

Technische Information

Nr. 4 · Seite 1

Temperaturanstieg am Katalysator als Funktion der Kohlenwasserstoffkonzentration des Abgases

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe am Katalysator findet unter Freiwerden der Verbrennungswärme der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe statt. Die freiwerdende Verbrennungswärme wird auf das Abgas übertragen, welche somit den Katalysator mit einer höheren Temperatur verläßt.

Bei vollständigem Umsatz der Kohlenwasserstoffe am Katalysator zu CO₂ und H₂O ist der Temperaturanstieg proportional der Kohlenwasserstoffkonzentration des Abgases.

Weiterhin ist der Temperaturanstieg abhängig von der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe, da jeder Kohlenwasserstofftyp eine spezifische Verbrennungswärme besitzt.

Auch die Zusammensetzung des Abgases beeinflusst den Temperaturanstieg wegen der unterschiedlichen spezifischen Wärmen der einzelnen Gaskomponenten.

Berechnung des Temperaturanstieges (delta t) am Katalysator aus der Kohlenwasserstoffkonzentration des Abgases

Bei Kenntnis der Kohlenwasserstoffkonzentration des Abgases bzw. der effektiven Kohlenwasserstoffmenge/h und dem Abgasvolumen/h, der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe und der Zusammensetzung des Rauchgases, kann der theoretische Temperaturanstieg am Katalysator (Soll-delta t) berechnet werden. Bei Vergleich mit dem wirklich gemessenen Temperaturanstieg (Ist-delta t) läßt sich eine Schlußfolgerung über die Verbrennungsausbeute am Katalysator ziehen. Dies ist naturgemäß einfacher bei hohen Temperaturanstiegen am Katalysator, also hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Abgas.

Umsetzungsrate des Katalysatores

Die Aktivität des Katalysators setzt normalerweise bei einer Zündtemperatur von ca. 350 °C ein. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine fast vollständige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe in H₂O und CO₂. Die Umsetzungsrate hängt dabei von der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe ab und beträgt je nach Temperatur und Schadstoffgemisch bis zu 99 %.

Technische Information

Nr. 4 · Seite 2

Zur Erläuterung werden nachfolgend zwei Beispiele zur Berechnung des theoretischen Temperaturanstieges am Katalysator aus der Anwendung der Drahtlackierindustrie gezeigt.

Beispiel 1

Der Katalysator ist im Abgas-Austrittsrohr einer Drahtlackiermaschine eingebaut und das Abgas wird direkt über den Katalysator in den Abgaskamin abgeführt.

Einbrenntemperatur im Drahtlauf	400 °C
Ablufttemperatur vor Katalysator	400 °C
Abluftvolumen	750 Nm ³ /h
Lackverbrauch	4 kg/h

Lackzusammensetzung:

20 % Bindemittel, Basis Phenol-Formaldehyd-Harz

Bei Lackhärtung werden 20 % des Lackes verflüchtigt bzw. 0,08 kg/h mit
 $H_u = 6.500 \text{ kcal/kg}$

80 % Lösungsmittel Basis Benzinkohlenwasserstoffe bzw. 3,2 kg/h mit
 $H_u = 10.000 \text{ kcal/kg}$

Berechnung delta t:

Das delta t am Katalysator wird berechnet gemäß

$$\text{delta } t = \frac{Q}{\text{Volumen} \times cp}$$

Volumen = wie oben angegeben 750 Nm³/h (kann mittels Staurohr im Abgaskanal gemessen werden)

Q = Gesamtverbrennungswärme, ergibt sich aus obengenannten Lackdaten wie folgt:

$$Q = 0,08 \times 6.500 + 3,2 \times 10.000 = 32.500 \text{ kcal/h}$$

cp = spezifische Wärme für Abgas bei mittlerer Katalysatortemperatur.

Technische Information

Nr. 4 · Seite 3

In Abluftmaschinen mit einfachem Luftdurchgang kann die Gaszusammensetzung wie Luft angenommen werden. Die mittlere Katalysatortemperatur wird zunächst annähernd errechnet, indem die wahre spezifische Wärme für Luft bei Katalysatoreintrittstemperatur, z. B. 400 °C, angenommen wird.
cp für Luft bei 400 °C = 0,33 kcal/Nm³.

