

FK INDUSTRIEOFENBAU +
SCHUTZGASTECHNIK GMBH

**Production of Endogas from Propylen for heat-
treating medium and high-alloy steel in a reducing
atmosphere without decarburization**

By T. F. Kohlmeyer

Die Erzeugung von Schutzgas für die reduzierende und entkohlungsfreie Wärmebehandlung von mittel- und hochgekohten Stählen bei Propylen als Ausgangsgas

Production of endogas from propylene for heat-treating medium and high-alloy steel in a reducing atmosphere without decarburization

La production, à partir de propylène, d'atmosphère contrôlée pour le traitement thermique, réducteur et sans décarburation, d'aciers moyennement ou fortement carburés

Von T. F. Kohlmeier

Die Verbesserungen, die in letzter Zeit bei den Verfahren zur Wärmebehandlung von Stählen erzielt wurden, sind im großen Maße auf die Entwicklung der Schutzgasteknik zurückzuführen. Dies ist insbesondere für das Aufkohlen, Carbonitrieren und Rückkohlen (Wiederherstellung des ursprünglichen Kohlenstoffgehaltes) sowie für das entkohlungsfreie Blankglühen, Härten, Hartlöten und Sintern zutreffend. Das Endogasverfahren, das eine genaue Steuerung des Kohlenstoffpegels in der Ofenatmosphäre ermöglicht, hat erheblichen Einfluß auf die Fortschritte bei den angeführten Fertigungsprozessen ausgeübt.

Für die Herstellung von Endogas hat sich der Einsatz von Flüssiggas und Erdgas immer mehr durchgesetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es bei Erzeugung eines einwandfreien Endogases von ausschlaggebender Bedeutung ist, ob das Rohgas eine gleichbleibende Zusammensetzung hat. Geringe Abweichungen, wie sie oftmals im Koksofengas auftreten, verursachen sehr leicht eine Rußbildung in der Reaktionsretorte der Endogas-Anlage oder eine Beeinflussung, die die Schutzgaszusammensetzung unzulässig verändert.

Falls Flüssiggas für die Erzeugung von Endogas vorgesehen war, wurde bisher allgemein empfohlen, möglichst Propan oder Propan/Butan-Gemische zu wählen. Weiterhin wurde vorgeschrieben, der Anteil der schwereren Paraffine sowie eventuelle Olefinkonzentrationen müßte gering sein. Ein Einsatz von Propylen oder anderen Flüssiggasen mit hohem Olefingehalt wurde nicht zugelassen. Von Fachleuten wurde die Endogas-Erzeugung aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen als ziemlich aussichtslos dargestellt. Diese Beurteilung beruht größtenteils auf theoretischen Spekulationen, aber auch auf

Versuchen wobei beobachtet wurde, daß Olefine leichter zur Rußbildung neigen als Paraffine, wodurch man die Unterstellungen anscheinend bestätigt sah.

Auf Anregung der Betreiber von Endogas-Generatoren und mit großer Unterstützung der petrochemischen Industrie wurden vor kurzer Zeit umfangreiche Versuche durchgeführt, um definitiv klarzulegen, ob Propylen als Ausgangsstoff für die Erzeugung von endothermen Schutzgas geeignet ist. Das Ergebnis dieser Untersuchungen soll nachstehend wiedergegeben werden.

Versuchsanordnung

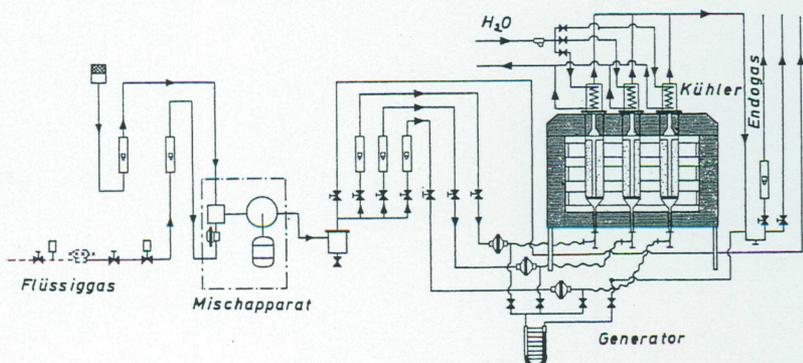
An Hand eines Schemas (Bild 1) soll die Anlage erklärt werden, an der die Versuche durchgeführt wurden. Flüssiggas, das für die Schutzgaserzeugung zur Verfügung steht, wird über einen Pressostat, ein Druckreduzierventil und ein Magnetventil zum Durchflußmengenmesser geleitet. In der Rohrleitung, hinter dem Mengenmesser, ist ein Nulldruckregulator angeordnet, der den Gasdruck auf atmosphärischen Druck mindert und diesen Druck konstant hält. Dem Nulldruckregulator ist ein Gasmischapparat direkt nachgeschaltet.

Die Verbrennungsluft wird durch einen Filter und einen Durchflußmengenmesser vom Mischapparat angesaugt. Im Mischapparat werden Flüssiggas und Luft in bestimmtem Verhältnis miteinander vermischt und mit einem Druck von etwa 2100 mm WS weiter gefördert. Mittels einer besonderen Feinregelausrüstung kann das Gas/Luft-Verhältnis sehr genau gesteuert werden. Das Gasgemisch wird über Mengenmesser und Flammenrückschlagsicherungen den Retorten zugeführt. Die Durchflußmengen können durch Ventile geregelt und an

Bild 1: Schema einer Anlage zur Erzeugung von Endogas mit elektrischer Beheizung

Fig. 1: Diagrammatic representation of an electrically heated plant for the production of endogas

Fig. 1: Schéma d'une installation pour la production d'endogaz, chauffée à l'électricité



