

Abschlussbericht gem. §8 NKBF 98

Zuwendungsempfänger: DECHEMA-Forschungsinstitut, AG Hochtemperaturwerkstoffe	Förderkennzeichen: 03ET1282E
Vorhabenbezeichnung: Verbundvorhaben: DryRef2 – energieeffiziente Synthesegaserzeugung durch trockene Reformierung im industriellen Maßstab; Teilvorhaben: Metal Dusting	
Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie BMWi	
Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2015 – 31.12.2018	
Berichtszeitraum: Abschlussbericht – 01.04.2015 – 31.12.2018	Erstellt am: 09.02.2018

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Inhalt

	Abschlussbericht gem. §8 NKBF 98	1
1	Aufgabenstellung.....	3
1.1	Arbeitspakete DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI).....	3
2	Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4	Wissenschaftlicher Stand der Technik	5
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6	Erzielte Ergebnisse	7
6.1	Planung und Aufbau der Prüfstände für Metal Dusting Werkstofftests	7
6.2	Auswahl von Hochtemperaturlegierungen für die Werkstofftests	9
6.3	Massenänderungsverhalten der Werkstoffproben	10
6.4	Querschliiffuntersuchungen an ausgelagerten Proben	12
6.5	Interpretation der Ergebnisse und Werkstoffempfehlung	13
7	Verwertungsplan.....	15
8	Fortschritt auf dem Gebiet von anderen Stellen	15
9	Erfolgte/geplante Veröffentlichungen	16

1 Aufgabenstellung

Beim Trockenreformierungsverfahren (DryRef) werden durch den hohen CO-Gehalt im Produktgas und den hohen Druck im Vergleich zu konventionellen Synthesegasproduktionsrouten erhöhte Ansprüche an das verwendete Apparatematerial gestellt (insbesondere Gefahr durch die Hochtemperaturkorrosionsform Metal Dusting). Fokus der Mitwirkung des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI) im Verbundvorhaben ist es, die Grenzen der Einsetzbarkeit verschiedener Hochtemperaturwerkstoffe unter den extremen Betriebsbedingungen auszuloten. Auf dieser Basis soll eine sichere und lange Anlagenlebensdauer gewährleistet werden.

1.1 Arbeitspakete DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)

Die Aufgabenstellung für das DFI umfasst die folgenden Arbeitspakete:

- WP4a: Begleitende Laborversuche zur Formierung, Materialauswahl und upscale-Versuche (Miniplant)
- WP5: Auslegung und Design des Verfahrens (u.A. Einfluss Russverhalten, Materialauswahl, Prozessführung)

2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Durch den hohen Druck und den hohen Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas eines Trockenreformierprozesses besteht eine extrem hohe Metal Dusting Gefahr für die verwendeten Werkstoffe. Die Auswahl der Werkstoffe für Anlagenbauteile im Downstream-System hat somit maßgeblichen Einfluss auf die Stabilität und Sicherheit des Prozesses. Unplanmäßige Anlagenstillstände, welche durch Hochtemperaturkorrosionsschäden hervorgerufen werden, haben zusätzlich Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses. Um ein katastrophales Werkstoffverhalten auszuschließen, ist eine Werkstoffuntersuchung unter möglichst prozessnahen Bedingungen erforderlich.

Das DECHEMA-Forschungsinstitut hat viel Erfahrung auf dem Gebiet der Hochtemperaturkorrosionsforschung und ist in der Lage auch die komplexen Bedingungen in einem Trockenreformer im Labormaßstab abzubilden. Die Zusammenarbeit mit Linde umfasst die Auswahl von im Anlagenbau etablierten, hochtemperaturbeständigen und auch kommerziell gut verfügbaren Legierungen. Durch die gesonderte Prüfung hinsichtlich Metal Dusting Beständigkeit kann ein Ranking der getesteten Legierungen erstellt werden und daraus eine Werkstoffempfehlung ausgesprochen werden.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

WP4a: Begleitende Laborversuche zur Formierung, Materialauswahl und upscale-Versuche (Miniplant), beteiligte Partner: BASF, hte, Linde, DFI

Für die Prüfung der Werkstoffe, welche für den Einsatz unter Metal Dusting Bedingungen in Frage kommen, werden am DFI zwei verschiedene Laborapparaturen geplant und aufgebaut: eine Hochdruck-Apparatur und eine Apparatur für thermozyklische Versuche. In der Hochdruck-Apparatur sollen prozessnahe Bedingungen simuliert werden, wie sie später im Downstream-System eines Trockenreformierungsprozesses auftreten können. Die thermozyklische Apparatur soll durch Temperaturwechsel An- und Abfahrprozesse von industriellen Anlagen simulieren. Hierbei kommt es durch die schnelle Temperaturänderung zu mechanischen Spannungen insbesondere in den Oxidschichten der getesteten Werkstoffe. Dadurch kann eine Aussage hinsichtlich Abplatzung und Neubildung von Oxidschichten getroffen werden, was im vorliegenden Fall in direktem Zusammenhang zur Lebensdauer eines Werkstoffes steht. Um aussagekräftige Langzeitergebnisse über das Werkstoffverhalten zu erhalten, werden die Hochdruck-Versuche bis max. 6000 h und die thermozyklischen Versuche für 1000 h durchgeführt. Die Versuche werden in regelmäßigen Abständen unterbrochen um den Zustand der Werkstoffproben sowie das Gewicht zu dokumentieren.

WP5: Auslegung und Design des Verfahrens (u. A. Einfluss Russverhalten, Materialauswahl, Prozessführung), beteiligte Partner: Linde, DFI

Nach Abschluss der Arbeiten aus WP4a werden die ausgelagerten Werkstoffproben mit verschiedenen metallographischen und mikroanalytischen Methoden untersucht. Zu Beginn erfolgt dabei die Anfertigung von metallographischen Querschliffen der Proben, gefolgt von lichtmikroskopischen Aufnahmen der Metal Dusting Schäden. Mittels Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) können die Werkstoffe weiter charakterisiert werden. Qualitative und quantitative ESMA-Messungen geben Auskunft über Verteilung und Konzentration der Elemente im untersuchten Bereich einer Probe. Aus den gewonnenen Daten über die Performance der Werkstoffe während der Auslagerungen soll ein Ranking hinsichtlich Resistenz gegen Metal Dusting erstellt werden. Unter Einbeziehung von wirtschaftlichen und technischen Faktoren soll abschließend eine optimierte Werkstoffauswahl für den Downstream-Bereich der Trockenreformierungsanlage getroffen werden.

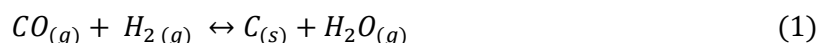
Es wurde an den folgenden Projekttreffen teilgenommen:

- 8. Juli 2015 Pullach
- 9. November 2015 Ludwigshafen
- 25. Mai 2016 Heidelberg
- 18. November 2016 Karlsruhe
- 19. Mai 2017 Frankfurt am Main
- 20. November 2017 Pullach

Zusätzlich fanden bilaterale Zwischentreffen sowie regelmäßige Telefonkonferenzen statt.