Diese spezifische Wärme zusammen mit Werten für Q und dem Volumen eingesetzt, ergibt

$$\text{delta t} = \frac{32.500}{750 \times 0,33} = 135 \text{ °C}$$

Die mittlere Katalysatortemperatur ist gemäß

$$\frac{135}{2} + 400 = 467,5 \text{ °C}$$

$$\text{cp für Luft bei } 467,5 \text{ °C} = 0,335 \text{ kcal/Nm}^3$$

Aus den Zahlenwerten für Q, Volumen und cp ergibt sich nun das theoretische delta t am Katalysator wie folgt:

$$\text{delta t} = \frac{32.500}{750 \times 0,335} = 129,5 \text{ °C}$$

Technische Information

Nr. 4 · Seite 4

Beispiel 2

Der Katalysator ist zum Zwecke der Abluftreinigung und Energierückgewinnung in den Kanal einer Drahtlackiermaschine mit Luftwälzung eingebaut.

Einbrenntemperatur im Drahtlauf	400 °C
Umlufttemperatur vor Katalysator	400 °C
Abluftvolumen	4.000 Nm ³ /h

davon werden z. B. 4/5 des Volumens umgewälzt, 1/5 ist Frischluft, welche über die Drahtschlitze eingesaugt wird. Ebensoviele Abluft wie Frischluft, nämlich 1/5 des Umwälzvolumens, wird über den Abgaskamin in die Atmosphäre abgeführt.

Lackverbrauch	60 kg/h
---------------	---------

Lackzusammensetzung:

35 % Bindemittel Basis Polyesterimid-Harz

bei Lackhärtung werden 5 % des Harzes verflüchtigt bzw. 1,05 kg/h mit $H_u = 7.500 \text{ kcal/kg}$

65 % Lösungsmittel, Basis 30 % Solvent-Naphtha + 70 % Kresol bzw. 11,7 kg Solvent-Naphtha/h mit $H_u = 10.000 \text{ kcal/kg}$ sowie 27,3 kg Kresol/h mit 7.820 kcal/kg .

Berechnung delta t:

Gemäß Beispiel 1 wird das delta t errechnet nach

$$\text{delta t} = \frac{Q}{\text{Volumen} \times c_p}$$

Volumen = wie oben angegeben 4.000 Nm³/h

Q = Gesamtverbrennungswärme. Ergibt sich aus obengenannten Lackdaten wie folgt:

$$Q = 1,05 \times 7.500 + 11,7 \times 10.000 + 27,3 \times 7.820 = 338.000 \text{ kcal/h}$$

Technische Information

Nr. 4 · Seite 5

cp = spezifische Wärme für Abgas bei mittlerer Katalysatortemperatur.

In Umluftmaschinen muss für genauere Rechnungen die Zusammensetzung des Abgases berücksichtigt werden, weil dieselbe doch beträchtlich von der Zusammensetzung von Luft abweichen kann. Gemäß obigem Beispiel besteht etwa 1/5 des Gesamtvolumens aus Frischluft und 4/5 aus einem Gemisch von N₂ und O₂ sowie zusätzlich CO₂ + H₂O infolge Anreicherung bei der Umwälzung. Für das Gemisch wurde eine Zusammensetzung von 78 % N₂, 11,85 % O₂, 6,7 % CO₂ und 3,35 % H₂O ermittelt.

Für dieses Gemisch beträgt der Mittelwert der spezifischen Wärme bei 400 °C Katalysatoreintrittstemperatur 0,344 kcal/Nm³. Vergleichsweise ist die spezifische Wärme für Luft bei gleicher Temperatur 0,332 kcal/Nm³.

Bei Einsetzen dieses Wertes (siehe Beispiel 1) erhält man zunächst einen Annäherungswert für den Temperaturanstieg zur Ermittlung der mittleren Katalysatortemperatur wie folgt:

$$\Delta t = \frac{338.000}{4.000 \times 0,344} = 246 \text{ °C}$$

Die mittlere Katalysatortemperatur ist somit etwa

$$\frac{246}{2} + 400 = 523 \text{ °C}$$

Der Mittelwert der spezifischen Wärmen für dieses Gasgemisch bei 523 °C beträgt 0,353 kcal/Nm³.