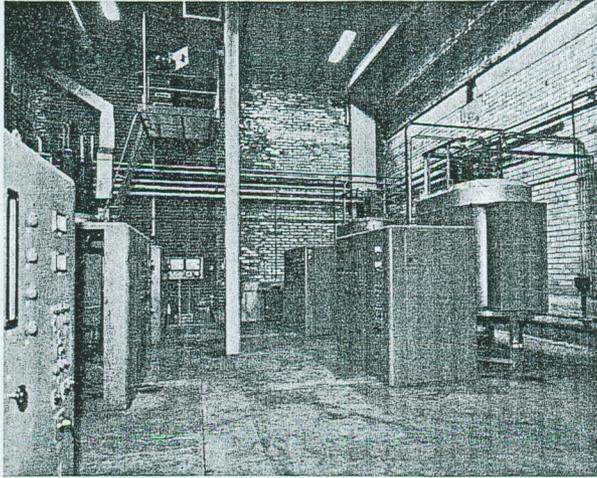


Bild 2: Fünf Schutzgasanlagen mit einer Nennleistung von jeweils 180 m³/h Endogas

Fig. 2: Five endogas generators each rated at 180 cu.m./hr NTP of endogas

Fig. 2: Cinq installations pour la production de gaz rares, d'une puissance nominale unitaire de 180 m³/h d'endogaz

den Mengennessern kontrolliert werden, so daß eine gleichmäßige Beaufschlagung der einzelnen Retorten gewährleistet ist.

Die Retorten sind in spannungsfreier Aufhängung vertikal in die Heizkammer eingebaut. Die Beheizung erfolgt durch elektrische Widerstandsbänder. Zur Minderung des Stromverbrauchs wurde auf eine gute Isolierung des Heizraums geachtet. Die Retorten sind mit einem Katalysator gefüllt, der die Reaktion beschleunigt. Das aus den Retorten strömende Gas wird unmittelbar gekühlt und über einen Fertiggasmengensmesser der Verbrauchsstelle zugeführt. Bild 2 soll zur Veranschaulichung der Anlage dienen.

Die Regelung der Zusammensetzung des Schutzgases erfolgt automatisch mittels eines kontinuierlichen Taupunktreglers (Bilder 3 und 4). Das Meßprinzip beruht auf der elektrischen Leitfähigkeit einer mit Lithium-Chlorid präparierten Zelle in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit.

Konstruktionsmerkmale

Die Qualität des Endogases wird nach den Restgehalten von CO₂, CH₄ und H₂O beurteilt. Um eine gute und konstante Qualität des Schutzgases zu erzielen, muß folgenden Anlagenteilen besondere Beachtung geschenkt werden.

Regelausrüstung

Das Mengenverhältnis von Flüssiggas zur Verbrennungsluft muß so eingestellt werden, daß auf jedes Atom Kohlenstoff ein Atom Sauerstoff trifft, um die Bildung von CO zu ermöglichen. Schon ein geringer Luftmangel bei dieser Reaktion

würde bedeuten, daß Kohlenstoffatome ohne Sauerstoff verbleiben, was eine Rußbildung bewirkt. Man muß deshalb einen geringen Sauerstoffüberschuß zulassen, der dann zur Bildung von CO₂ und H₂O führt. Allerdings darf der Überschuß an Luft nur so groß sein, daß der zulässige CO₂- und H₂O-Gehalt nicht überschritten wird.

Mit dem Taupunktreger der bei den Versuchen angewandt wurde, konnte die eingestellte Taupunkttemperatur innerhalb von ± 1 Grad leicht eingehalten werden. Dies bedeutet auch, daß der CO₂-Anteil sich nur in den Grenzen von ± 0,02 Volumen-% verändern konnte.

Die Regelung der Schutzgaszusammensetzung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Die Messung und Regelung der Kohlendioxidkonzentration wird heute am häufigsten angewandt. Der CO₂-Gehalt wird dabei mittels eines Infrarotgasanalysators kontinuierlich erfaßt. Eine weitere Methode ist das unmittelbare Messen der Kohlhungswirkung des Schutzgases. Das Meßprinzip beruht auf der Änderung des elektrischen Widerstandes eines Vergleichdrahtes oder einer Folie bei Umspülung mit Schutzgas in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und der Temperatur.

Reaktionsretorte und Katalysator

Die Ausbildung der Retorte und die Wahl des Katalysators sind wichtige Faktoren für den Endogas-Prozeß. Bei der Versuchsanlage war die Retorte doppelwandig ausgebildet. Der ringförmige Spalt zwischen Außen- und Innenrohr, durch den das Gas strömt, war mit Katalysatormasse gefüllt. Diese Formgebung bewirkt eine günstige Wärmeübertragung zum Katalysator, der für die endotherme Reaktion auf hohe Temperatur gebracht werden muß. Als Werkstoff für die Retorte wurde „Nimonic D 5“ (37 Ni, 18 Cr) gewählt.

Mit metallischem Nickel imprägniertes Aluminiumoxid wurde als Katalysator angewandt. Der Nickelgehalt dieses Katalysators beträgt etwa 6 Gew.-%. Besonders zu erwähnen ist die hohe Abriebfestigkeit des Katalysators, der in Form von Kugeln mit 15 mm Durchmesser im Handel ist.

Das Volumen der Kontaktmasse in einer Retorte betrug etwa 32 l, die aktive Retortenlänge ungefähr 1050 mm.

Reaktionsbetrachtungen

Die Stabilität von Paraffinen gegen thermische Spaltung verringert sich mit steigender Temperatur und natürlich auch mit steigender Kohlenstoff-Atomzahl. Olefine dagegen weisen insoweit entgegengerichtete Eigenschaften auf, als die Stabilität im Vergleich zu den korrespondierenden Paraffinen zunimmt. Allgemein gesehen, werden also die gesättigten Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Temperaturen (unter etwa 275 °C) relativ stabiler, während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen eine größere Stabilität aufweisen. Allerdings ist bei Temperaturen über etwa 550 °C kein Kohlenwasserstoff mehr beständig, weil hier nämlich schon der Zerfall des Methans beginnt.