4 Wissenschaftlicher Stand der Technik

In Prozessen mit hoher Kohlenstoffkonzentration besteht im Temperaturbereich von 450-900°C die Gefahr der Hochtemperaturkorrosionsform „Metal Dusting“.^{1,2} Hierbei verursacht ein hoher Kohlenstoffeintrag in die Werkstoffe der Anlagenbauteile die Ausscheidung von Graphit in der Mikrostruktur. Dieser Vorgang bewirkt eine starke Volumenzunahme und dadurch starke Spannungen im Werkstoff. Letztlich zerfällt der Werkstoff zu einem Staub aus Metall- und Oxidpartikeln, Graphit und amorphem Kohlenstoff. Typische Metal Dusting Atmosphären enthalten hohe Gehalte an Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methan bei gleichzeitig niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Die Elemente Eisen, Nickel und Kobalt, welche Hauptbestandteile der etablierten Hochtemperaturlegierungen sind, katalysieren die initialen, Kohlenstoff-produzierenden Reaktionen.



Während Reaktion (3) erst bei Temperaturen > 800 °C an Bedeutung gewinnt, dominieren Reaktion (1) und (2) im Temperaturbereich von 620 °C, für den die größten Raten des Metal Dusting Angriffs berichtet werden.³ Zusätzlich zeigen die Reaktionen eine starke Druckabhängigkeit, welche sich aus dem Prinzip von Le Chatelier ergibt. Eine Erhöhung des Drucks erhöht die Vorwärtsreaktionen (1) und (2). In Metal Dusting Atmosphären liegt die formale Kohlenstoffaktivität über 1, was eine kontinuierliche Kohlenstoffabscheidung ermöglicht. Sie berechnet sich bzgl. Reaktion (1) wie folgt.

$$a_c = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \cdot \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O}} \quad (4)$$

Im Vergleich zu etablierten Technologien zur Synthesegasherstellung treten im Trockenreformierungsverfahren stark abweichende Prozessbedingungen auf.⁴ Neben dem Verfahren müssen daher auch die eingesetzten Apparate maßgeblich angepasst werden. Durch den hohen CO-Gehalt im Produktgas und den hohen Druck ergeben sich sehr hohe Kohlenstoffaktivitäten und dadurch eine hohe Metal Dusting Gefahr insbesondere für die Anlagenbauteile der Downstream-Systeme. Besonders gefährlich ist dieser Korrosionsangriff deshalb, da er bei den meisten eingesetzten, kriechbeständigen Hochtemperaturlegierungen eine nicht zuverlässig reproduzierbare Inkubationszeit hat und nach beginnendem Metal Dusting in sehr kurzer Zeit hohe Materialverluste erzeugt. Zusätzlich können große Mengen des aus der Gasatmosphäre gebildeten Kohlenstoffs zu Verstopfungen der Rohrsysteme und im ungünstigsten

¹ D. J. Young, J. Zhang, C. Geers und M. Schütze, *Materials and Corrosion*, 62 (1), S. 7-28, 2011.

² P. A. Lefrancois und W. B. Hoyt, *Corrosion*, 19 (10), S. 360-368, 1963.

³ R. Schneider, E. Pippel, J. Woltersdorf, S. Strauß und H. J. Grabke, *steel research*, 68 (7), S. 326-332, 1997.

⁴ E. Schwab, A. Milanov, S. A. Schunk, A. Behrens und N. Schoedel, *Chem. Ing. Tech*, 87 (4), S. 347-353, 2015

Fall zum Anlagenstillstand führen.

Hochlegierte Stähle und Ni-Basiswerkstoffe, welche in Metal Disting gefährdeten Prozessen Anwendung finden, enthalten sehr hohe Anteile an den Elementen Chrom, Silizium und Aluminium. Diese bilden auch unter sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken oxydische Passivschichten, die den Werkstoff vor den korrosiven Atmosphären schützen. In der Literatur wurde ein spezielles Cr-Equivalent eingeführt, das als Kriterium für einen Werkstoff gelten soll um „Metal Disting beständig“ zu sein.^{5,6,7} Die Konzentrationen von Cr, Si und Al fanden dabei im Cr-Equivalent Berücksichtigung. In den vergangenen Jahrzehnten wurde das Cr-Equivalent immer weiter angehoben, da immer harschere Prozessbedingungen bei den bis dato „beständigen“ Werkstoffen Metal Disting auslösten. Die jüngste Empfehlung stammt von Hermse et. al⁸ und empfiehlt für Stähle und Ni-Basiswerkstoffe einen Cr+Al Gehalt größer als 33.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Verbundvorhabens erfolgte die Zusammenarbeit mit Linde AG, BASF SE, hte GmbH und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Insbesondere mit Linde gab es wertvollen Austausch hinsichtlich der Zusammenführung von unseren experimentellen Ergebnissen mit deren Erfahrungen im Anlagenbau und der Prozessführung. Die Zusammenarbeit mit dem KIT lieferte uns wertvolle Informationen über die katalytische Wirkung von Metalloberflächen mit unseren Testatmosphären.

Allen Mitwirkenden des Verbundvorhabens sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

⁵ C. M. Schillmoller, Chemical Engineering 93 (1), S. 83-87, 1986.

⁶ S. B. Parks, and C. M. Schillmoller, Hydrocarbon Processing S. 53-61 (1996).

⁷ D. Röhnert, M. Schütze and T. Weber, proceedings of Corrosion 2007 Conference & Expo, NACE, Paper No. 07417, Nashville.

⁸ C. G. M. Hermse, and H. van Wortel, EUROCORR 2008, Edinburgh, 2008.

6 Erzielte Ergebnisse

6.1 Planung und Aufbau der Prüfstände für Metal Dusting Werkstofftests

Für die Realisierung von Metal Dusting Werkstofftests bei hohem Druck wurde ein spezieller Prüfstand geplant und aufgebaut (Abbildung 1). Das Kernstück ist ein Ofen mit dem Druckrohr, welches die Werkstoffproben aufnimmt und aus Centralloy ET 45 Micro gefertigt ist⁹. Dieser Werkstoff wurde auf Grund seines hohen Cr-Gehalts und der mechanischen Stabilität bei hohen Temperaturen und Drücken gewählt.