Aus Zahlenwerten für Q, Volumen und cp ergibt sich nun das theoretische delta t am Katalysator wie folgt:

$$\Delta t = \frac{338.000}{4.000 \times 0,353} = 239 \text{ °C}$$

Technische Information

Nr. 4 · Seite 6

Für beide Beispiele muss berücksichtigt werden, dass infolge Wärmeverlustes am Katalysator (Wärmeableitung) in der Größenordnung bis etwa 10 % das theoretische Δt nicht erreicht werden kann. Außerdem muss bei Übertragung der errechneten Temperaturanstiege in die Praxis u. U. berücksichtigt werden, dass je nach Maschinenkonstruktion Anteile von leicht verbrennbaren Lösungsmitteln in der Zusatzheizung der Maschine abbrennen können. Der Abbrand kann bis zu 10 % betragen und in extremen Fällen noch höher sein.

Diagramm des Temperaturanstieges Δt

In beigefügtem Diagramm Seite 9 wird die Abhängigkeit des Temperaturanstieges am Katalysator von der Kohlenwasserstoffkonzentration gezeigt. Das Diagramm ermöglicht einen schnellen Überblick über die Δt -Werte bei der katalytischen Verbrennung.

Die große Anzahl der in den verschiedenen Abgasen vorkommenden Kohlenwasserstoffe wird hierbei repräsentiert durch drei Typen mit abgestuften Verbrennungswärmen bzw. Heizwerten H_u .

Typ I steht für die Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit hohen Heizwerten $H_u = 10.000$ kcal/kg, Typ II für die Gruppe mit $H_u = 7.500$ kcal/kg und Typ III für die Gruppe $H_u = 5.000$ kcal/kg. Die spezifische Wärme wurde hierbei mit $c_p = 0,326$ kcal/Nm³ angenommen, dies entspricht der spezifischen Wärme von Luft bei 400 °C. Diese Temperatur wurde als mittlere Katalysator-Temperatur vorausgesetzt.

Vielfach werden sich für den Einzelfall hiervon unterschiedliche Voraussetzungen finden, welche bei genauen Berechnungen berücksichtigt werden müssen. Für den Praktiker jedoch gibt dieses Diagramm über die Temperaturanstiege einen hinreichend genauen Überblick über die Verhältnisse.

In den beigefügten Tabellen auf Seite 10, 11 und 12 sind eine Reihe der wichtigsten Lösungsmittel mit Formeln, Molekulargewichten, unteren Heizwerten etc. zusammengestellt. Für die Anwendung in der Praxis sind hieraus für die betreffenden Kohlenwasserstoffe die Heizwerte zu entnehmen und in die nächstliegende Gruppe mit einem der drei Heizwert-Typen im Δt -Diagramm einzustufen.

Die Tabelle auf Seite 13 enthält die c_p -Werte für die wichtigsten Gase in Abhängigkeit von der Temperatur und kann für genauere Berechnungen herangezogen werden.

Technische Information

Nr. 4 · Seite 7

Berechnung des Luftvolumendurchsatzes aus der Temperaturdifferenz

Setzt man praktisch vollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe am Katalysator voraus, so kann man andererseits aus den effektiven Kohlenwasserstoffeinsatzmengen/h, den Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe, dem gemessenen Temperaturanstieg am Katalysator und dem cp das Abgasvolumen rechnerisch ermitteln. Dieses Verfahren ist z. B. von Interesse, wenn die Kenntnis des Abgasvolumens hinsichtlich der Katalysatorvolumenbelastung erwünscht ist, die örtlichen Verhältnisse eine Volumenmessung jedoch nicht zulassen. Dies kann z. B. der Fall sein an Drahtlackiermaschinen mit Luftumwälzung, an welchen Strömungsmessungen mit Staurohren etc. mangels laminarer Luftströmungen kaum durchführbar sind.

Auch hierfür wird ein Beispiel aus der Drahtlackierindustrie gewählt:

Lackverbrauch z. B.	1 kg/h
Lösungsmittelanteil	70 % bzw. 700 g/h, als Kresol mit $H_u = 7.820 \text{ kcal/kg}$
Temperaturanstieg am Katalysator	200 °C
Eintrittstemperatur am Katalysator	400 °C

Der Einfachheit halber wird für die Berechnung angenommen, dass bei der Lackierung kein Bindemittel verflüchtigt wird, dass an der Zusatzheizung der Lackiermaschine keine Kohlenwasserstoffe abbrennen und dass die Zusammensetzung des Rauchgases mit Luft gleichgesetzt werden kann.

