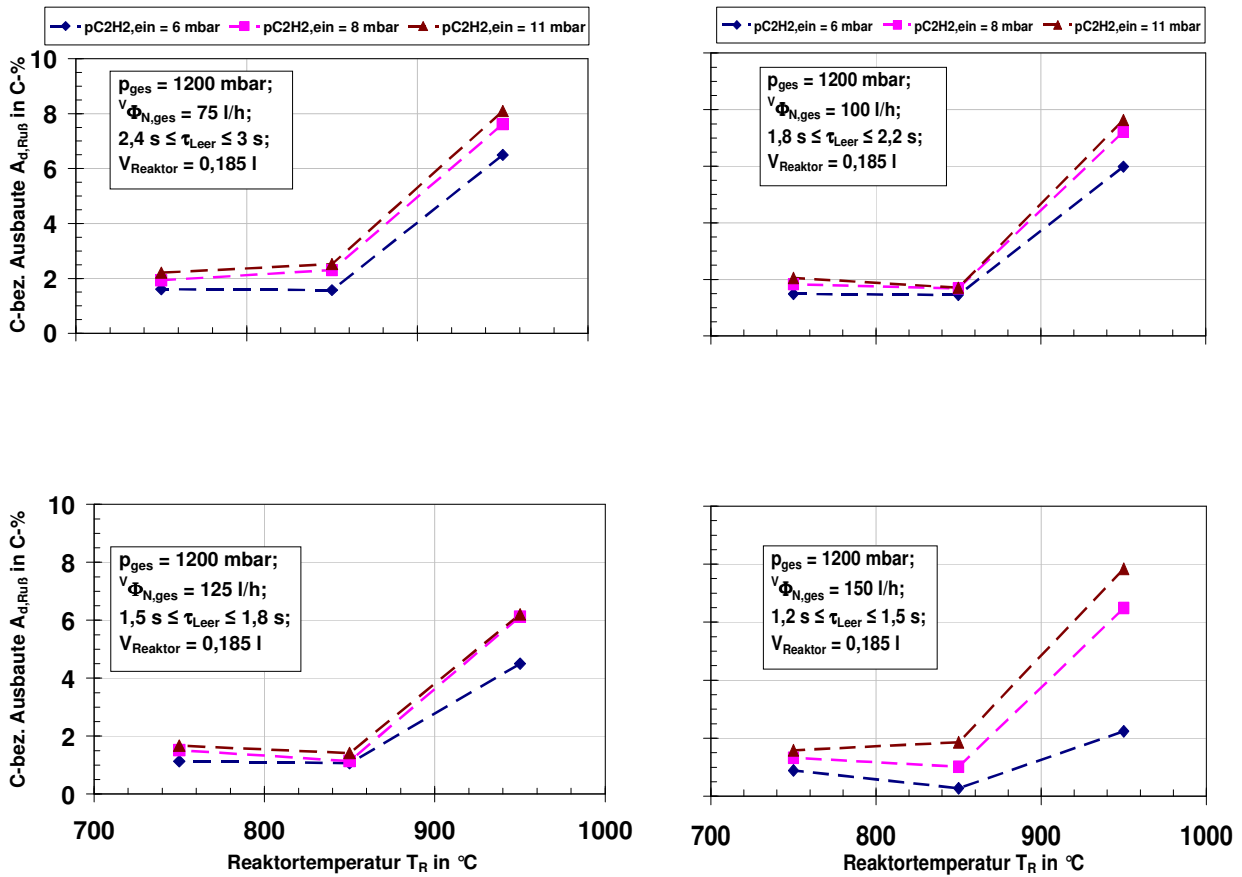


Abbildung C.6: Abhängigkeit der kohlenstoffbezogenen Ausbeute an Ruß von der Temperatur, dem Ethineintrittspartialdruck und der Verweilzeit

C.2.4 Wasserstoffbilanz

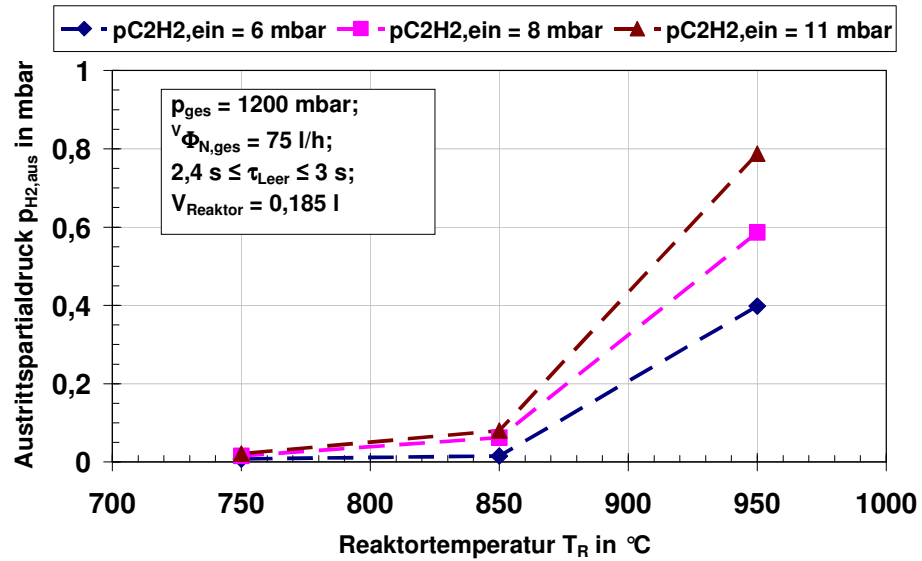


Abbildung C.7: Wasserstoffbildung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ethineintrittspartialdrucks bei der homogenen Pyrolyse an der ATA