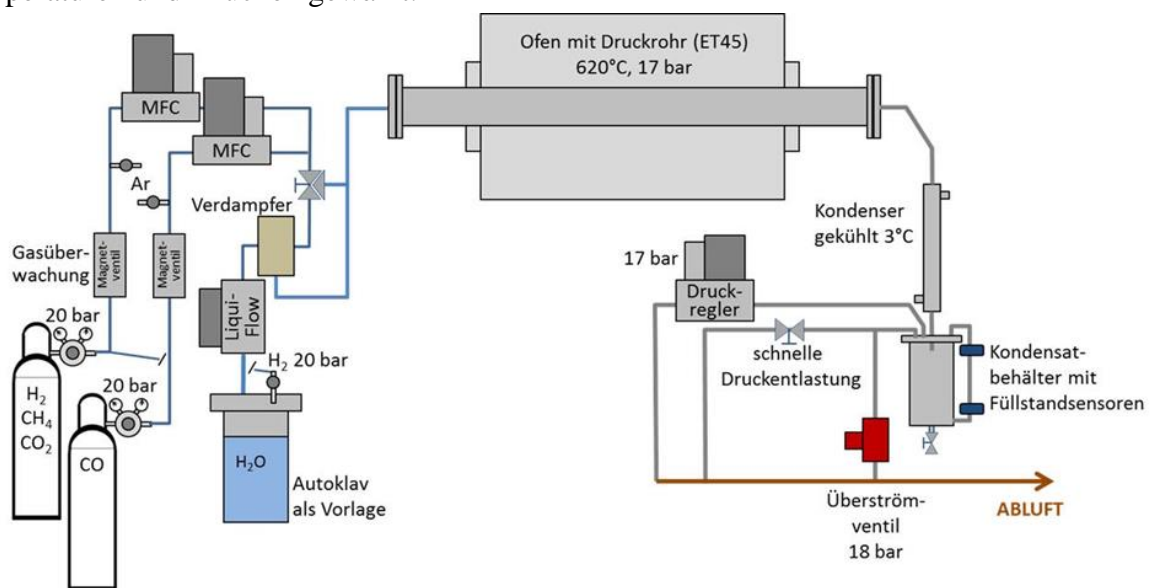


Abbildung 1: Versuchsaufbau für Metal Dusting Werkstofftests bei hohem Druck.

Durchflussregler (MFC) wurden für die Regulierung der Gasströme verbaut. Wasserdampf wurde durch ein kombiniertes System bestehend aus einem Autoklav, einer Wasserdosiereinheit und einem Verdampfer generiert. Ein Druck von 20 bar wurde auf das Wasser im Autoklav gegeben um es durch die Dosiereinheit transportieren zu können. Sehr geringe Wassermengen wurden durch den Verdampfer in den Gasstrom geleitet, wodurch die geforderte Wasserdampfmenge eingestellt werden konnte. Der Systemdruck wurde durch einen Druckregler eingestellt und geregelt. Der hintere Teil des Prüfstands enthält eine Kühleinheit, mit der der Wasserdampf auskondensiert wurde.

Für die thermozyklischen Metal Dusting Versuche wurde ein Prüfstand entsprechend Abbildung 2 geplant und aufgebaut. Kernstück ist ein horizontal verfahrbarer Ofen mit einem Quarzrohr, in welchem sich die Probenkammer befindet.

⁹ Schmidt + Clemens GmbH & Co.KG, Centralloy® ET 45 Micro Material Data Sheet, 2009.

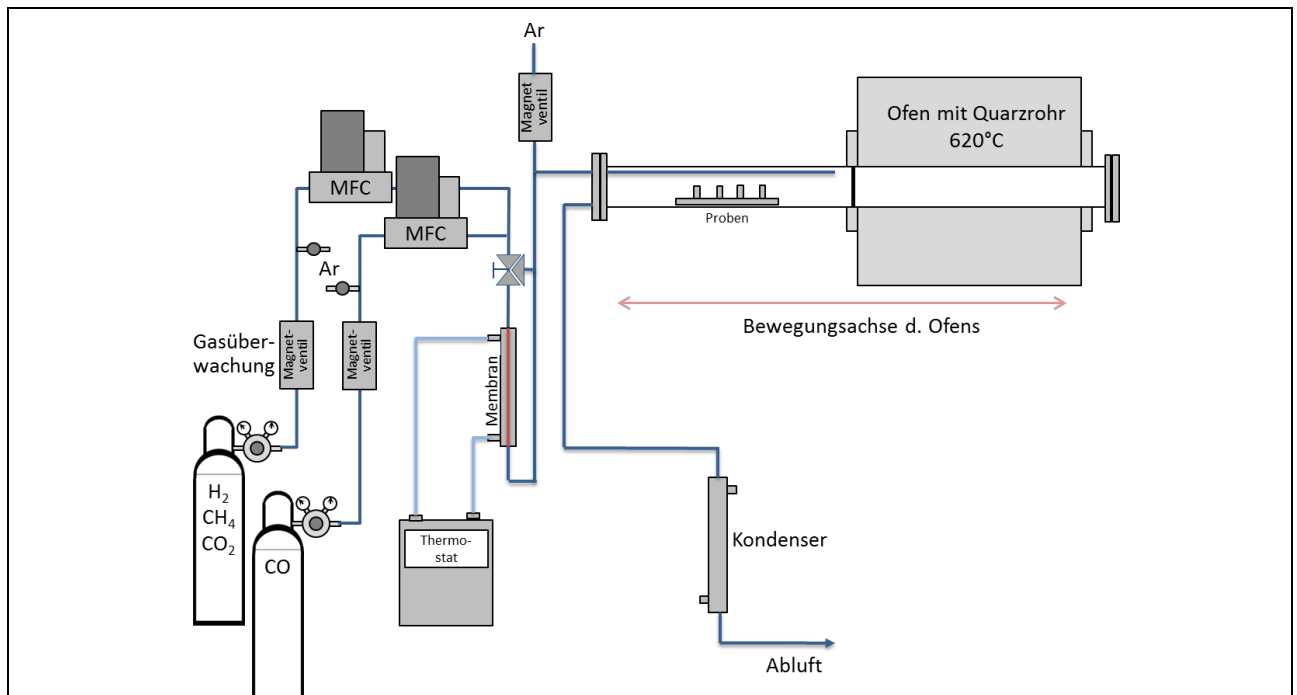


Abbildung 2: Versuchsaufbau für thermozyklische Metal Dusting Versuche bei Atmosphärendruck.

Die Gasströme wurden mittels Durchflussregler eingestellt. Wasserdampf wurde mittels einer Membran und eines Thermostats generiert. Die Regulierung der Wasserdampfmenge erfolgte über die Thermostattemperatur. Das Bewegungsprofil des Ofens wurde mit einer Software so programmiert, dass der Ofen die Proben für 1 Stunde auf hoher Temperatur hält und anschließend verfährt um die Proben abzukühlen. Erreicht die Probenkammer eine Temperatur $< 50^{\circ}\text{C}$, verfährt der Ofen wieder über die Probenkammer und ein neuer Zyklus beginnt. Abbildung 3 zeigt exemplarisch das Temperatur-Zeit-Profil für vier Zyklen. Das Experiment beinhaltete insgesamt 1000 Zyklen.