Das Luftvolumen ist dann wie folgt:

$$\text{Volumen} = \frac{Q}{\Delta t \times c_p}$$

$$Q = \text{Gesamtverbrennungswärme, entsprechend } 0,7 \text{ kg Kresol} \times 7.820 \text{ kcal/kg} = 5.475 \text{ kcal/h.}$$

$$\Delta t = 200 \text{ °C, entsprechend den Meßwerten}$$

$$c_p = 0,338 \text{ kcal/Nm}^3, \text{ entsprechend Luft bei einer mittleren Katalysatortemperatur von } 500 \text{ °C}$$

Technische Information

Nr. 4 · Seite 8

Aus den Zahlenwerten für Q, delta t und cp ergibt sich das Durchsatzvolumen am Katalysator wie folgt:

$$\text{Volumen} = \frac{5.474}{200 \times 0,338} = 81 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Limitation des Temperaturanstieges mit Rücksicht auf die Temperaturbeständigkeit des Katalysators

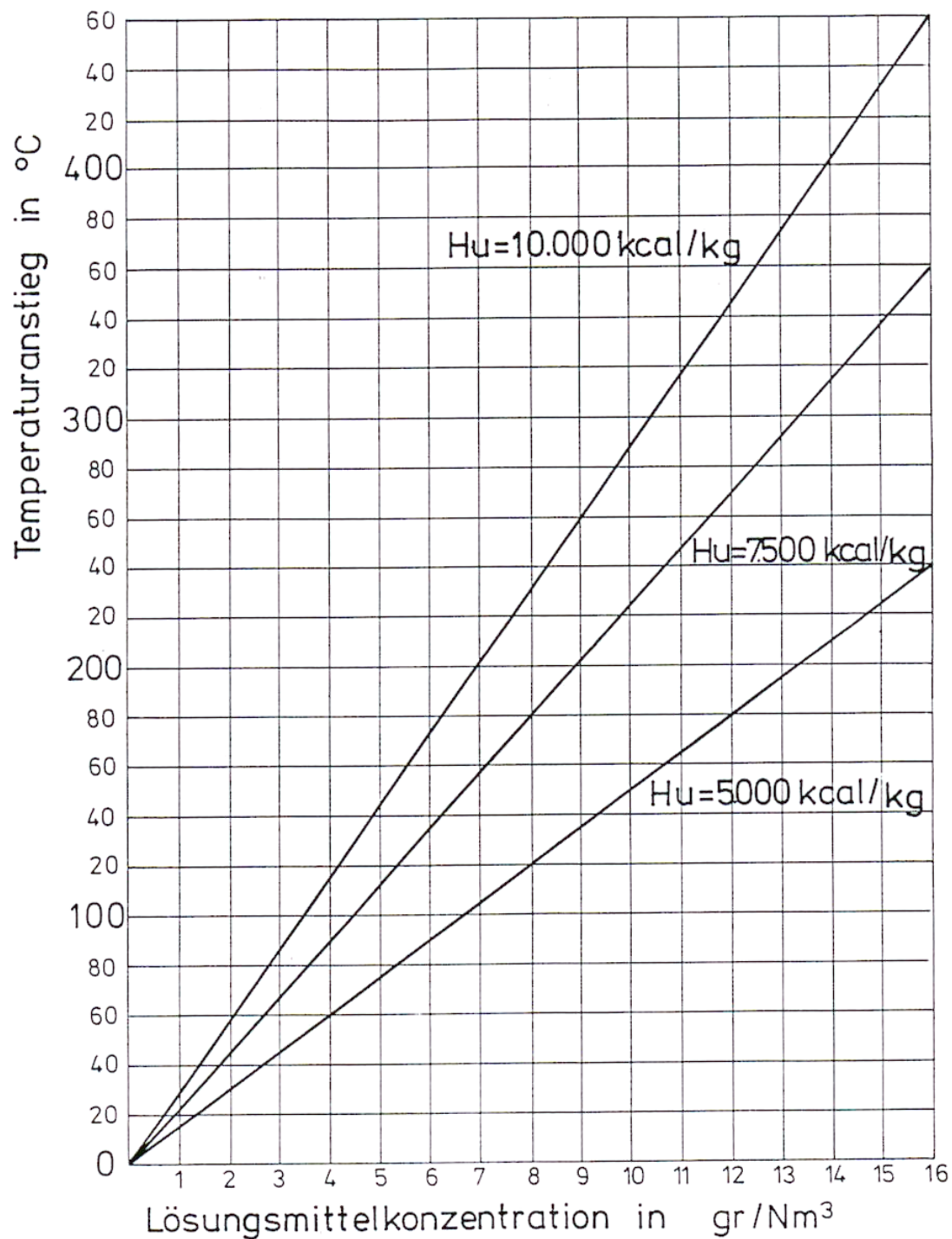
Gemäß den Aussagen der „Technischen Information“ Nr. 1 über die Lebenszeit des Katalysators sollte die Katalysatoraustrittstemperatur 750 °C im Dauerbetrieb nicht überschreiten.

