



**Gemeinsamer Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben
Energieeinsparung in oxy-fuel-befeuerten Thermoprozessanlagen durch thermochemische Rekuperation (Akronym: OXY-TCR)**

Projektlaufzeit: 01.04.2019 bis 30.09.2023

Förderkennzeichen und Titel des Teilprojektes des GWI:

03ET1654A

Design und Untersuchung des Synthesegasbrenners

Förderkennzeichen und Titel des Teilprojektes der DBI:

03ET1654B

Design und Untersuchung des TCR-Reformers

Förderkennzeichen und Titel des Teilprojektes von Nippon:

03ET1654C

Konstruktion und Bau des Synthesegasbrenners

Förderkennzeichen und Titel des Teilprojektes von Multi Industrieanlagen:

03ET1654D

Konstruktion und Bau des TCR-Reformers

Stand der aktuellen Version: 25.04.2024

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Autoren:

Eugen Koslowski, Jörg Leicher, Tim Nowakowski, Anne Giese

Gas- und Wärme-Institut Essen e. V.

Chris Schaaf, Michael Kühn, Stephan Anger

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

Johannes Beuse, Klaus Granderath

Nippon Gases Deutschland GmbH

Torsten Martin

Multi Industrieanlagen GmbH

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Abschlussberichts liegt bei den Autoren.

Projektpartner

1. Projektpartner (Koordinierende Forschungsstelle)

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (GWI)

Hafenstraße 101

45356 Essen

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Anne Giese

T: +49 (0) 201 3618-257

E: anne.giese@gwi-essen.de

2. Projektpartner

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

Karl-Heine-Straße 109/111

04229 Leipzig

Ansprechpartner:

Chris Schaaf, M.Sc.

T: +49(0)3731 4195-354

E: chris.schaaf@dbi-gruppe.de

3. Projektpartner

Nippon Gases Deutschland GmbH

Hans-Böckler-Straße 1

40746 Düsseldorf Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Johannes Beuse

T: +49 (0) 15222836079

E: johannes.beuse@nippongases.com

4. Projektpartner

Multi Industrieanlagen GmbH

Zschorlauer Straße 56

08280 Aue

Ansprechpartner:

Stefan Gnichtel

T: +49 (0) 3771 598688-0

E: stefan.gnichtel@multi-industrie.de

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	6
2	Ausgangssituation und Hintergründe	8
3	Vorgehensweise und Ergebnisse (Brenner).....	10
	3.1. Auslegung und Simulation des Brenner-Designs	11
	3.2 Brenneruntersuchung.....	15
	3.2.1 Versuchsofenanlage	15
	3.2.2 Abgasmesstechnik	16
	3.2.3 Gasgemischherstellung.....	17
	3.2.4 Versuchsdurchführung und -ergebnisse.....	18
	3.2.5 Abgleich der Ergebnisse mit den numerischen Daten und Modifizierung des Brenners.....	23
4	Vorgehensweise und erzielte Ergebnisse (TCR-Einheit)	25
	4.1 Grundlagenuntersuchungen zu den Katalysatoren.....	25
	4.1.1 Prozesssimulation	25
	4.1.2 Katalysatoruntersuchungen.....	32
	4.2 Entwicklung der TCR-Einheit	39
	4.2.1 Reaktions- und wärmetechnische Auslegung des Reformers	39
	4.2.2 Konstruktion & Fertigung TCR-Einheit.....	49
	4.2.3 Entwicklung der Abgasreinigung.....	54
	4.2.4 Entwicklung des MSR-Konzeptes	55
	4.3 Versuchsstandaufbau	57
	4.4 Funktionsnachweis der TCR-Einheit	63
5	Zusammenführung Gesamtsystems	72
	5.1 Versuchsaufbau Gesamtsystems.....	73
	5.2 Geplantes Versuchsprogramm	75
	5.3 Funktionsnachweis des Gesamtsystems	75
	5.4 Zusammenfassung der semi-Industriellen Experimente.....	80
6	Systembewertung	81

6.1	Effizienz und erreichte Einsparungen.....	81
6.2	Wirtschaftlichkeit.....	81
7	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	85
8	Fortschreibung des Verwertungsplans	86
9	Literatur	87

1 Zusammenfassung

Erdgas ist aktuell noch in vielen Anwendungen der Thermoprozesstechnik die primäre Energiequelle für die Bereitstellung von Prozesswärme. Viele dieser Prozesse, insbesondere in den Grundstoffindustrien Metall, Glas oder Keramik, sind sehr energieintensiv und mit hohen Treibhausgasemissionen verbunden. Traditionell steht in vielen Branchen die Steigerung der Energieeffizienz und damit die Reduzierung des Brennstoffverbrauchs im Mittelpunkt von Optimierungsmaßnahmen. Dies hat zum einen wirtschaftliche Gründe, wird aber im Rahmen der Klimaschutzdiskussion zunehmend auch im Zusammenhang mit der Reduzierung von Treibhausgasemissionen gesehen. Eine weit verbreitete und erfolgreiche Maßnahme zur Effizienzsteigerung ist die Abgaswärmerückgewinnung zur Verbrennungsluftvorwärmung, mit der erhebliche Wirkungsgradsteigerungen erzielt werden können. Eine alternative Maßnahme ist dagegen die sogenannte Oxyfuel-Verbrennung. In der Glasindustrie werden Oxyfuel-Brenner bereits in Kombination mit thermochemischer Rekuperation (TCR) erfolgreich verwendet. Im Rahmen dieses Projektes soll der Einsatzbereich für Anwendungen mit niedrigeren Prozesstemperaturen angepasst und weiterentwickelt werden. Zielprozess ist hier insbesondere das Einschmelzen von Aluminiumschrott (Sekundäraluminium). Ein wesentlicher Aspekt hierbei ist, dass aufgrund der niedrigeren Abgastemperaturen der Reformierungsprozess katalytisch unterstützt werden muss, um die gewünschten Wirkungsgradsteigerungen zu erreichen. Zudem sind die Abgase eines solchen Prozesses nicht nur mit Schadstoffen aus der eigentlichen Verbrennung belastet, sondern auch mit Spurenelementen, die durch den Schmelzprozess freigesetzt werden und den Katalysator schädigen können.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Energieverbrauch von Oxyfuel-Anlagen in der Thermoprozesstechnik (z.B. in der NE-Metallindustrie) durch den Einsatz einer innovativen Wärmerückgewinnungstechnologie, der thermochemischen Rekuperation (TCR), weiter zu reduzieren. Im Rahmen des Vorhabens wurde ein Prototyp eines Oxyfuel-Brenners mit vorgeschalteter rekuperativer TCR-Einheit entwickelt und im halbtechnischen Maßstab (Brennerleistung ca. 100 kW) erprobt sowie die Eignung dieser Technologie für Prozesse mit mittleren Temperaturniveaus, z.B. in der Aluminiumindustrie, getestet. Dazu wurden die Hauptkomponenten des Systems, die TCR-Einheit mit katalytischem Reformier und der Synthesegasbrenner, entwickelt, optimiert und aufeinander abgestimmt. Mit Hilfe von theoretischen Betrachtungen und Prozesssimulationen wurden optimale Betriebsparameter (z.B. Abgasrezirkulationsraten, Temperaturniveaus, etc.) und mögliche Einsparpotentiale ermittelt.

Mit Hilfe simulationsgestützter reaktionskinetischer Analysen wurde die Zusammensetzung des zu erwartenden Synthesegases ermittelt. Auf Basis dieser Daten wurde ein bivalenter Oxyfuel-Brenner entwickelt, der sowohl mit Erdgas als auch Synthesegas betreiben werden kann. Der Brenner unterzog sich diversen Belastungstests und erwies sich auch unter den komplexen Anforderungen, die durch die Verwendung von Synthesegas entstehen, als effektiv und zuverlässig.

Im Einzelversuchsbetrieb der TCR-Anlage konnten die erzielbaren Einsparungen grundsätzlich bestätigt werden. Auch wenn der Nennbetriebspunkt in den durchgeführten Versuchsreihen nicht erreicht werden konnte, zeigen die Ergebnisse deutliche Einsparpotenziale gegenüber der direkten Erdgasnutzung. Unter der Annahme, dass die Umsetzung des Reformats im Brenner mit vergleichbarem Wirkungsgrad erfolgt, können nach den Versuchsergebnissen ca. 10 % Energie durch die Reformierung eingespart werden. Damit wird der Zielwert aus den Berechnungen (13 %) zwar nicht erreicht, es besteht aber weiteres Potenzial durch höhere Abgastemperaturen.

2 Ausgangssituation und Hintergründe

Das Ziel dieses Projektes war es die Effizienz von Oxyfuel-befeuerten industriellen Hochtemperaturprozessen zu erhöhen und gleichzeitig die Bildung von Schadstoffen zu reduzieren. Im Zuge des Projektes wurden dazu ein thermochemischer Rekuperator, in dem Abgas und Brenngas gemischt werden und ein Sauerstoff-Synthesegasbrenner entwickelt, die innerhalb des Feuerungsprozesses kontinuierlich zusammen betrieben wurden.

Durch die Nutzung einer katalytisch-unterstützten thermochemischen Rekuperation wird die thermische Energie des Abgases nicht nur zur Vorwärmung des Brenngases verwendet, sondern eine Reformierung des Brenngases, in diesem Fall Erdgas, erreicht. Dies erhöht die erzielte Effizienzsteigerung nochmals deutlich, da zusätzlich chemisch gebundene Energie aus dem Abgas übertragen wird. Da nur etwa 50 Vol.-% der Abgasmenge zur thermochemischen Rekuperation benötigt werden, kann die restliche Abgasmenge anschließend zur Vorwärmung des Oxidators Sauerstoff verwendet werden, um die Effizienz möglichst zu maximieren. Wie in **Abbildung 2-1** gezeigt, wird das erzeugte Synthesegas anschließend zusammen mit dem Sauerstoff über einen Brenner in den Brennraum eingebracht und verbrannt.

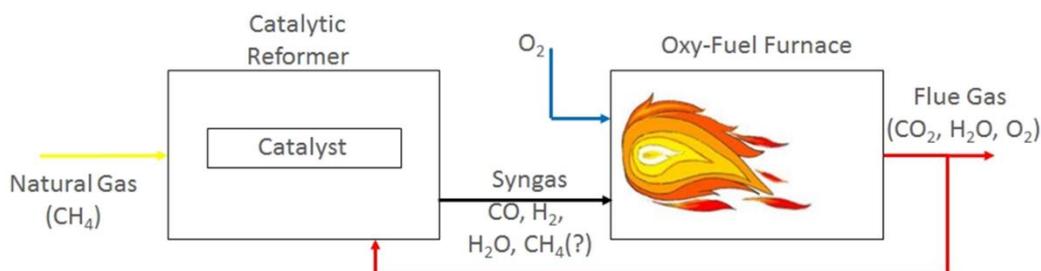


Abbildung 2-1: Geplantes Prozessschema eines OxyTCR-Brenners

Für den thermochemischen Rekuperator (TCR) werden zudem unterschiedlichen Katalysatortypen betrachtet und bewertet. Zur Bewertung werden hierbei Parameter wie die Resistenz gegenüber Passivierung, die Katalysator-Lebensdauer, die Gasausbeute und schlussendlich die Verfügbarkeit und die Kosten betrachtet. Neben der Effizienzsteigerung steht bei der Entwicklung der TCR-Einheit zudem die Anlagenkompatibilität im Fokus. Durch eine einfache und kompakte Ausführung des thermochemischen Rekuperators können vor allem Bestandsanlagen kosteneffizient und bei einem gleichzeitig geringen, anlagentechnischen Aufwand einem Retrofit unterzogen werden. Dafür ist eine optimierte Wärmeübertragung innerhalb des TCR notwendig, die mit Hilfe von umfangreichen numerischen Strömungssimulationen untersucht wurde.

Das zu entwickelnde Brennersystem muss anschließend für die teils kritischen Anforderungen explizit ausgelegt werden. Grundsätzlich gilt es bei Brennersystemen ein Überhitzen zu vermeiden. Durch die Kombination eines vorgewärmten Brenngases mit dem Oxidator Sauerstoff wird die thermische Belastung des Brennersystems und der gasführenden Leitungen deutlich erhöht, was besonders bei der Werkstoffauswahl berücksichtigt werden muss. Bei der

Verbrennung des vorgewärmten Synthesegases mit Sauerstoff steigt zudem das Potenzial zur Bildung von Luftschadstoffen, wie beispielsweise NO_x , deutlich an, was es zu vermeiden gilt. Die Umsetzung des Vorhabens wird durch die Forschungspartner anhand verschiedener Arbeitsschritte durchgeführt, vgl. **Abbildung 2-2**. Dabei ist zunächst eine parallele Entwicklung und Untersuchung der Kernkomponenten - der TCR-Einheit und des Synthesegasbrenners - vorgesehen. Nach erfolgreicher Entwicklung und Erprobung der Einzelteile soll das gesamte Bauteil experimentell und numerisch untersucht werden.

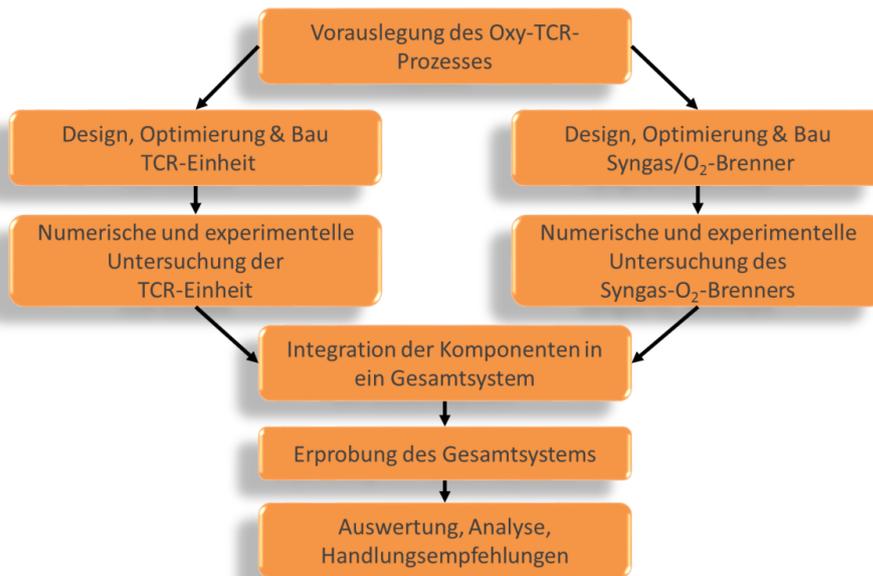


Abbildung 2-2: Geplante Umsetzung des Vorhabens (Quelle: GWI)

3 Vorgehensweise und Ergebnisse (Brenner)

Ein wesentliches Kriterium bei der Konstruktion der Brenneinheit war von vornherein, dass der Brenner geometrisch einfach gehalten und möglichst aus Standardteilen bestehen sollte, um die Baukosten niedrig zu halten. Zudem muss der Brenner sowohl im reinen Oxy-Fuel-Modus, also mit Erdgas und Sauerstoff, und im TCR-Modus, also mit einem Syngas und (vorgewärmten) Sauerstoff, betrieben werden können. Der Oxy-Fuel-Modus ist notwendig, da zum einen die Anlage beim Anfahrprozess auf die notwendige Betriebstemperatur gebracht werden muss, um die TCR-Einheit betreiben zu können. Zum Zweiten ist dies aber auch eine Sicherheitsmaßnahme, um im Falle eines Ausfalls der TCR-Einheit eine ausreichende Bereitstellung von Prozesswärme sicherstellen zu können.

Eine grundsätzliche Herausforderung für diese Art von Brenner sind die sehr unterschiedlichen Eigenschaften von Erdgas und Syngas. Der volumetrische Heizwert des Syngases ist weitaus geringer als der des Erdgases, zudem liegt es bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur von ca. 600 °C vor. Daraus ergeben sich für die beiden Betriebsmodi sehr unterschiedliche Brenngasvolumenströme, die bei gleicher Brennerdüsengeometrie, in sehr unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten resultieren. In vorbereitenden CFD-Simulationen wurde daher anhand einer typischen Geometrie eines Oxy-Fuel-Brenners in einer generischen Brennkammer untersucht, welche Strömungsgeschwindigkeiten zu erwarten sind, wenn die Brennergeometrie nicht dem Brennstoff angepasst wird. **Abbildung 3-1** zeigt einen Vergleich der Strömungsgeschwindigkeiten, die sich aus diesen CFD-Simulationen ergaben.

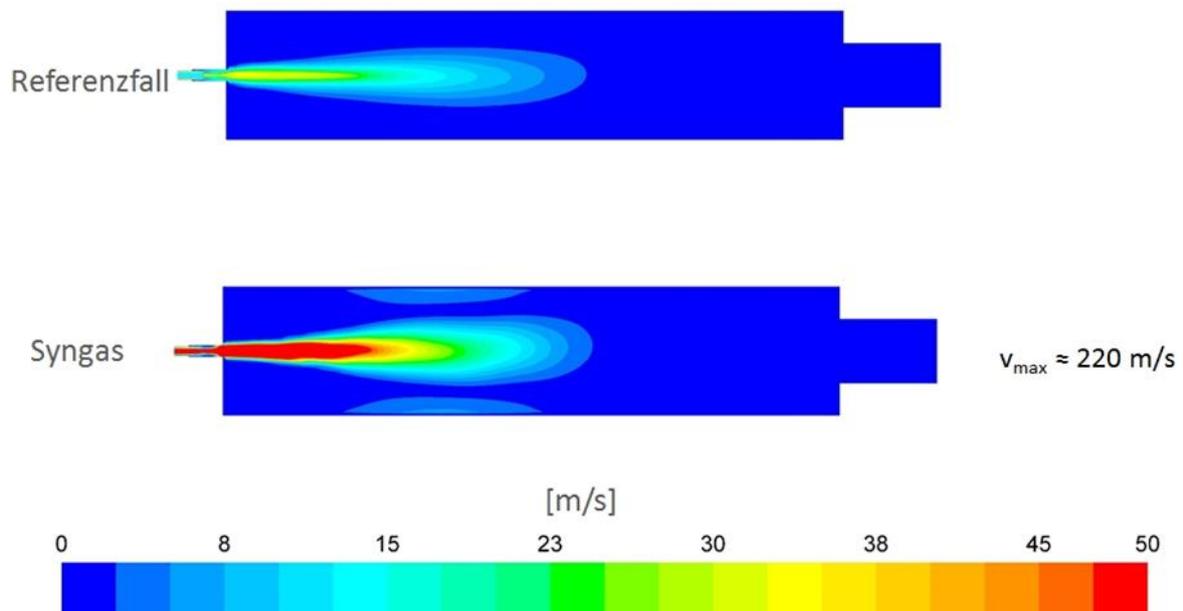


Abbildung 3-1: Vergleich der Strömungsgeschwindigkeiten im Referenzfall (Erdgas-O₂-Betrieb) und im TCR-Betrieb (Syngas-O₂-Betrieb) für die erste untersuchte Brennergeometrie (Quelle: GWI)

Anhand der CFD-Simulationen wurde deutlich, dass im Syngasbetrieb bei unveränderter Geometrie extrem hohe Geschwindigkeiten auftreten, die mit entsprechend hohen Druckverlusten über den Brenner verbunden sind. Der Druck des aus der TCR-Einheit austretenden Syngases ist hierfür nicht ausreichend, so dass ein Brenner-Design mit einer betriebspunktunabhängigen Geometrie verworfen werden musste.

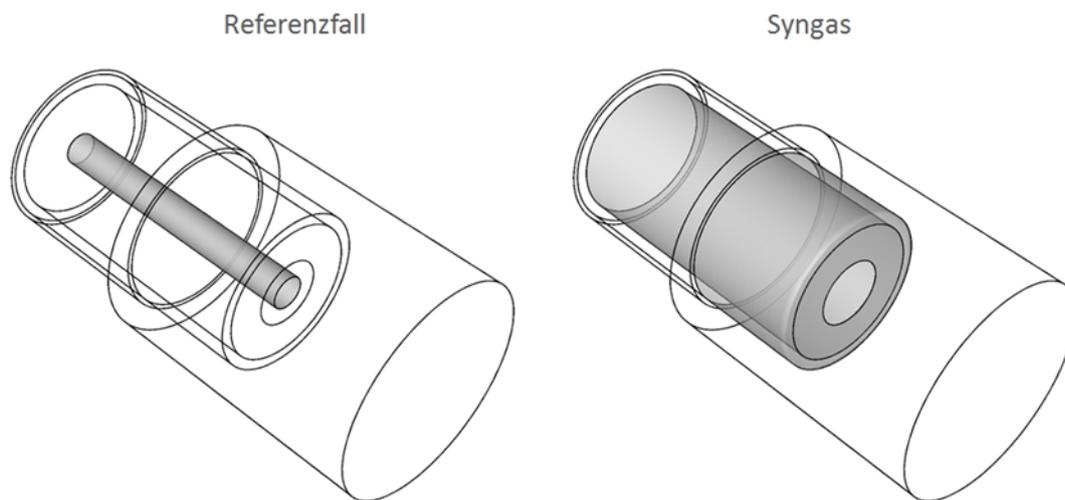


Abbildung 3-2: Der Oxy-TCR-Brenner in der Konfiguration für den Referenzfall (Erdgas-Sauerstoff, links) und den Syngasbetrieb (rechts), (Quelle: GWI)

Daher wurde im Folgenden ein Brennerkonzept verfolgt, bei dem Erdgas und Syngas nicht durch dieselbe Öffnung in den Brennraum eingebracht werden. Anstelle dessen wird für den Erdgasbetrieb eine kleinere Lanze in den Brenner eingebracht. Wenn auf den Syngasbetrieb umgeschaltet wird, wird diese Erdgaslanze zurückgezogen (vgl. **Abbildung 3-2**).

Auf die für die Auslegung dieses Brenners durchgeführten CFD-Simulationen wird ausführlich in Abschnitt 3.1 eingegangen.

3.1. Auslegung und Simulation des Brenner-Designs

Verwendet werden soll ein modifizierter Brenner des Typs J von Nippon Gases Deutschland, der als Standardbrenner in vielen industriellen Anwendungen zum Einsatz kommt. Es ist eine ausgereifte Konstruktion und wird für unterschiedliche Brenngase eingesetzt. Für den Einsatz im Projekt „Oxy-TCR“ muss die Konstruktion grundsätzlich überarbeitet werden.

Der Brenner muss sowohl mit dem im Reformier hergestellten, synthetischen Gas als auch mit Erdgas betrieben werden, da im Anfahrprozess kein Syngas zur Verfügung stehen kann. Im ersten Ansatz wurde der Brenner für das synthetische Gas ausgelegt und in einer numerischen Simulation untersucht, inwieweit diese Konfiguration auch mit Erdgas betrieben werden kann. Der Durchmesser der Gasdüse wurde zu 20 mm bestimmt, der Ringspalt für den Sauerstoff auf 2,7 mm. Im Ergebnis ist das Verhalten des Brenners nicht zufriedenstellend gewesen, siehe AP 1.6. Deshalb wurde die Brennerkonstruktion geändert: für den Startbereich für den Betrieb mit Erdgas wird eine separate Lanze mit entsprechender Düse mittig in den Brenner integriert.

Beim Umschalten auf den Syngasbetrieb wird diese Lanze ein Stück zurückgezogen, um den gesamten Querschnitt für das Syngas freizugeben. Außerdem wurde die Düse für das Syngas vergrößert, von 20 mm auf 41,9 mm. Die Düse für das Erdgas in der separaten Lanze wurde auf 10 mm festgelegt. Nun ergab die numerische Simulation ein vernünftiges Bild. Die Zeichnung des Brenners ist in **Abbildung 3-3** dargestellt.

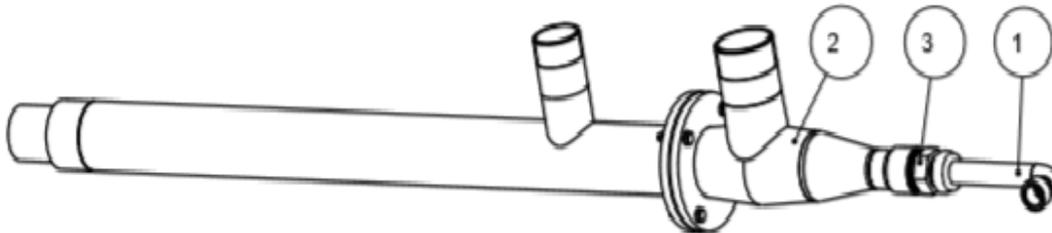


Abbildung 3-3: Konstruktionszeichnung des Brenners (Quelle: Nippon)

Der Brenner wird über einen externen Zündbrenner gestartet und während des Betriebes mittels einer UV-Sonde überwacht. Nach Erreichen der Prozesstemperatur wird die Erdgaslanze nach Unterbrechung der Erdgasversorgung zurückgezogen und das synthetische Gas gestartet. Bei Ausfall des Brenners muss der Ofen automatisch mit Luft gespült werden. Ein automatischer Neustart darf nicht erfolgen.

Im Rahmen der Voruntersuchungen ergaben sich bei den Forschungsstellen GWI und DBI unterschiedliche Abschätzungen in Bezug auf die Zusammensetzungen des Synthesegases, das sich aus der thermochemischen Rekuperation ergibt. Dies ist auf die unterschiedlichen Annahmen und Randbedingungen zurückzuführen, die den entsprechenden reaktionskinetischen Rechnungen zugrundeliegenden. Das vom DBI ermittelte Syngas weist damit einen erheblich geringeren CH_4 -Anteil auf als bei der vom GWI ermittelten Synthesegaszusammensetzung, mit entsprechend niedrigeren Heizwerten und minimalen Sauerstoffbedarfen. Da zudem der CO_2 -Gehalt des DBI-Syngases höher ist (bei annähernd gleichen H_2 -Gehalten), fällt die adiabate Verbrennungstemperatur des DBI-Syngases niedriger aus als beim GWI-Syngas.

Ohne die experimentellen Untersuchungen kann nicht abschließend geklärt werden kann, welche der Zusammensetzungen näher an der Realität der kombinierten TCR/Brenner-Einheit sind. Daher wurden die CFD-Simulationen für die Auslegung des Brenners mit beiden Zusammensetzungen sowie Erdgas (bzw. stellvertretend CH_4) durchgeführt. **Tabelle 3-1** zeigt Zusammensetzungen und Brennstoffeigenschaften der in den CFD-Simulationen betrachteten Brenngase.

Tabelle 3-1: Brennstoffzusammensetzungen und -eigenschaften bei den CFD-Simulationen

	Einheit	Erdgas / G20	Syngas_GWI	Syngas_DBI
CH ₄	Vol.-%	100	19,82	4,85
H ₂	Vol.-%	0	43,21	39,74
CO	Vol.-%	0	16,8	12,81
CO ₂	Vol.-%	0	9,93	18,9
H ₂ O	Vol.-%	0	10,24	23,7
H _i	MJ/m _N ³ kWh/m _N ³	35,89 9,97	13,9 3,86	7,65 2,12
O _{2,min}	m _N ³ /m _N ³	2	0,696	0,36
T _{ad} (λ = 1)	°C	2.765	2.640	2.358

Im Folgenden sollen die Ergebnisse von drei Simulationen gezeigt werden, dem Referenzfall mit Erdgas (CH₄) und den beiden Synthesegasen Syngas_GWI und Syngas_DBI. Beim Erdgas haben Brenngas und Sauerstoff jeweils eine Temperatur von 25 °C, bei den Synthesegasfällen weisen die Brenngase Temperaturen von 608 °C auf, während der eingebrachte Sauerstoff eine Temperatur von 200 °C hat.

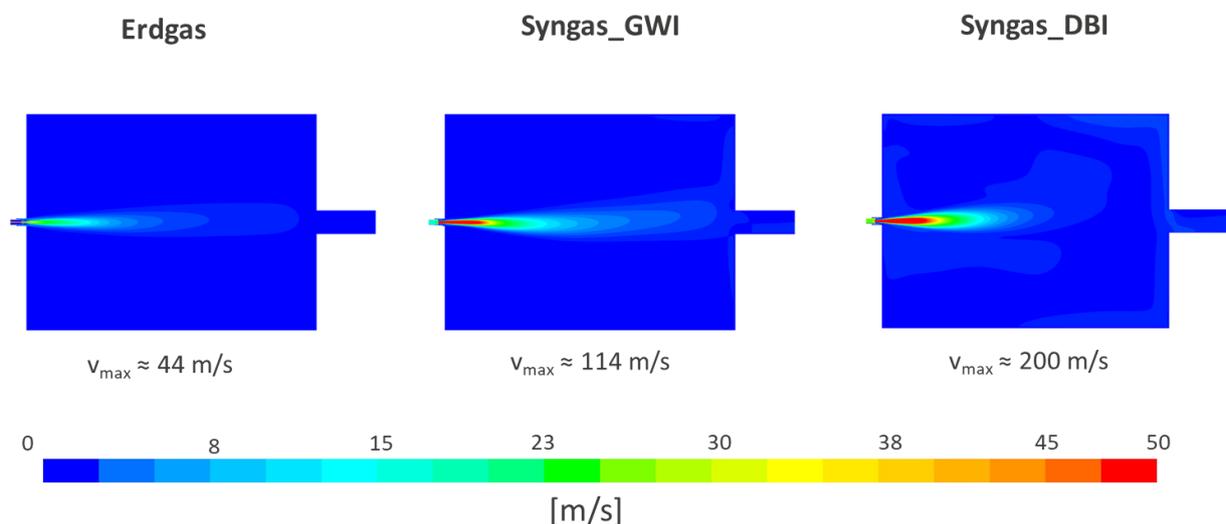


Abbildung 3-4: Geschwindigkeitsverteilungen im Mittelschnitt für die drei untersuchten Fälle (Quelle: GWI)

Die Oxidatorzahl λ wurde für alle Fälle zu 1,03 gesetzt. Bei den Brennerleistungen wurden, basierend auf vorangegangenen Prozessrechnungen, unterschiedliche Werte angesetzt, um immer dieselbe eingebrachte Wärmeleistung (also die Summe aus Brennstoffleistung und durch den vorgewärmten Sauerstoff) zu erhalten. Daher ergibt sich für den Erdgasfall eine

Brennerleistung von 100 kW, für den Syngas_GWI-Fall eine Brennerleistung von 94 kW und den Fall mit Syngas_DBI eine Brennerleistung von 89 kW.