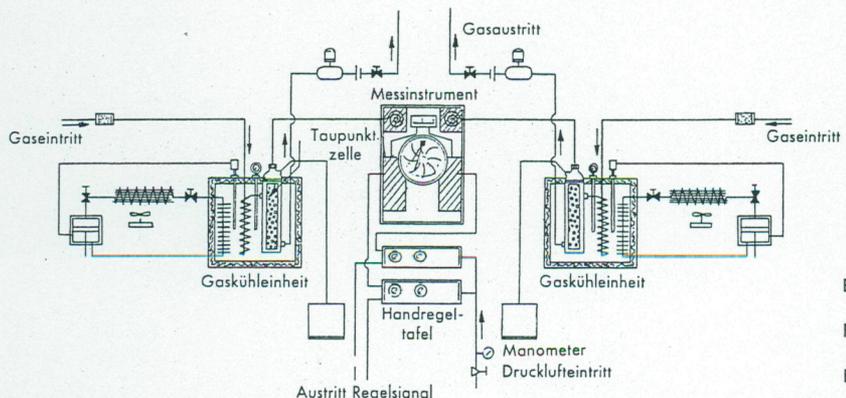


Bild 3: Schema eines Taupunktreglers für zwei Meßstellen

Fig. 3: Diagrammatic representation of a dew-point controller for two measuring points

Fig. 3: Schéma d'une régulateur à point de rosée pour deux points de mesure

Die thermische Reaktion in einem Endogas-Generator ist nicht, wie man annehmen möchte, rein endotherm, sondern insgesamt gesehen ein exothermer Vorgang, wie bei Betrachtung der Wärmetönung deutlich wird.

Reaktionsenthalpien ΔH bei chemischer Umsetzung im Endogas-Generator:

1. Propylen als Ausgangsgas $C_3H_6 + 1,5 O_2 = 3 CO + 3 H_2$
 $\Delta H = -82,48 \text{ kcal/mol}$
2. Propan als Ausgangsgas $C_3H_8 + 1,5 O_2 = 3 CO + 4 H_2$
 $\Delta H = -54,08 \text{ kcal/mol}$

Die Reaktionswärme ist bei Propylen um 53 Prozent größer als bei Propan. Es ist jedoch zu beachten, daß die Reaktionen im Endogas-Erzeuger nicht vollständig verlaufen. Das fertige Schutzgas enthält immer geringe Anteile CO_2 , CH_4 und H_2O . Der mit der Verbrennungsluft zugeführte Stickstoff geht keine Verbindung ein und bildet den größten Anteil im Endogas.

Die Reaktion in der Spaltretorte verläuft in zwei Stufen. Zunächst (erste Stufe) verbrennt ein Teil der Kohlenwasserstoffe mit Luft, wobei eine gewisse Wärmemenge frei wird. Dieser Vorgang ist stark exotherm. In der zweiten Stufe reagiert der Überschuß an Kohlenwasserstoffen mit den sich gebildeten Verbrennungsprodukten CO_2 und H_2O . Hier liegt eine völlig endotherme Reaktion vor.

Versuchsergebnisse

Die Versuche sollten klarlegen, unter welchen Bedingungen Propylen für die Erzeugung von Endogas angewandt werden kann. Weiterhin sollten Paralleluntersuchungen mit Propan durchgeführt werden, um die Resultate vergleichen zu können.

Die Analysen des Endogases wurden mittels Gaschromatographen festgestellt. Temperaturmessungen wurden mit stationären und beweglichen Thermoelementen vom Typ Cromel-Alumel vorgenommen und durch einen 12-Farbenschreiber registriert. Die Bestimmung der Rußbildung geschah durch Sichtvergleich des Schwärzungsgrades von Filterpapier mit 5 cm Durchmesser, durch das jeweils 100 l_n Endogas geleitet wurden. Für die Messung des Energiebedarfs wurden kWh-Meßgeräte eingeschaltet.

Bei jeder Veränderung der Einstellung am Generator, wurden kontinuierlich über mehrere Stunden sämtliche Meßwerte ermittelt und registriert.

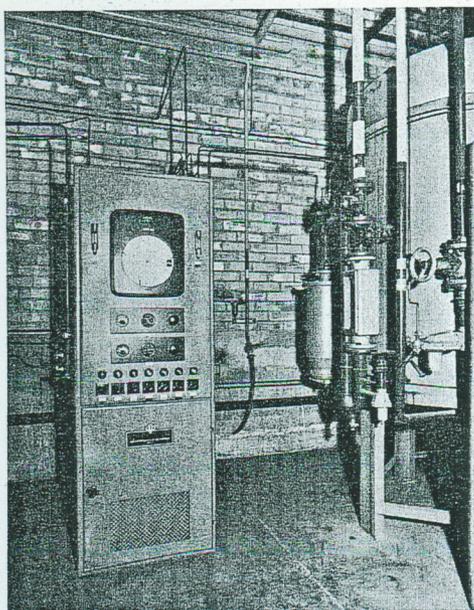
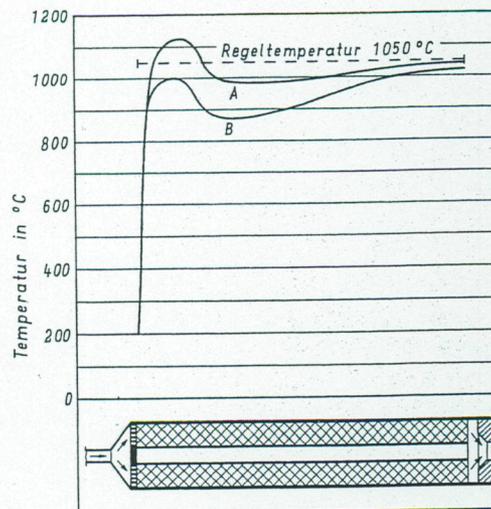


Bild 4: Taupunktreger für zwei Meßstellen
Fig. 4: Dew-point controller for two measuring points
Fig. 4: Régulateur à point de rosée pour deux points de mesure



Reaktionsretorte (Längsschnitt)

Bild 5: Temperaturverlauf in der Reaktionsretorte bei Propylen (A) und Propan (B) als Ausgangsgas (Raumgeschwindigkeit 1600 h⁻¹, Taupunkt -5 °C)

Fig. 5: Temperatures in the reaction retort using propylene (A) and propane (B) as basic gas (velocity 1600 h⁻¹, dew point -5 °C)