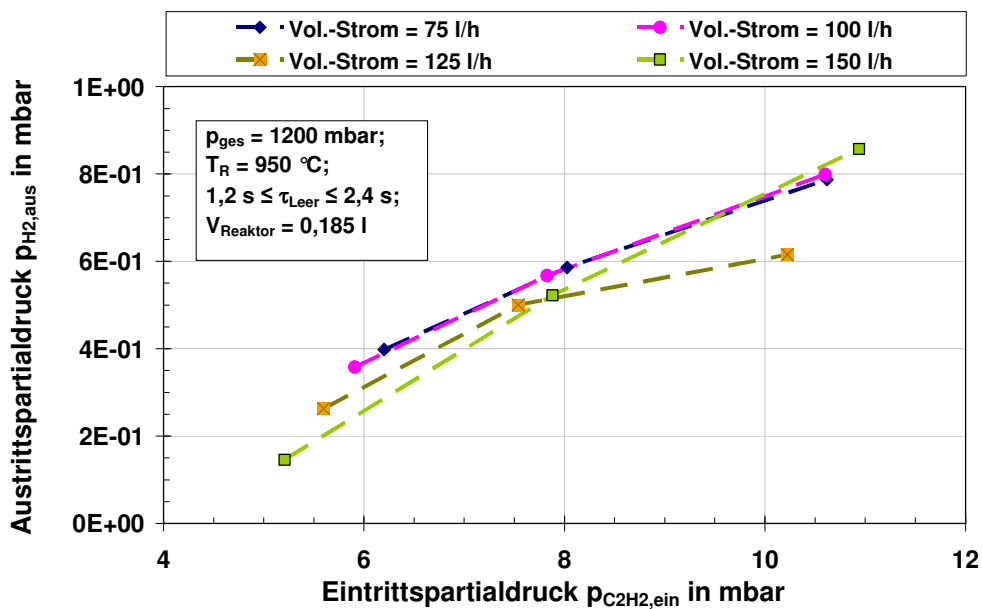


Abbildung C.8: Wasserstoffbildung in Abhängigkeit von der Ethineintrittspartialdrucks und der Verweilzeit bei der homogenen Pyrolyse an der ATA

C.3 Ergebnisse der Versuche an der VTA

Es wurde der Eingangsvolumenstrom als Einflussgröße gewählt, da bei der Aufkohlung der Volumenstrom einen entscheidenden Einfluss auf das Aufkohlungsergebnis hat.

Für die im vorliegenden Bericht dargestellten Ergebnisse wurden die Reaktionsbedingungen in der Aufkohlungsretorte konstant gehalten, um einen Einsatzgasstrom definierter und konstanter Zusammensetzung für den Spaltreaktor anzubieten.

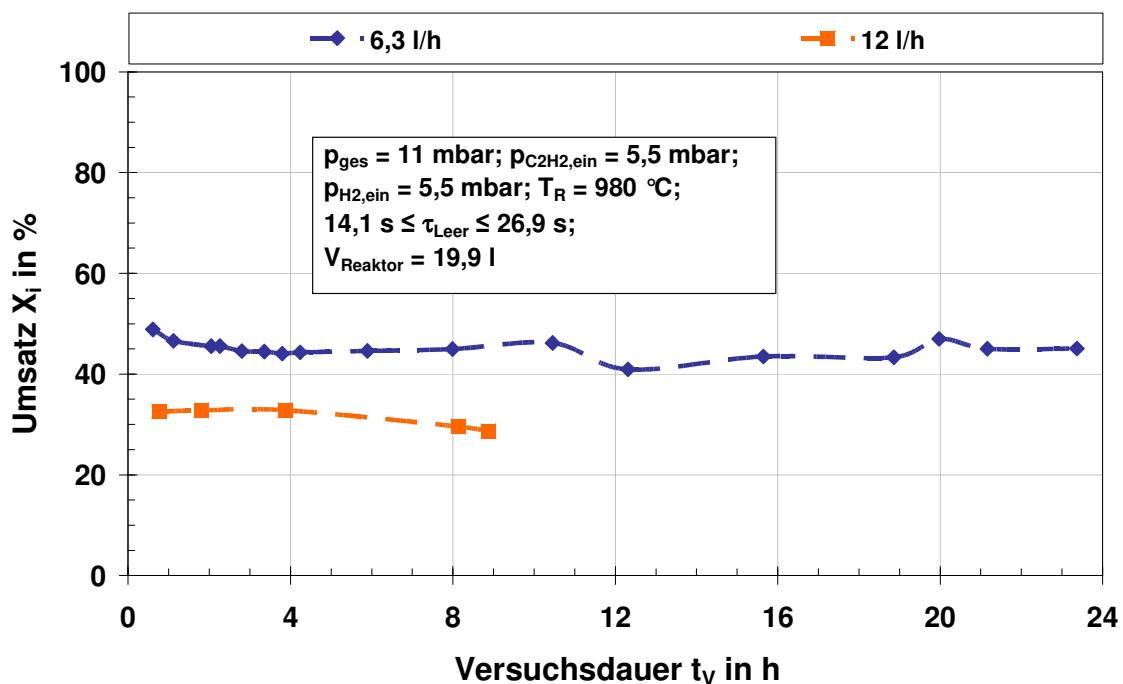


Abbildung 6.13: Nachweis der Stationarität: Verhalten des Ethinumsatzes im Vakuumreaktor der VTA während der homogenen Pyrolyse

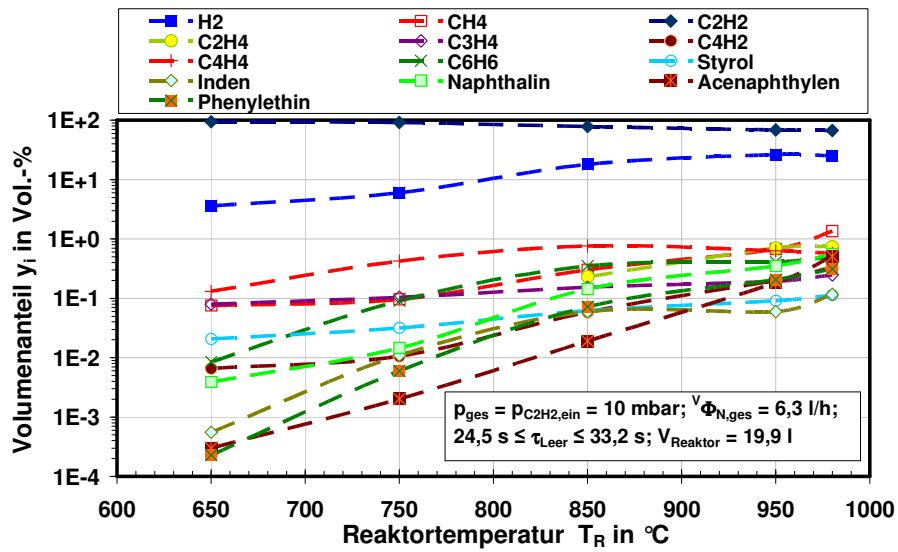


Abbildung C.9: Ergebnisse der MS-Analysen an der Vakuumapparatur: Temperatureinfluss auf die Zusammensetzung