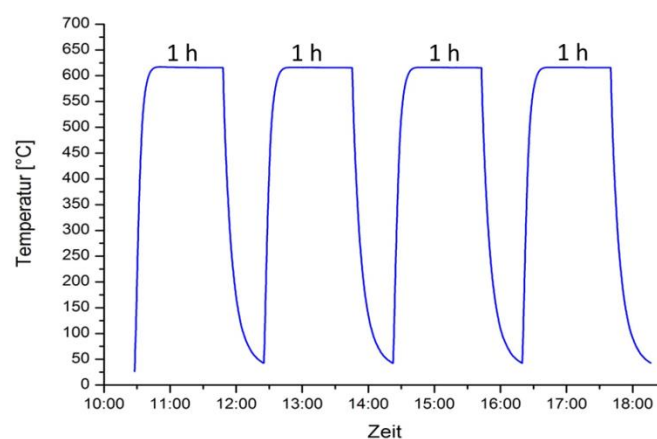


Abbildung 3: Temperatur-Zeit-Profil im Auslagerungs-ofen bei den thermozyklischen Tests.

Für beide Experimente (Hochdruck und thermozyklisch) wurde die gleiche Gaszusammensetzung verwendet. Wie eingangs beschrieben handelte es sich hierbei um eine CO-reiche Synthesegasmischung mit wenigen Anteilen CH_4 , CO_2 und H_2O - ähnlich der Produktgaszusammensetzung eines Trockenreformierprozesses. Die Testtemperatur wurde auf 620°C festgelegt, da in diesem Temperaturbereich die höchsten Metal Dusting Raten zu erwarten

waren. Die errechneten Kohlenstoffaktivitäten lagen bei 163 für den Hochdruckversuch (18 bar Gesamtdruck), sowie bei 9 bei Atmosphärendruck im thermozyklischen Versuch. In beiden Fällen lag die Kohlenstoffaktivität über 1, was die Voraussetzung für Metal Dusting darstellt.

6.2 Auswahl von Hochtemperaturlegierungen für die Werkstofftests

Für die Werkstofftests wurden zehn Legierungen sowie ein Beschichtungssystem ausgewählt. Die Auswahl beinhaltet kommerziell verfügbare Hochtemperaturlegierungen auf Nickelbasis sowie ferritische und austenitische Stähle mit Cr-Gehalten von 17-31 Gew.% sowie mit und ohne Aluminiumanteil. Beim Beschichtungssystem wurde ein austenitischer 1.4541-Stahl mittels CVD (Pulverpack-Verfahren) aluminisiert. Die Beschichtung besteht im Wesentlichen aus der intermetallischen FeAl-Phase, welche sich durch ein hohes Aluminium-Reservoir zur Passivschichtbildung auszeichnet. Eine Übersicht über die getesteten Werkstoffe und deren Zusammensetzung gibt Tabelle 1:

Tabelle 1: Werkstoffauswahl für die Materialtests und deren chemische Zusammensetzung.

Legierung	Zusammensetzung Gew.%														
	Fe	Ni	Cr	Al	Cu	Ti	Mn	Co	Si	W	Mo	C	S	P	Sonst.
1.4862/ X8NiCrSi38-18	Rest	34,5-41,0	17,0-19,0		≤ 0,5		0,8 - 1,5		1,9 - 2,6			≤ 0,1	≤ 0,03	≤ 0,03	
2.4880/ NiCo29Cr28Si	≤ 2	Rest	28			0,5	0,5	29	2,75	1	1	0,05			Nb
Alloy 188/ CoNi22Cr22W14	≤ 3	22	22				≤ 1,25	Rest	0,35	14		0,1			La, B
1.4841/X15CrNiSi25-21	Rest	19,0-22,0	24,0-26,0						1,5-2,5			≤ 0,2	≤ 0,015	≤ 0,045	N
Alloy 690/ NiCr29Fe9	7-11	Rest	27-31		0,5		0,5		0,5			0,05	0,015		
Alloy 602 CA/ NiCr25FeAlY	8,0-11,0	Rest	24,0-26,0	1,8-2,4	≤ 0,1	0,1-0,2	≤ 0,5		≤ 0,5			0,15-0,25	≤ 0,01	≤ 0,02	Y,Zr
Alloy 699 XA/ NiCr30Al	≤ 2,5	Rest	26,0-30,0	1,9-3,0	≤ 0,5	≤ 0,6	≤ 0,5		≤ 0,5			0,005-0,1	≤ 0,01	≤ 0,02	Nb, Zr, N, B
1.4541 (Substrat Aluminid-Beschichtung)	Rest	9,0-12,0	17,0-19,0			5°C - 0,7	≤ 2,0		≤ 1,0			≤ 0,08	≤ 0,03	≤ 0,045	
Kanthal APMT/ FeCr21Al5Mo3	Rest		20,5-23,5	5,0			≤ 0,4		≤ 0,8		3,0	≤ 0,08			
HR-235/ NiCr31Mo6Cu4	≤ 1,5	Rest	31	≤ 0,4	3,8		≤ 0,7		≤ 0,6			0,06			
Alloy 693/ NiCr30Al3	2,5-6,0	Rest	27,0-31,0	2,5-4,0	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 1,0		≤ 0,5			≤ 0,15	≤ 0,01		Nb (0,5-2,5)

Im Verlauf des Projekts ergab sich zusätzlich die Fragestellung nach der Metal Dusting Beständigkeit von Schweißverbindungen unter Trockenreformierbedingungen. Eine Schweißverbindung aus dem im Projekt ebenfalls getesteten Alloy 699XA wurde daraufhin von VDM Metals GmbH für die Auslagerung unter Druck zur Verfügung gestellt.

6.3 Massenänderungsverhalten der Werkstoffproben

Vor Beginn der Auslagerungen wurden die Fläche und das Gewicht jeder Werkstoffprobe bestimmt. Nach jedem Auslagerungsintervall wurden die Proben erneut gewogen und aus diesen Daten die Massenänderung berechnet. Im Falle von Kohlenstoffablagerungen auf der Werkstoffoberfläche wurden die Proben vor dem Wiegen im Ultraschallbad von den Korrosionsprodukten befreit, sodass es sich bei den Messwerten um die Nettomassenänderung handelt. Im Falle der getesteten Schweißverbindung wurde die Masse nicht auf die Gesamtfläche der Probe sondern nur auf den Flächenanteil der reinen Schweißnaht bezogen. Abbildung 4 zeigt das Massenänderungsverhalten der Werkstoffe über die Auslagerungszeit im Experiment bei hohem Druck.