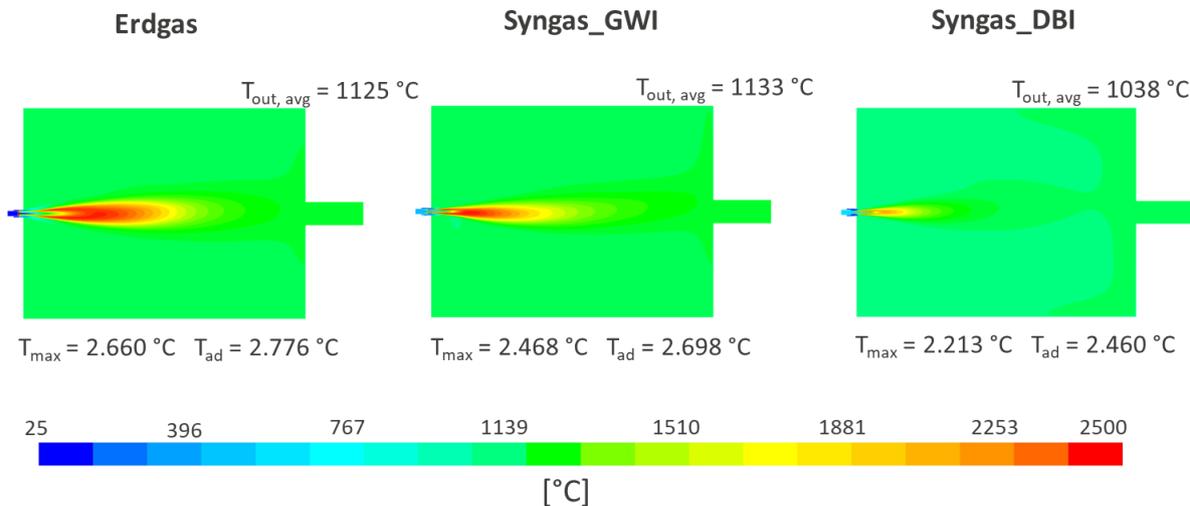


Abbildung 3-5: Vergleich der Temperaturen bei den untersuchten Fällen (Quelle: GWI)

Abbildung 3-4 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen in Brenner und Brennraum für die drei Fälle. Aufgrund der niedrigeren Heizwerte ergeben sich für die Syngase deutlich höhere Geschwindigkeiten als beim Referenzbrennstoff Erdgas, wobei dies für Syngas_DBI noch deutlicher ausfällt als für Syngas_GWI. **Abbildung 3-5** veranschaulicht die Temperaturverteilungen in den CFD-Simulationen: die heiße Reaktionszone der Flamme ist bei der Erdgasverbrennung am größten, während die höheren lokalen Geschwindigkeiten bei den Syngas-Fällen zu einer deutlich intensiveren Durchmischung von Flammenfront und Abgasen und damit zu kleineren Reaktionszonen führt. Dies und die per se niedrigeren adiabaten Verbrennungstemperaturen haben auch niedrigere Maximaltemperaturen im System zur Folge, wobei dieser Effekt beim Syngas-DBI besonders ausgeprägt ist. Die Abgastemperaturen des Erdgas-Falls und der Syngas_GWI-Simulation liegen nah beieinander, während das Abgas bei der Syngas_DBI-Verbrennung etwas kühler ist.

In **Abbildung 3-6** sind die Energiebilanzen der drei betrachteten Systeme anhand der Wärmestromdichtenverteilungen über die Ofenwände dargestellt, stellvertretend für den Wärmefluss in das Produkt in einem realen Produktionsprozess. Die dargestellte Wärmeflussdichten sind negativ, da die thermodynamische Vorzeichenkonvention gilt, bei der negative Energieströme das System verlassen. Außerdem sind die integralen Größen Q_{Loss} (Wärmestrom über die Wände, ein Indikator für die in das Wärmegut übertragene Energie in einem realen Prozess), Q_{in} (Energiestrom in das System, also die Summe von Brennerleistung und der mit dem vorgeheizten Sauerstoff eingebrachten Leistung) sowie Q_{Br} (die allein durch den Brennstoff eingebrachte Leistung). Verglichen mit dem Referenzprozess ergeben sich sowohl bei der Verbrennung beider Syngase ähnliche energetische Wirkungsgradgewinne (sichtbar anhand des Verhältnis $Q_{\text{Loss}}/Q_{\text{Br}}$), wobei die erreichte „Nutzleistung“ bei Syngas_DBI in den Simulationen etwas niedriger ausfällt.

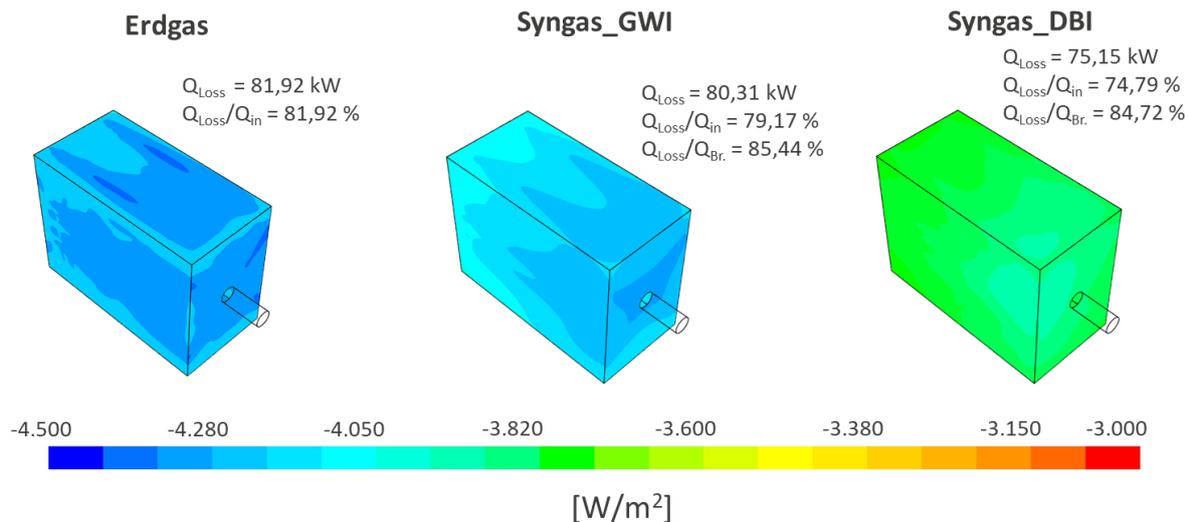


Abbildung 3-6: Gesamt-Wärmestromdichtenverteilungen in den drei Fällen (Quelle: GWI)

In **Tabelle 3-2** sind simulierten Abgastemperaturen und -zusammensetzungen der drei untersuchten Fälle zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Abgastemperaturen und -zusammensetzungen bei den untersuchten Fällen

		Erdgas	Syngas_GWI	Syngas_DBI
T	[°C]	1.125	1.133	1.038
CO ₂	[Vol.-%]	32,7	32,8	32,8
H ₂ O	[Vol.-%]	65,43	65,68	65,8
CO	[Vol.-%]	3e-6	0,02	0,16
O ₂	[Vol.-%]	1,85	1,4	1,1

3.2 Brenneruntersuchung

3.2.1 Versuchsofenanlage

Für die Untersuchung des Brenners kam die GWI-Versuchsofenanlage 1 zur Anwendung. Der grundsätzliche Aufbau der Anlage ist aus den **Abbildungen 3-7** und **3-8** ersichtlich. Die Brennkammer der Anlage ist mit einem feuerfesten Fasermaterial (Al₂O₃) ausgekleidet. Es besteht die Möglichkeit, mittels vier gasbeheizter Strahlrohre zusätzliche Wärme in den Ofenraum einzubringen. Vier luftbetriebene Kühlrohre ermöglichen die Darstellung einer Last durch Wärmeabfuhr. Darüber hinaus sind insgesamt sieben verschließbare Öffnungen in der Mittelebene des Ofens vorgesehen, die einen direkten Zugang zur Brennkammer während des Betriebes ermöglichen. Außerdem kann ein größeres Sichtfenster im vorderen Ofenabschnitt geöffnet werden, welches die Anwendung optischer Verfahren zur Sichtbarmachung und

Vermessung von Brennerflammen erlaubt. Das Brennersysteme wurden an der Stirnseite des Ofens gemäß der Herstellervorgaben montiert.

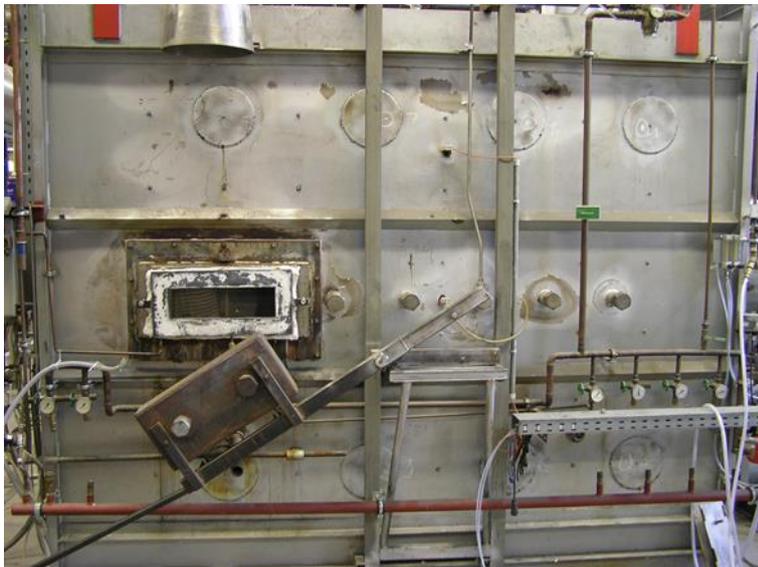


Abbildung 3-7: Seitensicht (rechts) des Versuchsofens 1 (Quelle: GWI)

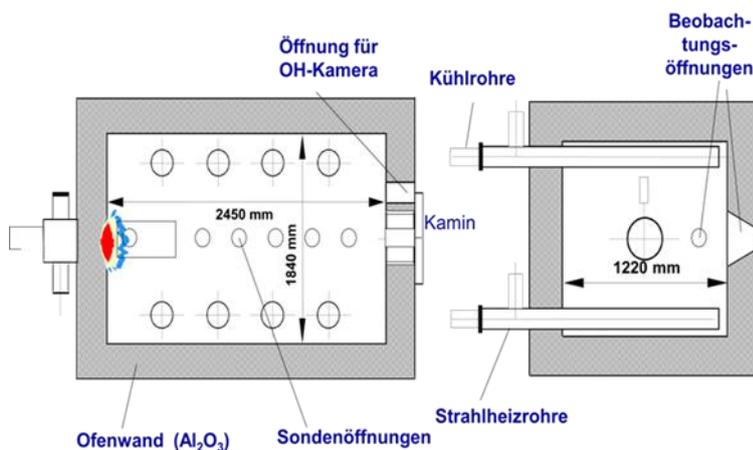


Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau des Versuchsofens 1 (Quelle: GWI)

3.2.2 Abgasmesstechnik

Zur Messung der Abgasemissionen ist ein wassergekühltes Absaugpyrometer verwendet worden. Die Probenahme erfolgte im Kamin der Versuchsanlagen. Hierbei sind unterschiedliche, miteinander verschaltete Abgasanalytoren zur Anwendung gekommen, denen die Abgasprobe über einen Filter und einen Messgaskühler zur Trocknung des Abgases zugeführt wurde. Für die Messung von Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid diente ein Mehrkomponenten Analysator vom Typ X-Stream XEGP des Herstellers Rosemount Analytical; Stickoxide wurden durch ein Messgerät von Eco Physics, Typ CLD 822 S1 gemessen. Vor der Durchführung jeder Messung wurden die Analytoren mittels geeigneter Gasmische kalibriert. Spezifikationen der Geräte sind aus der nachstehenden **Tabelle 3-3** ersichtlich.

Tabelle 3-3: Spezifikationen der Messgeräte

Komponente	Messzelle	Messbereich	Messfehler
O ₂	paramagnetisch	0 – 25 Vol.-%	± 1 % Skalenendwert
CO ₂	NDIR	0 – 100 Vol.-%	≤ 1 % Skalenendwert
CO	NDIR	0 – 10.000 ppm	≤ 1 % Skalenendwert
NO _x	CLD	0 – 5.000 ppm	≤ 1 % Skalenendwert

3.2.3 Gasmischherstellung

Zur Durchführung der Ofenversuche ist die exakte Dosierung und Volumenstromerfassung von Brenngas und Verbrennungsluft unumgänglich. Das GWI ist im Besitz einer Gasmischanlage basierend auf unterschiedlichen thermischen Massendurchflussreglern (MFCs). Hiermit können unterschiedliche Reingase in breiten Konzentrationsbereichen gemischt und dosiert werden. Die **Abbildung 3-9** verdeutlicht den Aufbau der am GWI vorhandenen Mischeinrichtung.

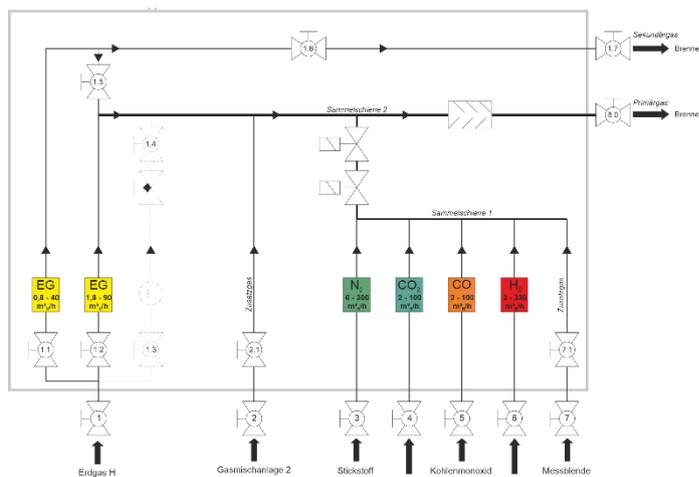


Abbildung 3-9: Schema der Gasmischanlage (Quelle: GWI)

Die Verwendung von MFCs ermöglicht eine präzise und stabile Regelung der Gasvolumenströme, wobei die einzelnen Geräte individuell an die jeweiligen Gaseigenschaften angepasst sind. Die Funktionsweise ist in **Abbildung 3-10** dargestellt.

Das Messprinzip basiert auf einem Sensor, der aus einem dünnen Edelstahlrohr mit thermischen Widerstandselementen besteht. Ein Teil des Gastroms fließt durch den als Bypass gestalteten Sensor und wird durch zwei Heizungen erwärmt. Der Gasdurchfluss verursacht eine messbare Temperaturdrift an den beiden Heizelementen infolge von Wärmeaustausch. Diese Differenz ist durchflussproportional und bildet das Messsignal. Die Geräte zeichnen sich durch eine hohe Messgenauigkeit von ± 0,3 % vom Messbereichsende aus. Mit Hilfe einer digitalen Steuerung lassen sich die gewünschten Gasdurchflüsse für jedes Gerät exakt und reproduzierbar einstellen.

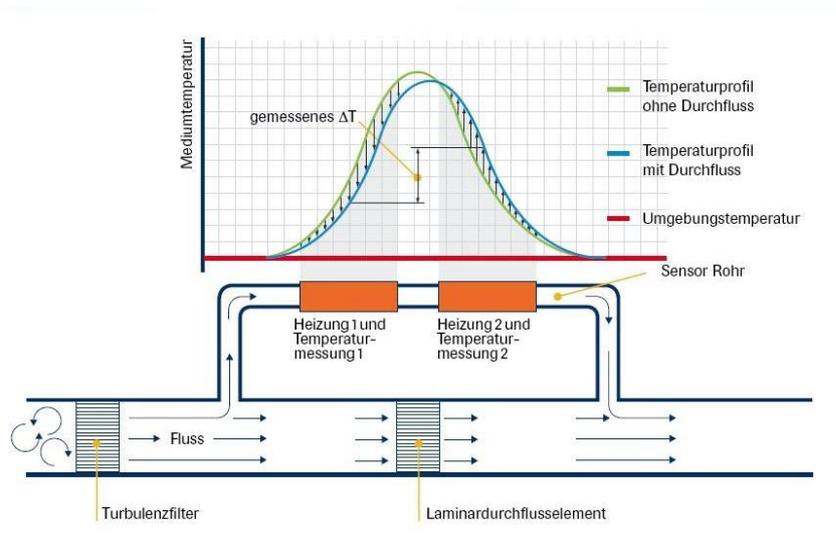


Abbildung 3-10: Messprinzip eines thermischen Massendurchflussreglers

Zusätzlich ist ein elektrisch betriebener Dampferzeuger an die Gasversorgungsleitung unmittelbar vor dem Brenner installiert, um den Feuchteanteil des Synthesegases darstellen zu können. Die Dosierung und Volumenstrommessung des Sauerstoffs wurden mit Hilfe einer Anlage ähnlichen Aufbaus umgesetzt. Dem Anlagendesign, liegen ebenfalls thermische Massendurchflussregler unterschiedlicher Messbereiche zugrunde.

3.2.4 Versuchsdurchführung und -ergebnisse

Für die Durchführung der Versuche wurde der Brenner stirnseitig an der Versuchsofenanlage 1 montiert, wobei ein eigens für diesen Zweck gefertigter Brennerstein zur Anwendung kam.



Abbildung 3-11: Betriebsfähig installierter Brenner (Quelle: GWI)

Abbildung 3-11 zeigt den betriebsfähigen Versuchsaufbau mit allen Versorgungsleitungen und Sicherheitseinrichtungen.

Zu Beginn der Versuche wurde der Synthesegasbrenner auf seine Funktionsfähigkeit mit den verschiedenen Brenngasen (Erdgas und verschiedene Syngas-Zusammensetzungen) geprüft.

Abbildung 3-12 zeigt Momentaufnahmen der Oxy-Fuel-Flammen (Brennerleistung 100 kW, Oxidatorzahl 1,03) für die drei untersuchten Brennstoffe (Erdgas H, Syngas DBI und Syngas GWI) im Ofenraum darstellt. Anhand dieser Funktionstests konnte nachgewiesen werden, dass der Brenner mit den verschiedenen Brenngasen in verschiedenen Leistungsbereichen (50 - 120 kW) sicher betrieben werden kann.

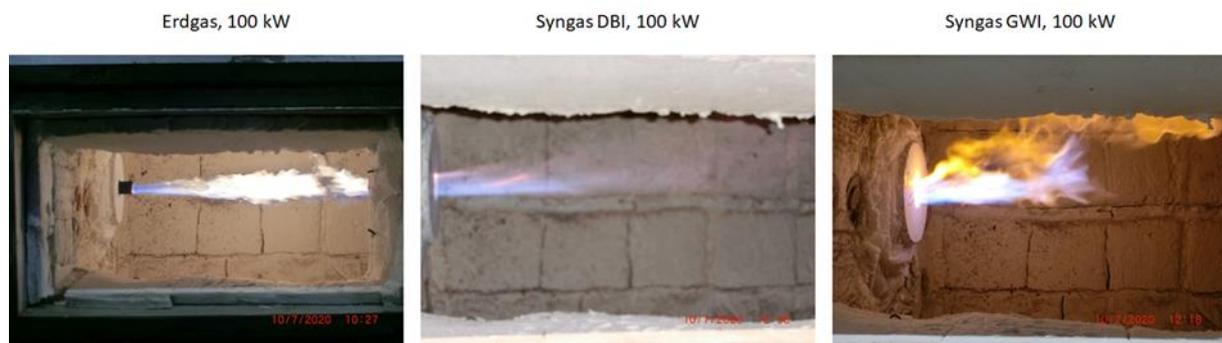


Abbildung 3-12: Betrieb des Brenners mit den drei untersuchten Brenngasen (Erdgas, Syngas DBI und Syngas GWI) bei einer Brennerleistung von 100 kW, Oxidatorzahl 1,03, (Quelle: GWI)

Im weiteren Verlauf der Messkampagne wurden 2D-Feldmessungen für Temperaturen und Spezieskonzentrationen in der horizontalen Brennerebene mit dem Brenner am GWI durchgeführt. Verwendet wurde hierzu ein weiteres, wassergekühltes Absaugpyrometer, das durch die sieben Zugangsöffnungen in den Ofeninnenraum eingebracht und nach einem konstanten Raster traversiert wurde. Hierdurch sollte die Konzentration der Spezies und die Temperaturen stromab des Brenners in der Mittelebene des Brennraums vermessen werden. Die genaue Lage und die Abstände der Zugangsöffnungen sind **Abbildung 3-13** entnehmbar.

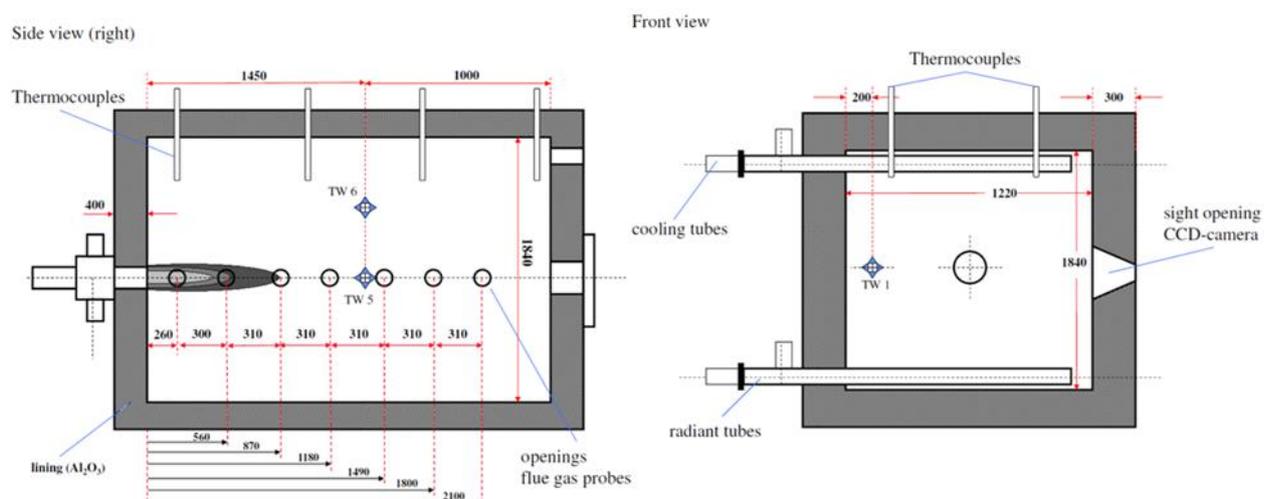


Abbildung 3-13: Lage der Zugangsöffnungen, Versuchsofen 1 (Quelle: GWI)

Bei den Feldmessungen musste die Brennerleistung auf 60 kW reduziert werden, da ein Langzeitbetrieb des Ofens mit 100 kW mit einer Oxy-Fuel-Verbrennung zu einer Überhitzung geführt hätte. Die Leistung wurde gewählt, um für alle Gase annähernd gleiche Ofenraumtemperaturen zu erreichen. Dies entspricht der industriellen Praxis, da auch hier, unabhängig von Brennstoff und Beheizungstechnologie, ein dem Prozess angemessenes Temperaturniveau erreicht werden muss. Die Syngase wurden außerdem mittels einer Brenngas-Vorwärmanrichtung auf 100 °C vorgewärmt, um eine Kondensation des H₂O-Anteils im Brenngas zu verhindern. **Abbildung 3-14** zeigt den aus Aggregaten bestehenden Gaserhitzer.



Abbildung 3-14: Seitenansicht des Gaserhitzers (Quelle: GWI)

BRENNGASZUSAMMENSETZUNG:			
Komponente:	Einheit	Brenngas	Oxidator
CO	[Vol.-%]	12,81	-
H ₂	[Vol.-%]	39,74	-
CH ₄	[Vol.-%]	4,85	-
C ₂ H ₄	[Vol.-%]	0	-
C ₂ H ₆	[Vol.-%]	0	-
C ₃ H ₈	[Vol.-%]	0	-
C ₄ H ₁₀	[Vol.-%]	0	-
C ₅ H ₁₂ +C _n H _m	[Vol.-%]	0	-
H ₂ O	[Vol.-%]	23,7	0
CO ₂	[Vol.-%]	18,9	0
O ₂	[Vol.-%]	0	100
N ₂	[Vol.-%]	0	0
Summe		100	100

Ok!!! Ok!!!

		25°C / 0°C	15°C / 15°C
BRENNGAS-CHARAKTERISIERUNG:			0,949
Dichte (0 °C)	[kg/m _N ³]	0,7949	
Dichte (0 °C) des Oxidators	[kg/m _N ³]	1,4290	
relative Dichte	[-]	0,6172	
Heizwert (vol.)	[MJ/m _N ³]	7,65	7,26
Heizwert (spez.)	[MJ/kg]	9,62	
Heizwert	[kWh/m _N ³]	2,12	2,02
Brennwert (vol.)	[MJ/m _N ³]	8,62	8,18
Brennwert (spez.)	[MJ/kg]	10,84	
Brennwert	[kWh/m _N ³]	2,39	2,27
unterer Wobbe-Index	[MJ/m _N ³]	9,73	9,24
unterer Wobbe-Index	[kWh/m _N ³]	2,70	2,57
oberer Wobbe-Index	[MJ/m _N ³]	10,97	10,41
oberer Wobbe-Index	[kWh/m _N ³]	3,05	2,89
untere Zündgrenze*	[Vol.-%]	8,38	
obere Zündgrenze*	[Vol.-%]	96,94	
min. O ₂ -Bedarf	[m _N ³ /m _N ³ Gas]	0,360	
min. Oxidator-Bedarf	[m _N ³ /m _N ³ Gas]	0,360	
CARI	[m _N ³ /m _N ³ Gas]	0,458	

Abbildung 3-15: Gaseigenschaften des DBI-Synthesegasgemischs (Quelle: GWI)

Die drei untersuchten Brenngase (Erdgas H, Syngas DBI und Syngas GWI) unterscheiden sich in ihren verbrennungstechnischen Eigenschaften deutlich. Die **Abbildungen 3-15** und **3-16** veranschaulichen die gewählten Zusammensetzungen der Synthesegasgemische und der dazugehörigen Gasparameter.

BRENNGASZUSAMMENSETZUNG:				25°C / 0°C		15°C / 15°C
Komponente:	Einheit	Brenngas	Oxidator			
CO	[Vol.-%]	16,8	-			
H ₂	[Vol.-%]	43,21	-			
CH ₄	[Vol.-%]	19,82	-			
C ₂ H ₄	[Vol.-%]	0	-			
C ₂ H ₆	[Vol.-%]	0	-			
C ₃ H ₈	[Vol.-%]	0	-			
C ₄ H ₁₀	[Vol.-%]	0	-			
C ₅ H ₁₂ +C _n H _m	[Vol.-%]	0	-			
H ₂ O	[Vol.-%]	10,24	0			
CO ₂	[Vol.-%]	9,93	0			
O ₂	[Vol.-%]	0	100			
N ₂	[Vol.-%]	0	0			
Summe		100	100			
		Ok!!!	Ok!!!			
BRENNGAS-CHARAKTERISIERUNG:				25°C / 0°C		15°C / 15°C
Dichte (0 °C)	[kg/m _N ³]	0,6698	0,949			
Dichte (0 °C) des Oxidators	[kg/m _N ³]	1,4290				
relative Dichte	[-]	0,5200				
Heizwert (vol.)	[MJ/m _N ³]	13,90	13,19			
Heizwert (spez.)	[MJ/kg]	20,75				
Heizwert	[kWh/m _N ³]	3,86	3,66			
Brennwert (vol.)	[MJ/m _N ³]	15,52	14,73			
Brennwert (spez.)	[MJ/kg]	23,18				
Brennwert	[kWh/m _N ³]	4,31	4,09			
unterer Wobbe-Index	[MJ/m _N ³]	19,27	18,29			
unterer Wobbe-Index	[kWh/m _N ³]	5,35	5,08			
oberer Wobbe-Index	[MJ/m _N ³]	21,53	20,43			
oberer Wobbe-Index	[kWh/m _N ³]	5,98	5,67			
untere Zündgrenze*	[Vol.-%]	6,21				
obere Zündgrenze*	[Vol.-%]	46,95				
min. O ₂ -Bedarf	[m _N ³ /m _N ³ Gas]	0,696				
min. Oxidator-Bedarf	[m _N ³ /m _N ³ Gas]	0,696				
CARI	[m _N ³ /m _N ³ Gas]	0,966				

Abbildung 3-16: Gaseigenschaften des GWI-Synthesegasgemischs (Quelle: GWI)

Während das Erdgas einen Heizwert von etwa 36 MJ/m³ (im dt. Bezugssystem 25 °C / 0 °C) aufweist, liegen die Heizwerte der Syngase deutlich niedriger (DBI: 7,65 MJ/m³; GWI: 13,9 MJ/m³). Gleichzeitig ergeben sich im realen Anlagenbetrieb jedoch aufgrund des TCR-Funktionsprinzips deutlich höhere Brennstoffvolumenströme, so dass die in den Ofenraum eingebrachte Leistung konstant bleibt. Im Rahmen der experimentellen Untersuchung der Brennerreinheit wurden die Volumenströme entsprechend eingestellt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Die Sauerstoffvolumenströme wurden jeweils angepasst, um eine Oxidatorzahl von 1,03 zu erreichen.

Die Unterschiede, die sich aufgrund der Heizwerte, Gas- und Sauerstoffgeschwindigkeiten der Brenngase ergeben, zeigen sich sowohl bei den Flammenbildern in **Abbildung 3-12** als auch den Feldmessungen. Generell ergibt sich beim Syngas DBI eine deutlich kompaktere Reaktionszone als beim Syngas GWI, was auf die verstärkte lokale Turbulenz und damit schnellere und intensivere Durchmischung von Brenngas und Oxidator zurückzuführen ist. Die **Abbildungen 3-17** und **3-18** veranschaulichen dies anhand der 2D-Verteilungen der lokalen Sauerstoff- und Kohlendioxidkonzentrationen für beide Brenngase in der horizontalen Brennebene.

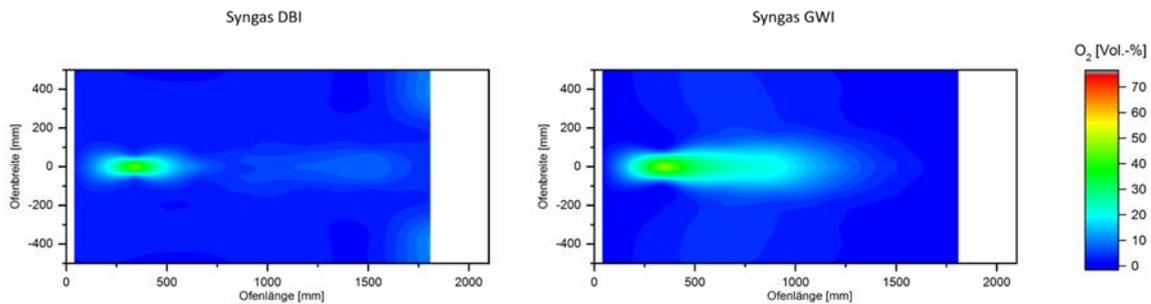


Abbildung 3-17: Gemessene trockene O₂-Verteilung in der horizontalen Brennebene für das Syngas DBI (links) und das Syngas GWI (rechts), (Quelle: GWI)

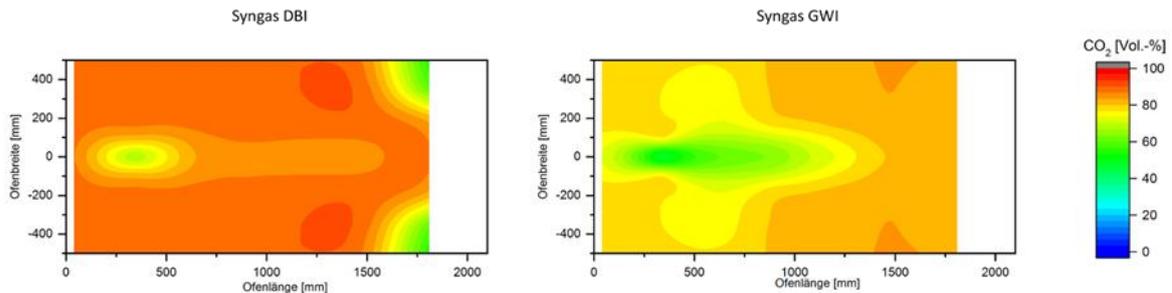


Abbildung 3-18: Gemessene trockene CO₂-Verteilung der horizontalen Brennebene für das Syngas DBI (links) und das Syngas GWI (rechts), (Quelle: GWI)

Eine besondere Herausforderung stellt bei der messtechnischen Untersuchung von Oxy-Fuel-Verbrennungsprozessen grundsätzlich der Eintrag von Falschluff dar. Öfen sind niemals vollständig abgedichtet, sodass lokal Falschluff aus der Umgebung durch Spalte und Öffnungen in das Ofeninnere gesaugt werden kann, falls sich lokal aufgrund der Strömungsführung ein Unterdruck bildet. Auch manche Feuerfest-Fasermaterialien geben unter Umständen aus Umgebungsluft aufgenommenen Stickstoff wieder ab.