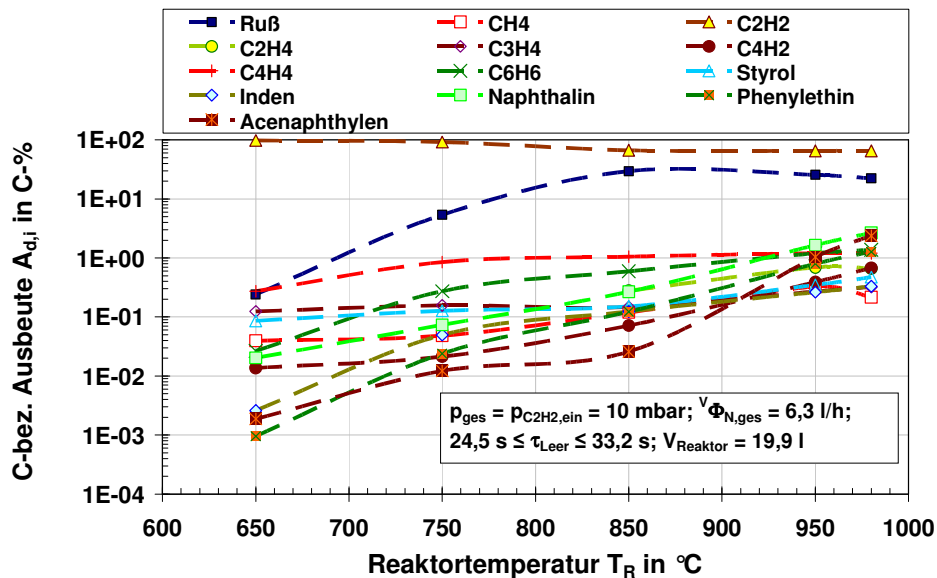


Abbildung C.10: Ergebnisse der MS-Analysen an der Vakuumapparatur: Temperatureinfluss auf die Ausbeute bei der homogenen Pyrolyse

Als Hauptkomponenten treten bei der Pyrolyse kurzkettige Kohlenwasserstoffe (KKW) wie CH_4 , C_2H_4 bis hin zu C_4H_4 neben Resten von nicht umgesetztem Ethin

auf (Abbildung C.11). Bei den HKW sind vor allem Benzol (C_6H_6) und Naphthalin ($C_{10}H_8$) typische Vertreter im Abgas.

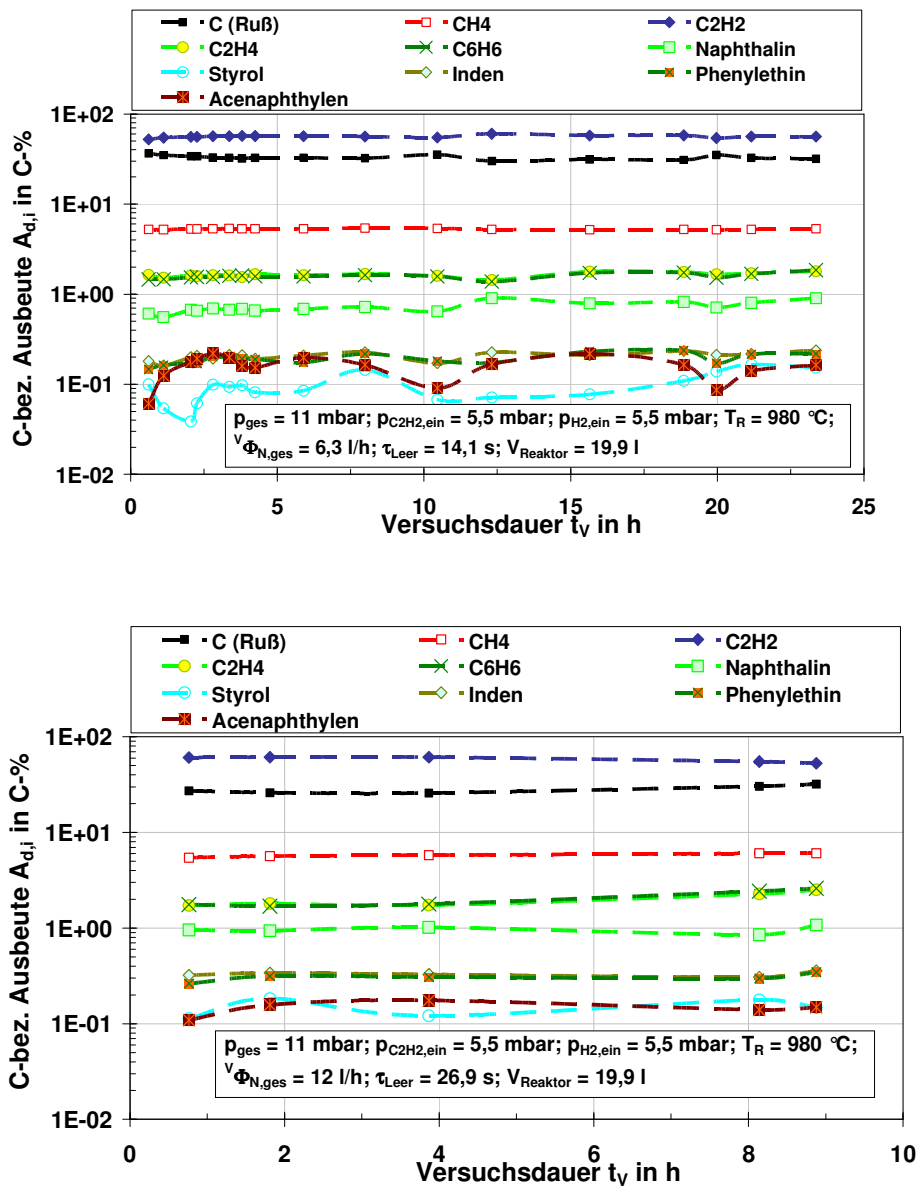


Abbildung C.11: Nachweis der Stationarität: Detaillierte Ausbeute im Pyrolysegas aus dem Aufkohlungssofen = Einsatzgas für den Spaltreaktor mit dem Katalysator; bei Eingangsvolumenströme von 6,3 l/h und 12 l/h