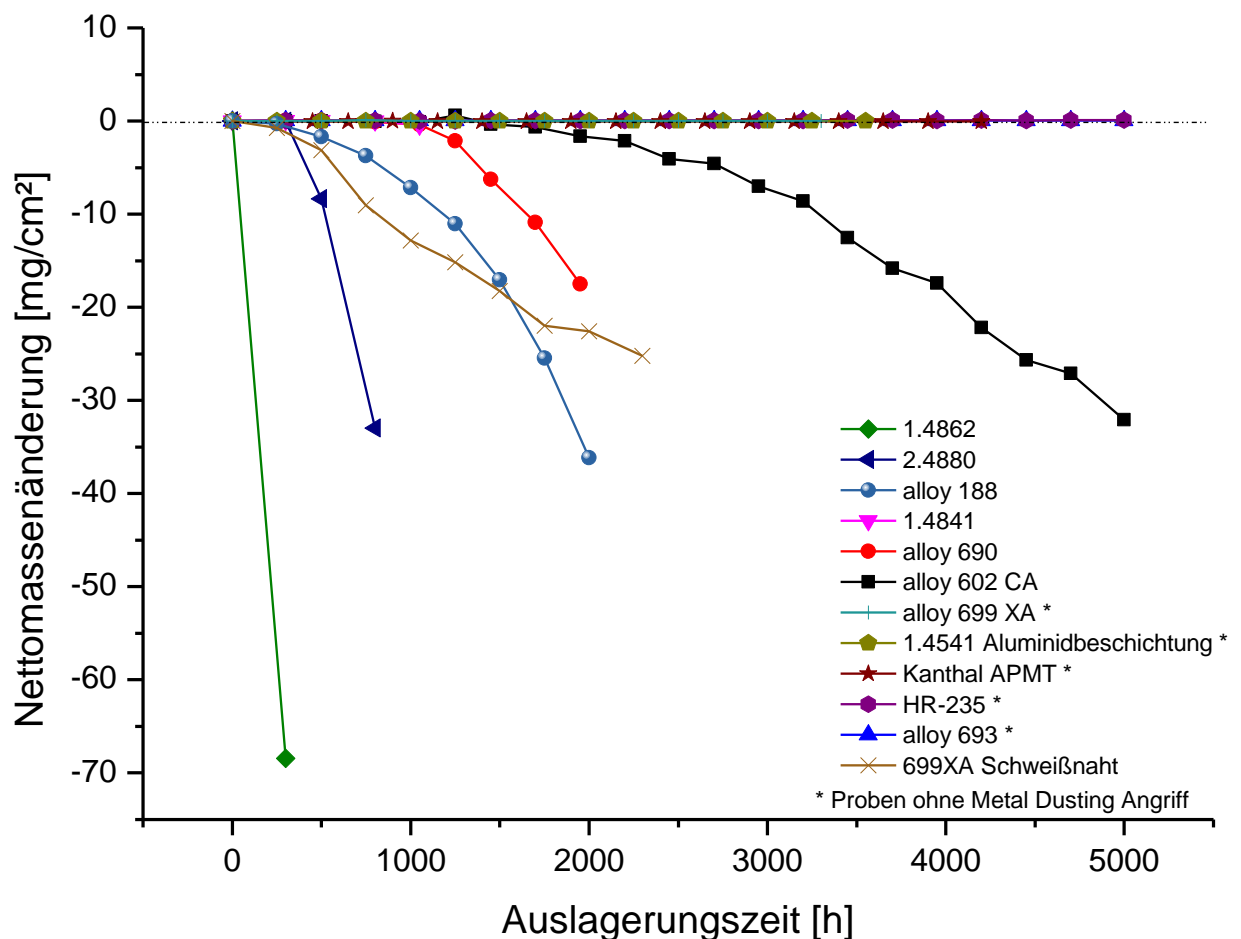


Abbildung 4: Massenänderungen der getesteten Werkstoffe während der Auslagerung unter Trockenreformierbedingungen bei hohem Druck.

Das Massenänderungsverhalten der meisten Werkstoffe lässt sich als typisch für einen Metal Dusting Angriff beschreiben. Als Beispiel sei der Werkstoff alloy 690 zu nennen. Bis zu einer Auslagerungszeit von ca. 1000 h befindet sich der Werkstoff in Inkubation. In diesem Zeitraum findet kein Metal Dusting statt, da sich der Werkstoff durch Ausbildung einer Chromoxidschicht auf der Metalloberfläche vor dem Korrosionsangriff schützt. Die Initiierung der ersten Metal Dusting Pits auf der Werkstoffoberfläche bewirkt dann einen ersten Masseverlust (Abknicken der

Kurve), der bei fortschreitendem Metal Dusting Angriff in immer größere negative Massenänderungen resultiert (größere negative Steigung der Kurve). Die meisten der getesteten Proben zeigten unter den aggressiven Prozessbedingungen Metal Dusting Angriff. Werkstoffe, die sehr starke Schäden zeigten, wurden noch vor Beendigung der maximalen Auslagerungszeit aus dem Versuch entfernt. Im Testplan wurden auch einige Werkstoffe identifiziert, die über die gesamte Auslagerungsdauer keine Schäden durch Metal Dusting aufwiesen. Diese sind mit einem Stern gekennzeichnet und haben großes Potential für die Einsetzbarkeit unter vergleichbaren Prozessbedingungen.

Abbildung 5 zeigt das Massenänderungsverhalten der Werkstoffproben während der zyklischen Versuche bei Atmosphärendruck.