Diese Effekte stellen bei Untersuchungen mit dem Oxidator Luft kein Problem dar, können aber bei Oxy-Fuel-Feuerungen zu teils erheblichen Messungenauigkeiten führen. Die Auswirkungen können dabei, je nach lokalem Geschwindigkeits- und Druckfeld, sehr unterschiedlich ausfallen, was im Rahmen der vorliegenden Messkampagne vor allem bei den CO₂-Verteilungen zu sehen ist. Theoretisch sollten die gemessenen trockenen CO₂-Konzentrationen bei einer Oxidatorzahl von 1,03 fernab der Reaktionszone bei einem Wert von etwa 93 Vol.-% liegen. **Abbildung 3-18** zeigt, dass dieser Wert bei den Messungen teils deutlich unterschritten wurde. Bei der CO₂-Messung für das Syngas DBI sind lokale Falschluffeinbrüche im hinteren Bereich des Ofenraums gut erkennbar.

Im Rahmen der Messkampagne waren des Weiteren Flammvisualisierungsuntersuchungen mit Hilfe einer Kamera im UV-Spektrum geplant. Allerdings stellte sich bereits bei den ersten Mesreihen heraus, dass sich die Flammen für eine Beobachtung durch die optischen Zugänge des Prüfstands sehr ungünstig positionieren. Daher wurde auf weitere Versuche zur Flammvisualisierung verzichtet.

3.2.5 Abgleich der Ergebnisse mit den numerischen Daten und Modifizierung des Brenners

Die experimentellen Brenneruntersuchungen wurden begleitet durch weitere CFD-Simulationen. Durch den Vergleich der experimentell und simulativ gewonnenen Daten lässt sich einerseits die Belastbarkeit der jeweiligen Untersuchungen abschätzen, zum zweiten bieten CFD-Simulationen aufgrund der hohen räumlichen Auflösung auch Visualisierungsmöglichkeiten, die sich mit Hilfe konventioneller Messtechnik kaum realisieren lassen.

Da die Messungen nicht, wie ursprünglich geplant, mit einer Brennerleistung von 100 kW, sondern lediglich 60 kW durchgeführt wurden, mussten zahlreiche Simulationen mit der reduzierten Brennerleistung erneut durchgeführt werden, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Die teils massiven Falschlufteinbrüche bei der Messkampagne führen dazu, dass Mess- und Simulationsergebnisse nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Dennoch lassen sich einige Trends der Messungen auch bei den Simulationsergebnissen wiedererkennen.

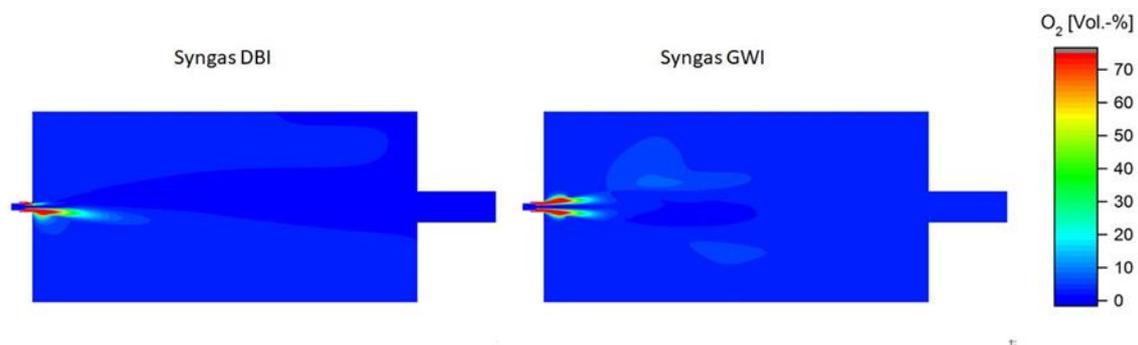


Abbildung 3-19: Simulierte Sauerstoff-Verteilungen in der Brennerebene für Syngas DBI (links) und Syngas GWI (rechts), (Quelle: GWI)

Abbildung 3-19 zeigt den Vergleich der simulierten Sauerstoffverteilungen in der horizontalen Brennerebene für die beiden Syngase, links Syngas DBI, rechts Syngas GWI. Auch hier ergibt sich für das Syngas DBI eine kleinere und kompaktere Reaktionszone als beim Syngas GWI, hervorgerufen durch die höheren Geschwindigkeiten und damit intensivere Turbulenz und Durchmischung von Brennstoff und Oxidator. Der gleiche Effekt ist auch gut in den 2D-Feldmessungen erkennbar (vgl. **Abbildung 3-17**).

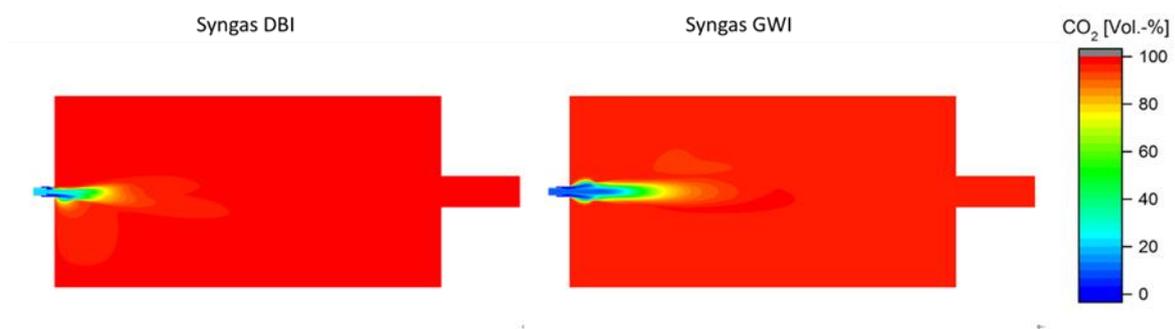


Abbildung 3-20: Simulierte Kohlendioxid-Verteilungen in der Brennerebene für Syngas DBI (links) und Syngas GWI (rechts), (Quelle: GWI)

In **Abbildung 3-20** sind die errechneten CO₂-Verteilungen in der Brennebene dargestellt, die den gleichen Effekt zeigen. Die entsprechenden Messwerte sind in **Abbildung 3-18** zu finden. Da in der Simulation evtl. Falschlufteinbrüche oder andere Effekte der messtechnischen Untersuchungen nicht zum Tragen kommen, ergeben sich hier tatsächlich (trockene) CO₂-Konzentrationen von über 90 Vol.-% im Ofenraum.

4 Vorgehensweise und erzielte Ergebnisse (TCR-Einheit)

Die Entwicklung der TCR-Einheit erfolgte in mehreren Schritten. Zunächst wurden Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, um einerseits das Einsparpotential und andererseits die optimalen Prozessbedingungen aufzuzeigen. Des Weiteren wurden Materialrecherchen und Lieferantengespräche zu möglichen Katalysatoren durchgeführt. Nach der Auswahl möglicher Katalysatoren wurden diese an einem Versuchsstand experimentell untersucht und der unter den Randbedingungen am besten geeignete Katalysator ausgewählt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse wurde die TCR-Einheit reaktionstechnisch und wärmetechnisch ausgelegt. Anschließend wurde die TCR-Einheit im großtechnischen Maßstab experimentell untersucht.

4.1 Grundlagenuntersuchungen zu den Katalysatoren

4.1.1 Prozesssimulation

Für die Auslegung der wesentlichen Systemkomponenten TCR-Einheit und Syngas-O₂-Brenner ist es notwendig, einige zentrale Prozessgrößen vorab abzuschätzen. Diese Prozessgrößen, wie Massen- und Wärmeströme, eingestellte „Luftzahl“, Abgasrezirkulationsrate (SPLIT-Verhältnis), Reformertemperatur, haben erheblichen Einfluss auf den Anlagenbetrieb, die erreichbaren Wirkungsgradsteigerungen, aber auch konkret auf die Flammenform in der Brennkammer. Darüber hinaus wurden in diesem Arbeitspunkt die Auswirkungen unterschiedlicher Erdgaszusammensetzungen auf den Anlagenbetrieb abgeschätzt.

Hierzu und für eine anschließende erste Optimierung der Betriebsparameter wurde ein 0-dimensionales Prozessmodell erstellt, an dem Berechnungen und Parametervariationen durchgeführt wurden. Dabei wurden unter Berücksichtigung des angestrebten Energieeinsparpotenzials und der Wirkungsgradsteigerung von 15 % die Abgasrezirkulationsrate, die Abgas-, Reformertemperatur und Sauerstofftemperatur sowie die Erdgaszusammensetzung variiert. Als Ergebnis der Variation der Rezirkulationsrate wurde eine Rezirkulationsrate von 0,5 festgelegt, obwohl das Optimum der Simulation bei einer Rezirkulationsrate von 0,3 bis 0,4 liegt (siehe **Abbildung 4-1**). Die Rezirkulationsrate wurde aufgrund der erhöhten Kohlenstoffbildungsrate in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis (*engl. steam-to-carbon-ratio*, Verhältnis von Wasserdampf zu organischem Kohlenstoff im Eduktgas des Reformers) erhöht. Gemäß der Simulation ist, wie in **Abbildung 4-2** dargestellt, bis zu einem S/C-Verhältnis von 1,9 eine Kohlenstoffbildung unter den Referenzbedingungen möglich. Da der benötigte Wasserdampf ausschließlich aus dem Abgas bereitgestellt wird, ist eine angepasste Rezirkulationsrate von mindestens 0,475 erforderlich, um eine Rußbildung zu vermeiden.

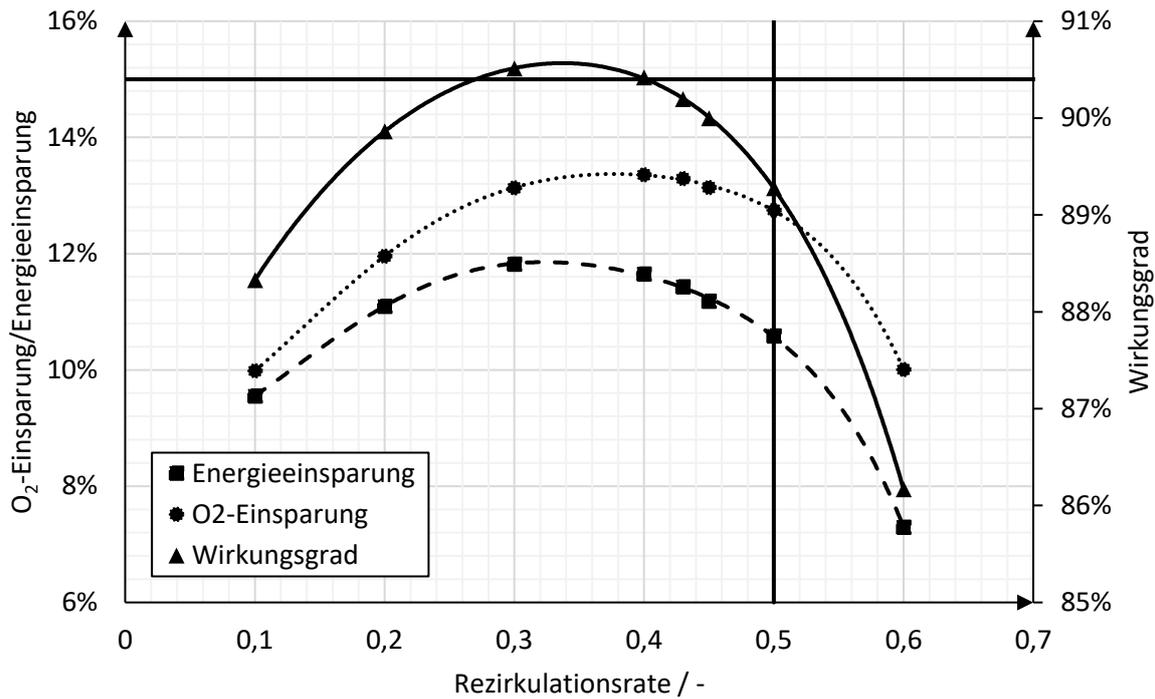


Abbildung 4-1: Ergebnisse zum Einsparpotenzial und zur Wirkungsgradsteigerung in Abhängigkeit von der Abgasrückführrate ($S/C = 2$; $T_{\text{Ref}} = 620 \text{ °C}$; $T_{\text{Abgas}} = 1.200 \text{ °C}$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), (Quelle: DBI)

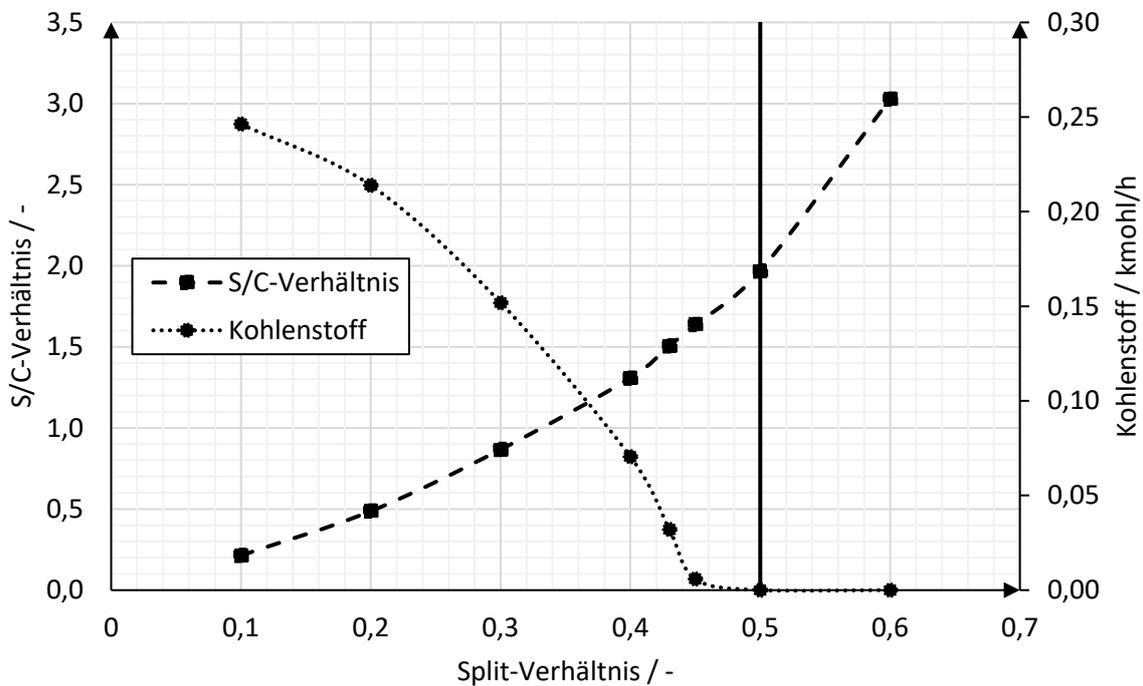


Abbildung 4-2: Ergebnisse zur Kohlenstoffbildung als Funktion des S/C-Verhältnisses und der Abgasrückführrate ($T_{\text{Ref}} = 620 \text{ °C}$; $T_{\text{Abgas}} = 1.200 \text{ °C}$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), (Quelle: DBI)

Im nächsten Schritt wurden die Abgas- und Reformertemperatur variiert. Wie in **Abbildung 4-3** dargestellt, nimmt die Sauerstoff- und Energieeinsparung sowie die Wirkungsgradsteigerung

mit steigender Brennkammertemperatur bei unveränderter Reformertemperatur ab. Dies ist auf die erhöhte Temperatur des an die Umgebung abgegebenen Abgases zurückzuführen. Der Vorteil einer höheren Abgastemperatur besteht jedoch darin, dass auch die Reformertemperatur erhöht werden kann, wodurch positive Effekte hinsichtlich der Wirkungsgradsteigerung erzielt werden können. Ausgehend von einer Abgastemperatur von 1.200 °C wurde die Reformierungstemperatur, wie in **Abbildung 4-4** dargestellt, variiert. Unter den zuvor ermittelten Randbedingungen (Rezirkulationsrate von 0,5 und Abgastemperatur von 1.200 °C) und der Einhaltung einer maximalen Temperaturdifferenz zwischen Abgasaustritt und Eduktgaseintritt von 20 °C konnte eine maximale Reformiertemperatur von 620 °C ermittelt werden. Bei dieser Temperatur kann der Wirkungsgrad auf 92,2 %-Punkte gesteigert und eine Sauerstoffeinsparung von 16,7 % sowie eine Energieeinsparung von 13,3 % erzielt werden.

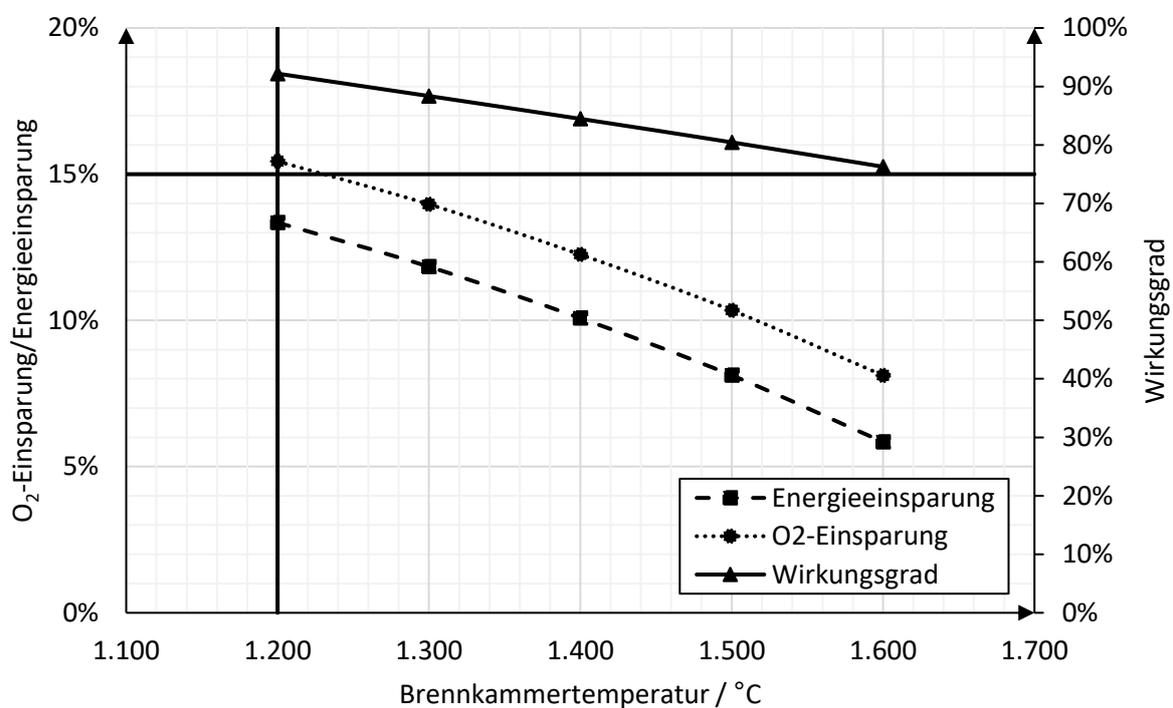


Abbildung 4-3: Ergebnisse zum Einsparpotential und zur Wirkungsgradsteigerung in Abhängigkeit von der Brennkammertemperatur ($S/C = 2$; $RR = 0,5$; $T_{Ref} = 620$ °C; $CH_4/CO_2 = 1$), (Quelle: DBI)

Die angestrebte Wirkungsgradsteigerung sowie Sauerstoff- und Energieeinsparung von 15 % wurde unter den dargestellten Prozessbedingungen nicht erreicht, so dass im nächsten Schritt die Sauerstoffvorwärmung als weitere Option betrachtet wurde. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Einspar- und Wirkungsgradziele bei einer Sauerstofftemperatur von 300 °C erreicht werden können. Die Ergebnisse der Sauerstoffvorwärmung sind in **Abbildung 4-5** dargestellt.

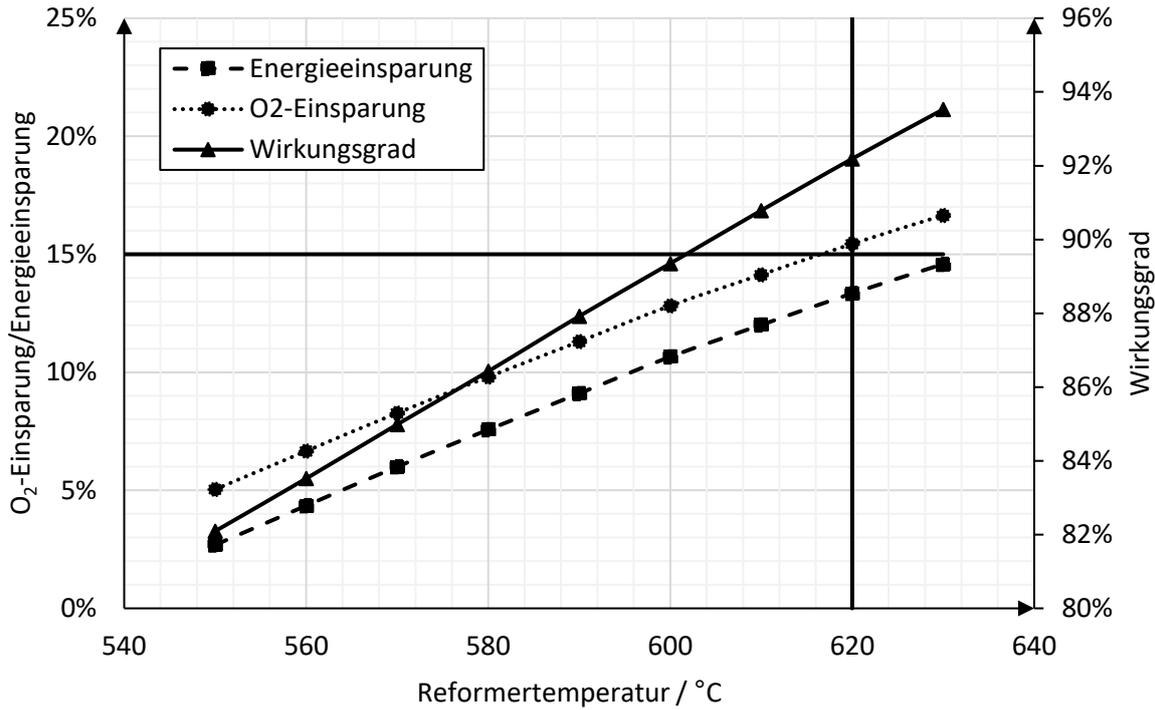


Abbildung 4-4: Ergebnisse zum Einsparpotenzial und zur Wirkungsgradsteigerung in Abhängigkeit von der Reformertemperatur ($S/C = 2$; $RR = 0,5$; $T_{Abgas} = 1.200 \text{ °C}$; $CH_4/CO_2 = 1$), (Quelle: DBI)

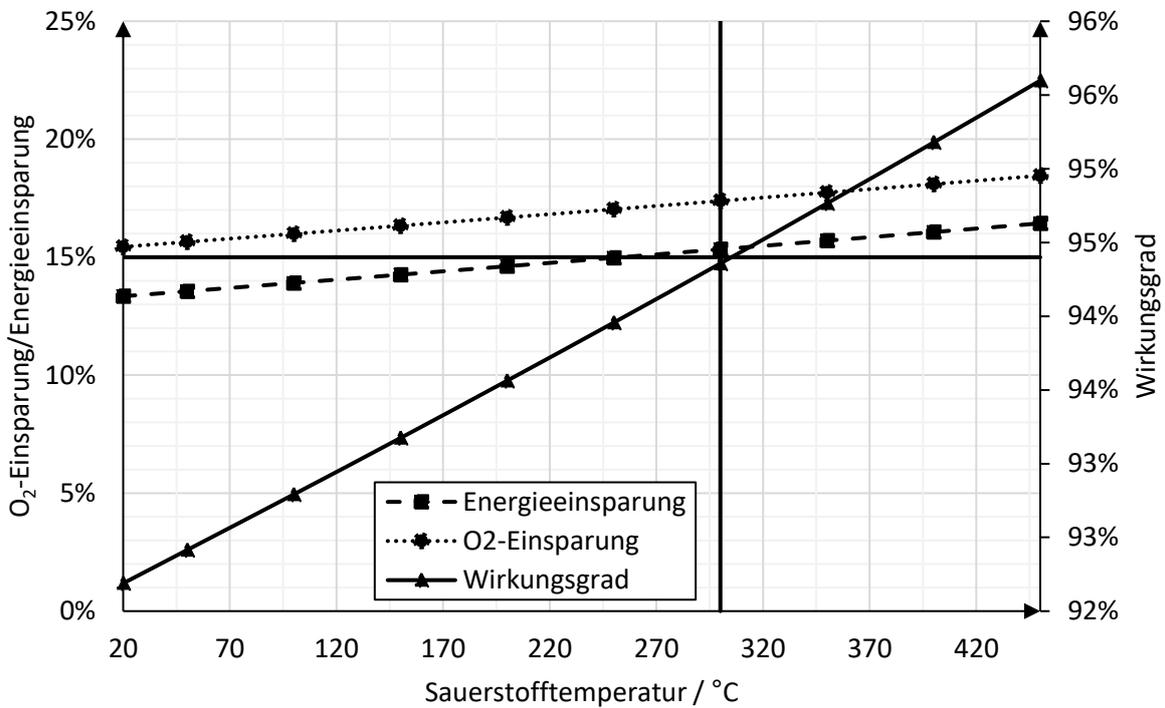


Abbildung 4-5: Ergebnisse zum Einsparpotenzial und zur Wirkungsgradsteigerung in Abhängigkeit von der Sauerstofftemperatur ($S/C = 2$; $RR = 0,5$; $T_{Ref} = 620 \text{ °C}$; $T_{Abgas} = 1.200 \text{ °C}$; $CH_4/CO_2 = 1$), (Quelle: DBI)

Weiterhin wurde der Einfluss der Erdgaszusammensetzung auf die Einsparziele und die Effizienzsteigerung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Gasbeschaffenheit nahezu

keinen Einfluss auf die Sauerstoff- und Energieeinsparung hat. Somit kann das Verfahren unabhängig vom Standort in gleicher Weise eingesetzt werden.

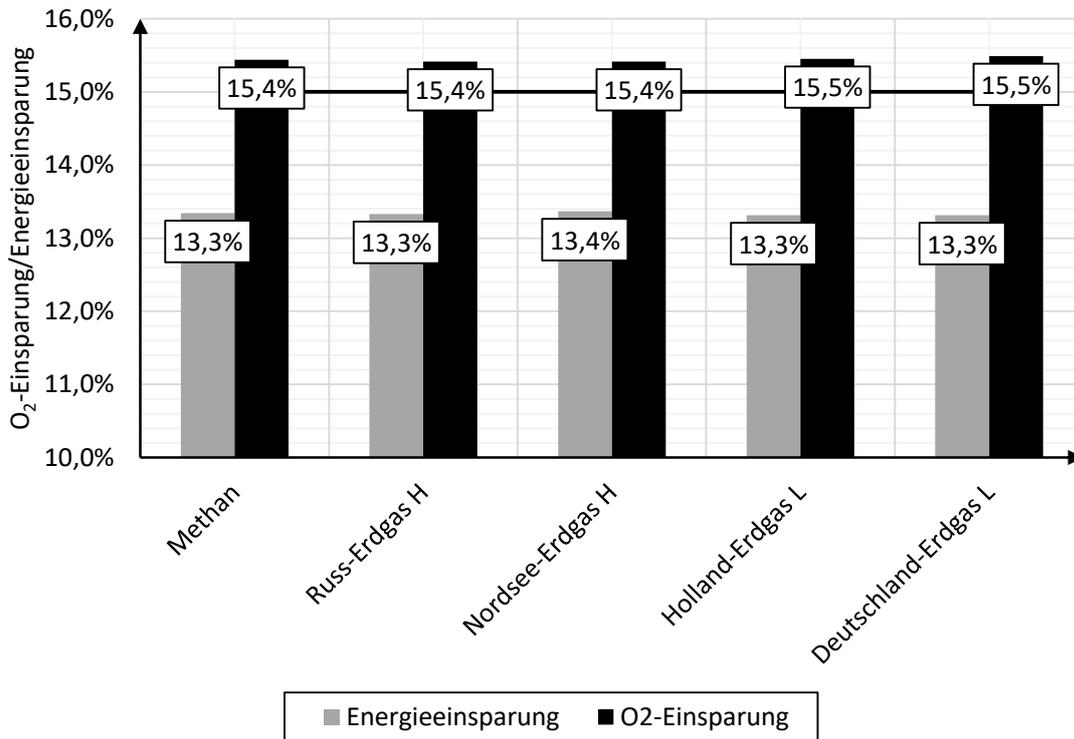


Abbildung 4-6: Einsparpotenzial in Abhängigkeit vom Brennstoff ohne O₂-Vorwärmung (S/C = 2; RR = 0,5; T_{Ref} = 620 °C; T_{Ref} = 1.200 °C; T_{O₂} = 20 °C; CH₄/CO₂ = 1), (Quelle: DBI)

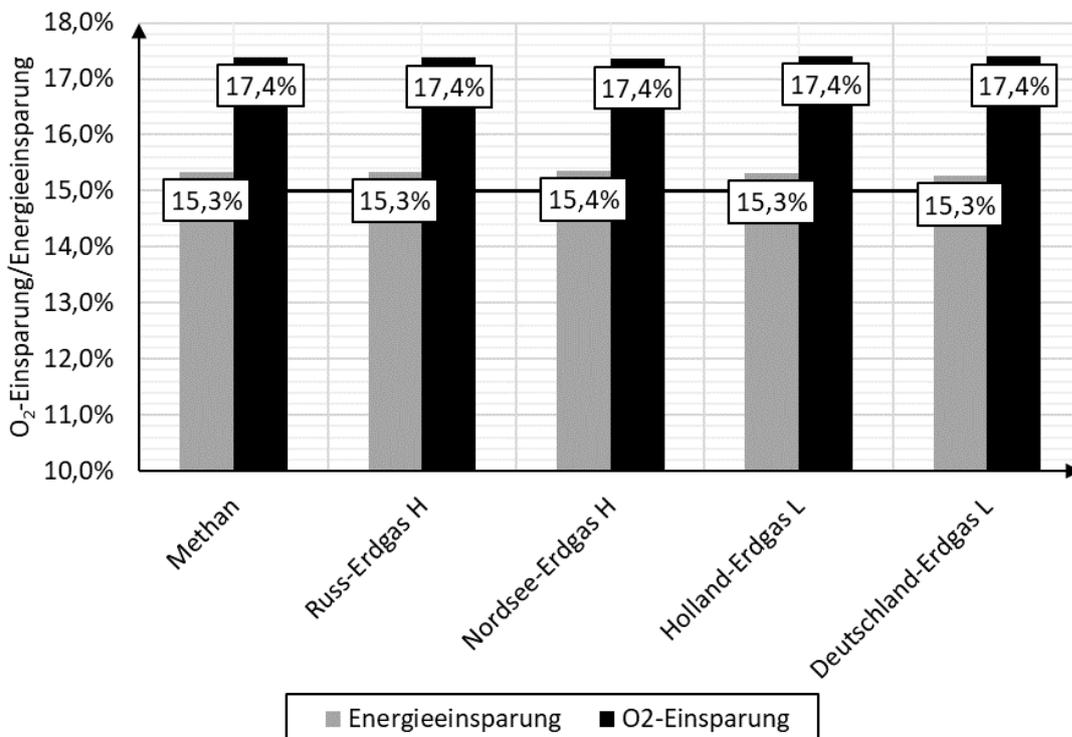


Abbildung 4-7: Einsparpotential in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff mit O₂-Vorwärmung auf 300 °C (S/C = 2; RR = 0,5; T_{Ref} = 620 °C; T_{Ref} = 1.200 °C; T_{O₂} = 300 °C; CH₄/CO₂ = 1), (Quelle: DBI)

Die Ergebnisse sind in den **Abbildungen 4-6 und 4-7** dargestellt. Unter Berücksichtigung der Berechnungsergebnisse wurden die Verfahrensparameter für die weitere Bearbeitung festgelegt.