D Ergänzungen zu den Versuchen zum katalytischen Cracken

D.1 Katalysatorentwicklung

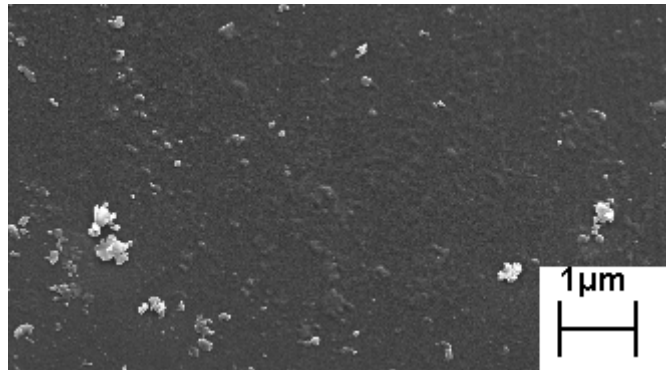


Abbildung D.1: REM-Aufnahme einer SiC-Oberfläche

In Abbildung D.2 ist ein REM-Ausschnitt der Katalysatoroberfläche zu sehen. Die einzelnen Metalle der Katalysatoraktivenphase (Ni, Cr und La) lassen sich auf den Abbildungen qualitativ mit Hilfe EDX–Strahl zeigen (weiße Flecken auf Abbildung D.2).

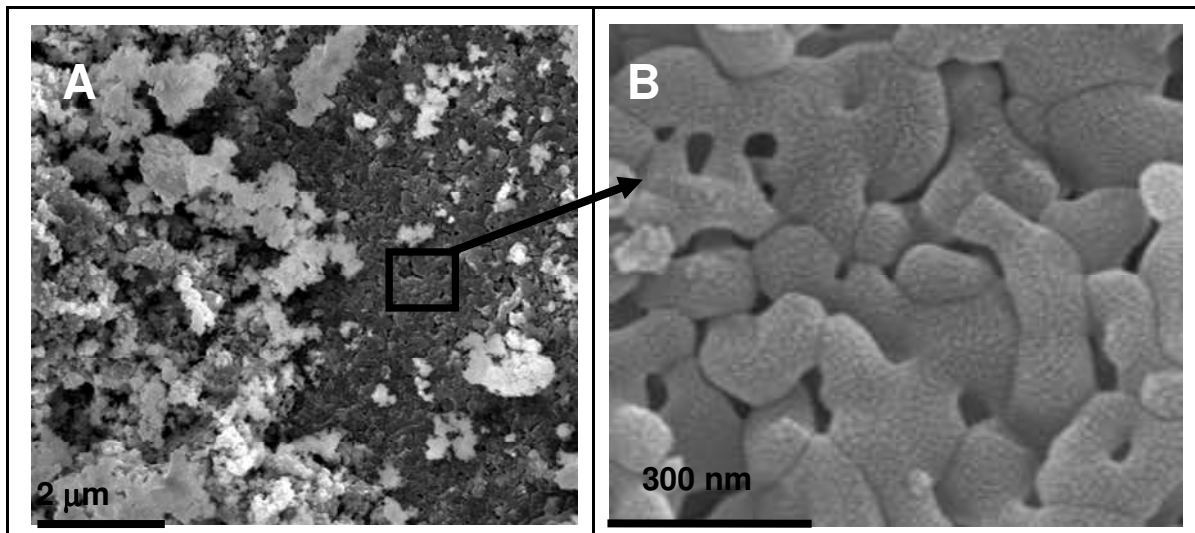


Abbildung D.2: REM-Aufnahmen von einem A) frischen NiCrLa/Al₂O₃-Katalysators; B) Al₂O₃-Trägeroberfläche

D.2 Ergebnisse der Kurzzeitmessungen an der „ATA“

D.2.1 Festlegung der Betriebsbedingungen für die Untersuchungen zur Kinetik von Ethin- bzw. Benzolumwandlung

Für die Ermittlung der Kinetik der Benzol- und der Ethinumsetzung wurde der Reaktor als integraler Reaktor angenommen. Hier war das Ziel, den Umsatz von Benzol auf Werte zwischen 50 und 80 % zu begrenzen. Die Temperatur und der Volumenstrom wurden systematisch variiert. Wie auf der rechten Seite der Abbildung D.3 zu sehen ist, konnten die bisherigen Untersuchungen allerdings nur vollständige Umsätze aufweisen aufgrund von noch zu hoch eingestellten Verweilzeiten. Es ist an dieser Stelle festzuhalten, dass das Heizelement im Reaktor 2 ein eigenes Thermoelement hat, durch das der Reaktorofen geregelt wird. Das Reaktorrohr enthält ein weiteres Thermoelement, mit dem die Reaktortemperatur T_R in der Schüttung direkt gemessen wird. Die Reaktortemperatur wird aber nicht durch dieses Thermoelement geregelt, sondern indirekt durch das Thermoelement im Ofen (T_{Reg}). Dieser Maßnahme wurde getroffen, um den Reaktorofen vor Schädigungen zu schützen, da das Thermoelement im Reaktorrohr beweglich ist. Eine ungünstige Position der Thermoelementspitze könnte sonst den Heizdraht des Ofens durch Überlast verbrennen. Für die Einstellung der Reaktortemperatur wurden Temperaturprofilmessungen durchgeführt und tabelliert (Tabelle B.2). Die Messungen wurden mit einer Katalysatormasse $m_{kat} = 10$ g, bei einem Druck $p_{ges} = 1,2$ bar und einem konstantem Volumenanteil von Benzol und Ethin durchgeführt.

Die linken Seiten der Abbildungen D.3 und D.4 zeigen den Verlauf der Umsätze von Benzol und Ethin in Abhängigkeit der Verweilzeit. Nach der Inbetriebnahme des neunten MFC konnte der Umsatz gesenkt werden. Diese Ergebnisse sollten zukünftig für die Einstellung von Parametern für fest ausgewählte Umsatzbereiche für Benzol dienen.