Fig. 5: Courbe de la température dans la cornue de réaction dans le cas du propylène (A) et du propane (B) comme gaz de départ (vitesse 1600 h⁻¹, point de rosée -5 °C)

Temperaturen

Die Temperaturmessungen innerhalb der Retorte geben Aufschluß über den Reaktionsablauf (Bild 5). Direkt bei Eintritt der Gas/Luft-Mischung in die erhitzte Retorte erfolgt die Zündung. Noch genauer spezifiziert, zündet das Gas beim ersten Kontakt mit dem Katalysator. Die teilweise Verbrennung geschieht sehr schnell, was aus dem steilen Temperaturanstieg zu erkennen ist. Infolge der unmittelbar anschließenden endothermen Reaktion ist ein Fallen der Temperatur zu beobachten. Danach erfolgt ein langsamer Temperaturanstieg, der durch die äußere Beheizung der Retorte hervorgerufen wird. Es wird weiterhin ersichtlich, daß die Gastemperatur am Retortenausgang nur wenig unter der Regeltemperatur liegt, was auf eine gute Formgebung der Retorte zurückzuführen ist.

Bei genau gleichen Bedingungen ergibt sich für Propylen als Rohgas eine Temperaturkurve, die höhere Werte als die entsprechende Kurve für Propan aufweist. Dies beruht darauf, daß die exotherme Reaktion bei der Spaltung von Propylen intensiver als für Propan ist.

Die Temperaturregelung für die Heizkammer bewirkte, daß die Abweichungen vom Sollwert weniger als 5 grad betragen. Ein Einfluß dieser kleinen Temperaturschwankungen auf den Spaltprozeß konnte nicht ermittelt werden.

Gaszusammensetzung

Der Arbeitsbereich für endotherme Schutzgaserzeuger wird begrenzt durch den Gehalt an CO_2 auf der einen Seite und zum anderen durch die Rußbildung bei Luftmangel. Besonders bei der Wärmebehandlung von mittelgeköhlten Stählen sind oft nur einige Zehntel Vol.-% CO_2 zulässig, will man ein zufriedenstellendes Resultat erzielen. Der Taupunkt des Endogases muß dabei auch entsprechend tief liegen, weil CO_2 und H_2O sich nach der Wassergasreaktion im Ofenraum umsetzen.

Der Beginn der Rußabscheidung wurde beobachtet, wenn das Verhältnis Flüssiggas/Luft so eingestellt wird, daß sich Taupunkttemperaturen von weniger als minus 15 °C ergeben.

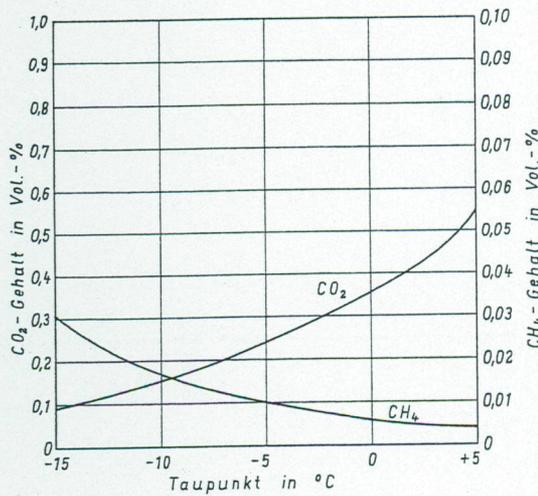


Bild 6: CO₂- und CH₄-Gehalt im Endogas als Funktion des Taupunktes bei Propylen als Ausgangsgas (Regeltemperatur 1050 °C, Raumgeschwindigkeit 1600 h⁻¹)

Fig. 6: CO₂ and CH₄ content of endothermic gas as a function of dew point using propylene as feed gas (Temperature controlled at 1050 deg. C, space velocity 1600 h⁻¹)

Fig. 6: Teneur en CO₂ et CH₄ de l'endogaz comme fonction du point de rosée lorsque le propylène est pris comme gaz de départ (température de réglage 1050 °C, vitesse 1600 h⁻¹)

Endogas wird aus diesen Gründen hauptsächlich in der Taupunktzone von +5 °C bis -15 °C hergestellt. Die Zusammensetzung des fertigen Schutzgases in diesem Bereich ist in den Bildern 6 und 7 jeweils bei Anwendung von Propylen und Propan dargestellt. Es wurden jedoch nur die Werte für CH₄ und CO₂ in Abhängigkeit vom Taupunkt aufgetragen, weil nur diese Restgehalte für die Beurteilung des Gases von Interesse sind.

Auffällig ist, daß bei Einsatz von Propylen der CH₄-Gehalt weitaus geringer ist, als die entsprechende Konzentration bei Betrieb mit Propan. Auch der steile Anstieg des CH₄-Anteils erfolgt bei Propylen erst bei einem Taupunkt unter minus 15 °C, während bei Propan schon viel früher - bei etwa minus 5 °C - ein erhebliches Zunehmen des Methangehalts eintritt. Die Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe, also die endotherme Reaktion in der Retorte, ist für Propylen vollständiger als für Propan. Als Erklärung hierfür kann angeführt werden, daß die Reaktionsenthalpien, wie anfangs erläutert, recht unterschiedlich sind. Der stärker ausgebildete exothermische Vorgang bei Einsatz von Propylen bewirkt, daß bei gleicher Regeltemperatur der Temperaturverlauf in der Retorte für Propylen und Propan verschieden ist. Die höheren Temperaturen bei Einsatz von Propylen beeinflussen dessen Aufspaltung günstig.

Das Reaktionsresultat wird bei einem gegebenen Katalysator wesentlich durch die sogenannte Raumgeschwindigkeit (m³_n Gas je Stunde und m³ Katalysatormasse) bestimmt. Die Abhängigkeit des Methangehaltes im Schutzgas von der Raumgeschwindigkeit wurde untersucht (Bild 8). Bei einer Raumgeschwindigkeit von ungefähr 1500 beginnt der kritische Bereich. Wenn die Belastung des Katalysators über diese Zone hinausreitet, erfolgt ein steiler Anstieg des CH₄-Restgehaltes. Unter gleichen Bedingungen ergab sich, daß der „Methandurchbruch“ bei Verwendung von Propylen als Rohgas später eintrat als bei Einsatz von Propan. Messungen unter anderen Bedingungen - verschiedene Regeltemperaturen und andere Werte für den Taupunkt wurden eingestellt - ergaben Resultate, die in der Tendenz mit Bild 8 übereinstimmen.