Basierend auf den Simulationsergebnissen wurden die Anforderungen an die TCR-Einheit sowie die Gaszusammensetzung des Eduktgases vor und nach der TCR-Einheit definiert. In den **Tabellen 4-1, 4-2 und 4-3** sind die Anforderungen an die TCR-Einheit definiert.

Tabelle 4-1: Randbedingungen der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

Randbedingung	Symbol	Wert	Einheit
Reaktionstemperatur	T_{Reaktion}	620	°C
Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis	S/C	1,968	-
Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis	O/C	0,048	-
Methan-zu-Kohlenstoffdioxid-Verhältnis	CH_4/CO_2	1,016	-
Wasserdampf-zu-Kohlenstoffdioxid-Verhältnis	$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$	2,0	-
Lambda	λ	1,05	-
Recycle-Rate	RR	0,5	-

Tabelle 4-2: Brenngaszusammensetzung vor und nach der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

Gaszusammensetzung	(A) vor der TCR-Einheit		(B) nach der TCR-Einheit	
		Vol.-%		Vol.-%
Wasserstoff	0		41	
Methan	25		4	
Kohlenstoffmonoxid	0		14	
Kohlenstoffdioxid	25		18	
Wasser	49		23	
Sauerstoff	1		0	

Tabelle 4-3: Übersicht über die vorhandenen Wärmeströme (Quelle: DBI)

TCR-Einheit	$\dot{Q}_{\text{TCR-Einheit}}$	18,2 kW
Konditionierer	$\dot{Q}_{\text{Konditionierer}}$	6,3 kW
Sauerstoffvorwärmer	$\dot{Q}_{\text{Sauerstoffvorwärmer}}$	1,9 kW
Luftkühler	$\dot{Q}_{\text{Luftkühler}}$	2,3 kW

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse zur Abgasverteilung und Gaszusammensetzung des Eduktes wurden thermodynamische Berechnungen zur Reformierung des Eduktes durchgeführt.

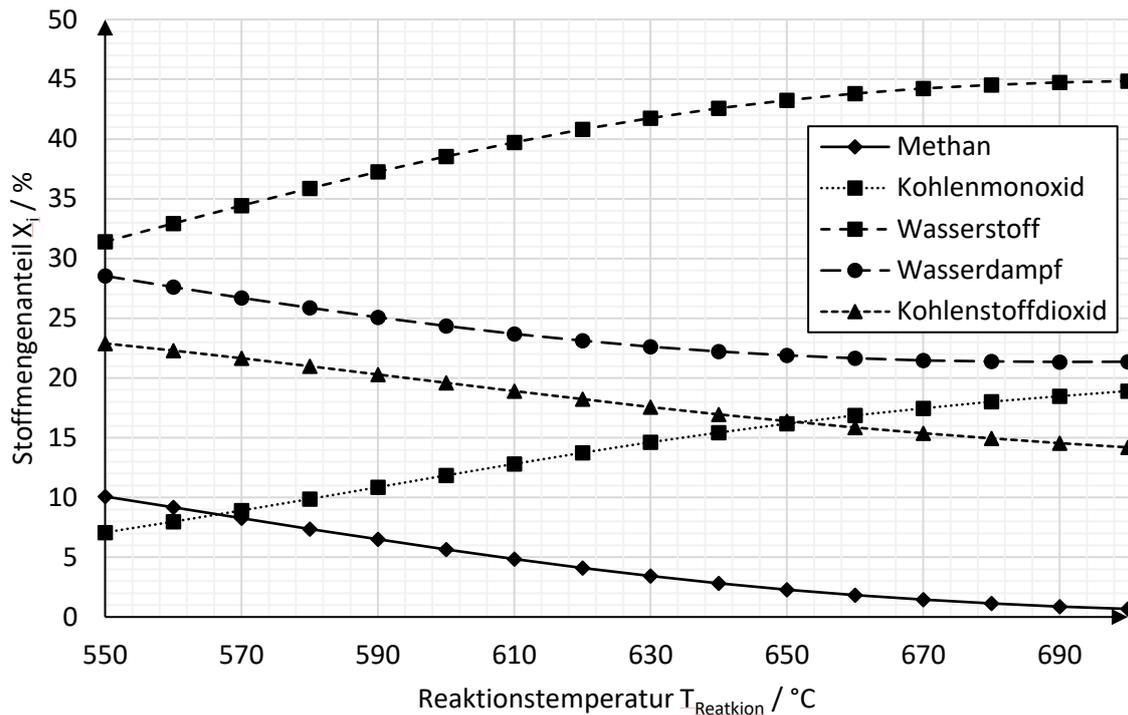


Abbildung 4-8: Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Quelle: DBI)

Auf der Grundlage eines 0-dimensionalen Rechenmodells wurden die Reformertemperatur und der Reformdruck variiert. Als Ergebnis der Berechnungen konnte festgestellt werden, dass die Stoffmengenanteile der Edukte (Methan, Kohlendioxid und Wasserdampf) im thermodynamischen Gleichgewicht mit steigender Temperatur abnehmen und die der Produkte (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) zunehmen. Dies entspricht dem Prinzip von Le Chatelier, wonach eine endotherme Reaktion wie die Dampfreformierung durch erhöhte Temperaturen begünstigt wird. Dementsprechend steigen der Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute mit zunehmender Temperatur, siehe **Abbildung 4-8**. Wie in den Simulationen dargestellt, ist die Reformierungstemperatur in Abhängigkeit von der thermischen Verschaltung auf 620 °C begrenzt. Im Gegensatz zur Temperaturerhöhung ist bei der Druckerhöhung ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten (**Abbildung 4-9**). Mit steigendem Druck nehmen die Stoffmengenanteile der Edukte zu und die der Produkte ab. Auch dieses Verhalten ist auf das Prinzip von Le Chatelier zurückzuführen.

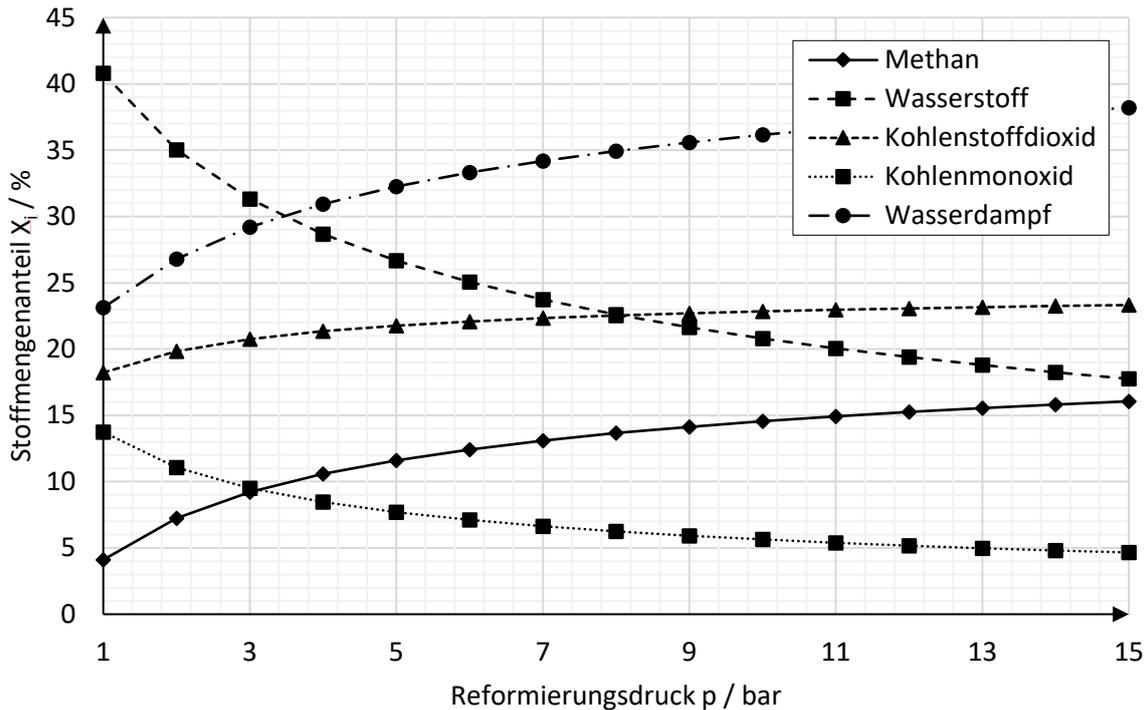


Abbildung 4-9: Zusammensetzung des Synthesegases in Abhängigkeit vom Reformierungsdruck (Quelle: DBI)

4.1.2 Katalysatoruntersuchungen

Eine der zentralen Herausforderungen in diesem Projekt ist die Abgasreinigung. Problematisch ist hier vor allem, dass viele der relevanten Spezies von den Anlagenbetreibern in der Regel nicht gemessen werden, so dass die tatsächlich im Abgas vorhandenen Konzentrationen nicht immer angegeben werden können. Die **Tabellen 4-4 und 4-5** geben einen Überblick über die relevanten Schadstoffe, die vorgeschriebenen Grenzwerte und typische Konzentrationen, soweit diese bekannt sind.

Tabelle 4-4: Mögliche Abgaskomponenten in Aluminiumschmelzen [12] und [13]

Symbol	Komponente	Vorkommen/Entstehung
-	Staub/Staubpartikel	entsteht in jedem Prozessschritt
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	Verbrennungsprodukt
CO	Kohlenstoffmonoxid	Produkt aus unvollständiger Verbrennung bzw. Synthesegaserzeugung
NO _x	Stickoxide	Stickstoffhaltiger Brennstoff/Recyclingsubstanzen (Schrott), Verbrennung
HC	Kohlenwasserstoffe	Produkt aus unvollständiger Verbrennung bzw. Pyrolyse
-	Halogenierte Kohlenwasserstoffe	Reaktion mit Schmelzsalzen /Teflon- bzw. PVC-Anhaftungen am Schrott
HCl	Chlorwasserstoff	Zersetzung halogener Kohlenwasserstoffe/Reaktion mit Schmelzsalzen

HF	Flurwasserstoffe	Schmelzsalzzusätze wie CaF₂ und Na₃AlF₆
SO ₂	Schwefeldioxid	Odorierung im Erdgas/Recyclingsubstanzen (Schrott)
Cl ₂	Chlor	Schmelzsalzzusätze

„fett“ markiert gilt für Drehtrommelöfen

Tabelle 4-5: Literaturrecherche zu Emissionswerten für Aluminiumschmelzen [14], [15], [16] und [17]

Konzentration	Emissionsgrenzwerte TA Luft (1986)	berechnete spez. Emissionswerte (2000)	Grenzwerte nach TA Luft (2002)	Emissionsgrenzwerte nach 13. BImSchV (2013)	Emissionsgrenzwerte nach VDI-Richtlinie 2286 (2008)
Staub	20	70 - 250 (180 - 328)	10	5	< 10
C _{ges}	50	185 - 630 (450 - 820)	-	-	< 50
HCl	30	110 - 380 (270 - 490)	-	-	< 30
HF	5	- (45 - 82)	-	-	< 3
SO ₂	500	-	-	35	< 350
CO	-	370 - 1.260 (900 - 1.640)	-	50	-
NO ₂	500	1.100 - 3.780 (2.700 - 4.914)	0,5	100	< 500
Cl ₂	3	11 - 38 (27 - 49)	-	-	< 3

„fett“ markiert gilt für Drehtrommelöfen

Da der Reformierungsprozess bei der thermochemischen Rekuperation katalytisch unterstützt werden muss, besteht eine Herausforderung darin, ein geeignetes Katalysatormaterial auszuwählen und eine mögliche Deaktivierung des Katalysators zu vermeiden.

Im Allgemeinen beschreibt die Katalyse einen Prozess, bei dem durch die Zugabe eines Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion erhöht werden kann, indem die Aktivierungsenergie gesenkt wird. Meist liegt der Katalysator im festen Zustand vor, während er von den flüssigen oder gasförmigen Reaktanten umströmt wird. Die eigentliche Reaktion findet nach der Adsorption mindestens eines Reaktanten an der Oberfläche des Katalysators statt. Der Katalysator muss nicht vollständig aus dem katalysierenden Material bestehen (Vollkatalysator), sondern kann auch auf einem Trägermaterial aufgebracht sein. Um die Wechselwirkung eventuell vorhandener Abgaskomponenten mit dem Katalysatormaterial zu untersuchen, muss zunächst der Reaktionsablauf der heterogenen Katalyse betrachtet werden. Dieser gliedert sich in äußeren (Filmdiffusion) und inneren Stofftransport sowie Sorption und Reaktion (Mikrokinetik).

Grundlagen zur heterogenen Katalyse:

1. Grenzschichtdiffusion der Edukte aus der Strömung an die Katalysatoroberfläche
2. Porendiffusion der Edukte zu den aktiven Zentren des Katalysators
3. Adsorption der Edukte an die aktiven Zentren des Katalysators
4. Chemische Reaktion an den aktiven Zentren des Katalysators
5. Desorption der Reaktionsprodukte von den aktiven Zentren des Katalysators
6. Porendiffusion der Reaktionsprodukte aus dem Katalysatorpartikel
7. Grenzschichtdiffusion der Reaktionsprodukte zurück in die Strömung

Aus den Grundlagen der heterogenen Katalyse lassen sich vier Arten der Katalysatordeaktivierung ableiten. Diese sind [18], [19] und [20]:

- die Vergiftung (chemisch),
- die thermische Degradation (physikalisch),
- die Ablagerung/Verkokung (chemisch und physikalisch) sowie
- die mechanische Desaktivierung/Deaktivierung

Im Hinblick auf die Deaktivierungsmechanismen des Katalysators wurden mögliche Abgas-komponenten untersucht und Störstoffe definiert. Zu den Störstoffen zählen Staub, Chlorwas-serstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeldioxid und Chlor. In **Tabelle 4-6** sind die Katalysatorgifte aufgeführt.

Tabelle 4-6: Störstoffe (Katalysatorgifte) (Quelle: DBI)

Symbol	Komponente	Auswirkung auf Katalysator	Art der Deaktivierung
-	Staub/Staubparti- kel	Ablagerung am Katalysator führt zur Verschmutzung/Verstopfung	Ablagerung/Verkor- kung
HCl	Chlorwasserstoff	Blockierung der aktiven Zentren am Katalysator/Korrosion	Vergiftung
HF	Flurwasserstoff	Blockierung der aktiven Zentren am Katalysator/Korrosion	Vergiftung
SO ₂	Schwefeldioxid	Blockierung der aktiven Zentren am Katalysator	Vergiftung
Cl ₂	Chlor	Blockierung der aktiven Zentren am Katalysator	Vergiftung
S	Schwefel	Blockierung der aktiven Zentren am Katalysator	Vergiftung

„fett“ markiert gilt für Drehtrommelöfen

Aus den oben genannten Erkenntnissen zu den vorliegenden Randbedingungen der Reformie-rung, wie Reformierungsdruck und -temperatur, sowie den Recherchen zu möglichen Stör-stoffen im Abgas wurden geeignete Katalysatormaterialien verglichen und fünf kommerzielle

Katalysatoren für den Dampfreformierungsprozess ausgewählt. Die kostengünstigste, aber auch verfahrenstechnisch anspruchsvollste Variante stellen Nickelkatalysatoren dar. Der Nachteil dieser Katalysatoren ist die Oberflächenoxidation unter Sauerstoffatmosphäre. Daher ist nach jedem Kontakt des Katalysators mit Sauerstoff eine Aktivierung der aktiven Zentren erforderlich, die mit einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durchgeführt werden kann. Außerdem neigen Nickelkatalysatoren zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen. **Tabelle 4-7** stellt die Vor- und Nachteile der beiden Katalysatortypen gegenüber. Nickel- und Edelmetallkatalysatoren bestehen aus Kostengründen häufig aus einem Trägermaterial, auf das eine aktive Komponente aufgebracht wird. Die Katalysatoren weisen unterschiedliche Variationen, Dotierungen und Mischungen auf. **Tabelle 4-8** zeigt typische Variationen und Dotierungen für Dampfreformierungskatalysatoren.

Tabelle 4-7: Mögliche Reformierungskatalysatoren [21] und [22]

Ni-Katalysatoren	Edelmetallkatalysatoren
- kostengünstig (großtechnische Anwendung)	- teuer aufgrund Edelmetalle (keine großtechnische Anwendung)
- Oberflächenoxidation	- keine Oberflächenoxidation
- Aktivierung mit Wasserstoff notwendig	- keine Aktivierung mit Wasserstoff notwendig
- schlechtere Eigenschaften bzgl. Aktivität und Selektivität	- bessere Eigenschaften bzgl. Aktivität und Selektivität
- geringere Beständigkeit gegen Katalysatorgifte (SO ₂ , HCl, HF)	- höhere Beständigkeit gegen Katalysatorgifte (SO ₂ , HCl, HF)

Tabelle 4-8: Variation, Dotierung und Mischung von Reformierungskatalysatoren (Quelle: DBI)

Trägermaterial		Aktive Komponente	
Symbol	Komponente	Symbol	Komponente
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	NiO	Nickeloxid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	Rh/Ce-ZrO ₂	Rhodium, Cer, Zirkoniumoxid

Um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die technische Anwendung zu ermöglichen, wurden verschiedene kommerziell verfügbare Katalysatoren untersucht, darunter vier Nickelkatalysatoren und ein Edelmetallkatalysator mit typischen Mischungen und Dotierungen für den Dampfreformierungsprozess, siehe **Tabelle 4-9** und **Abbildung 4-10**. Die Schwierigkeit bei der Katalysatorauswahl bestand darin, dass die typische Reformierungstemperatur über 620 °C liegt.

Tabelle 4-9: Katalysatorauswahl (Quelle: DBI)

Katalysator	Zusammensetzung	Kugelform	Korngröße mm	Schüttdichte kg/l
1	Rh, CeO ₂ , ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	Kugel	1,8 - 2,0	0,63
2	NiO/Al ₂ O ₃	Kugel	2,0 - 4,0	0,71
3	NiO/Al ₂ O ₃	Zylinder	2,0 - 4,0	1,16
4	NiO/Al ₂ O ₃	Kugel	1,8 - 2,0	1,26
5	NiO/Al ₂ O ₃	Kugel	2,0 - 4,0	1,25



Abbildung 4-10: Katalysatorauswahl (5 kommerzielle Katalysatoren), (Quelle: DBI)

Für die Laboruntersuchungen wurde ein vorhandener Katalysatorversuchsstand verwendet, der die Eduktgaszusammensetzung bestehend aus Methan, Kohlendioxid, Wasserdampf und Sauerstoff in einen Reaktor mit der gewünschten Reformierungstemperatur dosieren kann, siehe **Abbildung 4-11**.

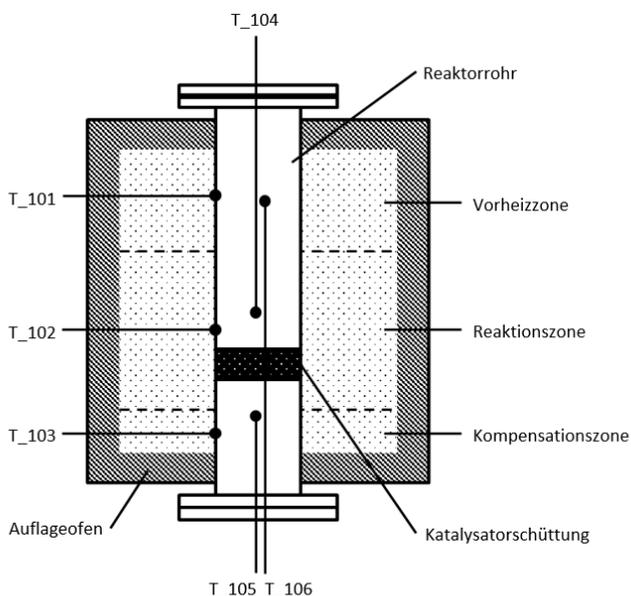


Abbildung 4-11: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes im Querschnitt (Quelle: DBI)

Der Reaktor besteht aus drei Heizzonen (Vorheiz-, Reaktions- und Ausgleichszone) und verfügt über mehrere Temperaturmessstellen, so dass die Ein- und Austrittstemperatur der Katalysatorschüttung erfasst werden kann. Die notwendige Prozesswärme wird durch einen Kontakt-ofen bereitgestellt. Für die Katalysatoruntersuchung wurde ein Versuchsplan (**Tabelle 4-10**)

erstellt, der sich einerseits auf die Referenzbedingungen und andererseits auf mögliche Deaktivierungen durch Abgaskomponenten wie Wasserdampf und Sauerstoff bezieht.

Tabelle 4-10: Versuchsplan (Quelle: DBI)

Ver-such	Beschreibung	Größe	Bereich
1	Testlauf unter Referenzbedingungen mit variierender Raumgeschwindigkeit	GHSV	500 - 5.000 h ⁻¹
2	Variation der Reaktionstemperatur	T _{Reaktion}	500 – 700 °C
3	Variation des S/C-Verhältnisses	S/C-Verhältnis	2,0 - 3,0
4	Variation des O/C-Verhältnisses	O/C-Verhältnis	0,04 - 0,1
5	Test auf Deaktivierung des Katalysators mit H ₂ O	H ₂ O-Anteil	0 - 100 Vol.-%
6	Test auf Deaktivierung des Katalysators im Rußgebiets	S/C-Verhältnis	1,0 - 2,0

Im Anschluss an diese Untersuchung wurde die Produktgaszusammensetzung mit einem Gaschromatographen analysiert und der Methanumsatz (**Abbildung 4-12**) und die Wasserstoffausbeute (**Abbildung 4-13**) bestimmt. Es ist deutlich zu erkennen, dass Katalysator 4 (Nickelkatalysator) den höchsten Methanumsatz und die höchste Wasserstoffausbeute aufweist.

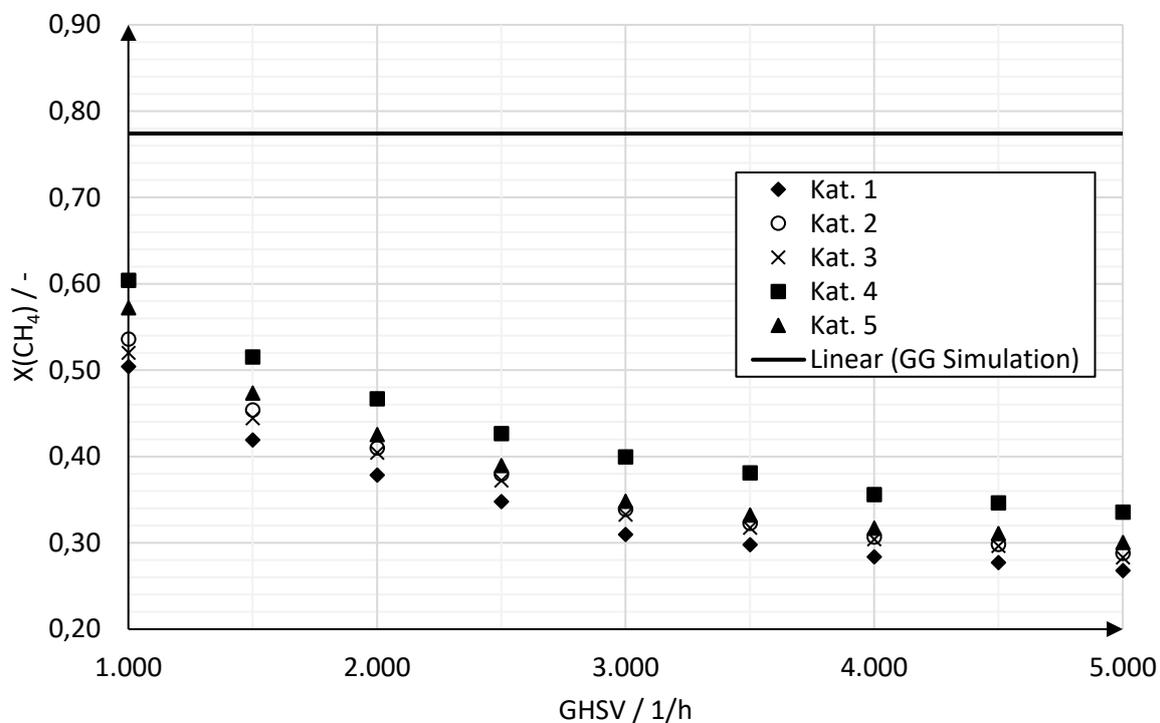


Abbildung 4-12: Methanumsatz $X(\text{CH}_4)$ verschiedener Katalysatoren in Abhängigkeit von der GHSV bezogen auf das thermodynamische Gleichgewicht (Quelle: DBI)

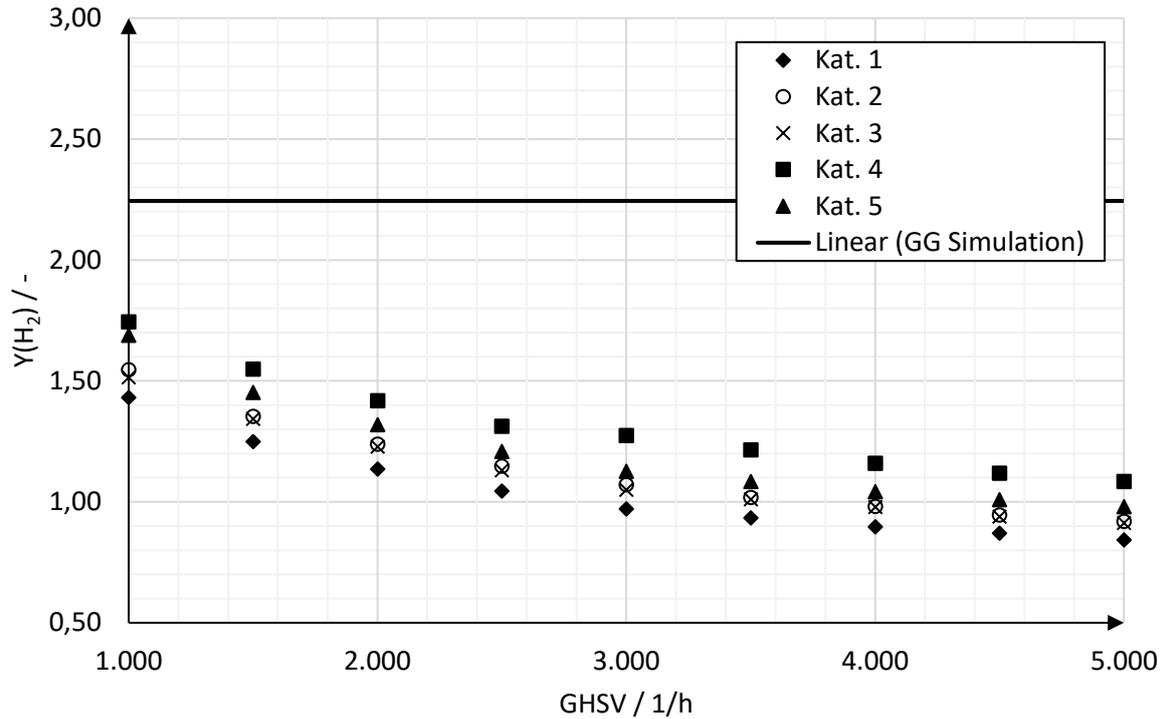


Abbildung 4-13: Wasserstofftrag $Y(H_2)$ verschiedener Katalysatoren in Abhängigkeit von der GHSV bezogen auf das thermodynamische Gleichgewicht (Quelle: DBI)

Kontakt mit reinem Wasserdampf, wie er bei Betriebsstörungen oder An-/Abfahrvorgängen auftreten kann, sowie erhöhte Restsauerstoffgehalte im Abgas führen jedoch zu einer Degradation. Außerdem muss der Katalysator mit einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch aktiviert werden. Diese Phänomene sind bei fast allen Katalysatoren zu beobachten, mit Ausnahme des Edelmetallkatalysators (Katalysator 1), siehe **Tabelle 4-11**. Dieser benötigt keine Aktivierung und ist gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff stabil, weshalb dieser Katalysator für die technische Anwendung bevorzugt und für die weiteren Betrachtungen (Analyse der Reaktionskinetik) herangezogen wird.

Tabelle 4-11: Ergebnisse zur Untersuchung auf Wasserdampf- und Sauerstoffdeaktivierung (Quelle: DBI)

Katalysator	Deaktivierung durch Wasserdampf?		Deaktivierung durch Sauerstoff?	
	Ja	nein	ja	Nein
1		x		x
2	x		x	
3	x		x	
4		x	x	
5	x			x

4.2 Entwicklung der TCR-Einheit

4.2.1 Reaktions- und wärmetechnische Auslegung des Reformers

Zur Ermittlung des Katalysatorbedarfs und der optimalen Anordnung in mathematischen Modellen ist die Reaktionskinetik des ausgewählten Katalysators zu bestimmen, weshalb kinetische Untersuchungen am Edelmetallkatalysator durchgeführt wurden. Die Besonderheit der Untersuchung bestand darin, dass unter den Versuchsbedingungen die Kinetik geschwindigkeitsbestimmend ist und nicht durch Stoff- und Wärmetransport oder Temperaturgradienten überlagert wird. Dazu wurden zum einen die Randbedingungen mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen bewertet und angepasst und zum anderen Vorversuche zur Eingrenzung des Versuchsumfangs durchgeführt. Für die kinetischen Versuche wurde der Katalysator zerkleinert und in verschiedene Korngrößen unterteilt (vgl. **Abbildung 4-14**).