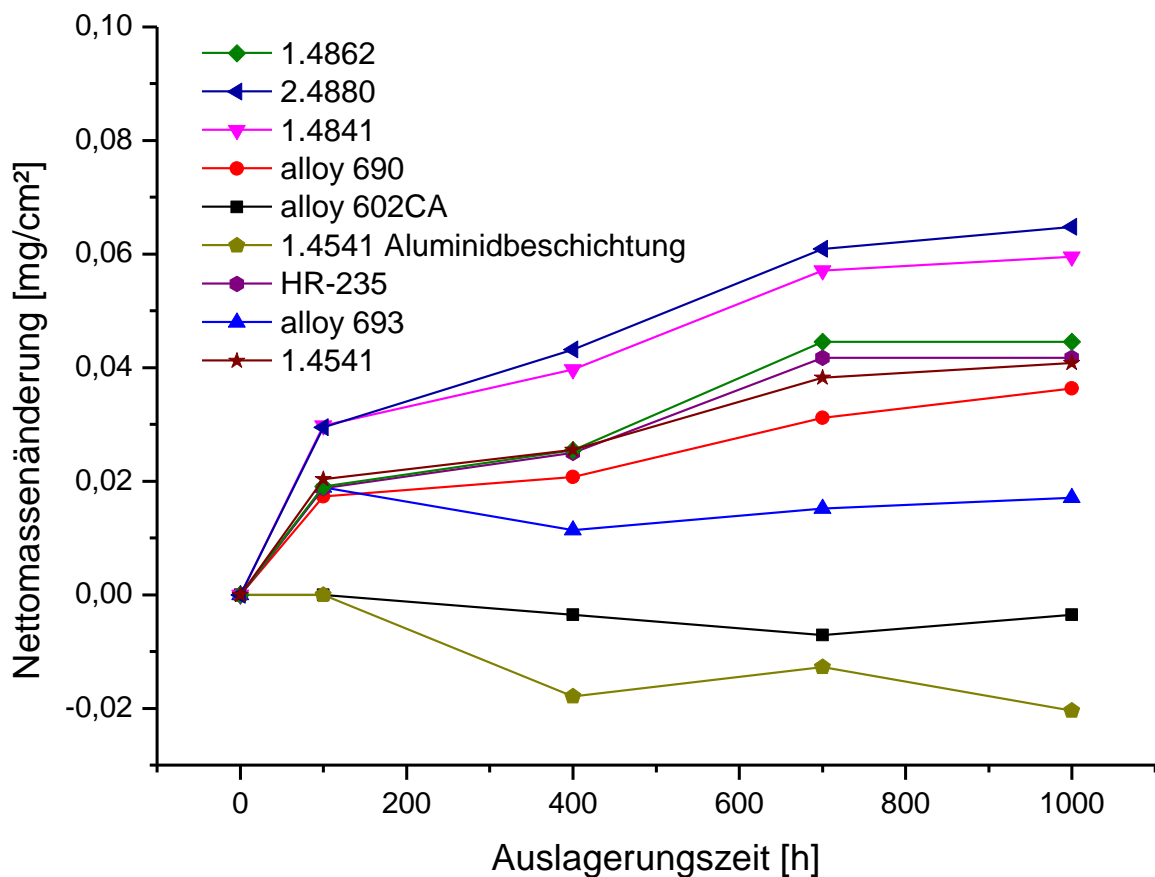


Abbildung 5: Massenänderungen der getesteten Werkstoffe unter thermozyklischen Bedingungen.

Durch die schnellen Temperaturwechsel werden in den Oxidschichten der Proben mechanische Spannungen induziert, die zu Abplatzungen führen können und dadurch die Lebensdauer eines Werkstoffes deutlich verringern können. Der unstete Verlauf der Massenänderungskurven ist auf diesen Effekt zurück zu führen. Entgegen der Erwartungen wurde in diesem Test jedoch bei keinem Werkstoff ein Angriff durch Metal Dusting innerhalb der 1000 1h-Zyklen beobachtet. Als mögliche Erklärung kommt hierbei vor allem die Abwesenheit von hohem Systemdruck in Frage. Die thermodynamische Triebkraft zur Metal Dusting Initiierung, welche vorwiegend durch die Kohlenstoffaktivität bestimmt wird, ist beim Test unter Atmosphärendruck deutlich geringer als bei hohem Druck. Zusätzlich wurden für die Tests bereits relativ beständige, hochlegierte

Werkstoffe ausgewählt, welche unter diesen Bedingungen offensichtlich längere Inkubationszeiten aufweisen als die maximale Testdauer von 1000 h. Bei den sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und der Testtemperatur von 620°C ist zudem das Wachstum der Oxidschichten noch relativ langsam. Je dünner die Oxidschicht, desto geringer sind die thermisch induzierten Spannungen.

6.4 Querschliffuntersuchungen an ausgelagerten Proben

Nach Abschluss der Auslagerungen wurden die Werkstoffe mit metallographischen und mikroanalytischen Methoden untersucht. Exemplarisch sind in Abbildung 6 Ergebnisse der alloy 690 Probe gezeigt. In Bildteil (a) ist die Veränderung der Werkstoffoberfläche durch die Entstehung der Metal Dusting Pits gezeigt. Die Bildteile (b-d) zeigen Mikrosondenmessungen an der Metallrandzone (MRZ) eines Pits, welche Aussagen über die Verteilung (c) und Quantität (d) einzelner Elemente bieten. Innerhalb des Pits befinden sich Korrosionsprodukte, welche im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Metall- und Metalloxidpartikeln bestehen. Im oberen Bereich der Elementverteilungsbilder in (c) wird der Prozess der Metallauflösung und der Verlust in Richtung der Korrosionsprodukte deutlich. Die Metallrandzone ist stark aufgekohlt, was durch den hohen Gehalt an Kohlenstoff in diesem Bereich sichtbar wird.