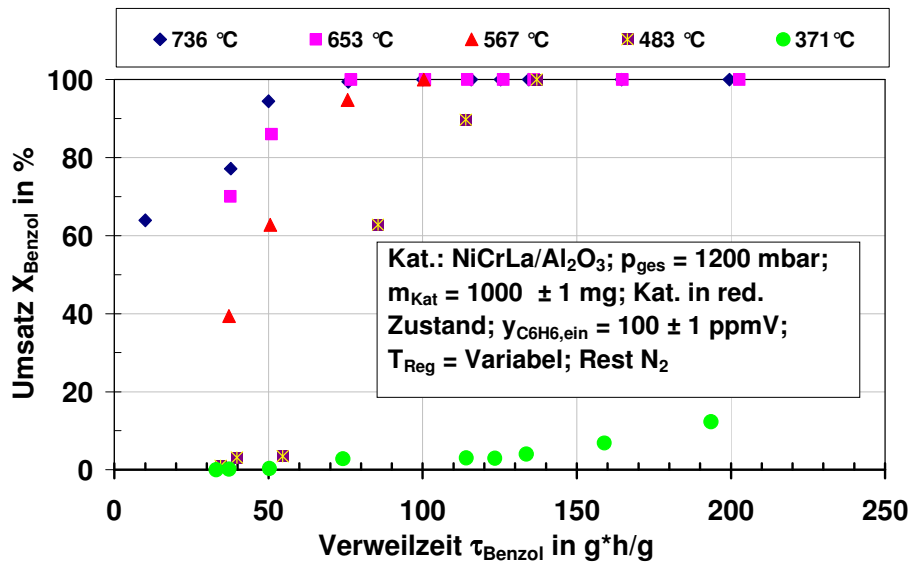


Abbildung D.3: Benzolumsatz bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten

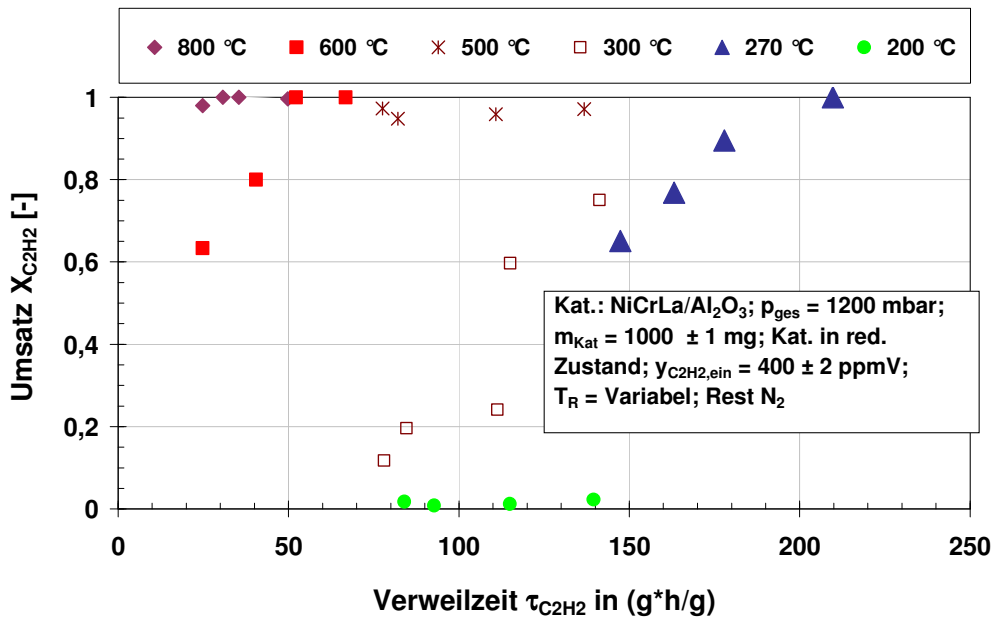


Abbildung D.4: Ethinumsatz bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeit

D.2.2 Ergebnisse aus den Orientierungsmessungen mit Benzol für festgelegte Betriebsbedingungen

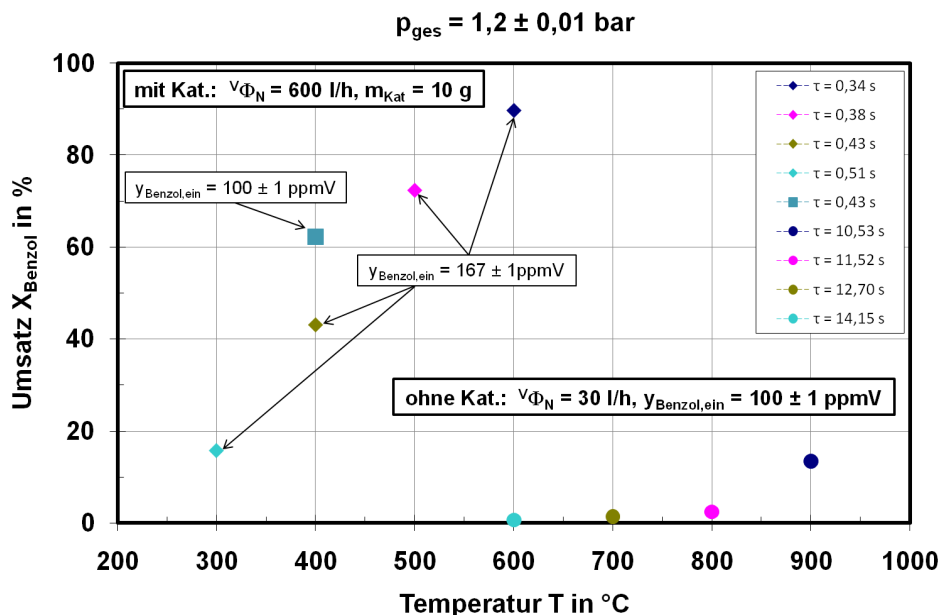


Abbildung D.5: Vergleich zwischen homogene Reaktion mit Benzol und katalytisches Benzol-Cracken an der ATA

In Abbildung D.6 ist die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für den reduzierten Katalysator dargestellt. Bei dieser Messreihe wurden erst die vier Punkte mit den vier Verweilzeiten bei 420 °C untersucht, bevor der Katalysator für den zweiten Zyklus regeneriert wurde. Für jede Messung wurde der Katalysator 3 Minuten lang dem Einsatzgas ausgesetzt.

Es ist zu beobachten, dass die Aktivität für die ersten Messungen ($0,8 < \tau_c < 1,4$) bei beiden Zyklen nahezu gleich geblieben ist. Mit zunehmender Verweilzeit und Dauereinsatz beginnt die Aktivität des Katalysators abzunehmen. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist der Verlust an Aktivenkomponente beim Regenerieren des Katalysators oder eine nicht vollständige Rußverbrennung.