Im Zuge der Vorversuche zur Überprüfung der gradientenfreien Reaktionsumgebung für die kinetischen Versuche stellte sich heraus, dass auf dem verwendeten Katalysator der Katalysator 1 kein konstanter Methanumsatz während des Tri-Reformings erreicht wird. Dieser ist jedoch für kinetische Messungen am Katalysator zwingend erforderlich.



Abbildung 4-14: Edelmetallkatalysator in verschiedenen Korngrößen (v.l.n.r. > 710 µm, 710 – 500 µm, 250 – 125 µm und < 125 µm) (Quelle: DBI)

Eine Ursachenanalyse ergab, dass zum einen Wasserdampf bei den Reformierungsreaktionen eine Rolle spielt. Dabei ist unklar, ob der Betrieb des Verdampfers oder Prozesse an der Oberfläche, an denen Wassermoleküle beteiligt sind, den Methanumsatz beeinflussen. Andererseits zeigen TGA- und BET-Messungen, dass der Katalysator sowohl bei Temperaturen ohne reaktive Gase als auch während des Tri-Reforming-Prozesses Masse- und Oberflächenverluste aufweist. Hierfür kommen mehrere Ursachen in Frage, wahrscheinlich finden Diffusions- und Sinterprozesse der aktiven Metallpartikel an der Oberfläche statt, die zu einer Verringerung der Katalysatoroberfläche führen. Für die weitere Auslegung der TCR-Einheit wurde eine Literaturkinetik verwendet.

Zur wärmetechnischen Auslegung der TCR-Einheit wurden zunächst mathematische Modelle möglicher Reaktoren erstellt, die neben der Durchströmung des Katalysatorbetts auch den Wärme- und Stofftransport sowie die ablaufenden Reaktionen abbilden. Ausgehend von einer erstellten Modellgeometrie wurden dazu u.a. zusammensetzungs- und temperaturabhängige

Stoffwerte, Kinetiken der ablaufenden Hauptreaktionen und Randbedingungen definiert. Nach der Erstellung des Rechenetzes erfolgte die erste Berechnung des Modells.

Abbildung 4-15 zeigt beispielhaft das berechnete Temperaturprofil im Katalysatorbett eines Reaktionsrohres mit einem Innendurchmesser von 35,9 mm, das von oben nach unten durchströmt wird. Unmittelbar nach dem Eintritt der Edukte in die Reaktionszone fällt die Temperatur aufgrund der Endothermie deutlich ab, es bildet sich ein Cold-Spot mit einer Temperatur < 400 °C aus. Temperaturen in diesem Bereich können hinsichtlich der Bildung von Kohlenstoffschichten kritisch sein, so dass eine Verbesserung des Wärmeeintrags erforderlich ist. Dies zeigt sich auch daran, dass die Reaktion trotz fortschreitenden Methanumsatzes in weiten Teilen des Reaktors nahe am Gleichgewicht abläuft. Der Methanumsatz ist nicht kinetisch limitiert, sondern durch den Wärmeeintrag in das System.

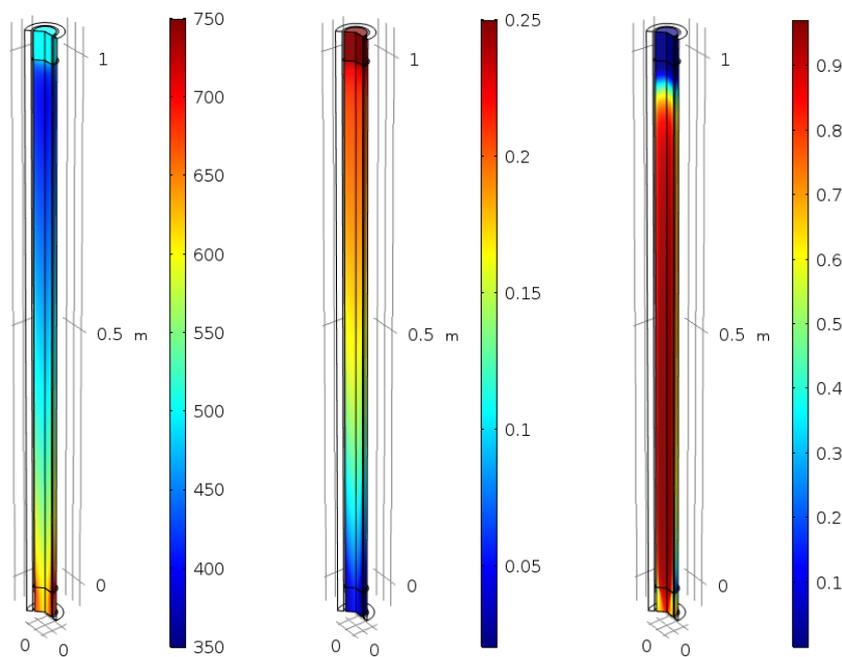


Abbildung 4-15: Berechnete Profile in einem Reaktionsrohr mit Durchmesser 35,9 mm und Länge 1.000 mm, links: Temperatur (°C), Mitte: Methanmolanteil, rechts: Verhältnis der Gaszusammensetzung zum Gleichgewicht (Quelle: DBI)

Um Verbesserungen hinsichtlich des Wärmeübergangs zu erreichen, wurden verschiedene geometrische Varianten des Reaktors erarbeitet, die sich in Durchmesser, Länge und Anzahl der Reaktionsrohre unterscheiden. Diese wurden im Modell umgesetzt und berechnet. Exemplarische Ergebnisse sind in **Tabelle 4-12** zusammengefasst. Obwohl insgesamt gute Methanumsätze von über 70 % erreicht werden können, ist die berechnete Cold-Spot-Temperatur für die dargestellten Varianten niedrig. Weitere Verbesserungen sind erforderlich, wobei auch der Druckverlust zu berücksichtigen ist, der mit 37 bis 101 mbar für Niederdruckanwendungen erheblich ist.

Tabelle 4-12: Ergebnisse der Simulation verschiedener Reaktorgeometrien (Quelle: DBI)

Rohrbündel	Massenstrom	Eintrittstemperatur	Austrittstemperatur	cold-spot-Temp.	Methanumsatz	Druckverlust
	kg/h	°C	°C	°C	%	mbar
1	36,6	500	654,14	398,68	79,2	101,4
2	36,6	500	644,81	399,1	77,0	81,91
3	36,6	500	654,18	397,56	79,9	36,76
4	36,6	500	646,98	403,37	77,9	81,1

In den mathematischen Modellen zur Simulation der Durchströmung des Katalysatorbettes sowie des Wärme- und Stofftransportes und der ablaufenden Reaktionen wurden aus den genannten Gründen nur die Dampfreformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion (Bi-Reformierung) verwendet. Neben dem Einfluss des Rohrdurchmessers wurde der Einfluss der Strömungsführung (Gleich- oder Gegenstrom) und der Raumgeschwindigkeit (GHSV) auf die Reformeraustrittstemperatur, die Abgasaustrittstemperatur, die niedrigste Temperatur im Katalysatorbett (cold-spot), den Methanumsatz und den Druckverlust untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

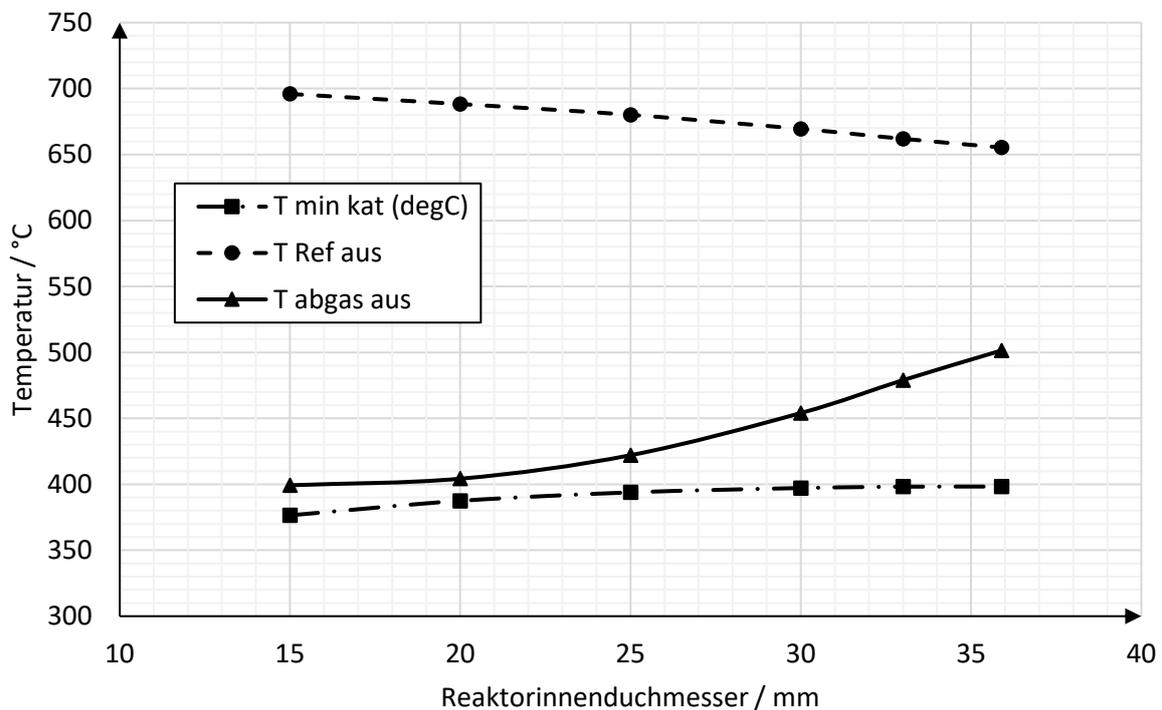


Abbildung 4-16: Reformataustrittstemperatur ($T_{\text{Ref aus}}$), Abgasaustrittstemperatur ($T_{\text{Abgas aus}}$) und niedrigste Temperatur im Katalysatorbett ($T_{\text{min kat}}$) in Abhängigkeit des Reaktordurchmessers ($l = 1 \text{ m}$, $\text{GHSV} = 270 \text{ h}^{-1}$) (Quelle: DBI)

Die Verringerung des Rohrdurchmessers führt aufgrund des verbesserten Wärmetransports zu einer Erhöhung der Reformtemperatur ($T_{\text{Ref aus}}$) bzw. zu einer Verringerung der

Abgasaustrittstemperatur. Als Folge der kürzeren Wärmetransportwege steigt in der Regel auch die Temperatur im Cold-Spot nahe dem Reaktoreintritt, da die benötigte Reaktionswärme besser zugeführt werden kann. Da jedoch die Abgastemperaturen am Reformereintritt und -austritt sinken, nimmt auch die Antriebsleistung ab, so dass die Katalysatortemperatur im cold-spot sinkt. Es ist jedoch zu beachten, dass bei Durchmessern unter 30 mm die Abgasaustrittstemperatur unter 500 °C und damit unter der Edukteintrittstemperatur liegt. Thermodynamisch ist dies durch den ausgeprägten Cold-Spot am Reaktoreintritt möglich, in dem die Temperaturen aufgrund der Endothermie stark absinken. In der technischen Anlage können diese Ergebnisse nicht erreicht werden, da das Abgas nach Verlassen des Reformers zur Vorwärmung der Edukte verwendet wird. Die Edukteintrittstemperatur würde entsprechend absinken.

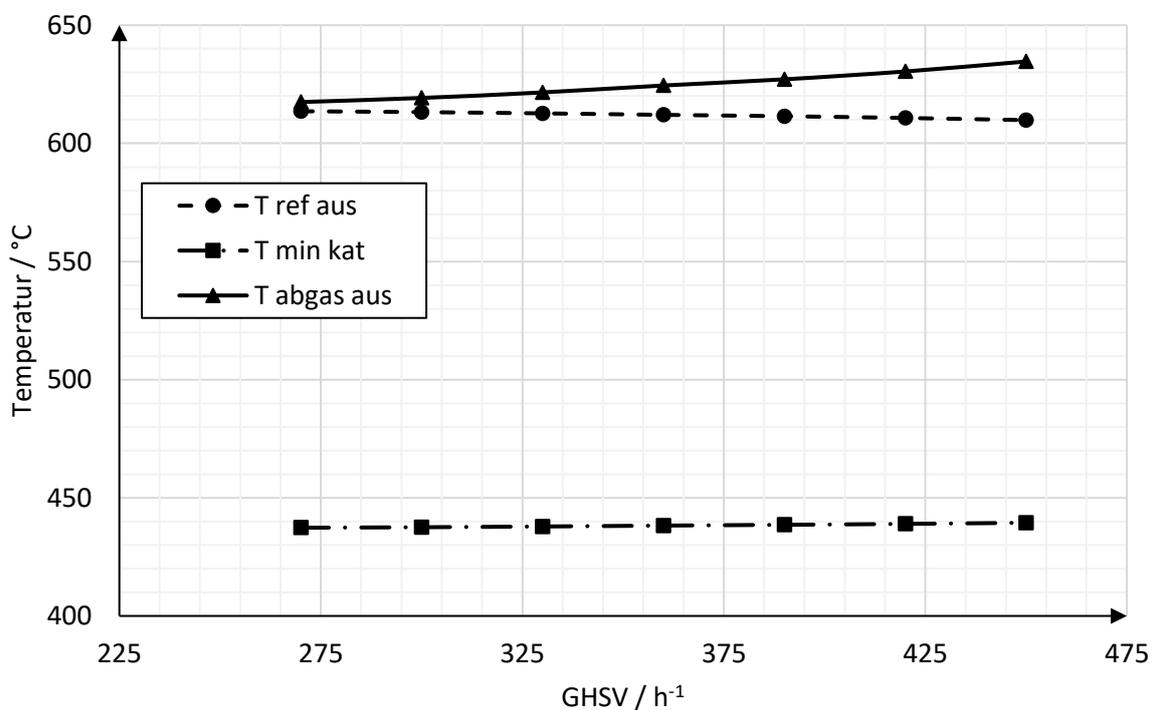


Abbildung 4-17: Reformataustrittstemperatur ($T_{\text{Ref aus}}$), Abgasaustrittstemperatur ($T_{\text{Abgas aus}}$) und niedrigste Temperatur im Katalysatorbett ($T_{\text{min kat}}$) in Abhängigkeit der GHSV ($l = 0,6 \text{ m}$, $d = 28,5 \text{ mm}$) (Quelle: DBI)

Zur Bewertung der Strömungsführung wurden Modelle mit angepasster Geometrie berechnet. Bei Gleichstromführung werden erwartungsgemäß geringere Reformataustrittstemperaturen als bei Gegenstromführung erreicht, die berechneten Temperaturen liegen jedoch im Bereich der Sollwerte nach dem Bilanzmodell. Entsprechend der niedrigeren Reformattemperaturen sind die Abgasaustrittstemperaturen bei Gleichstromführung höher, so dass die Eduktvorwärmung wie konzipiert durchgeführt werden kann. Unter realen Bedingungen würden die Edukttemperaturen im Gegenstrombetrieb zumindest bei niedrigen GHSV absinken und damit auch zu einer Absenkung der Reformattemperatur führen, so dass der scheinbare Vorteil technisch nicht in vollem Umfang zu erwarten ist.

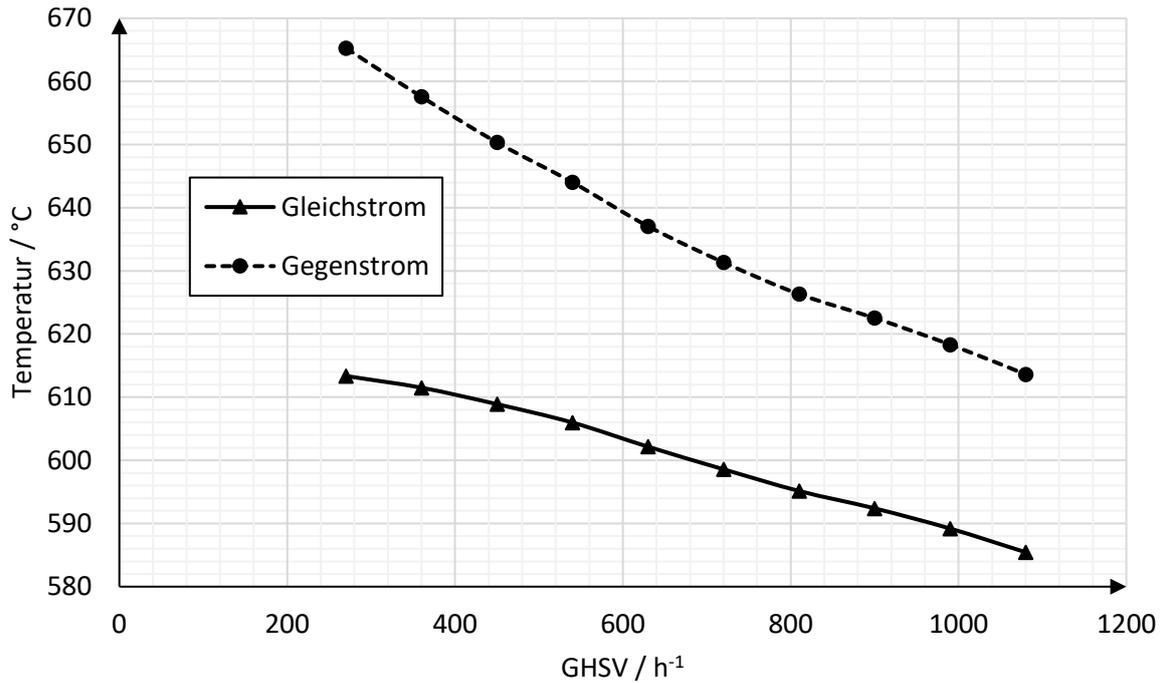


Abbildung 4-18: Reformataustrittstemperatur bei Gleich- und Gegenstromführung in Abhängigkeit der GHSV (d = 30 mm, l = 0,6 m) (Quelle: DBI)

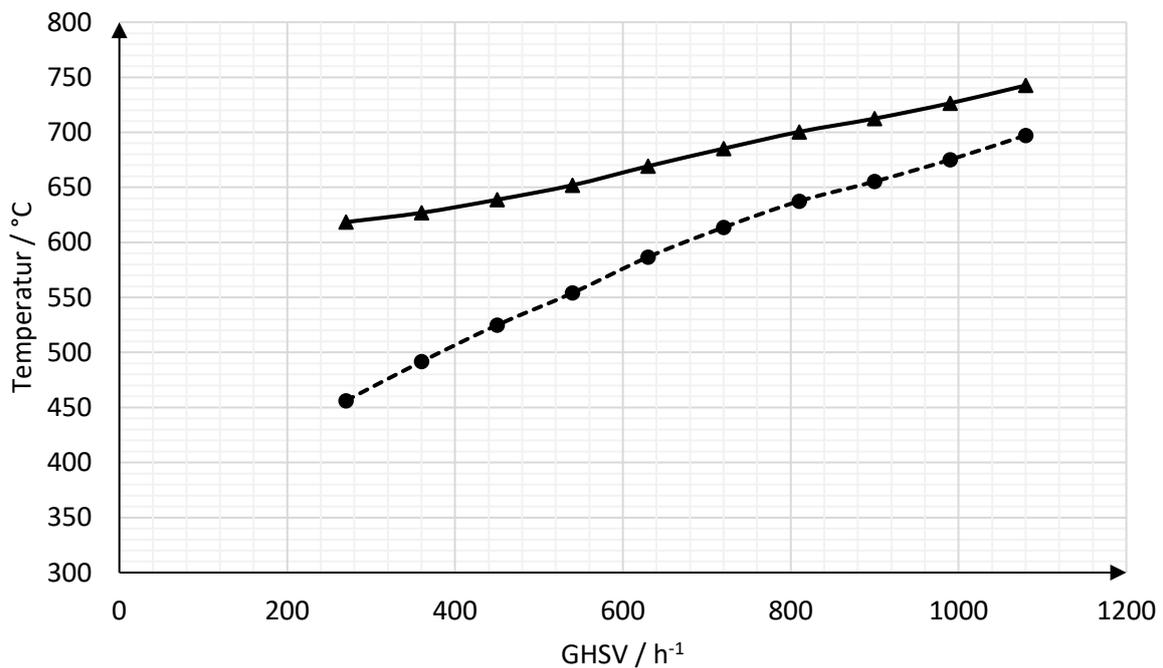


Abbildung 4-19: Abgasaustrittstemperatur bei Gleich- und Gegenstromführung in Abhängigkeit der GHSV (d = 30 mm, l = 0,6 m) (Quelle: DBI)

Da durch die Gleichstromführung das heiße Abgas in den Cold-Spot-Bereich geführt wird, ist auch die Cold-Spot-Temperatur höher als im Gegenstrom. Die Abhängigkeit von der GHSV bleibt bestehen.

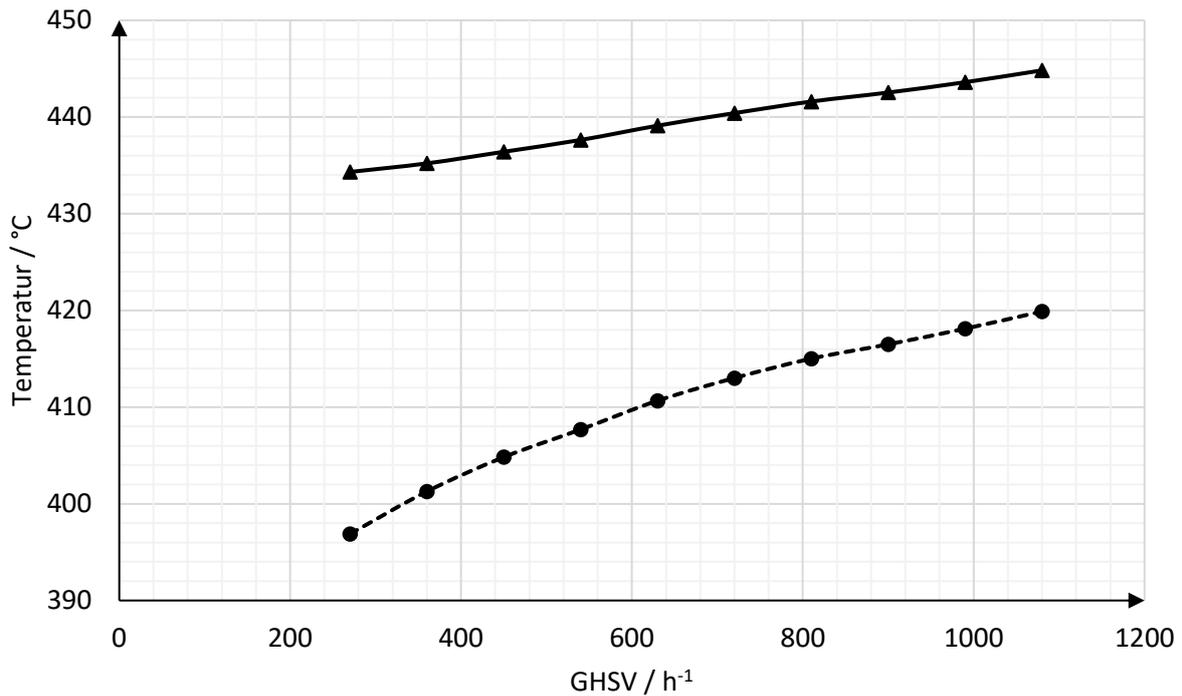


Abbildung 4-20: niedrigste Temperatur im Katalysatorbett bei Gleich- und Gegenstromführung in Abhängigkeit der GHSV ($d = 30 \text{ mm}$, $l = 0,6 \text{ m}$) (Quelle: DBI)

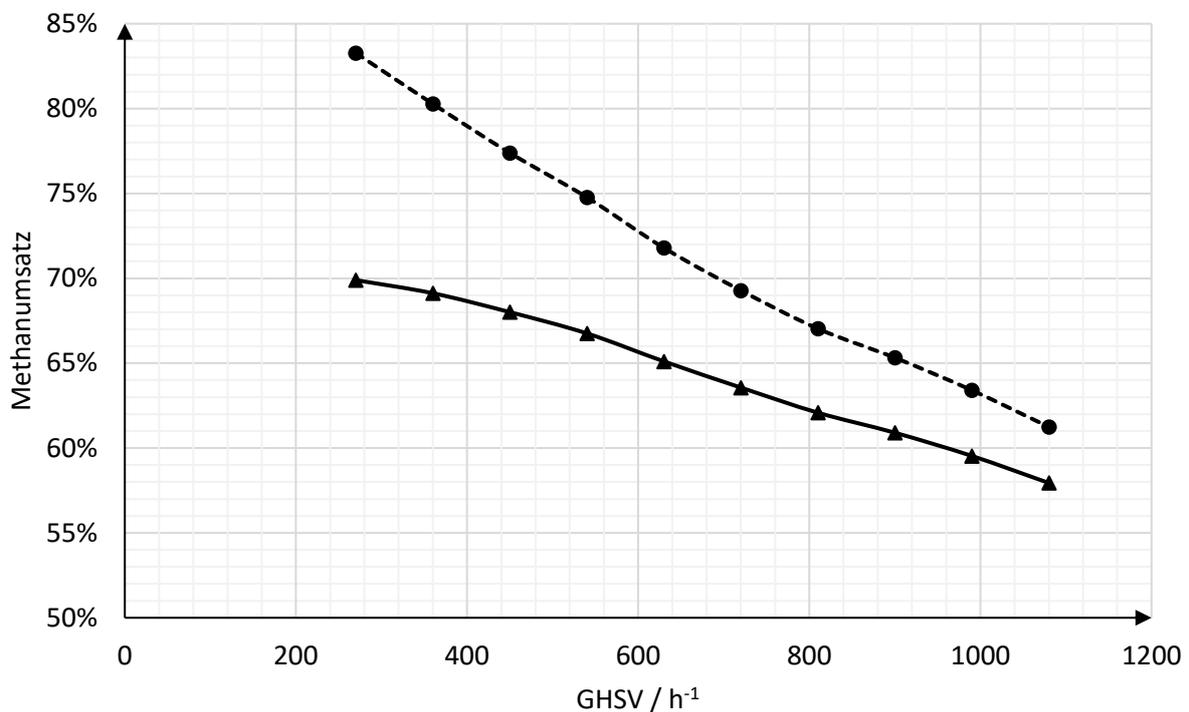


Abbildung 4-21: Methanumsatz bei Gleich- und Gegenstromführung in Abhängigkeit der GHSV ($d = 30 \text{ mm}$, $l = 0,6 \text{ m}$) (Quelle: DBI)

Die berechneten Umsätze sind bei Gleichstromführung aufgrund der Gleichgewichtsbeschränkung durch niedrigere Reformattemperaturen im Austrittsbereich geringer. Die größten Unterschiede ergeben sich bei niedrigen GHSV, wobei im Gegenstrom aufgrund der

Wechselwirkungen mit der Eduktvorwärmung tatsächlich niedrigere Temperaturen und Umsätze zu erwarten sind.

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Simulationen erfolgte die Festlegung der Geometrie unter Berücksichtigung der am Markt verfügbaren Halbzeuge:

Rohrinnendurchmesser: 28,5 mm

Wandstärke der Rohre: 2,6 mm

Stromführung: Gleichstrom

Zur Bestimmung der GHSV wurden auch für die Endgeometrie Berechnungen zum Einfluss der GHSV durchgeführt. Bedingt durch die Gleichstromführung nähern sich die Abgasaustrittstemperatur und die Reformataustrittstemperatur ($T_{\text{Ref aus}}$) mit abnehmender Raumgeschwindigkeit (GHSV) an, wobei die Abgasaustrittstemperatur ($T_{\text{Abgas aus}}$) sinkt und die Reformatemperatur ($T_{\text{min kat}}$) steigt. Die Cold-Spot-Temperatur wird nur geringfügig beeinflusst.

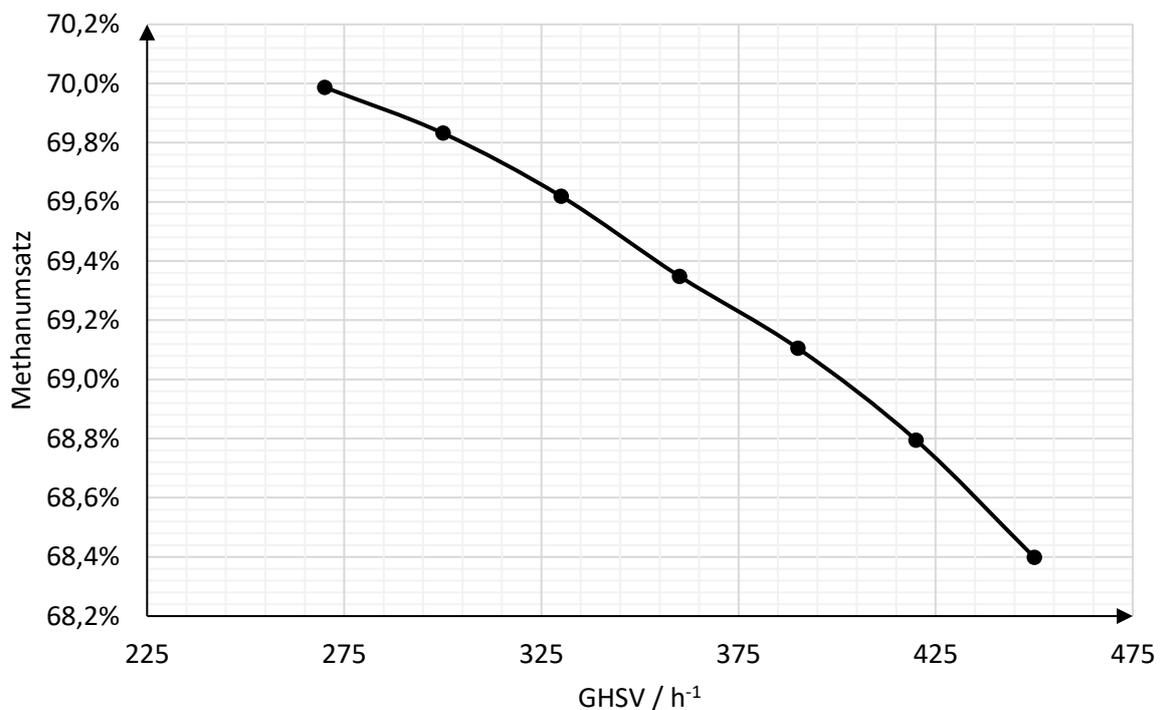


Abbildung 4-22: Methanumsatz in Abhängigkeit der GHSV ($l = 0,6$ m, $d = 28,5$ mm) (Quelle: DBI)

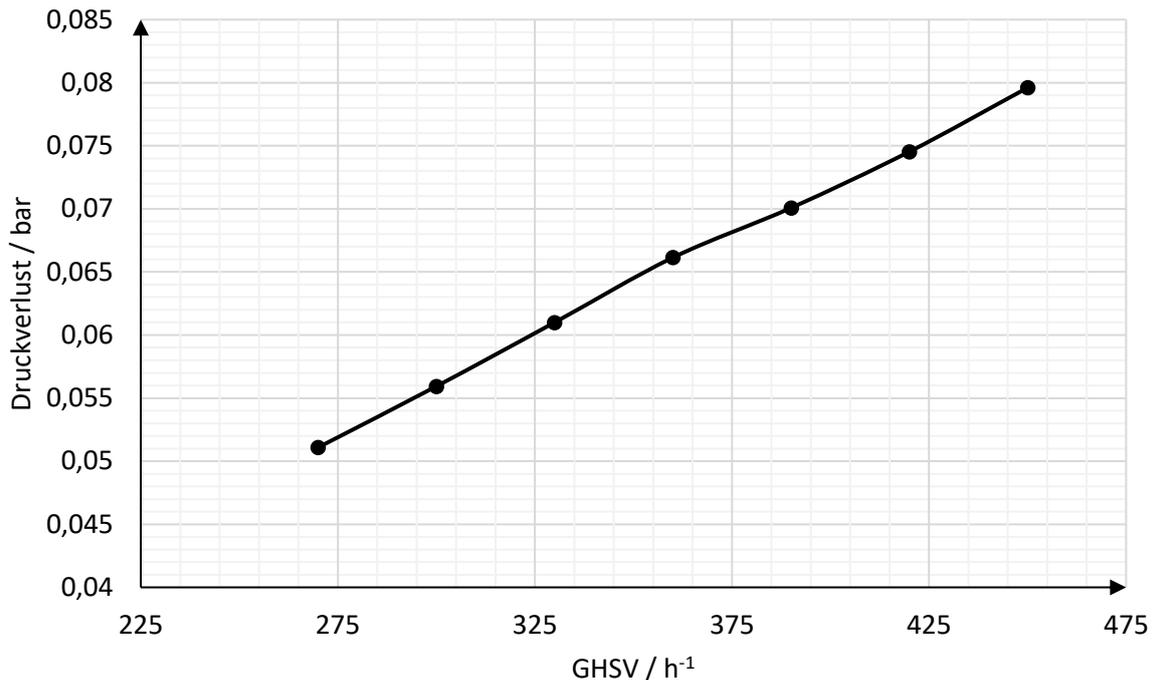


Abbildung 4-23: Druckverlust in Abhängigkeit der GHSV ($l = 0,6 \text{ m}$, $d = 28,5 \text{ mm}$) (Quelle: DBI)

Eine niedrige GHSV ist wegen des höheren Umsatzes und des geringeren Druckverlustes grundsätzlich zu bevorzugen, erhöht aber auch den Katalysatorbedarf und die Anzahl der erforderlichen Rohre. Nachteilig ist, dass mit steigender Raumgeschwindigkeit der Methanumsatz sinkt und der Druckverlust steigt. Der Reformer wird konstruktiv aufwendiger, teurer und vor allem größer. Daher wird ein Kompromiss zwischen Aufwand und Nutzen gesucht, der sich an einem zulässigen Druckverlust von 75 mbar orientiert. Dieser wird bis zu einer GHSV von 420 h^{-1} nicht überschritten. Der Reformer wird daher für eine GHSV von 420 h^{-1} ausgelegt, so dass bei einer Höhe des Katalysatorbettes (Rohrlänge) von $0,6 \text{ m}$ 54 Rohre benötigt werden. In den **Abbildungen 4-24 bis 4-26** sind die berechneten Temperatur- und Konzentrationsverläufe im Reaktor (TCR-Einheit) dargestellt.