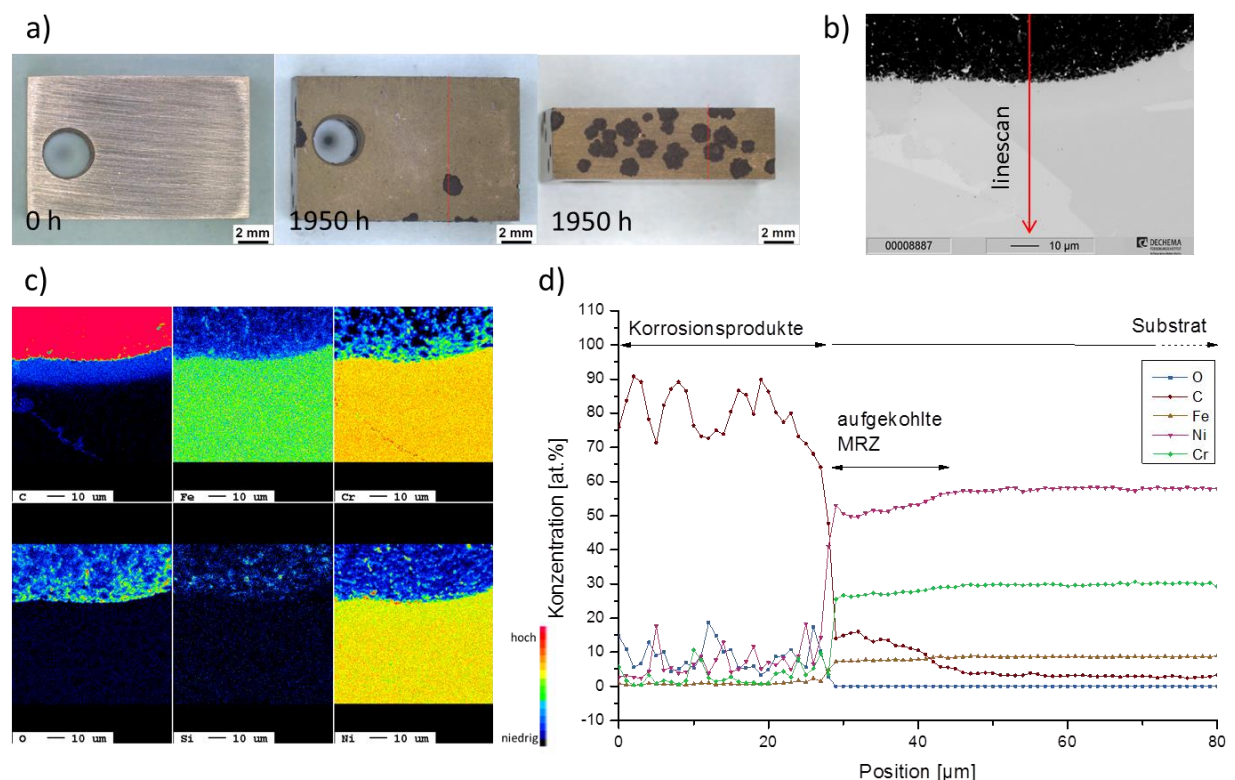


Abbildung 6: a) Probenoberfläche von alloy 690 vor und nach 1950h Auslagerungszeit in Metal Dusting Atmosphäre unter Druck. b) Elektronenstrahlbild der Metallrandzone (MRZ) innerhalb eines Metal Dusting Pits. c) Elementverteilungsbilder der in b) gezeigten Stelle sowie die quantitativen Elementkonzentrationen als Funktion der Tiefe (d).

Abbildung 7 zeigt exemplarisch die Werkstoffoberfläche von alloy 693, welcher über die gesamte

Auslagerungsdauer (5000h) keinen Metal Dusting Angriff zeigte. Im Querschnitt ist zudem erkennbar, dass sich auf der Werkstoffoberfläche eine dünne Oxidschicht gebildet hat, welche in der Lage war den Werkstoff effektiv vor dem Metal Dusting Angriff zu schützen.

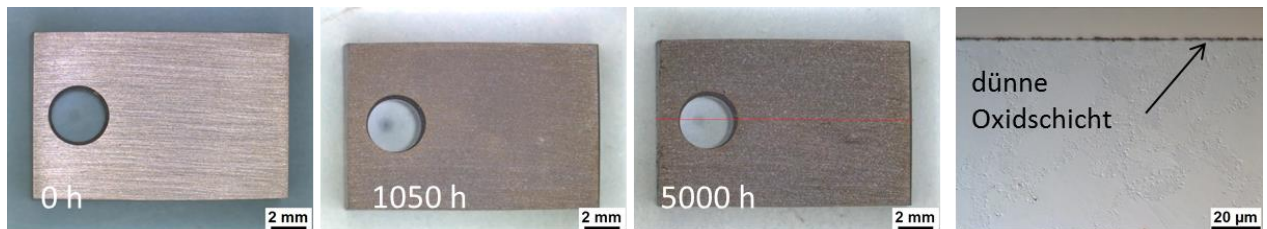


Abbildung 7: Probenoberfläche von alloy 693 vor, während und nach 5000 h Auslagerungszeit in Metal Dusting Atmosphäre unter Druck sowie ein Querschliffbild der präparierten Probe.

6.5 Interpretation der Ergebnisse und Werkstoffempfehlung

Aus den Massenänderungsdaten wurde die Zeit bis zum beschleunigten Metal Dusting Angriff bestimmt. Dieser wurde ab einer durch Pitbildung hervorgerufenen Massenänderung von -2 mg/cm^2 definiert. Zusätzlich wurde für alle Werkstoffe die genaue chem. Zusammensetzung gemessen. Da der Schutz vor Metal Dusting im Wesentlichen durch die Ausbildung von langsam wachsenden und dichten Oxidschichten bestimmt wird, war für die weitere Auswertung die Konzentration an den Oxidbildnern Chrom und Aluminium von besonderem Interesse. In Abbildung 8 wurde die Zeit bis zum beschleunigten Metal Dusting Angriff gegen die Summe der Cr+Al- Konzentration für die einzelnen Werkstoffe aufgetragen. Die Datenpunkte der Werkstoffe, die kein Metal Dusting zeigten, sind mit einem Pfeil markiert. Hierbei wurde die maximale Auslagerungszeit aufgetragen, welche nicht bei allen Werkstoffen 5000 h betrug, da diese erst zu einem späteren Zeitpunkt in den Test integriert wurden.