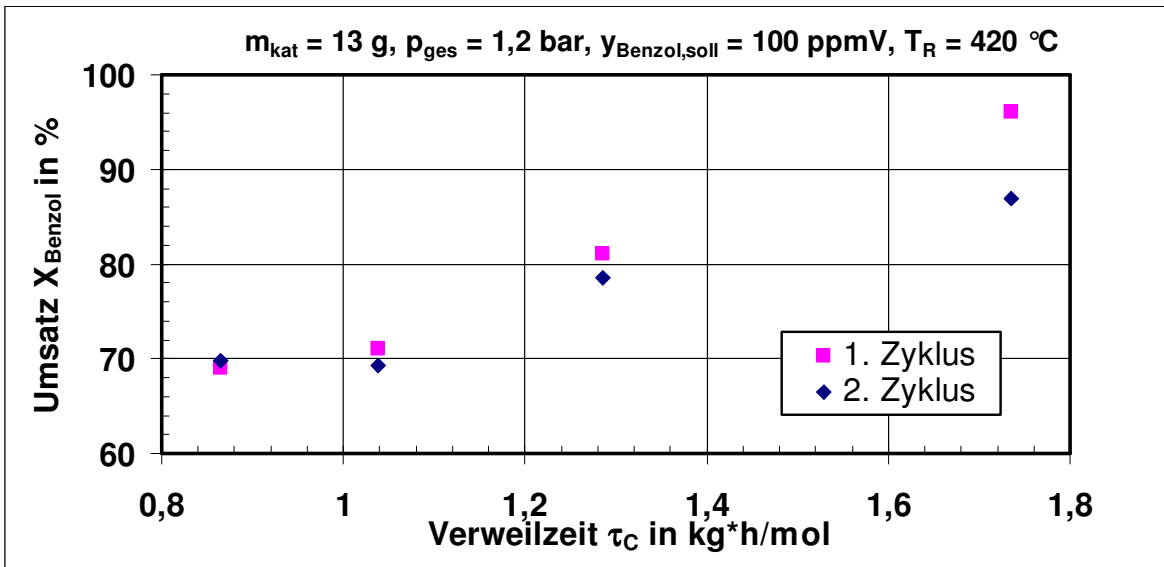


Abbildung D.6: Zyklenbeständigkeit des Katalysators im Reduzierten Zustand

D.2.3 Einfluss des Stofftransports auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Durch die in Abbildung D.7 dargestellten Untersuchungen wird der Einfluss des Stoffübergangs auf die chemische Reaktion untersucht. Hier soll der geschwindigkeitsbestimmende Schritt herausgefunden werden.

Es wurden drei Versuchsserien mit drei verschiedenen Katalysatormengen $m_{\text{kat}} = 6 \text{ g}$, 10 g und 13 g durchgeführt. Die Versuche wurden bei der gleichen Gaszusammensetzung, nämlich mit dem Eintrittsvolumenanteil von ca. $y_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{ein}} = 92 \text{ ppmV}$, durchgeführt. Lediglich der Gasdurchsatz wurde im Bereich von $\dot{V}_{\Phi_{\text{N,ges}}} = 150 - 900 \text{ l/h}$ variiert. In Abbildung D.7 wird für jede Versuchsserie der Umsatz als Funktion der Verweilzeit dargestellt. Es ist in guter Näherung zu erkennen, dass alle Werte auf einer Kurve zusammenfallen. In diesem Fall ist die heterogen katalysierte Reaktion kinetisch kontrolliert, da die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol $r'_{\text{C}_6\text{H}_6,0}$ nicht von der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Katalysatormengen abhängt. Wären in der grafischen Darstellung getrennte Kurven eindeutig erkennbar, müsste von einem Einfluss des Stoffübergangs ausgegangen werden.

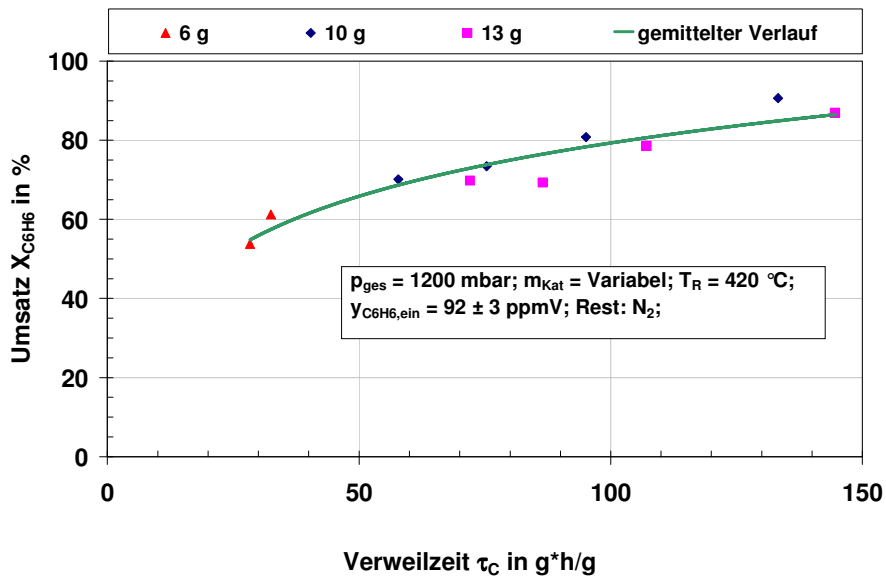


Abbildung D.7: Untersuchung des Einflusses des Stofftransportes

D.2.4 Effektive Rußbildungsrate

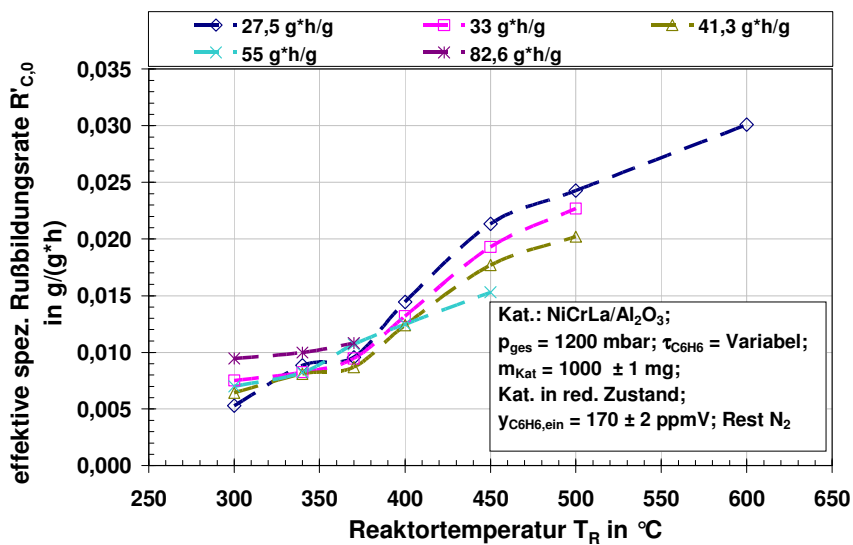


Abbildung D.8: Einfluss der Verweilzeit und der Temperatur auf die effektive Rußbildungsrate