Rußbildung

Das Ausscheiden von Ruß bei der Endogas-Erzeugung kann hauptsächlich auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Diese Möglichkeiten zur Rußbildung treten örtlich an bestimmten Teilen der Anlage auf und werden im folgenden beschrieben.

Rußabscheidung im Einlaufteil der Retorte vor dem Katalysator

Die Ursache zu dieser Rußabscheidung ist in thermischer Vorspaltung zu suchen. Die Anordnung der Retorte in der Heizkammer und die Ausbildung des Einlaufstückes der Retorte sind äußerst wichtig, um eine Rußbildung vor dem Katalysator zu vermeiden. Es ist dafür zu sorgen, daß das Gasgemisch, das in Anwesenheit des Katalysators reagieren soll, nicht bereits im Zuführungsteil der Retorte so stark erwärmt wird, daß eine thermische Spaltung des Flüssiggases erfolgt. Wenn ein Endogas-Generator mit sehr geringer Leistung betrieben wird, ist das Risiko einer derartigen Rußbildung besonders groß, weil die Kühlwirkung durch das kalte Gasgemisch auf das Eingangsstück der Retorte nachläßt. Außerdem erhöht sich die Temperatur des Gasgemisches von nominell 30 °C bis auf etwa 100 °C bei Austritt aus der Mischvorrichtung. Diese Temperatursteigerung ergibt sich durch das vermehrte Rückströmen in der Vorrichtung, da weder Gaskühlung noch Drehzahlreglung üblich sind.

Beim Versuchsgenerator trat zu Beginn der Experimente eine erhebliche Rußbildung auf, sobald die Gaserzeugung gedrosselt wurde. Die Rußabscheidungen konnten durch Inspektionen der Retorte lokalisiert werden. Die Rußablagerungen konzentrierten sich auf eine kurze ringförmige Zone unmittelbar vor dem Katalysator, im konischen Übergangsstück der Retorte und am Sieb, das den Katalysator trägt. Temperaturmessungen zeigten auch, daß die höchste Temperatur in der Retorte vor dem Katalysatorbett herrschte. Die Zündung erfolgte offensichtlich zu früh. Insbesondere bei Betrieb mit Propylen konnte diese Erscheinung beobachtet werden. Vergleicht man die niedrigsten Zündtemperaturen von Propylen und Propan in Mischung mit Luft bei atmosphärischem Druck, so werden für Propylen 455 °C und für Propan 510 °C angegeben. Obwohl in der Retorte die Bedingungen ein wenig anders sind, dürfte sich das Verhältnis der niedrigsten Zündpunkte nicht verändern. Die Zündwilligkeit des Propylens ist größer als die des Propanes. Die Gefahr einer Frühzündung verhält sich dementsprechend.

Nach einer geringfügigen Änderung am Versuchsgenerator, war die Rußbildung durch thermische Vorspaltung des Flüssiggases nicht mehr zu beobachten. Es wurde das Eingangsstück der Retorte gegen die Strahlung der Heizkammer abgeschirmt, so daß sich das einströmende Gasgemisch nicht mehr so stark aufwärmen konnte.

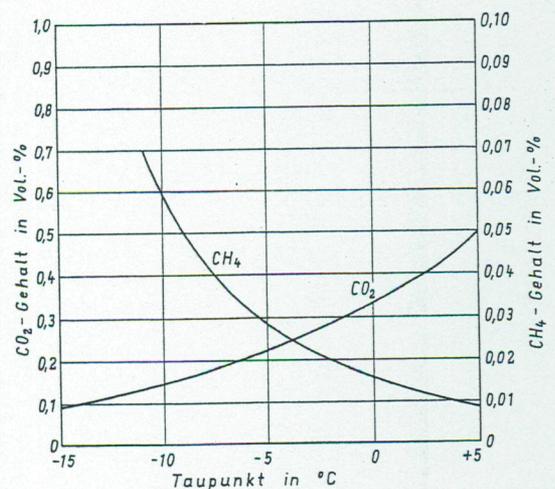


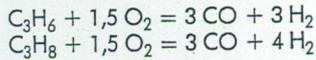
Bild 7: CO₂- und CH₄-Gehalt im Endogas als Funktion des Taupunktes bei Propan als Ausgangsgas (Regeltemperatur 1050 °C, Raumgeschwindigkeit 1600 h⁻¹)

Fig. 7: CO₂ and CH₄ content of endothermic gas as a function of the dew point using propane as feed gas (Temperature controlled at 1050 deg. C, space velocity 1600 h⁻¹)

Fig. 7: Teneur en CO₂ et CH₄ de l'endogaz comme fonction du point de rosée lorsque le propane est pris comme gaz de départ (température de réglage 1050 °C, vitesse 1600 h⁻¹)

Rußbildung im Katalysatorbett

Hier ist der Grund der Rußbildung in einem zu geringen Anteil der Verbrennungsluft zu suchen. Für die vollständige Umsetzung nach den Reaktionen:



ist für Propylen sowie auch für Propan der Zusatz der 7,15-fachen Luftvolumenmenge theoretisch erforderlich. Bei den Bedingungen, die im Endogas-Generator vorliegen, ist das Bilden geringer Konzentrationen an CO_2 , CH_4 und H_2O jedoch unvermeidlich. Selbst wenn die Reaktion unter großem Luftmangel erfolgen würde, ergeben sich entsprechend den Gasgleichgewichtsverhältnissen noch Spuren von H_2O und CO_2 .