Das bedeutet gemäß Diagramm auf Seite 9, dass für Kohlenwasserstoffe mit hohen Heizwerten $H_u = 10.000 \text{ kcal/kg}$ eine maximale Konzentration von etwa 12 g/Nm^3 und bei Kohlenwasserstoffen mit niedrigen Heizwerten $H_u = 5.000 \text{ kcal/kg}$ eine maximale Konzentration von ca. 25 g/Nm^3 im Abgas nicht überschritten werden soll.

Mit Rücksicht auf den Erhalt und die Lebensdauer des Katalysators sowie der betreffenden Anlage müssen deshalb höhere Konzentrationen vermieden werden. Für den Fall, dass diese in der Praxis relativ selten vorkommenden hohen Konzentrationen auftreten, wird man eine Verdünnung der Abgase mit Frischluft vornehmen.

Technische Information

Nr. 4 · Seite 9



Technische Information

Nr. 4 · Seite 10

Kohlenwasserstoffe	Formel	Mol. Gew.	Sdpkt. °C	Dampfdichte 760 Torr, 0° Luft = 1	unterer Heizwert Kcal/Kg	Luft- bedarf Nm ³ /Kg	untere Ex-Grenze g/Nm ³
Petroläther	C ₅ -C ₆	ca. 80	40-60	ca. 2,7	10 600	11,8	ca. 45
Benzin I	C ₆ -C ₇	ca. 95	60-95	ca. 3,2	10 500	11,6	ca. 51
Benzin II	C ₇ -C ₈	ca. 110	80-110	ca. 3,5	10 450	11,5	ca. 52
Benzin III	C ₈ -C ₉	ca. 115	110-140	ca. 4,0	10 400	11,45	ca. 48
Solvent Naphtha	C ₈ -C ₁₀	ca. 120	140-185	ca. 4,5	9 800	10,7	ca. 75
Testbenzin	C ₈ -C ₁₁	ca. 130	135-220	ca. 5,0	10 200	11,45	ca. 74
Benzol	C ₆ H ₆	78,1	80,12	2,70	9 630	10,25	49
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	123,1	211	4,25	5 700	5,4	66
Benzylalkohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	108,1	204,7	3,75	7 910	8,4	72
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	92,1	110,6	3,18	9 700	10,4	53
o-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,2	144	3,66	9 845	10,55	66
Xylenol	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	122,16	218				
Phenol	C ₆ H ₅ OH	94,1	182	3,24	7 460		
o-Kresol	C ₆ H ₄ OHCH ₃	108,1	191	3,73	7 820		
Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	132,2	207,2	4,57	9 700	10,5	89
Dekalin	C ₁₀ H ₁₈	138,25	193,3	4,78	10 200	11,25	80
Cyclohexan	C ₆ H ₁₀	82,14	80,8	2,91	10 400	11,40	45
Methylcyclohexan	C ₆ H ₁₁ CH ₃	98	102	3,39	10 400	11,40	45
Terpentinöl	etwa C ₁₀ -Kohlenwass.	ca. 135	150-180	4,7	10 060	ca. 11	54
Methylalkohol	CH ₃ OH	32,0	65	1,10	4 665	5,0	79
Äthylalkohol	C ₂ H ₅ OH	46,1	78	1,59	6 400	6,95	57