D.2.5 Einfluss von Wasserstoff auf den Benzolumsatz

Messungen zur Wasserstoffeinfluss auf den Benzolumsatz haben gezeigt, dass unterhalb von 6 mbar H_2 der Umsatz gesteigert werden kann, bevor er dann stagniert.

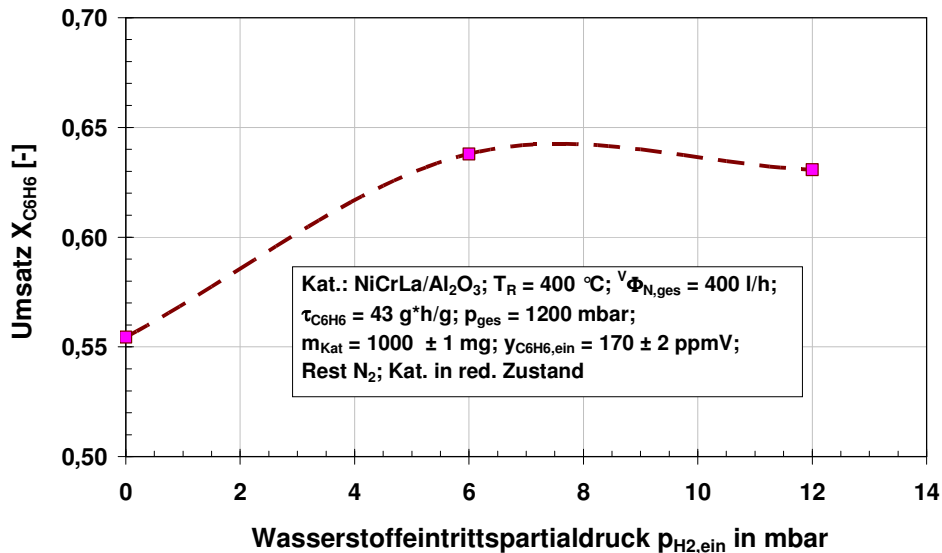


Abbildung D.9: Einfluss des Wasserstoffs auf den Benzolumsatz bei der ATA

D.3 Ergebnisse der Langzeitmessungen an der „ATA“

D.3.1 Versuchsprogramm

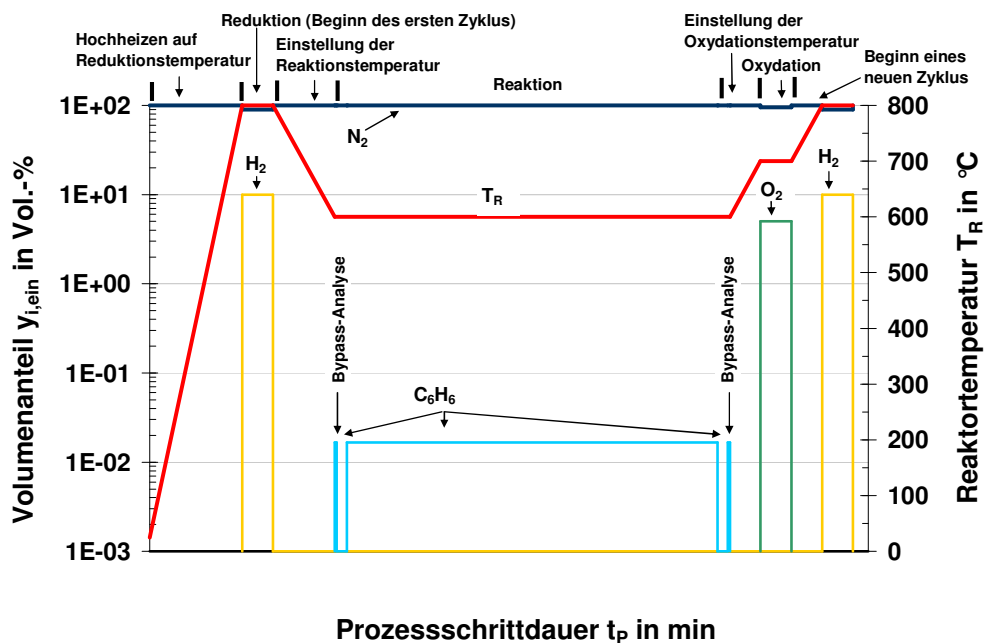


Abbildung D.10: Versuchsprogramm für Langzeitmessungen (LZM) an der ATA

D.3.2 Umsatzverläufe beim Benzol-Cracken an der ATA

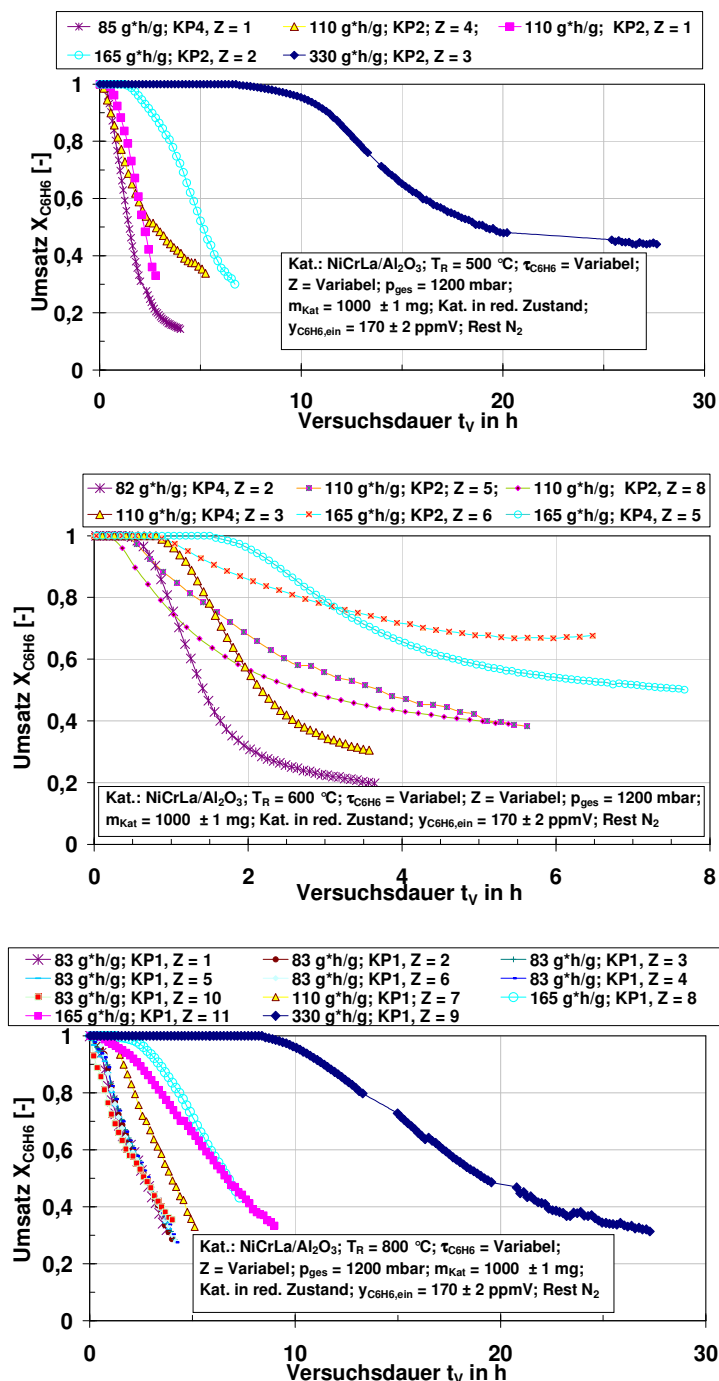


Abbildung D.11: Benzolumsatzverläufe bei verschiedenen Verweilzeiten für A) 500 °C, B) 600 °C und C) 800 °C beim katalytischen Cracken an der ATA

D.4 Ergebnisse der Messungen an der VTA

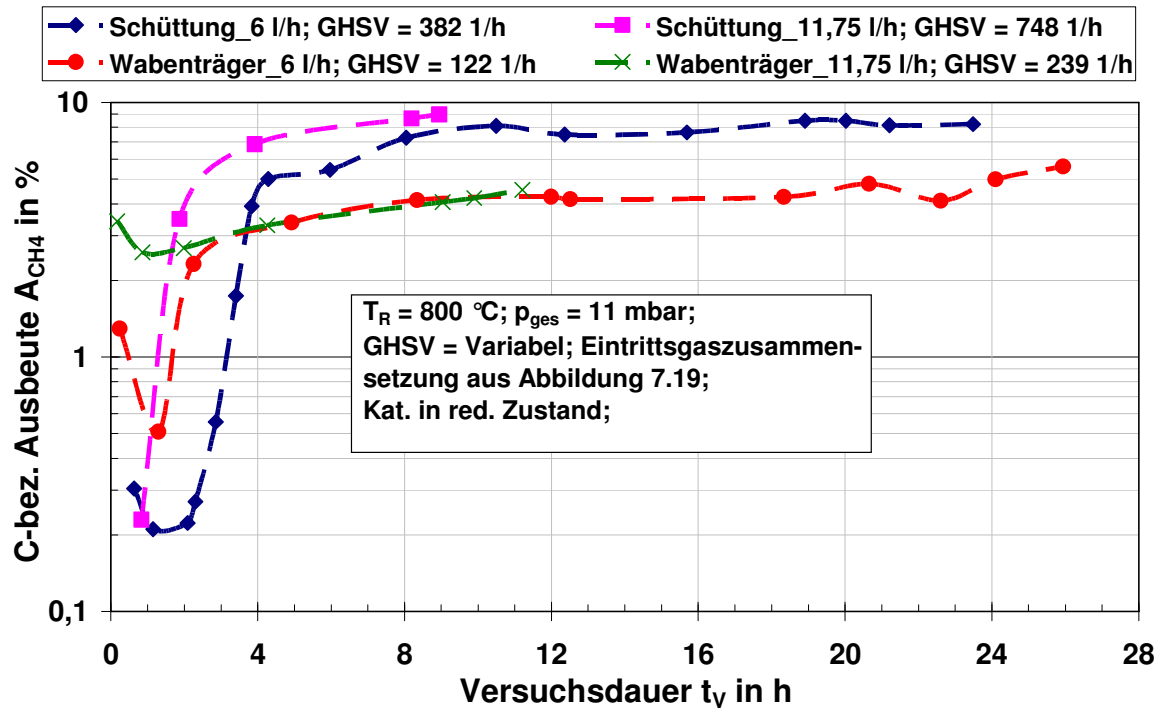


Abbildung D.12: Verlauf der Methan-Ausbeute beim katalytischen Cracken von Pyrolysegas



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Mbadinga Mouanda, Gelase
Geburtsdatum	20.04.1975
Geburtsort	Libreville/Gabon
Familienstand	Verheiratet, 2 Kinder
Staatsangehörigkeit	gabunisch

Beruflicher Werdegang

07/2003 – 08/2008	Wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle
Seit 09/2008	Entwicklungsingenieur im Bereich Luftfiltersysteme für Nutzfahrzeuge bei der Firma Mann+Hummel/Ludwigsburg

Studium

10/1996-06/1997	Sprachkurs - Deutsch, Carl Duisberg Centren (CDC), Köln
10/1997 – 04/2003	Studium der Fachrichtung Chemieingenieurwesen an der Universität Karlsruhe (TH)
15.04.2003	Diplom

Schulbildung

09/1981-07/1988	Grundschule, Ecole communale Cite Damas, Libreville
09/1988-07/1996	Gymnasium, Lycee d'etat de l'estuaire, Libreville
07/1992	Abschluss: BEPC
07/1996	Abschluss: Abitur