Da die Reaktion praktisch niemals vollkommen sein kann, muß zu der theoretischen Luftmenge noch ein geringer Luftüberschuß gegeben werden, damit kein Mangel an Sauerstoff für die CO-Bildung entsteht. Die Abhängigkeit von Mischungsverhältnis (m^3_n Luft/ m^3_n Propan und Propylen), Luftüberschuß, Taupunkt und Rußausscheidung ist in Tafel 1 dargestellt. Die angegebenen Werte sind nach praktischer Erfahrung zusammengestellt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß diese Angaben einer Beeinflussung durch die Regeltemperatur, der Raumgeschwindigkeit und der Ausführung der Retorte unterliegen. Ein Übertragen der Werte auf andere Generatorkonstruktionen ist nicht ohne weiteres möglich, weshalb die Angaben nur als Anhalt dienen können. Als Maß für die Rußbildung sind die Zeitabstände angegeben, nach denen eine Regenerierung des Katalysators erforderlich wird. Die Rußablagerung kann leicht an Hand von Messung des Druckfalls über die Retorte oder auch durch Analyse des fertigen Gases kontrolliert werden. Wenn der Katalysator verrußt, steigt der gaseitige Widerstand, und der Restgehalt an CO_2 und CH_4 im Endogas vergrößert sich.

Wie aus der Tafel 1 ersichtlich wird, muß eine sehr genaue Gemischregelung vorgesehen werden. Kleine Regelfehler haben bereits großen Einfluß auf den Prozeß.

Die Regenerierung des Katalysators ist sehr einfach durchzuführen, doch muß den Vorschriften der Lieferanten absolut gefolgt werden. Für die Reaktivierung des Katalysators in der

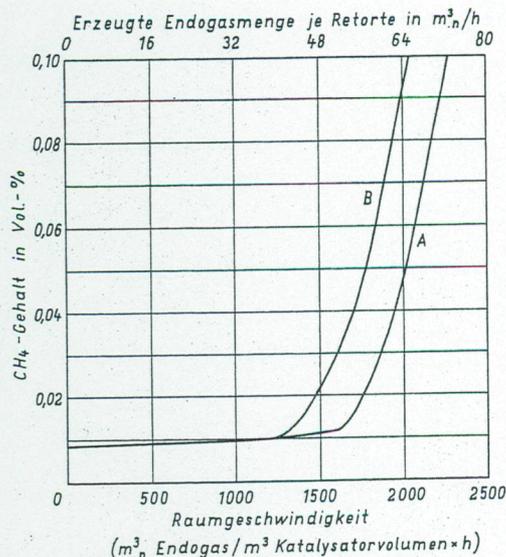


Bild 8: CH_4 -Gehalt im Endogas als Funktion der Raumgeschwindigkeit bei Propylen (A) und Propan (B) als Ausgangsgas (Regeltemperatur 1050°C , Taupunkt -5°C)

Fig. 8: CH_4 content of endothermic gas as a function of space velocity with propylene (A) and propane (B) as feed gas. Temperature controlled at 1050°C , dew point -5°C .

Fig. 8: Teneur en CH_4 de l'endogaz comme fonction de la vitesse lorsque le propylène (A) et le propane (B) sont pris comme gaz de départ (température de réglage 1050°C , point de rosée -5°C)

Tafel 1: Abhängigkeit von Mischungsverhältnis, Luftüberschuß, Taupunkt und Rußbildung bei der Endogas-Erzeugung

Table 1: Correlations between mixture ratio, excess air, dew point and soot formation in producing endothermic gas

Tableau 1: Influence du rapport du mélange, de l'excédent d'air, du point de rosée et de la formation de suie dans la production d'endogaz

Mischungsverhältnis von Propan oder Propylen mit Luft	1: < 7,36	1: ~ 7,43	1: > 7,50
Luftüberschuß	< 3 %	~ 4 %	> 5 %
Taupunkt des Endogases	< -20°C	~ -15°C	> -10°C
Betriebszeit zwischen dem Reaktivieren	< 150 h	~ 1000 h	> 3000 h

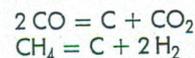
Versuchsanlage, war die Regeltemperatur zuerst auf 700°C herunterzustellen und danach eine geringe Menge Luft einzuleiten. Der Ruß wird dabei verbrannt, wodurch die freiwerdende Wärmemenge einen Temperaturanstieg hervorruft.

Eine Schädigung der Retorte und des Katalysators, kann eintreten, wenn die Reaktivierung zu hastig erfolgt. Es können auch Überhitzungen entstehen, wenn die Verbrennungsfreie Retorte durchläuft. Dabei treten teilweise unzulässig hohe Temperaturen auf, die nicht von der Temperaturüberwachungsausrüstung, wie sie beim Endogas-Erzeuger üblich installiert ist, angezeigt wird. Auch kann es bei einer zu schnellen Regenerierung vorkommen, daß der Ruß, der in die Poren des Katalysators eingedrungen ist, eine Sprengwirkung verursacht, die den Katalysator zerstört.

Ein gewisser Abrieb oder Zerfall der Katalysatormasse ist auch bei vorschriftsmäßigem Betrieb nicht zu vermeiden. Doch beträgt der Gewichtsverlust des Katalysators bei kontinuierlicher Gaserzeugung (rund 8000 Betriebsstunden im Jahr) nur etwa 5%.

Ruß in der Gasleitung hinter der Retorte

Diese Art der Rußbildung tritt bei zu langsamer Kühlung auf. Das Gas, das die Retorte verläßt, hat eine Temperatur von ungefähr 1000°C und enthält sowohl CO als auch CH_4 . Diese Gaskomponenten können bei der Abkühlung leicht wie folgt reagieren:



Es muß deshalb verhindert werden, daß derartige Reaktionen auftreten, um eine Rußbildung zu vermeiden. Eine wirksame Maßnahme ist die unmittelbare Schnellkühlung des Gases, wodurch ein Ausscheiden von Ruß verhindert werden kann. Die Anordnung des Kühlers und die Wahl des Kühlsystems sind deshalb wichtige Faktoren, wenn ein störungsfreier Betrieb gewährleistet werden soll.

Bei der Versuchsanlage wurde die Kühlung indirekt mittels Wasser durchgeführt. Als Kühler wurde ein Plattenwärmetauscher (Bauart Torell) aus rostfreiem Material angewandt, der ohne Zwischenstück mit der Retorte verschraubt war.