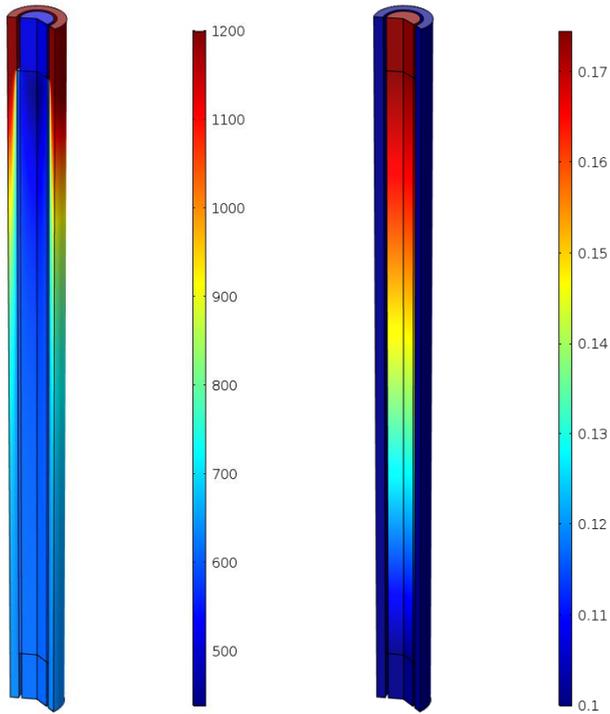


Abbildung 4-24 Temperaturprofil (°C, links) und Druckprofil (bar, rechts) im Reaktor, $l = 0,6 \text{ m}$, $d = 28,5 \text{ mm}$, $\text{GHSV} = 420 \text{ h}^{-1}$ (Quelle: DBI)

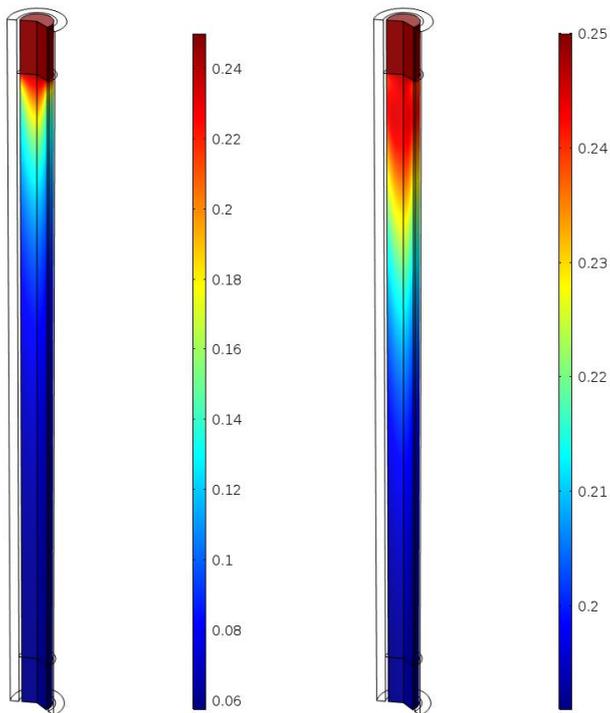


Abbildung 4-25: Molanteil Methan (links) und CO_2 (rechts) im Reaktor, $l = 0,6 \text{ m}$, $d = 28,5 \text{ mm}$, $\text{GHSV} = 420 \text{ h}^{-1}$ (Quelle: DBI)

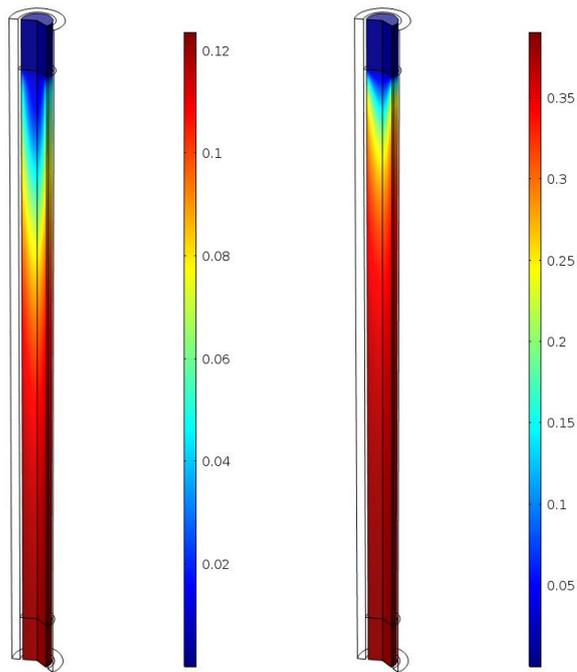


Abbildung 4-26: Molanteil Kohlenmonoxid (links) und Wasserstoff (rechts) im Reaktor, $l = 0,6 \text{ m}$, $d = 28,5 \text{ mm}$, $GHSV = 420 \text{ h}^{-1}$ (Quelle: DBI)

Für die wärmetechnische Auslegung des Reformers wurde ein Berechnungsmodell auf Basis eines analytischen Verfahrens (Nusselt-Zahl) erstellt und zur Berechnung der erforderlichen Wärmeübertragungsfläche (WÜF) verschiedener Reformerkonzepte verwendet, siehe **Tabelle 4-13**. Das Modell wurde zusätzlich um eine analytische Druckverlustberechnung über die Katalysatorschüttung und im Mantelraum erweitert, die eine grobe Abschätzung der Druckverlustentwicklung ermöglicht. Eine exakte Berechnung der Druckverluste über die Katalysatorschüttung ist mit dieser Methode aufgrund der veränderlichen Stoffeigenschaften (Volumenstromänderung, Zusammensetzung, Dichte, Viskosität) nur bedingt möglich, so dass hierfür auf die Werte der numerischen Simulation zurückgegriffen werden muss.

Tabelle 4-13: Ergebnisse der wärmetechnischen Auslegung der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

Rohr- bün- del	Erf. Wär- mestrom	Erf. WÜF	Rohre					Si- cher- heits- zu- schlag
			In- nen- Ø	Wand- stärke	Anzahl Rohre	Länge	Mantel- Ø	
	kW	m ²	mm	mm	-	mm	mm	%
1	18,2	3,31	35.9	3.25	31	1000	350	24,6
2	18,2	3,30	35.9	3.25	35	900	400	27,1
3	18,2	3,29	35.9	3.25	53	600	450	28,7
4	18,2	3,73	27.2	3.25	55	800	450	24,8

4.2.2 Konstruktion & Fertigung TCR-Einheit

Unter Berücksichtigung der zuvor gewonnenen Ergebnisse wurde das Layout der TCR-Einheit ausgewählt und mit Hilfe einer CAD-Software in ein 3D-Modell umgesetzt, siehe **Abbildung 4-27 und Abbildung 4-28**. Der Reformer verfügt über vier Medienanschlüsse (1) Eduktgas, (2) Produktgas, (3) und (4) Abgas sowie zwei Flanschanschlüsse (A) und (B) und soll über zwei Pratzen hängend montiert werden. Die Nennweiten der Medienanschlüsse sind für einen maximal zulässigen Druckverlust von $< 1 \text{ mbar/m}$ bei Volllast des Reformers ausgelegt. Eine konstruktive Besonderheit besteht darin, dass der Reformer zum thermischen Schutz des Außenmantelmaterials über eine 7-teilige Innenisolierung verfügt. Dies ermöglicht den Einsatz eines kostengünstigeren Stahls für den Außenmantel. Um die thermischen Spannungen (unterschiedliche Wärmedehnung und Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt) zwischen Reformerrohren und Außenmantel zu reduzieren, wird der Außenmantel mit einem Kompensator ausgestattet. Die Schwierigkeit bei der Auslegung des Reformers liegt in der Materialauswahl für die beiden Strömungsleitbleche, da diese hohen Temperaturen von bis zu $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt sind.

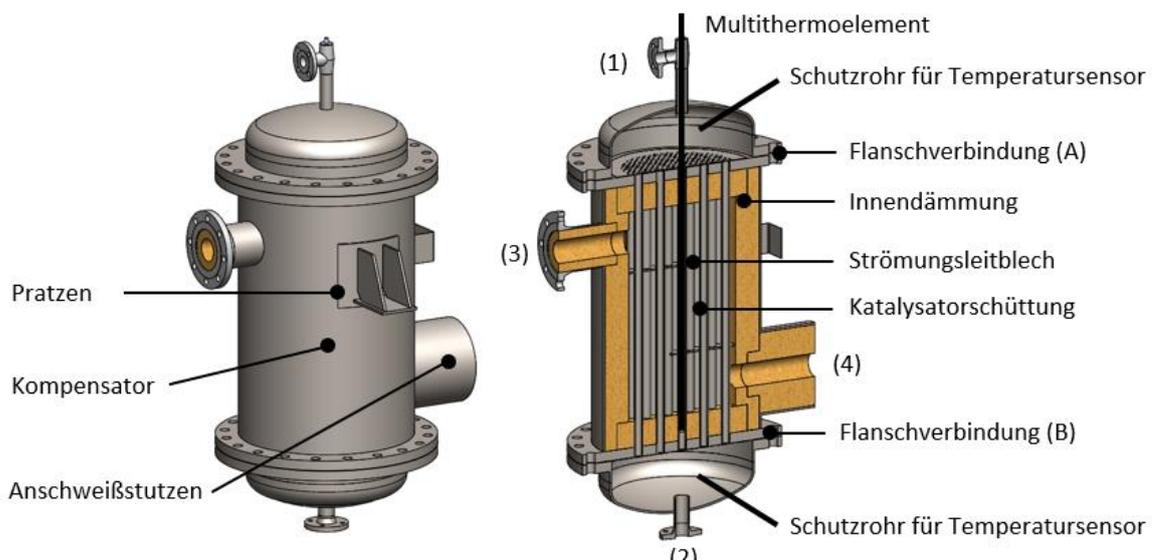


Abbildung 4-27: Bauteil-Layout der TCR-Reformereinheit (Quelle: MULTI, DBI)

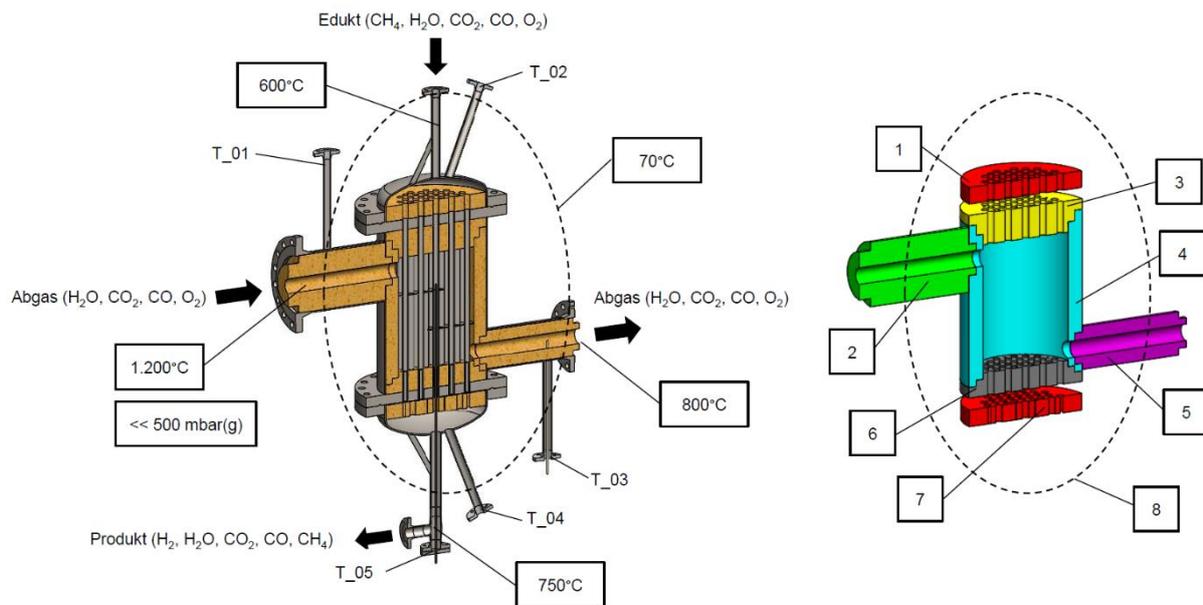


Abbildung 4-28: Bauteil-Layout der TCR-Reformereinheit (links) und Aufbau der Innendämmung (rechts)
(Quelle: MULTI, DBI)

Hinsichtlich der Randbedingungen des Prozesses (hohe Abgastemperatur, geringer Druckverlust) fand ein iterativer Entwicklungszyklus zwischen DBI und MULTI unter Berücksichtigung folgender Richtlinien und Normen statt:

- DIN 28011 Gewölbte Böden – Klöpperböden
- DIN EN 1092-1 Flansche und ihre Verbindungen
Runde Flansche für Rohre, Armaturen, Formstücke und Zubehörteile nach PN bezeichnet – Teil 1: Stahlflansche
- EN 1514-1 Maße für Dichtungen für Flansche mit PN-Bezeichnung
Teil 1: Flachdichtungen aus nichtmetallischem Werkstoff mit oder ohne Einlagen

Der Mantelraum sowie der Rohrraum sind für einen maximalen Überdruck (Auslegungsdruck) von $< 500 \text{ mbar}$ ausgelegt, wobei zu beachten ist, dass durch das Saugzuggebläse der Rohrraum mit Überdruck und der Mantelraum mit Unterdruck beaufschlagt wird. Es stellt sich eine maximale Druckdifferenz von 350 mbar ein. Die Auslegung des Reformers erfolgt für eine Abgastemperatur von 1.200°C , wobei am Mantel aufgrund der Innenisolierung niedrigere Temperaturen auftreten. Auch an den Rohroberflächen des Bündels sind Temperaturen $< 1.200^\circ\text{C}$ zu erwarten, da durch die Gasströmung im Rohr und die Endothermie der Reformierung eine Abkühlung der Rohre erfolgt. Die Rohre werden daher für 1.150°C ausgelegt. Im Bereich des Abgaseintritts ist die thermische Belastung durch Prallströmung und Gasstrahlung jedoch vergleichsweise hoch. Um eine Überschreitung der zulässigen Materialtemperatur von 1.150°C zu vermeiden, wurden Leitbleche vorgesehen, die die Strömung entsprechend umlenken. Zusätzlich erfolgt eine Temperaturmessung an der Rohroberfläche.

Die Festlegung der Konstruktion (Rohrlänge, -größe und -anzahl) orientiert sich an den Ergebnissen der Simulation, die entsprechenden Konstruktionszeichnungen wurden von MULTI erstellt. Die Werkstoffauswahl beschränkt sich aufgrund der Einsatzbedingungen auf austenitische Werkstoffe (1.4841) oder Nickelbasiswerkstoffe (2.4633) gemäß nachfolgender Tabelle.

Tabelle 4-14: Materialauswahl entsprechend dem Bauteil (Quelle: MULTI)

Bauteil	Hauptmaterial	max. zulässige Temperatur
Mantel	1.4841	800 °C
Böden	1.4841	800 °C
Stutzenflansche	1.4841	800 °C
Stutzenrohre	1.4841	800 °C
Rohrplatte	2.4633	1.250 °C
Äußere Schrauben und Muttern	1.4828	k. A.
Tragelemente	1.4841	800 °C
WT-Rohre	2.4633	1.250 °C
Dichtungen	1.4828 / Glimmer	k. A.

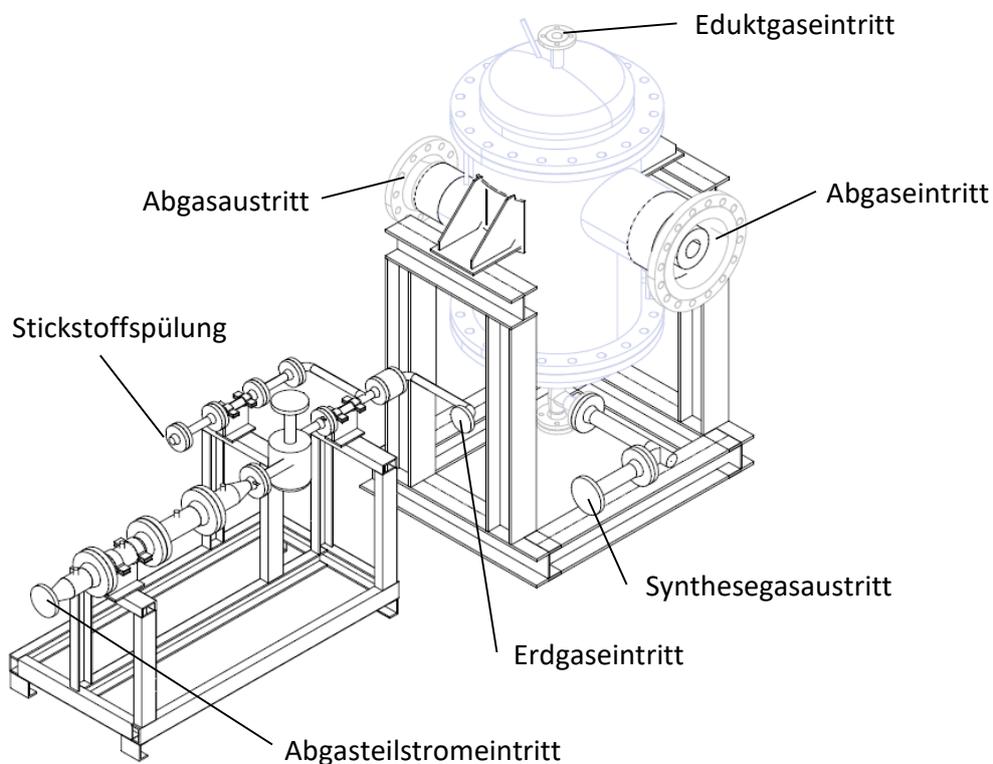


Abbildung 4-29: Definition der Schnittstellen an der TCR-Einheit (Quelle: MULTI)

Für die Aufstellungs- und Rohrleitungsplanung wurde der geplante Aufbau der TCR-Einheit, bestehend aus Abgasfilter, statischem Mischer, Rohrbündelreformer und MSR-Technik, skizziert. Die Geometrien des Stahlbaus sind in **Abbildung 4-29**, **Abbildung 4-30** und **Abbildung 4-31** dargestellt.

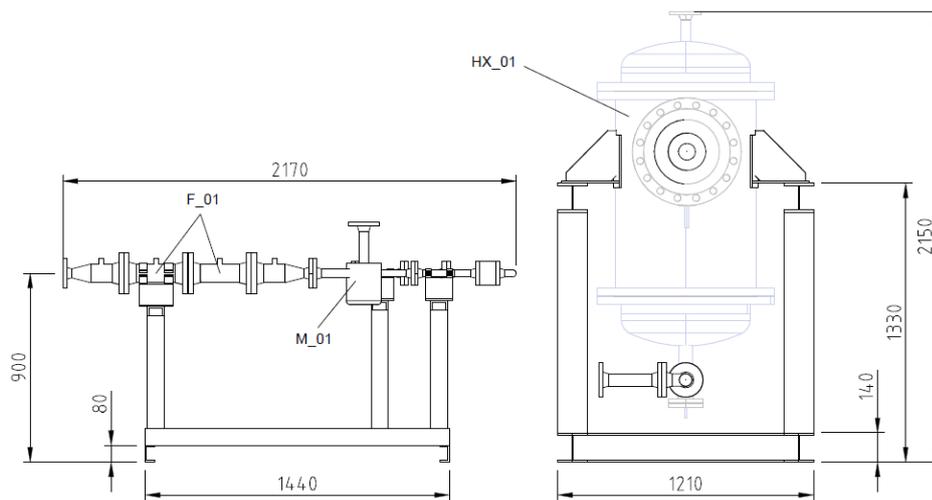


Abbildung 4-30: Seitenansicht mit Abmaßen der TCR-Einheit (Quelle: MULTI)

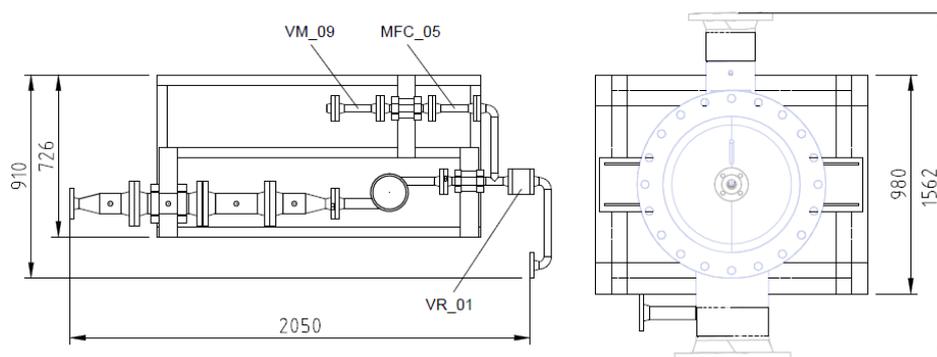


Abbildung 4-31: Draufsicht mit Abmaßen der TCR-Einheit (Quelle: MULTI)

Ausgehend von dem zuvor beschriebenen Konzept wurde die TCR-Einheit in Anlehnung an das Regelwerk AD-2000 konstruktiv umgesetzt. Maßgeblich für die Festlegung der Wanddicken waren die geringen Festigkeitswerte bei den hohen Betriebstemperaturen. Darüber hinaus musste bei der Detailkonstruktion der Temperaturdifferenz zwischen Mantel- und Rohrraum besondere Beachtung geschenkt werden. Um hier keine unzulässigen Beanspruchungen durch thermische Spannungen im Grundwerkstoff sowie in den Schweißnähten zu erhalten, war der Einsatz eines Kompensators im Behältermantel erforderlich. Das Rohrbündel besteht aus 55 Rohren mit einem Durchmesser von 33,7 mm, einer Wandstärke von 2,6 mm und einer Länge von 980 mm. Aufgrund der Innenisolierung im Mantelraum beträgt die effektive Rohrlänge ca. 650 mm. Das Rohrbündel verfügt über zwei Flansche DN600/PN16, die zur Befüllung und zum Katalysatorwechsel dienen. Die TCR-Einheit ist in zwei Strömungsräume unterteilt, den Mantelraum und den Rohrraum. Der Mantelraum ist für einen Auslegungsdruck von 0,5 bar(g) und

eine Auslegungstemperatur von 800 °C ausgelegt. Der Rohrraum ist für einen Auslegungsdruck von 0,5 bar(g) und eine Auslegungstemperatur von 1.250 °C ausgelegt. Das Ergebnis ist in **Abbildung 4-32** dargestellt.

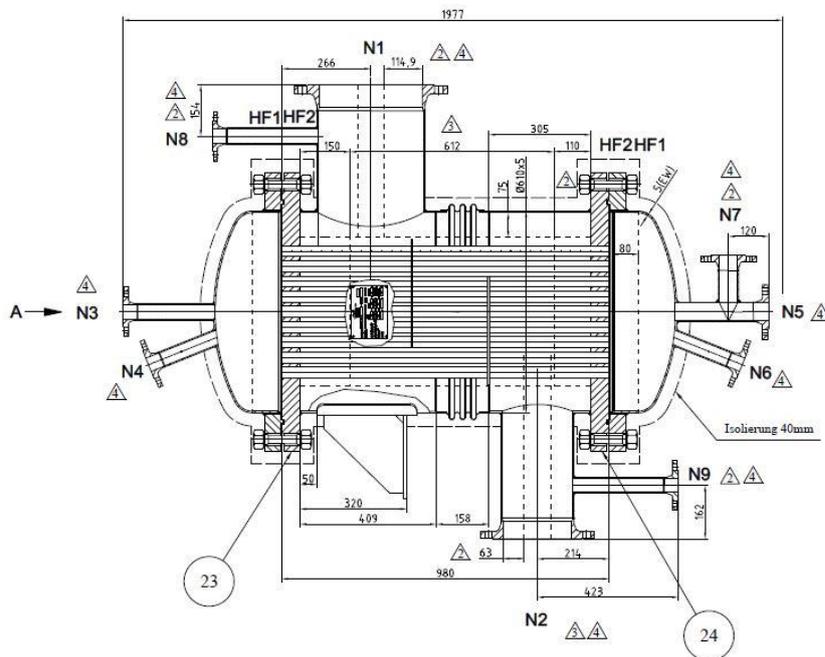


Abbildung 4-32: Auszug aus Konstruktionszeichnung der TCR-Einheit (Quelle: MULTI)

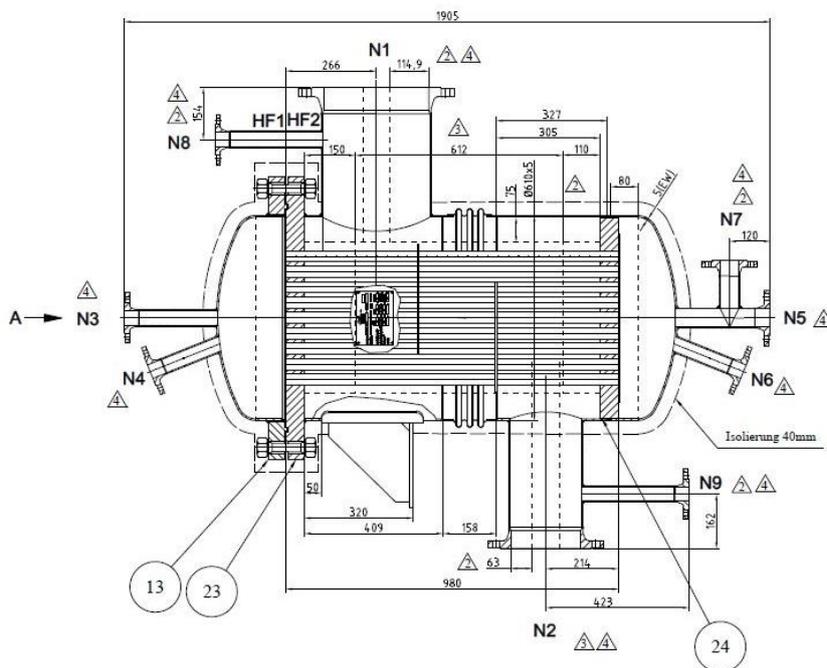


Abbildung 3-33: Auszug aus finaler Konstruktionszeichnung der TCR-Einheit (Quelle: MULTI)

Das in **Abbildung 4-32** dargestellte Reformersdesign führte in der fertigungstechnischen Detauslegung zu nicht akzeptablen Materialkosten, so dass eine konstruktive Umgestaltung der TCR-Einheit zur Einsparung von Ressourcen notwendig wurde. Diese erfolgte in Abstimmung zwischen DBI und MULTI, um neben konstruktiven / finanziellen Aspekten auch

verfahrenstechnische Aspekte zu berücksichtigen. Das Ergebnis der iterativen Überarbeitung ist in **Abbildung 4-33** dargestellt.

Nach Abschluss der Materialbeschaffung wurde mit der Fertigung der Reformerbaugruppe begonnen. Da die TCR-Einheit hinsichtlich der Schweiß- und Isolierarbeiten die längste Fertigungszeit aufwies, wurde mit der Fertigung dieser Einheit begonnen. Der komplexe Aufbau des Apparates erforderte eine Anpassung der Montagereihenfolge. Im ersten Schritt wurde das Rohrbündel mit der oberen Flanschplatte verschweißt und der Apparatekopf bzw. -boden gefertigt. Aufgrund des im Konzept beschriebenen Aufbaus musste das Gerät mehrmals zur Isolierungsfirma transportiert und die Innenisolierung angebracht werden. Dies führte dazu, dass der Mantelraum in mehreren Schritten gefertigt wurde und schließlich aus zwei Hälften bestand. Die beiden Mantelteile wurden mit der Flanschplatte bzw. der Bodenplatte verschweißt und anschließend beim Isolierer mit der Innenisolierung ausgekleidet. Als Dämmung wurden zwei vorgefertigte Dämmplatten mit dem Lochbild des Rohrbündels eingelegt. Anschließend konnte die Mantelisolierung angebracht werden. Diese besteht aus drei Ringen, die aus einem flexiblen Hochtemperaturfaserdämmstoff mit einem Längenübermaß gefertigt wurden. Hierdurch kann bei Kompression der Ringdämmung durch die Montage des Apparates die temperaturbedingte Längenausdehnung des Hüllrohres während des Betriebes kompensiert werden. Nach Abschluss der Isolierarbeiten wurden die Umlenkleche montiert und die restlichen Mantelteile zusammengefügt. Die Schwierigkeit bestand darin, die 54 Rohre des Rohrbündels durch die eingelegten Dämmplatten zu führen, ohne diese zu beschädigen. Abschließend wurden die offenen Rundnähte am Mantel sowie das Rohrbündel und der Apparateboden mit der Bodenplatte verschweißt.