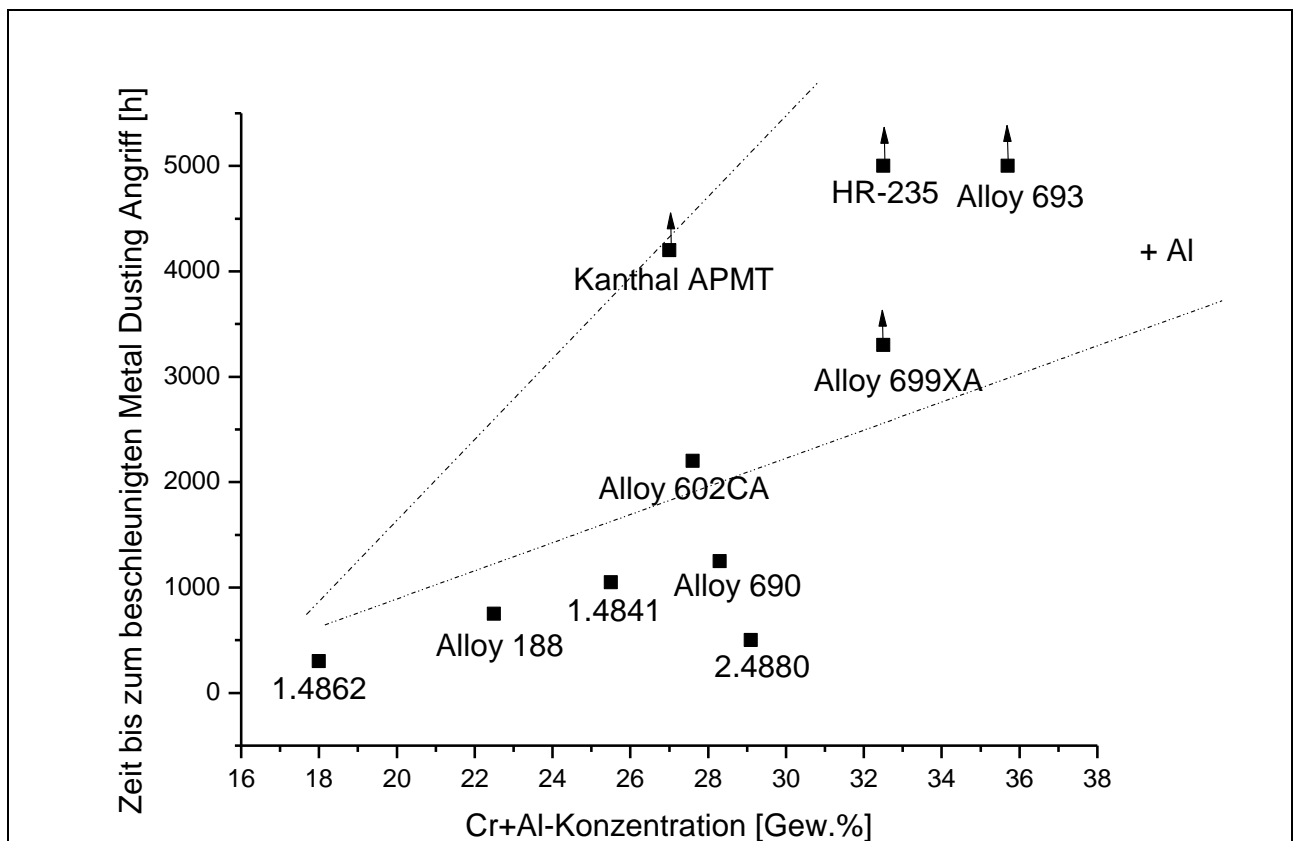


Abbildung 8: Zeit bis zum beschleunigten Metal Dusting Angriff in Abhängigkeit von der Cr+Al-Konzentration. Datenpunkte mit Pfeil wiesen zum Zeitpunkt der maximalen Auslagerungsdauer noch keine Schäden durch Metal Dusting auf.

Zur besseren Übersicht sind die Datenpunkte der Werkstoffe, welche neben Chrom zusätzlich Aluminium enthalten, durch die beiden gestrichelten Linien hervorgehoben. Erwartungsgemäß steigt mit größer werdendem Oxidbildnergehalt die Metal Dusting Resistenz. Dieser Effekt wird besonders deutlich bei Anwesenheit des Legierungselements Aluminium. Die Werkstoffe, die keine Metal Dusting Schäden zeigten, enthielten alle neben einem hohen Chromgehalt zusätzlich Aluminium. Eine Ausnahme bildet der Werkstoff HR-235. Dieser Werkstoff enthält 3,8 % Kupfer, welches nach einem anderen Schutzmechanismus wirkt und direkt die katalytischen Prozesse an der Werkstoffoberfläche verhindern soll. Aluminiumoxid wächst sehr langsam und dicht und ist daher eine optimale Schutzschicht um den Kontakt zwischen Werkstoff und korrosiver Atmosphäre zu verhindern. Ab einem Al-Gehalt von ca. 4 Gew.% bildet ein Werkstoff unter diesen Bedingungen eine reine Al_2O_3 -Deckschicht, jedoch verringert sich bei höheren Aluminiumgehalten auch die Schweißbarkeit und die mechanischen Eigenschaften. Bei geringeren Al-Gehalten in Kombination mit hohen Cr-Gehalten bilden sich mehrlagige Oxidschichten, welche aus einer externen Cr_2O_3 -Schicht und einer darunter liegenden Al_2O_3 -Schicht bestehen. Dies ist bei den Werkstoffen Alloy 693 sowie 699XA der Fall, welche beide hervorragende Metal Dusting Resistenz in den Tests gezeigt haben. Zusammenfassend lässt sich für die untersuchten Betriebsbedingungen (CO-reiches Synthesegas bei 620°C und 18 bar) folgende Werkstoffempfehlung aussprechen: Ni-Basiswerkstoff mit min. 29 % Chrom sowie 2-4 % Aluminium.

7 Verwertungsplan

Aus den in diesem Projekt gewonnenen Daten kann die Beständigkeit von verschiedenen Werkstoffen in Metal Dusting Atmosphären unter hohem Druck bewertet werden. Primär kann die Firma Linde AG die Ergebnisse nutzen um die Metal Dusting Gefahr in Trockenreformieranlagen zu minimieren. Dies hat maßgeblichen Einfluss auf die Stabilität und Sicherheit des Prozesses. Aber auch dessen Wirtschaftlichkeit kann verbessert werden, da Metal Dusting als Ursache für unplanmäßige Anlagenstillstände idealerweise ausgeschlossen werden kann. Weiterhin kommen die Ergebnisse auch anderen Industriebereichen zugute, da der Einfluss des Drucks auf Metal Dusting auch in Anwendungen abseits des Trockenreformierverfahrens von großer Bedeutung ist.

Hinsichtlich der wissenschaftlichen Verwertung wird das Verständnis der Korrosionsvorgänge bei Metal Dusting bei hohem Druck vertieft. Für die Antragstellung von Folgeprojekten, in denen das Verhalten von Werkstoffen in Metal Dusting Atmosphären untersucht werden soll, kann auf die Ergebnisse aus DryRef II aufgebaut werden.

8 Fortschritt auf dem Gebiet von anderen Stellen

Im Jahre 2017 publizierten Rouaix-Vande Put et al.¹⁰ einen Artikel über den Einfluss von weiteren Parametern neben der Kohlenstoffaktivität auf Metal Dusting. Unter anderem wurde der Einfluss des Drucks bei konstanter Kohlenstoffaktivität (im Gegensatz zu gleicher Gaszusammensetzung in diesem Projekt) untersucht. Sowohl die Ergebnisse von Rouaix-Vande Put et al. als auch die Ergebnisse des vorliegenden Projekts kommen zu dem Schluss, dass eine Druckerhöhung deutlich kürzere Inkubationszeiten sowie verstärkten Metal Dusting Angriff zur Folge hat. Zur Diskussion dieses Phänomens sei auf die in Kap. 9 genannte Publikation in *Oxidation of Metals* verwiesen.

¹⁰ A. Rouaix-Vande Put, A. Fabas, S.Doublet, und D. Monceau; *Oxidation of Metals*, 87 (5-6), S. 655-666, 2017.

9 Erfolgte/geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

S. Madloch, M. C. Galetz

DryRef2 - Energy-efficient production of synthesis gas by dry reforming at industrial scale; subproject: Metal Dusting

GfKORR Jahrestagung 2016, Frankfurt am Main/Deutschland, 15.-16. November 2016

S. Madloch, A. S. Dorcheh, M. C. Galetz

Effect of pressure on metal dusting in CO-rich syngas on high temperature alloys

EUROMAT 2017, Thessaloniki/Griechenland, 18.-22. September 2017

S. Madloch, M. C. Galetz

DryRef II - Energy-efficient production of synthesis gas by dry reforming at industrial scale

GfKORR Jahrestagung 2017, Frankfurt am Main/Deutschland, 08.-09. November 2017

Zeitschriftenbeiträge

S. Madloch, A. S. Dorcheh, M. C. Galetz

Effect of Pressure on Metal Dusting Initiation on Alloy 800H and Alloy 600 in CO-rich Syngas

Fachzeitschrift: „Oxidation of Metals“, Veröffentlichung der online-Ausgabe: Sept. 2017, print-Ausgabe zum Zeitpunkt der Berichterstellung noch nicht erschienen.

Weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften sind in Vorbereitung.