Selbst während der teilweise extremen Belastung des Endogas-Generators konnte keine Rußbildung hinter der Retorte beobachtet werden.

Energiebedarf

Bei Planung einer Schutzgasausrüstung haben die Erzeugungskosten für das Gas entscheidende Bedeutung. Es ist deshalb von großem Interesse zu wissen, welchen Einfluß die Wahl des Rohstoffes auf die Betriebskosten hat. In nachstehender Betrachtung wird eine Gegenüberstellung bei dem Einsatz von Propan beziehungsweise Propylen für eine Endogas-Erzeugung von jeweils $100 \text{ m}^3_n/\text{h}$ gegeben.

Von 1 m^3_n Propylen erhält man etwa 12 m^3_n Endogas und von 1 m^3_n Propan etwa 13 m^3_n Fertiggas. Demnach sind für den

Betrieb eines Generators mit der Leistung von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ Endogas ungefähr $8,3 \text{ m}^3/\text{h}$ Propylen oder $7,8 \text{ m}^3/\text{h}$ Propan erforderlich. Die Reaktionsenthalpie (ΔH) bei der Umsetzung beträgt für Propylen $-3752 \text{ kcal}/\text{m}^3$ und für Propan $-2476 \text{ kcal}/\text{m}^3$. In den Retorten werden also durch die exothermen Vorgänge bei Propylen eine Wärmemenge von $31\,140 \text{ kcal}/\text{h}$ und bei Propan $19\,310 \text{ kcal}/\text{h}$ frei. Diesen Werten stehen die abgeführten Wärmemengen entgegen. Bei einer Regeltemperatur des Heizraumes von 1050°C wurde an der Versuchsanlage der Wärmeinhalt des Endogases beim Verlassen der Reaktionsretorte mit je $325 \text{ kcal}/\text{m}^3$ ermittelt. Als mittlerer Wandverlust wurde $315 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ gemessen, was bei einer Gesamtaußenfläche von 21 m^2 eine Wärmemenge von $6615 \text{ kcal}/\text{h}$ ergibt.

Somit ist die Wärmebilanz für den Generator bei einer Leistung von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ Endogas:

1. bei Propylen als Ausgangsgas

Wandverlust	6 615 kcal/h
Wärmeinhalt des abgeführten Endogases	+ 32 500 kcal/h
	<hr/>
	39 115 kcal/h
Reaktionswärme	- 31 140 kcal/h
Summe	<hr/> <hr/>
	7 975 kcal/h

2. bei Propan als Ausgangsgas

Wandverlust	6 615 kcal/h
Wärmeinhalt des abgeführten Endogases	+ 32 500 kcal/h
	<hr/>
	39 115 kcal/h
Reaktionswärme	- 19 310 kcal/h
Summe	<hr/> <hr/>
	19 805 kcal/h

Die Wärmebilanz zeigt, daß zur Aufrechterhaltung des Prozesses eine zusätzliche Wärmemenge ständig zugeführt werden muß. Bei elektrischer Beheizung des Generators ist der Strombedarf $7975 \text{ kcal}/\text{h} = 9,27 \text{ kWh}/\text{h}$, wenn Propylen für die Schutzgaserzeugung vorgesehen wird und falls man Propan anwendet $19\,805 \text{ kcal}/\text{h} = 23,03 \text{ kWh}/\text{h}$. Der spezifische Stromverbrauch je m^3 Endogas beträgt somit bei Betrieb mit Propylen $0,093 \text{ kW}$ bzw. $0,23 \text{ kW}$ für die Gaserzeugung auf Propanbasis. Der Energiebedarf des Endogas-Generators beträgt unter den spezifizierten Bedingungen, bei Anwendung von Propylen nur etwa 40% des Verbrauchs bei Propanverwendung.

Bei der Versuchsdurchführung wurde nur der Gesamtstromverbrauch der Anlage, also einschließlich Flüssiggasdampfer und Motor für den Mischapparat, aufgezeichnet. Die Messungen ergaben deshalb für den spezifischen Verbrauch Werte von $0,13 \text{ kW}/\text{m}^3$ bzw. $0,26 \text{ kW}/\text{m}^3$. Dies kann als gute Übereinstimmung mit dem vorgenannten theoretisch ermittelten Ergebnis angesehen werden.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuche zeigen deutlich, daß es ohne weiteres möglich ist, für die Erzeugung von Endogas Propylen anzuwenden. Es ergeben sich dabei sogar noch einige Vorteile im Vergleich zu Propan, wie zum Beispiel geringerer Stromverbrauch des Generators und bessere Gasqualität, beziehungsweise größere maximale Leistung der Anlage bei gleicher Schutzgasgüte.

Die Ablehnung des Propylens für die Herstellung von Endogas ist folglich nicht sachlich begründet. Als einziger Nachteil wurde festgestellt, daß bei Betrieb mit Propylen eine erhöhte Neigung zur Rußbildung besteht. Das Ausschneiden von Ruß konnte auf eine thermische Vorspaltung im Retorteneingangstück zurückgeführt werden. Bei den meisten Bauarten der Generatoren dürfte jedoch durch eine geringfügige Änderung,

wie sie auch an der Versuchsanlage ausgeführt wurde, ein zufriedenstellendes Arbeiten erreicht werden.

Es ist vielleicht noch zu berücksichtigen, daß die Experimente mit reinen Rohstoffen durchgeführt wurden. Bei Verwendung der handelsüblichen Flüssiggase ist kein widersprechendes Resultat zu erwarten.

Parallel zu den Versuchen an der Endogas-Anlage wurde an verschiedenen Wärmebehandlungsöfen untersucht, welches Resultat das aus Propylen erzeugte Endogas ergibt. Allgemein kann hierzu festgestellt werden, daß man im Verhältnis zu Schutzgas mit Propan als Ausgangsgas ein zumindest gleichwertiges Ergebnis erhält.

Summary

Tests have clearly shown that propylene can be used without difficulty for producing endogas. Contrary to propane, propylene offers even a number of benefits such as reduced power consumption of the gas generator and improved gas quality, and a higher maximum output of the same quality of endogas.