4.2.3 Entwicklung der Abgasreinigung

Basierend auf den oben genannten Erkenntnissen ist das trockene Abgasreinigungsverfahren mit Flugstromreaktor und nachgeschalteten Gewebefiltern für den Prozess anwendbar, bedarf jedoch einer individuellen Auslegung in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgrad des Aluminiumschrotts und den Randbedingungen (Temperatur, max. Druckverlust, etc.). Da in der Demonstrationsanlage nur „sauberer“ Aluminiumschrott eingeschmolzen werden soll, der keine sauren Bestandteile wie HCl, HF, Cl₂ oder SO₂ freisetzt, kann im Hinblick auf die Gesamtprojektkosten auf die Reinigungsstufe verzichtet werden. Die Reinigung von prozessbedingten Stäuben sowie von Schwefel ist dennoch erforderlich. Für den Versuchsbetrieb soll ein Filterabscheider zur Staubabscheidung eingesetzt werden.

Da die Katalysatoren auch gegenüber organischen Schwefelverbindungen, die z. B. als Odo-rieremittel im Erdgas enthalten sind, empfindlich sind, ist zusätzlich eine Entschwefelung des Erdgases erforderlich. Hierfür werden die Entschwefelungsmaterialien DP-45 und DP-200 mit einer maximalen Beladungskapazität von ca. 2 Ma.-% (20 mg/g) eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Materialien können in der ersten Adsorptionsstufe Schwefelwasserstoff (H₂S), Carbonylsulfid (COS) und Mercaptane und in der zweiten Adsorptionsstufe DMS und THT adsorbiert werden. Der Auslegungsdruck des Entschwefelungs-

behälters sollte dem maximalen Anschlussdruck des Erdgases entsprechen. Die Adsorption erfolgt bei Umgebungstemperatur. Unter der Annahme eines maximalen Erdgasvolumenstroms von 10 m³/h und einer typischen Schwefelbeladung in Abhängigkeit vom Standort der Anlage von max. 8 mg/m³ liegt eine Schwefelmenge von 80 mg/h im Erdgas vor. Ausgehend von der Beladung des Entschwefelungsmaterials werden im ungünstigsten Fall 4 g/h Aktivkohle benötigt. Dies entspricht bei einer Versuchsbetriebszeit von 1.500 h einem Aktivkohlebedarf von 6 kg (≈ 7 l). Die Berechnung ist in **Tabelle 4-15** dargestellt.

Tabelle 4-15: Abschätzung der Menge des Entschwefelungsmaterials (Quelle: DBI)

Standort	Volumenstrom Erdgas	S-Beladung	S-Menge	Beladungsfähigkeit	Entschwefelungsmaterialbedarf		
					4 g/h	1.500 h	6 kg (≈ 7 l)
Essen	10 m ³ /h	8 mg/m ³	80 mg/h	2 Ma.-%	4 g/h	1.500 h	6 kg (≈ 7 l)

Auf der Grundlage des erforderlichen Entschwefelungsmaterialbedarfs wurde ein Behälter ausgelegt und der zu erwartende Druckverlust abgeschätzt. **Tabelle 4-16** zeigt die Abmessungen des Entschwefelungsgefäßes.

Tabelle 4-16: Abschätzung des Druckverlustes über die Entschwefelung

Volumen	Durchmesser	Länge	Partikelgröße	Druckverlust
Ca. 7 l	DN 150 (155,4 mm)	400 mm	1,6 mm	≈ 7 mbar

Basierend auf diesen Erkenntnissen und unter Berücksichtigung eines maximalen Abgasmassenstroms von 30,5 kg/h konnte der Filterabscheider zur Reinigung der prozessbedingten Stäube technisch ausgelegt werden. Der Filterabscheider besteht aus einem 3-lagigen Drahtgewebe, welches mittels einer Einfassung zu einer Ronde zusammengefasst wurde. Der Filtrationsabscheider hat einen Gesamtdurchmesser von ca. 80 mm und ist in der Lage, Staubpartikel bis zu einer Korngröße > 50 µm abzuscheiden. Der Beladungszustand des Filterabscheiders wird über eine Druckdifferenzmessung gemessen. Im „sauberen Zustand“ weist der Filterabscheider einen Druckverlust von ca. 3 mbar auf. Die Besonderheit des Filtrationsabscheiders liegt in seiner einfachen Regenerierbarkeit. Dazu kann der Filter aus der Rohrleitung ausgebaut und gereinigt werden.

4.2.4 Entwicklung des MSR-Konzeptes

Ein MSR-Konzept wurde unter Berücksichtigung des Sicherheitskonzeptes erstellt und kann für die TCR-Einheit im R&I-Fließbild (**Abbildung 4-34**) nachvollzogen werden.

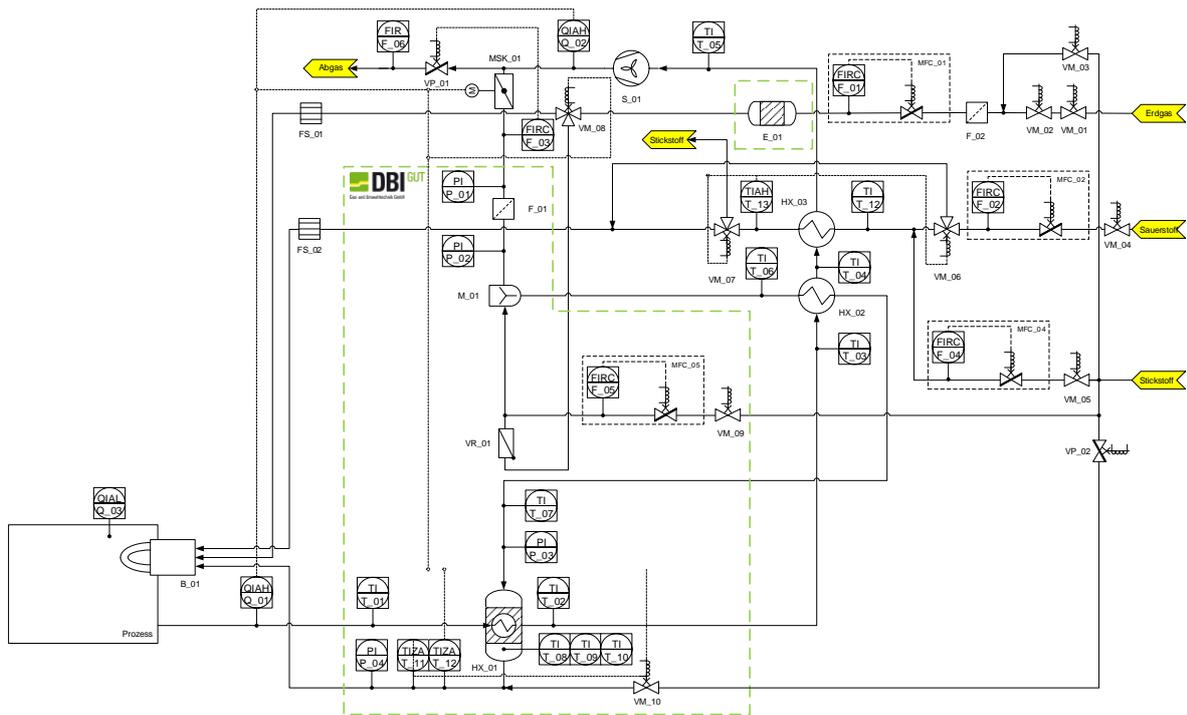


Abbildung 4-34: R&I-Fließbild der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

Das Abgas wird über ein Saugzuggebläse S_01 durch den Mantelraum des TCR-Reformers sowie zwei Wärmetauscher HX_02 und HX_03 gesaugt, über eine Staubfiltereinheit geleitet, mit entschwefeltem Erdgas vermischt und anschließend über die Katalysatorschüttung geleitet. Die Menge des zu reformierenden Abgases wird über einen Massendurchflussmesser F_03, ein Proportionalventil VP_01 und dem vorliegenden Gegendruck über die TCR-Einheit geregelt. Überschüssiges Abgas wird über einen Schornstein an die Umgebung abgegeben. Das zu reformierende Abgas wird anschließend über einen statischen Mischer M_01 mit dem entschwefelten Erdgas vermischt und über einen Massendurchflussregler F_01 dosiert. Um Rückströmungen in die Erdgasleitung zu vermeiden, ist eine Rückschlagklappe VR_01 vorgesehen. Im nächsten Schritt wird das Eduktgas, bestehend aus Wasserdampf, Erdgas, Kohlendioxid und -monoxid sowie Restsauerstoff, über einen Wärmetauscher HX_02 vorgewärmt und der TCR-Einheit zugeführt. Vor und nach der Reformereinheit befinden sich Temperatur- und Drucksensoren. So kann einerseits der Druckverlust über die Katalysatorschüttung (P_03, P_04) und andererseits die Wärmetauscherfläche (T_01, T_02, T_04, T_06) bilanziert werden. Jeder Wärmetauscher ist mit einer Temperaturmessstelle am Ein- und Austritt ausgestattet. Der Sauerstoffvorwärmer ist mit einem Überhitzungsschutz ausgestattet, so dass bei einem kritischen Temperaturanstieg des Sauerstoffs (T_13) ein Bypass um den Vorwärmer geöffnet wird und der Sauerstoff kalt in den Brenner eingespeist wird. Um eine Überhitzung des Vorwärmers und gleichzeitig des Saugzuggebläses zu vermeiden, wird der Sauerstoffvorwärmer mit Stickstoff durchströmt, der anschließend an die Umgebung abgegeben wird. Zusätzlich ist eine Stickstoffspülleitung nach der TCR-Einheit vorgesehen, um den bivalenten Brenner vor Überhitzung zu schützen. Bei Überschreiten einer kritischen Temperatur (T_11 und T_12) öffnet das Magnetventil VM_11 und es wird kalter Stickstoff eingespritzt. Die

Temperaturmessstelle im Synthesegas ist als sicherheitsrelevante Messgröße redundant ausgeführt, um neben dem Überhitzungsschutz auch eine Rückzündung des Synthesegases zu detektieren.

Während des Anfahrvorganges wird die TCR-Einheit nur im Mantelraum mit Abgas durchströmt. Das Proportionalventil VP_01 ist vollständig geöffnet und die motorische Stellklappe MSK_01 geschlossen, so dass der gesamte Abgasmassenstrom über den Kamin an die Umgebung abgegeben werden kann. Bei der Erstinbetriebnahme sollte die Anlage einige Stunden in dieser Stellung betrieben werden, um organische Bestandteile der Isolierung zu lösen, die den Katalysator stören könnten. Dies ist insbesondere bei Neuzustellungen des Ofenraumes zu beachten. Um eine Überhitzung des Katalysators beim Anfahrvorgang zu vermeiden, wird der Reformer mit Stickstoff gespült. Dazu öffnet das Magnetventil VM_09 und der Massendurchflussregler MFC_05 stellt einen Stickstoffdurchfluss ein. Um sicherzustellen, dass durch Leckagen kein explosionsfähiges Gemisch entsteht und zum Schutz des Katalysators (evtl. Verbrennung im Katalysatorbett) wird nach dem Ofen und dem Saugzuggebläse die Sauerstoffkonzentration gemessen. Wird eine erhöhte Sauerstoffkonzentration gemessen, wird die motorische Absperrklappe MSK_01 geschlossen, das Regelventil VP_01 geöffnet und der Reformer mit Stickstoff MFC_05 gespült.

4.3 Versuchsstandaufbau

Für den Funktionsnachweis der TCR-Einheit wurde unter Nutzung der vorhandenen Gasinfrastruktur (Messtechnik, Gasmischanlage, Sicherheitseinrichtungen etc.) und Brennertechnik (Erdgas-Luft-Brenner und Prüfflammrohr) am DBI in Freiberg ein separater Versuchsstand konzipiert. **Abbildung 4-35** zeigt den Versuchsaufbau. Basierend auf dem R&I-Fließbild wurden ein Sicherheitskonzept (HAZOP), eine Rohrleitungs-, eine Instrumentierungs-, eine Armaturen- und eine Equipment Liste erstellt.

Auf Basis des endgültigen R&I-Fließbildes und der technischen Dokumentation der Armaturen, Instrumente und Apparate konnte die theoretische Planung des Versuchsstandes abgeschlossen werden.

Der Versuchsstand besteht aus folgenden Hauptkomponenten:

- elektrischer Verdampfer zur Wasserdampfbereitstellung,
- Entschwefelung zur Erdgasaufbereitung,
- statischer Mischer zur Eduktgasvormischung,
- Konditionierer zur Vorwärmung des Eduktgases,
- Reformer zur Synthesegasherstellung,
- Prüfflammrohr zur Verbrennung des entstandenen Synthesegases und
- Ofen zur Bereitstellung des Abgases.

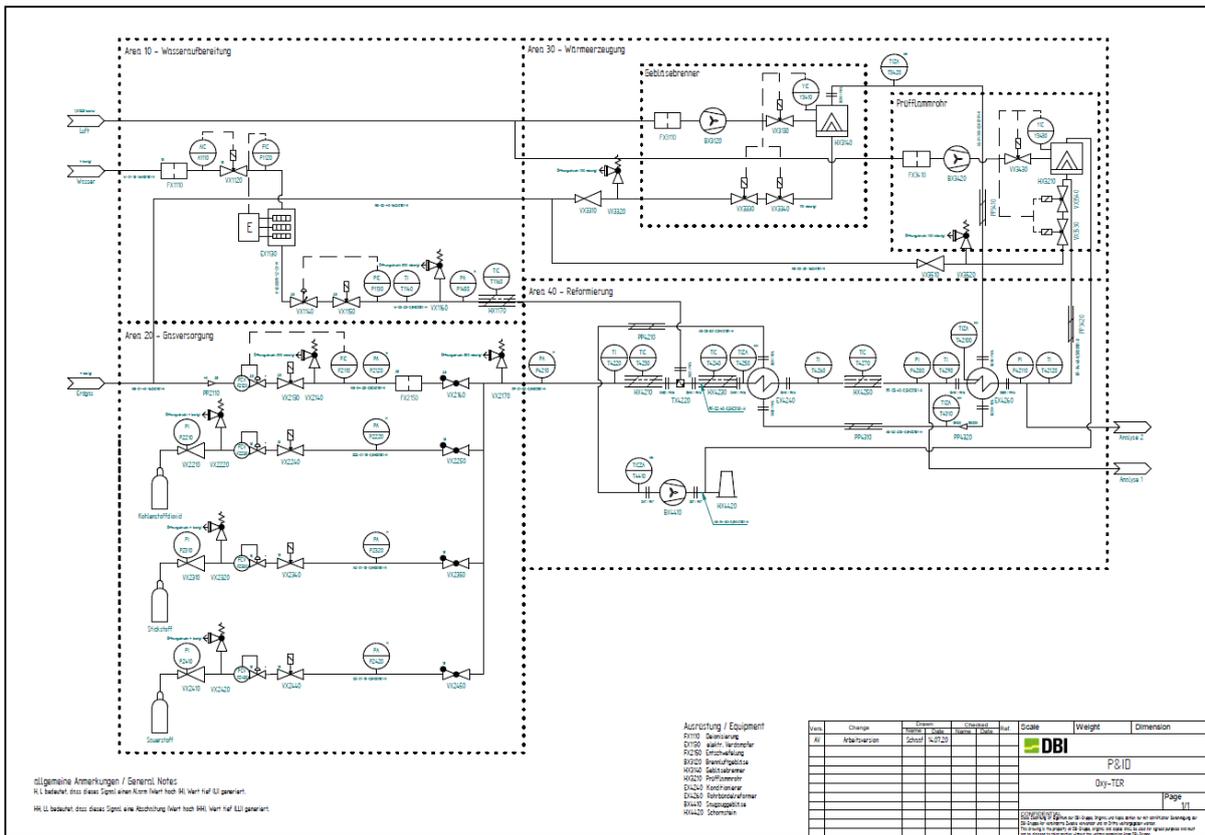


Abbildung 4-35: P&ID zum Funktionsnachweis der TCR-Einheit am DBI in Freiburg (Quelle: DBI)

Das Eduktgas, bestehend aus Wasserdampf, Kohlendioxid und entschwefeltem Erdgas, wird zunächst im statischen Mischer gemischt und anschließend im Konditionierer vorgewärmt. Schließlich wird das Eduktgas dem Reformer zugeführt. Die für die endotherme Reaktion erforderliche Wärme wird über die Enthalpie des Abgases bereitgestellt, die in einem mit Erdgas betriebenen Ofen bereitgestellt wird. Das entstehende Produkt- bzw. Synthesegas wird in der Versuchsflamme mit einem weiteren Erdgasbrenner (Stützbrenner) verbrannt. Dieser Versuchsaufbau unterscheidet sich deutlich vom TCR-Gesamtprozess, dient jedoch nur dem Funktionsnachweis und der Erprobung des Reformers.

Die Auslegung des statischen Mixers wurde durch CFD-Simulationen begleitet. Anhand der Simulationsdaten konnte das Mischverhalten in der Vormischkammer für die Vorversuche am DBI mit dem CH₄/CO₂ & Dampfgemisch bewertet werden. Der Mischkammer wurden zwei Stoffströme über die Seitenrohre zugeführt:

- Wasserdampf (rot) mit 14 kg/h und
- CH₄/CO₂ mit 23,46 kg/h

Der Austritt des Mischgases wurde über ein zentrales Rohr mit einem Druck von p = 1 bar(a) angenommen. Aufgrund der minimalen Temperaturunterschiede der Medienströme wurde ein isothermes Berechnungssystem gewählt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-36** dargestellt.

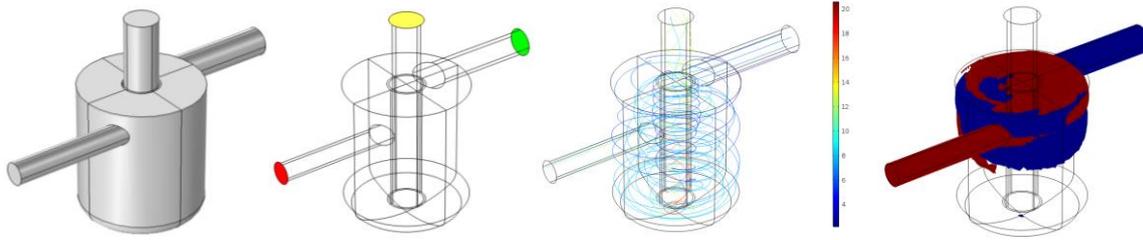


Abbildung 4-36: Simulationsergebnisse zur Bewertung des Mischverhaltens der Vormischkammer (Quelle: DBI)

Wie zu erkennen ist, bildet sich eine Tangentialströmung aus. Im statischen Mischer wird eine gute Durchmischung erreicht, was an den geringen Konzentrationsgradienten zu erkennen ist (viertes Bild von links). Signifikante Konzentrationsgradienten sind nur im Einlaufbereich zu erkennen. Die größten Abweichungen befinden sich im oberen Teil des Mixers in der Nähe des Einlaufs mit ca. $\pm 5\%$ vom Mittelwert des Dampfgehaltes. Anhand der Ergebnisse wurde der statische Mischer für die Anwendungen optimiert. Für die Auslegung der elektrischen Begleitheizungen wurden Rohrleitungspläne mit allen Einbauten wie Armaturen und Instrumentierung für die entsprechenden Rohrleitungen erstellt.

Die Abschätzung der erforderlichen Rohrlängen für die Stichleitungen der temperaturempfindlichen Druckmessstellen wurde im Rahmen der Prüfstandsauslegung ebenfalls durch CFD-Simulationen begleitet. Unter den Annahmen:

- Umgebungstemperatur: 25 °C,
- Wärmeübergang zur Umgebung: 5 W/(m²K) und
- max. zulässige Temperatur an der Messstelle: 80 °C

ergeben sich die in **Abbildung 4-37** dargestellten erforderlichen Rohrlängen, um eine Überhitzung des Druckaufnehmers zu vermeiden.

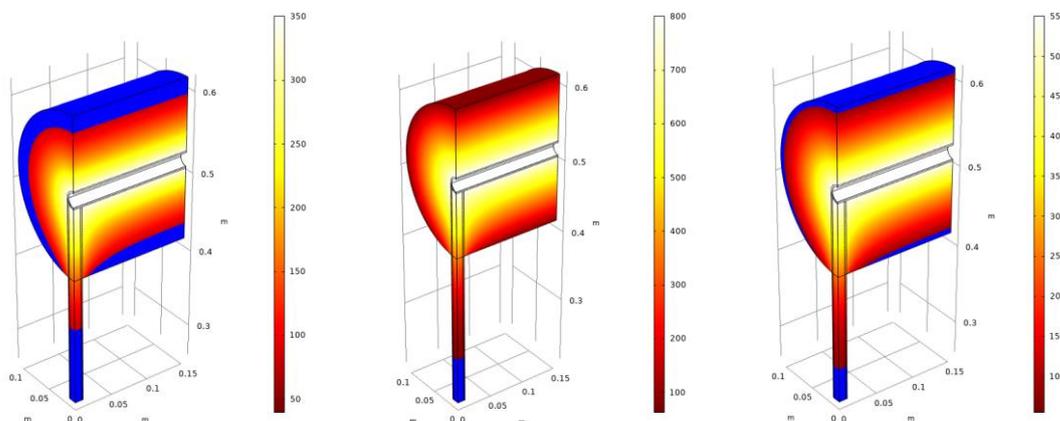


Abbildung 4-37: Simulationsergebnisse zur Abschätzung der notwendigen Rohrlängen (Quelle: DBI)

Die Simulationsergebnisse basieren auf einer Sensitivitätsanalyse (vgl. **Abbildung 4-38**), die zeigt, dass neben der Mediumstemperatur auch die Länge der Stichleitung selbst einen Einfluss hat. Die maximal zulässige Messstellentemperatur beträgt 80 °C. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für die Druckmessstellen P1130, P1450, P4210 und P42110 dargestellt.

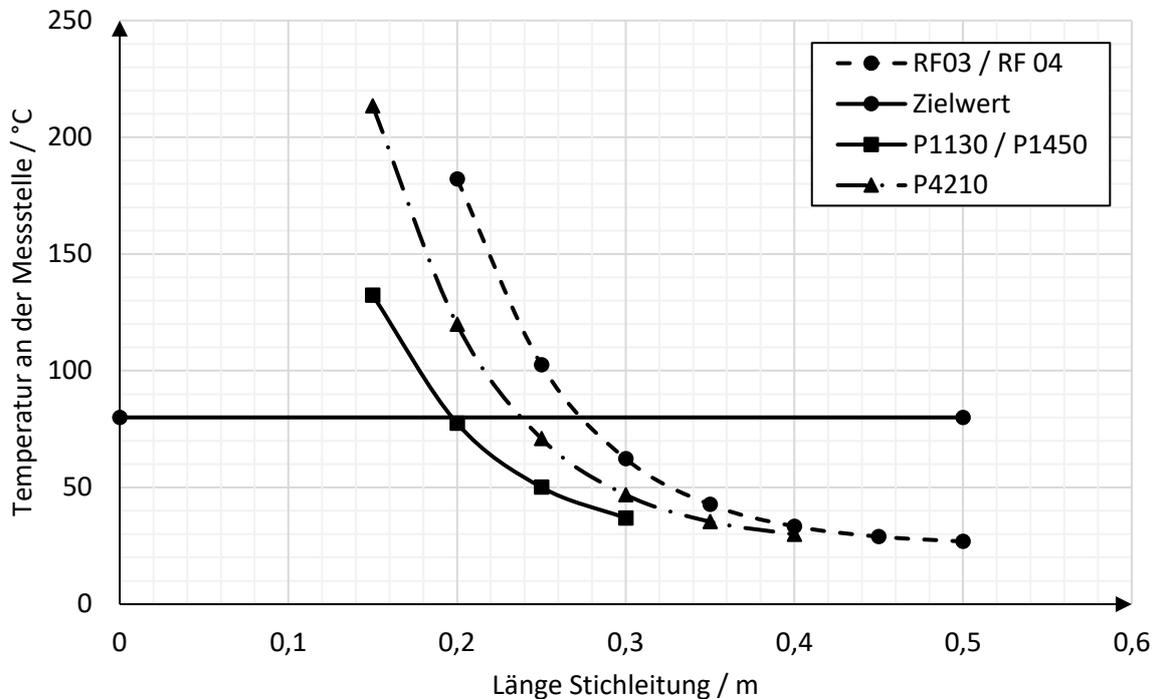


Abbildung 4-38: Ergebnisse der Sensibilitätsanalyse zur Stichleitungslänge (Quelle: DBI)

Aufbauend auf dem 3D-Modell, dem R&I-Fließbild und dem MSR-Konzept wurden eine Gefährdungsbeurteilung sowie Betriebsanweisungen nach Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) für die eingesetzten Stoffe und die Gesamtanlage erstellt.

Das Sicherheitskonzept des Versuchsstandes zur Untersuchung des Reformers am DBI wurde auf der Grundlage der durchgeführten Gefahrenanalyse erstellt. Es besteht neben zahlreichen Überdrucksicherheitsventilen aus einer Sicherheits-SPS mit mehreren Temperaturmessstellenkarten. Damit kann eine mögliche Überschreitung der Auslegungstemperatur genau überwacht und eine Zerstörung der Apparate und Rohrleitungen verhindert werden. Neben den Auslegungsparametern Druck und Temperatur der Apparate wurden weitere Prozessparameter in einer Ursache-Wirkungs-Matrix definiert. Diese dient im Wesentlichen der Visualisierung des Prozessablaufs, indem Programmabläufe der Aktoren bei Grenzwertüberschreitungen der Sensoren definiert wurden. Dabei wird zwischen sicherheitsgerichteten und nicht sicherheitsgerichteten Kenngrößen unterschieden.

Zu Beginn des Prüfstandsbaus wurde die TCR-Einheit mit Katalysator befüllt. Aus finanziellen Gründen und wegen der Verfügbarkeit des Edelmetallkatalysators wurde eine Kombination aus Nickel- und Edelmetallkatalysator gewählt. Die ergänzenden Laboruntersuchungen ergaben, dass der Nickelkatalysator eine gewisse Grundaktivität besitzt und der im

Ausgehend von den Randbedingungen erforderlichen Entschwefelungsmaterialien DP-45 und DP-200 wurde die Entschwefelungseinheit entsprechend der nachfolgenden **Abbildung 4-40** befüllt. Zwischen den Materialien wurde ein Drahtgewebe eingelegt, um eine Vermischung der beiden Materialien zu verhindern. Die Entschwefelungseinheit wurde für eine Laufzeit von 1.500 h bei einer Beladung von 2 Ma.-% und einem Erdgasvolumenstrom von 10 m³/h ausgelegt.

Die Apparate wurden entsprechend dem Aufstellungsplan aufgestellt und über Rohrleitungen miteinander verbunden. Die Rohrleitungen wurden teilweise vom Projektpartner MULTI vorgefertigt und am DBI angepasst. Nach der fachgerechten Montage der Apparate und Rohrleitungen wurde die Begleitheizung installiert, die Armaturen positioniert und die Instrumentierung vorgenommen. Parallel zum mechanischen und elektrischen Aufbau des Prüfstandes wurden die Programme der SPS und der Sicherheits-SPS aktualisiert. Für die Inbetriebnahme wurde ein FAT-Protokoll (Factory Acceptance Test) erstellt, das den mechanischen Aufbau, die elektrische Verdrahtung, die korrekte Programmierung und die erforderliche Kalibrierung überprüft. Die Vorgehensweise zur Überprüfung wurde bereits im FAT-Protokoll beschrieben. Eine Herausforderung stellt die Nutzung des wasserstoffreichen Synthesegases dar. Dieses soll über einen Stutzen seitlich in die Brennkammer eingeleitet und über einen erdgasbetriebenen Stützbrenner verbrannt werden. Parallel zum Aufbau des Versuchstandes wurde dieses Szenario mit Erdgas simuliert. Im Ergebnis führte der Aufbau zu einer unvollständigen Verbrennung in der Brennkammer, so dass nicht sichergestellt werden kann, dass kein zündfähiges Gemisch im Abgasstrang vorhanden ist. **Abbildung 4-41** zeigt den endgültigen Prüfstand bei der DBI.

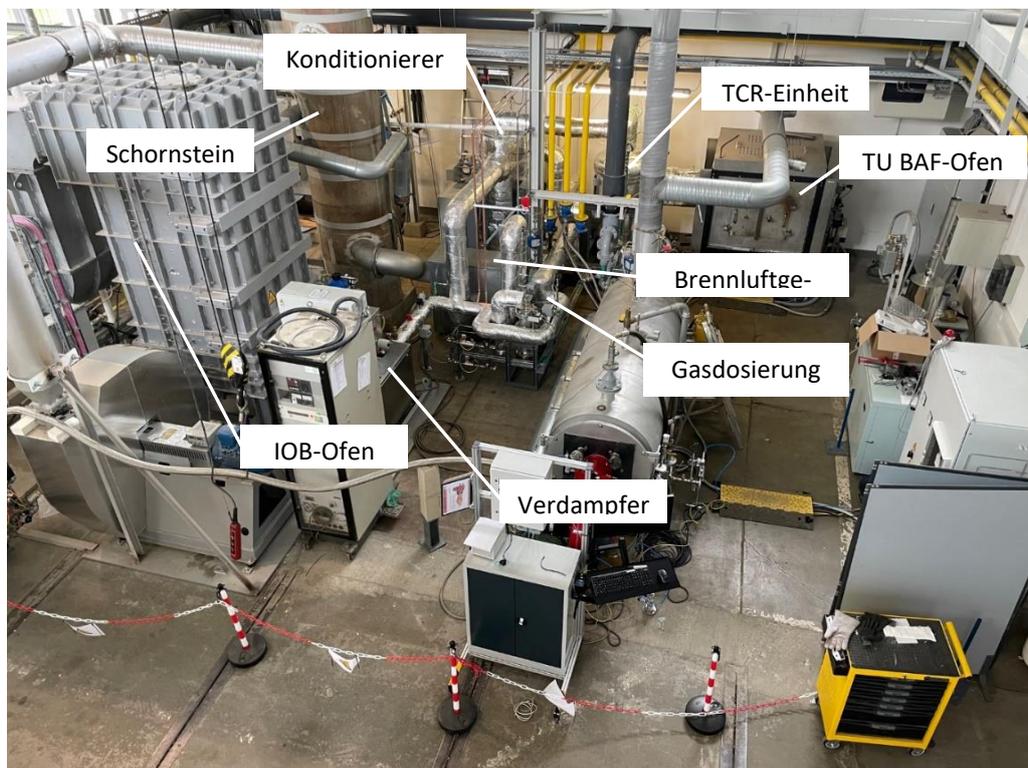


Abbildung 4-41: Versuchsaufbau am DBI in Freiberg (Quelle: DBI)

4.4 Funktionsnachweis der TCR-Einheit

Nachdem der Versuchsstandaufbau bei der DBI abgeschlossen wurde, konnte mit der experimentellen Untersuchung der TCR-Einheit begonnen werden. Hierzu wurde zunächst die MSR-Technik mit Hilfe eines FAT-Protokolls (engl. Factory Acceptance Test) auf Funktionsfähigkeit geprüft. Im Anschluss wurde eine Arbeitsanweisung zur In- und Außerbetriebnahme des Versuchsstandes erstellt und der Versuchsstand modulweise (elektrischer Verdampfer, Brenner für Abgasbereitstellung und Synthesegasverbrennung, Gasversorgung) in Betrieb genommen. Der Versuchsstandaufbau am DBI unterscheidet sich vom TCR-Gesamtverfahren und dient lediglich dem Funktionsnachweis der TCR-Einheit. Der Unterschied besteht hauptsächlich darin, dass im Gegensatz zum TCR-Gesamtverfahren zwei separate Erdgasbrenner (Bereitstellung von Abgas zur Beheizung der TCR-Einheit und Verwertung des Synthesegases) und nicht ein oxy-fuel betriebener bivalenter Brenner eingesetzt wurden. Dadurch konnten die realen Stoffwerte des Abgases, aufgrund des mit Stickstoff verdünnten Oxidationsmittel (Luft), nicht erreicht werden, was einen geringeren Wärmekapazitätsstrom und geringere Abgastemperatur zur Folge hat.