Technische Information

Nr. 4 · Seite 11

Kohlenwasserstoffe	Formel	Mol. Gew.	Sdpkt. °C	Dampfdichte 760 Torr, 0° Luft = 1	unterer Heizwert Kcal/Kg	Luft- bedarf Nm ³ /Kg	untere Ex-Grenze g/Nm ³
n-Propylalkohol	C ₃ H ₇ OH	60,1	97	2,07	7 300	8,0	67
i-Propylalkohol	(CH ₃) ₂ CHOH	60,1	82	2,07	7 200	8,0	67
n-Butylalkohol	C ₄ H ₉ OH	74,1	118	2,55	7 800	8,6	76
i-Butylalkohol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74,1	108	2,55	8 310	8,65	56
n-Amylalkohol	C ₅ H ₁₁ OH	88,1	138	3,04	8 300	9,1	47
Diacetonalkohol	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ COCH ₃	116,16	167,9	4,02	6 675	7,35	104
Cyclohexanol	CH ₂ (CH ₂) ₄ CHOH	100,2	161	3,45	8 250	8,9	82
Methylcyclohexanol	CH ₃ C ₆ H ₁₀ OH	114,18	174	3,95	8 440	9,35	76
Methylglykol	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	76,09	124,5	2,63	4 705	5,6	102
Äthylglykol	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH	90,12	135,1	3,11	6 010	6,5	100
Glycerin	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	92,1	290	3,17			
Aceton	CH ₃ COCH ₃	58,08	56,5	2,0	6 700	7,35	56
Methyläthylketon	CH ₃ COC ₂ H ₅	72,1	79,6	2,49	7 500	8,15	58
Methyl-n-propylketon	CH ₃ COC ₃ H ₇	86,13	102,3	4,01	7 985	8,7	
Methyl-n-butylketon	CH ₃ COC ₄ H ₉	100,15	127,2		8 155	10,1	
Methyl-i-butylketon	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	100,16	115,9	3,46	8 440	7,35	54
Methylcyclohexanon	CH ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₃ CO	112,16	163,0	3,86	8 300	9,0	80
Isophoron	OCCH:C	138,2	215,2	4,77			
Cyclohexanon	(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₄ CO	98,14	155,0	3,39	8 050	8,7	74
Methylacetat	CH ₃ COOCH ₃	74,1	57	2,56	4 970	5,05	103
Äthylacetat	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88,1	77,2	3,04	5 720	6,05	79
n-Propylacetat	CH ₃ COOC ₃ H ₇	102,13	101,6	3,53	5 960	6,80	82

Technische Information

Nr. 4 · Seite 12

Kohlenwasserstoffe	Formel	Mol. Gew.	Sdpkt. °C	Dampfdichte 760 Torr, 0° Luft = 1	unterer Heizwert Kcal/Kg	Luft- bedarf Nm ³ /Kg	untere Ex-Grenze g/Nm ³
i-Propylacetat	CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	102,13	89,0	3,53	5 960	6,8	91
n-Butylacetat	CH ₃ COOC ₄ H ₉	116,16	126,2	4,01	6 765	7,35	88
i-Butylacetat	CH ₃ COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	116,16	117,3	4,01	6 765	7,35	88
i-Amylacetat	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	130,18	146,0	4,50	7 450	7,7	64
Methylglykolacetat	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	118,13	145,1	4,08	5 030	5,4	148
Äthylglykolacetat	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	132,16	156,4	4,72			
Methoxybutylacetat	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	146,17	169,0	5,05			
Äthyllactat	CH ₃ CH(OH)COOC ₂ H ₅	118,13	154,5	4,07	5 100	5,4	105
Diäthyläther	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,12	34,6	2,56	8 050	8,63	59
Diisopropyläther	(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	102,17	68,4	3,53	8 700	9,40	82

Technische Information

Nr. 4 · Seite 13

Wahre spezifische Wärme c_p reiner Gase und Luft, kcal/Nm³ °C

t °C	Luft	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O Dampf
0	0,311	0,312	0,310	0,384	0,356
20	0,311	0,312	0,310	0,404	0,357
100	0,312	0,319	0,312	0,432	0,361
200	0,318	0,329	0,315	0,467	0,371
300	0,324	0,340	0,320	0,501	0,382
400	0,330	0,350	0,326	0,526	0,394
500	0,337	0,358	0,333	0,547	0,407
600	0,344	0,365	0,340	0,564	0,420
700	0,351	0,371	0,347	0,578	0,434
800	0,358	0,375	0,353	0,589	0,447
900	0,363	0,380	0,358	0,599	0,460