There are consequently no sound reasons for rejecting the use of propylene in the production of endogas. The only drawback is that propylene involves a greater tendency to soot formation, which may be attributable to thermal pre-cracking in the entrance to the retort. In most types of gas generators, however, minor modifications, as adopted in the case of the pilot plant, will result in satisfactory operation.

It should be noted that the experiments were performed with pure raw materials. Nevertheless, there need be no fear that the use of commercial L. P. gas will give less positive results.

Together with the tests for the manufacture of endogas, investigations were carried out on various heat-treating furnaces to establish the results obtainable from the use of endogas made from propylene. It may well be stated that the results obtained are at least equivalent to those obtained with endogas made from propane.

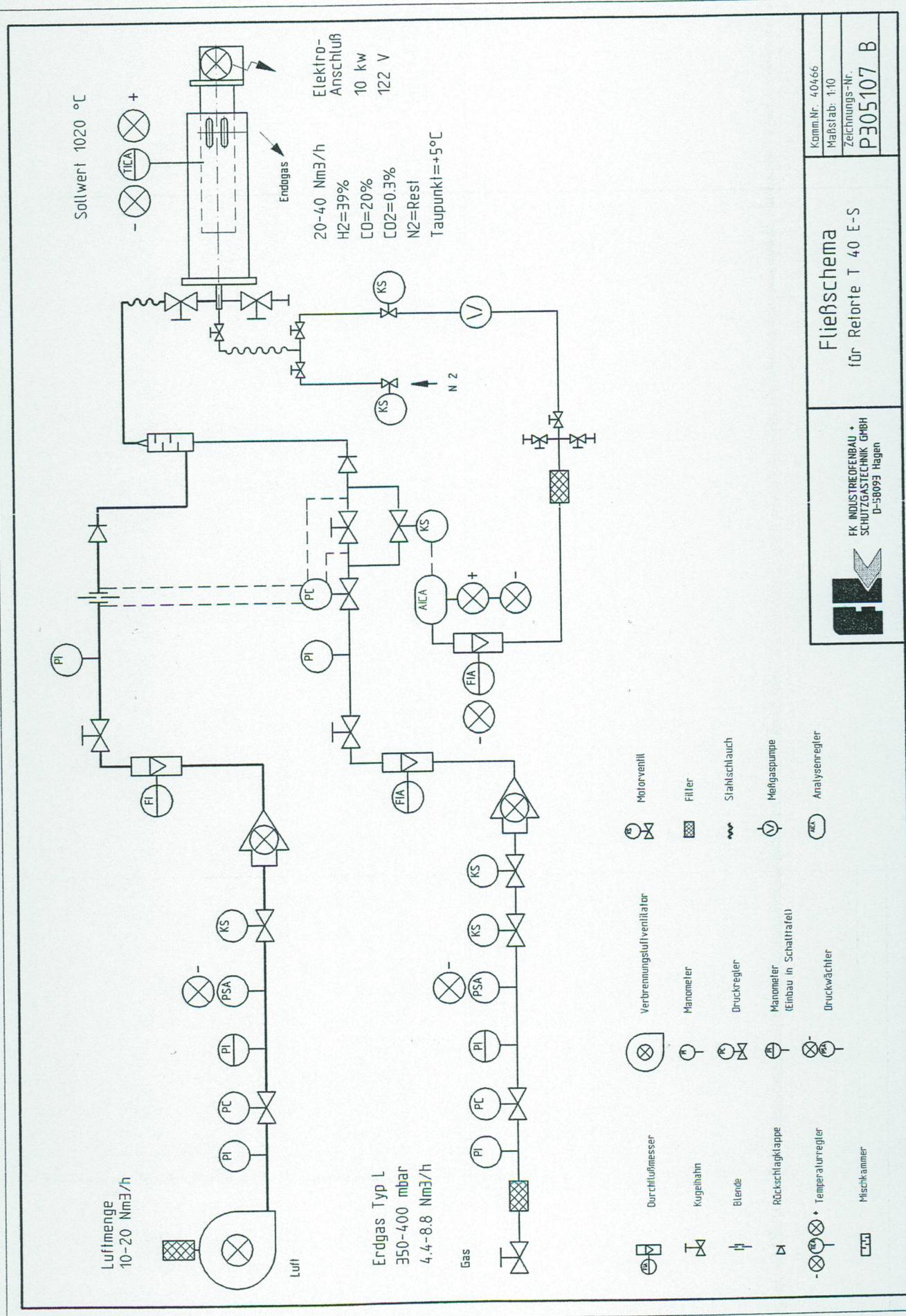
Résumé

Les essais effectués montrent clairement qu'il est sans autres possible, pour la production d'endogaz, d'utiliser du propylène. Vis-à-vis du propane, ce gaz présente même certains avantages, comme par exemple une consommation moindre de courant, pour la générateur, et une meilleure qualité de gaz, ou une puissance maximale plus élevée de l'installation pour une qualité égale de l'atmosphère contrôlée.

Ainsi, le refus d'utiliser le propylène pour la fabrication d'endogaz n'est pas justifié d'une façon objective. Le seul inconvénient qui a été constaté est le fait que l'emploi du propylène provoque une plus grande aptitude à la formation de suie. La formation de la suie a pu être attribuée à une préfraction thermique dans l'embouchure de la cornue. Dans la plupart des types de générateurs, il suffirait sans doute d'une simple modification, telle qu'elle a été faite du reste à l'installation-pilote, pour qu'on obtienne un fonctionnement satisfaisant.

Il faut peut-être encore tenir compte de ce que les expériences ont été faites avec une matière première brute. En employant des gaz liquifiés du commerce, on n'a pas à redouter des résultats contradictoires.

Parallèlement aux essais effectués à l'installation d'endogaz, on a examiné dans différents fours de traitement thermique quel résultat donne l'endogaz produit à partir du propylène. D'une façon générale, on peut constater ici qu'on obtient un résultat pour le moins équivalent à celui obtenu avec le propane comme gaz de départ.



Komm.Nr. 40466
Maßstab: 1:10
Zeichnungs-Nr.
P305107 B

Fließschema
für Retorte T 40 E-S