In **Abbildung 4-42** ist die Abgastemperatur des Erdgasbrenners zur Bereitstellung der erforderlichen Enthalpie der TCR-Einheit (endotherme Reaktion) dargestellt.

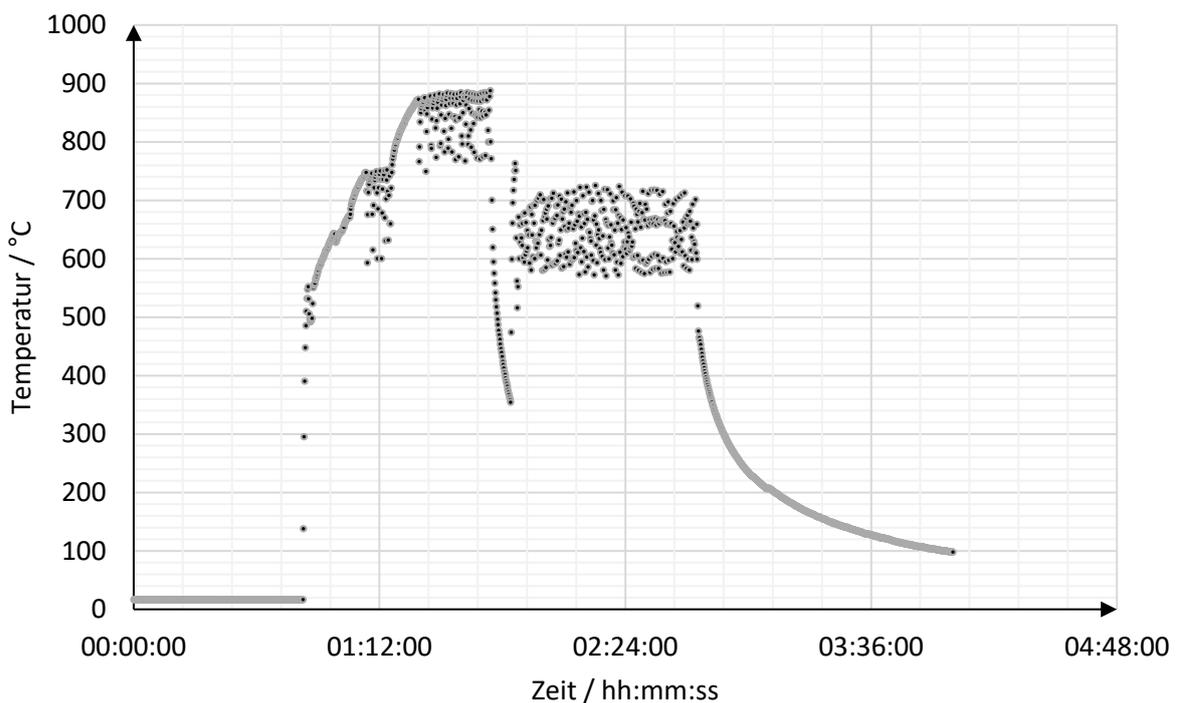


Abbildung 4-42: Abgastemperatur am Eintritt der TCR-Einheit in Abhängigkeit der Zeit vor der Optimierung des Brenners (Quelle: DBI)

Wie in der **Abbildung 4-42** zu erkennen, beginnt der Erdgasbrenner ab einer Temperatur von ca. 900 °C zu Takten, wodurch keine stabile Reformierungstemperatur bereitgestellt werden konnte. Um dieser Temperaturschwankungen entgegenzuwirken, wurde die Leistung des

Brenners begrenzt und ein PID-Regler verbaut. Das Ergebnis ist in **Abbildung 4-43** dargestellt. Nach Einstellung des Brenners konnte eine stabile Abgastemperatur bereitgestellt werden.

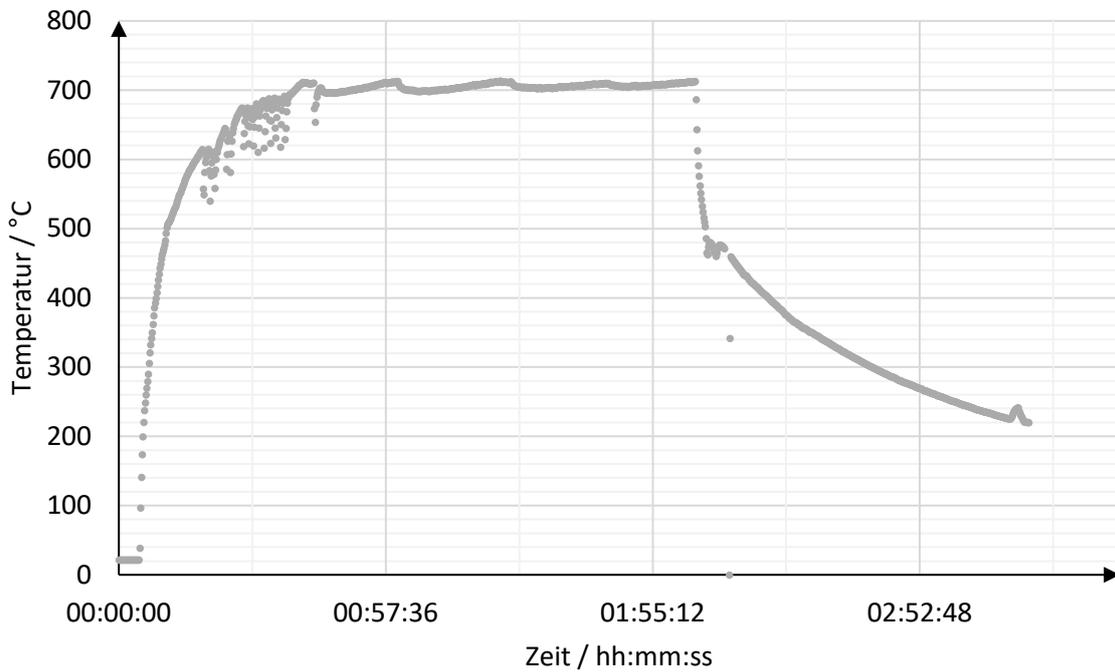


Abbildung 4-43: Abgastemperatur am Eintritt der TCR-Einheit in Abhängigkeit der Zeit nach der Optimierung des Brenners (Quelle: DBI)

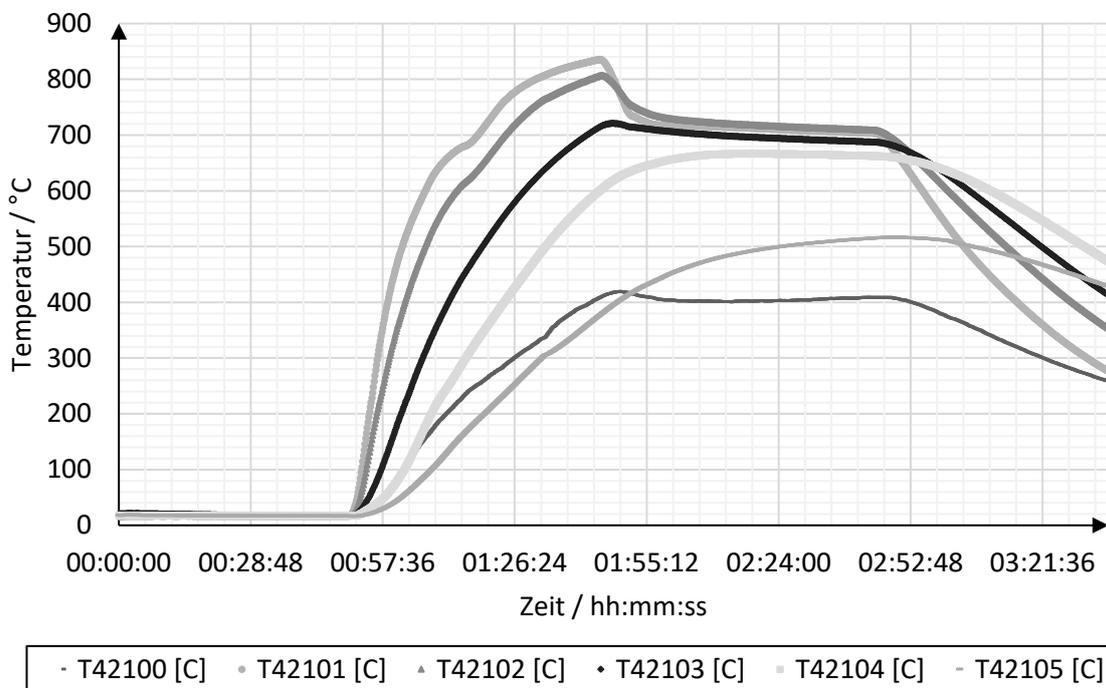


Abbildung 4-44: Temperaturverlauf des Eduktes innerhalb der TCR-Einheit in Abhängigkeit der Zeit vor der Optimierung (Quelle: DBI)

Bei der modulweisen Inbetriebnahme wurde ebenfalls die zeitliche Erwärmung der TCR-Einheit untersucht. In **Abbildung 4-44** sind die Messwerte des Multithermoelements mit sechs Temperaturmessstellen über die gesamte Länge der TCR-Einheit dargestellt.

Wie zu erkennen (vgl. **Abbildung 4-44**) steigt die Temperatur in der TCR-Einheit mit einer Rampe (ΔT) von 13 K/min an. Um thermische Spannungen und Materialversagen durch eine zu schnelle Erwärmung der TCR-Einheit ausschließen zu können, wurde die Temperaturrampe des Brenners begrenzt. Im Ergebnis wurde die Temperaturrampe auf 6 K/min begrenzt (vgl. **Abbildung 4-45**).

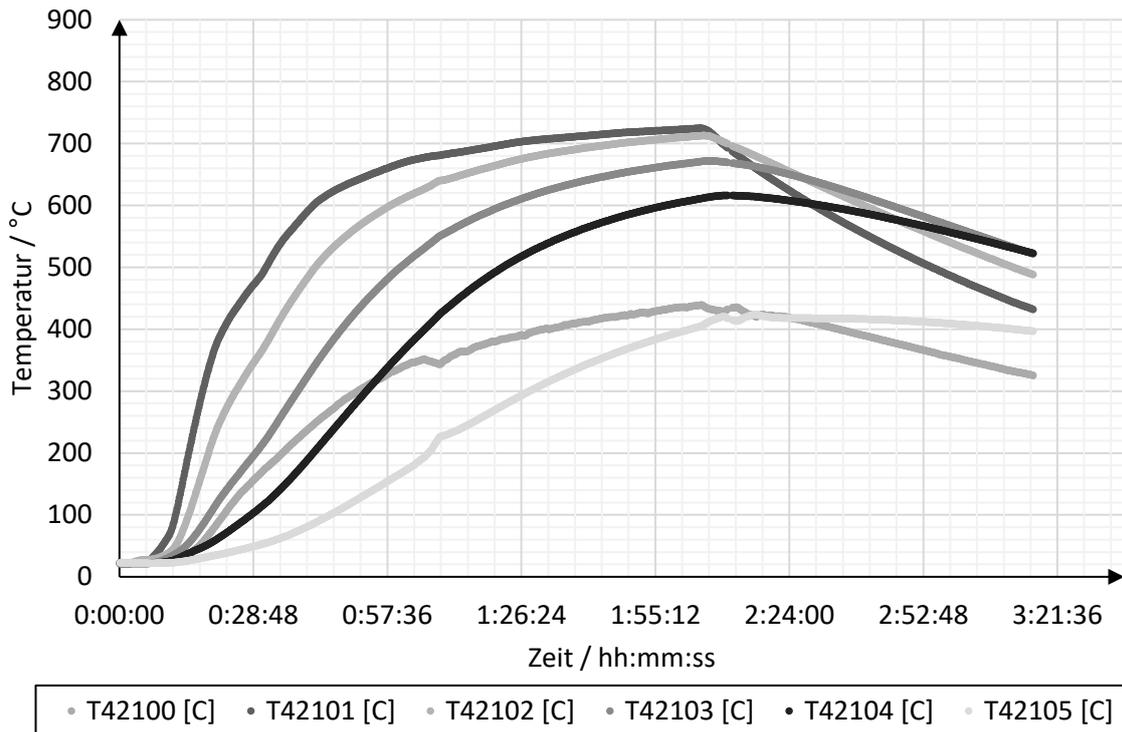


Abbildung 4-45: Temperaturverlauf des Eduktes innerhalb der TCR-Einheit in Abhängigkeit der Zeit nach der Optimierung (Quelle: DBI)

Während des Versuchsbetriebes konnte eine hohe Dynamik und Flexibilität aufgrund von Last- und Temperaturwechsel festgestellt werden. In **Abbildung 4-46** ist der Temperaturverlauf der TCR-Einheit über einen Versuchstag dargestellt. Wie zu erkennen, fällt die Temperatur innerhalb der TCR-Einheit nach Zugabe des Eduktes (bestehend aus entschwefeltem Erdgas, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf) stark, was durch die hohe Endothermie der Reaktion mit dem Katalysator verursacht wird. Die Brennerleistung wurde, wie in **Abbildung 4-47** ersichtlich, kontinuierlich erhöht. Ein kurzzeitiger Ausfall des Brenners zur Verwertung des Synthesegases führte zu einer kurzzeitigen Unterbrechung der Eduktgaszufuhr und Einspeisung von Stickstoff. Die Bereitstellung des Abgases zur Reformierung war von dieser Unterbrechung nicht betroffen. Wie in **Abbildung 4-46** zu erkennen, stieg die Temperatur in der TCR-Einheit, aufgrund der fehlenden endothermen Reaktion, schnell an.

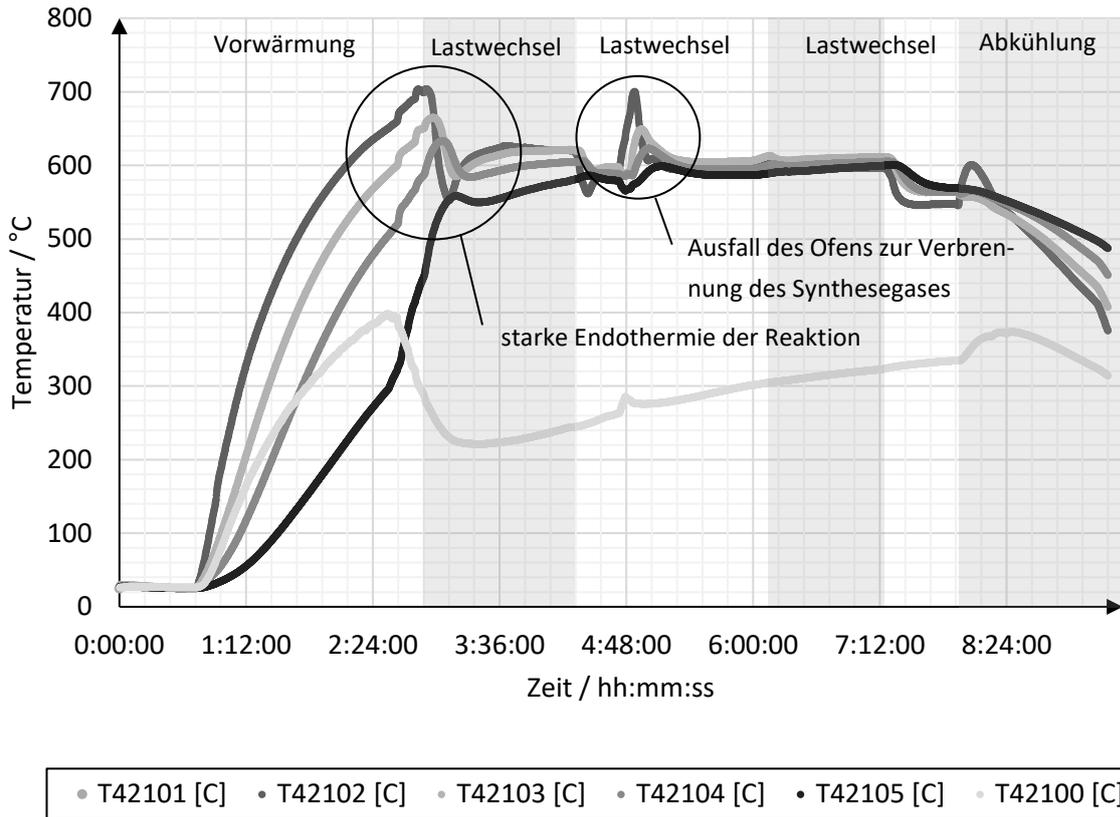


Abbildung 4-46: Temperaturverlauf des Eduktes/Produktes innerhalb der TCR-Einheit in Abhängigkeit der Zeit (Quelle: DBI)

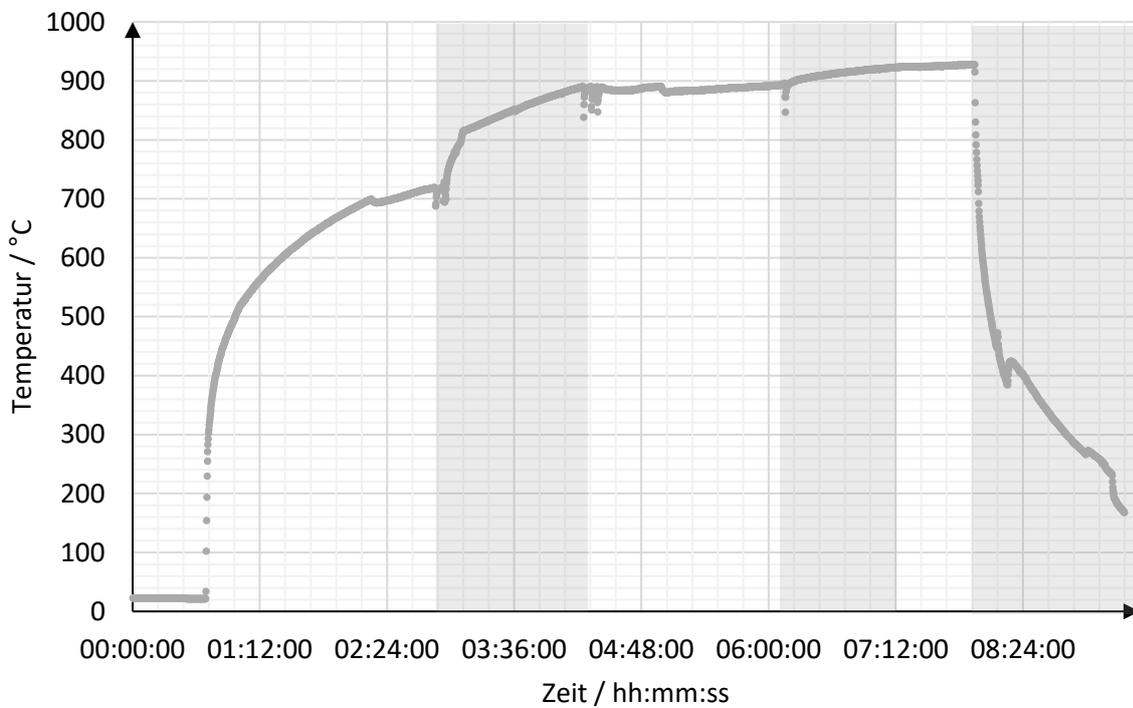


Abbildung 4-47: Abgastemperatur am Eintritt der TCR-Einheit in Abhängigkeit der Zeit (Quelle: DBI)

Darüber hinaus wurde der Konditionierer auf seine Funktionsfähigkeit getestet. In **Abbildung 4-48** sind die Ergebnisse dargestellt. Wie zu erkennen ist zu Beginn des Versuches die Eintrittstemperatur T4260 wärmer als die Austrittstemperatur T4250. Dies lässt sich auf die vorhandene Begleitheizung sowie die Enthalpie des Wasserdampfes zurückführen. Erst nach vier Stunden ist ein Wechsel der Temperaturunterschiede zu erkennen. Der Konditionierer kann das Eduktgas maximal um 200 K erwärmen. Entsprechend der wärmetechnischen Simulation sollte der Konditionierer unter idealen Bedingungen das Edukt um bis zu 280 K erwärmen. Aufgrund des geringeren Massenstroms konnte dieser Wert nicht erreicht werden.

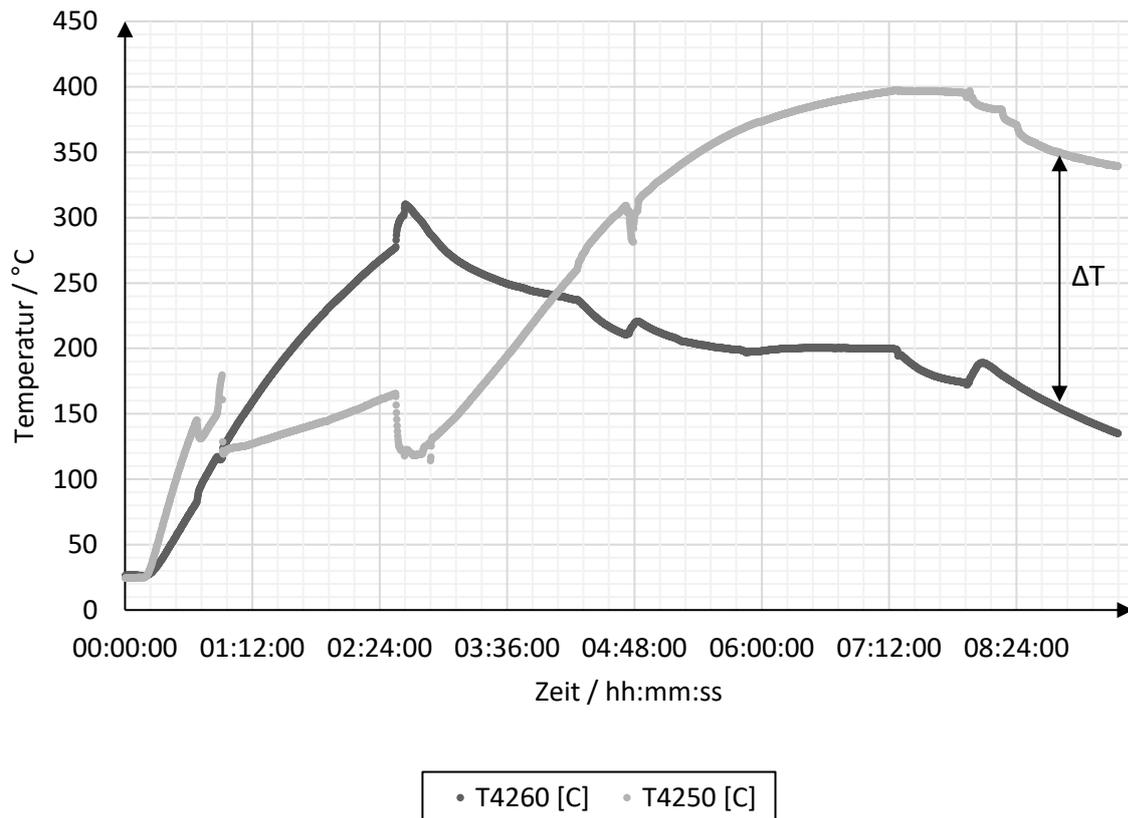


Abbildung 4-48: Edukttemperatur am Ein- und Austritt des Konditionierers in Abhängigkeit der Zeit (Quelle: DBI)

Im Anschluss an die modulweise Inbetriebnahme des Versuchszustandes wurde die TCR-Einheit entsprechend dem folgenden Versuchsplan charakterisiert (vgl. **Tabelle 4-17**).

Tabelle 4-17: Versuchsplan zur experimentellen Untersuchung der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

Versuch	T _{Abgas}	V _{gesamt}	S/C	H ₂ O/CO ₂	CH ₄ /CO ₂
1	1.000 °C	33 %	3,0	3,0	1,0
2	1.200 °C	33 %	3,0	3,0	1,0
3	1.200 °C	50 %	3,0	3,0	1,0
4	1.200 °C	50 %	2,0	3,0	1,0
5	1.200 °C	75 %	2,0	3,0	1,0
6	1.200 °C	100 %	2,0	3,0	1,0

Aufgrund der veränderten Stoffwerte im Abgas des Erdgas-Luft-Brenners sowie den hohen Temperaturverlusten im Ofenraum $> 100 \text{ K/m}$ und der maximal erreichbaren Ofenraumtemperatur von 1100 °C musste der Versuchsplan entsprechend **Tabelle 4-18** geändert werden.

Tabelle 4-18: angepasster Versuchsplan zur experimentellen Untersuchung der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

Versuch	T_{Abgas}	V_{gesamt}	S/C	$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$	CH_4/CO_2
1	900 °C	33 %	3,0	3,0	1,0
3	900 °C	50 %	3,0	3,0	1,0
4	900 °C	50 %	2,0	3,0	1,0
5	900 °C	75 %	2,0	3,0	1,0

Die Gaszusammensetzung des Synthesegases wurde mit einem mobilen FTIR-Gasanalysator der Firma Gasmet (Gasmet DX4000) analysiert. Das Synthesegas wurde über einen Stutzen in der Reformleitung entnommen und dem Messgerät zugeführt. Die Messgaszellenatmosphäre des FTIR-Gasanalysators wurde kontinuierlich mit Stickstoff gespült, um Umgebungseinflüsse, wie bspw. Kohlenstoffdioxid oder Wasser in der Atmosphäre zu reduzieren und die Genauigkeit der Messung zu erhöhen. Vor Beginn der Messung wurde ein Nullspektrum aufgenommen.

Entsprechend dem Versuchsplan (vgl. **Tabellen 4-18**) sind die Ergebnisse der Synthesegasmessung in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses und der Leistung des Systems (Gasdurchsatz 33 %, 50 % und 75 %) in den folgenden Abbildungen dargestellt. Im Allgemeinen konnte eine typische Synthesegaszusammensetzung für einen Reformierungsprozess nachgewiesen werden. Neben der Wasserstoffkonzentration H_2 wurde die Wasserdampf-, Kohlenstoffdioxid-, Kohlenstoffmonoxid- und Restmethankonzentration ermittelt. Im Ergebnis ließ sich eine, der Simulation entsprechende, Reformierungskonzentration ermitteln.

In **Abbildung 4-49** und **Abbildung 4-50** sind die Ergebnisse der Synthesegasmessung für ein S/C-Verhältnis von 3 dargestellt. Dieses S/C-Verhältnis entspricht nicht der realen Bedingung des TCR-Gesamtprozesses, wurde jedoch gewählt, um das Risiko einer Degradation, z.B. durch Rußbildung, des Katalysators entgegenzuwirken. Aufgrund des höheren Wasserdampfgehaltes im Edukt besitzt die gemessene Gaszusammensetzung ebenfalls einen wesentlich höheren Wasserdampfgehalt und gegenüber einem geringeren S/C-Verhältnis geringeren Wasserstoffgehalt (vgl. **Abbildung 4-51** und **Abbildung 4-52**). Weiterhin veranschaulichen die Abbildungen den geringen Einfluss des Gasdurchsatzes des Eduktes. Die Gaszusammensetzung der **Abbildung 4-51** und **Abbildung 4-52** gleichen sich deutlich. Die vorhandenen Umsatzverluste mit zunehmenden Gasdurchsatz sind aufgrund der fehlenden Abgasenthalpie zurückzuführen.

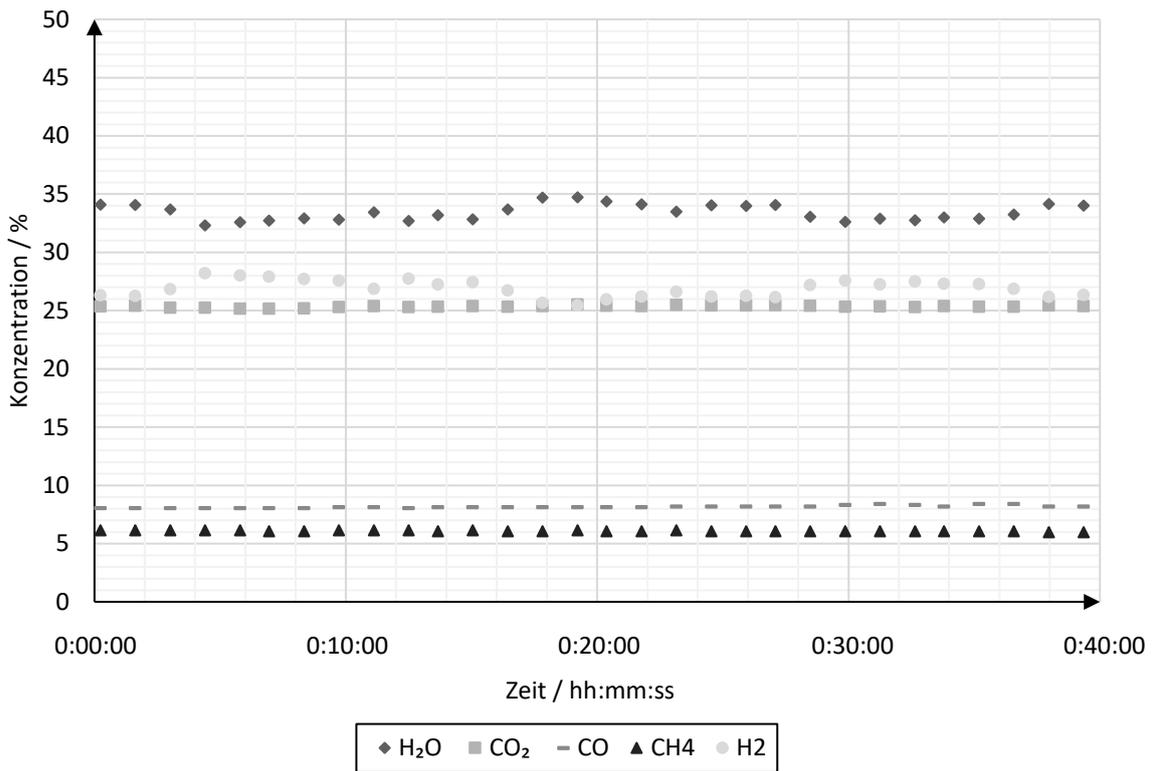


Abbildung 4-49: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses und der Leistung des Systems (33 %, S/C = 3) (Quelle: DBI)

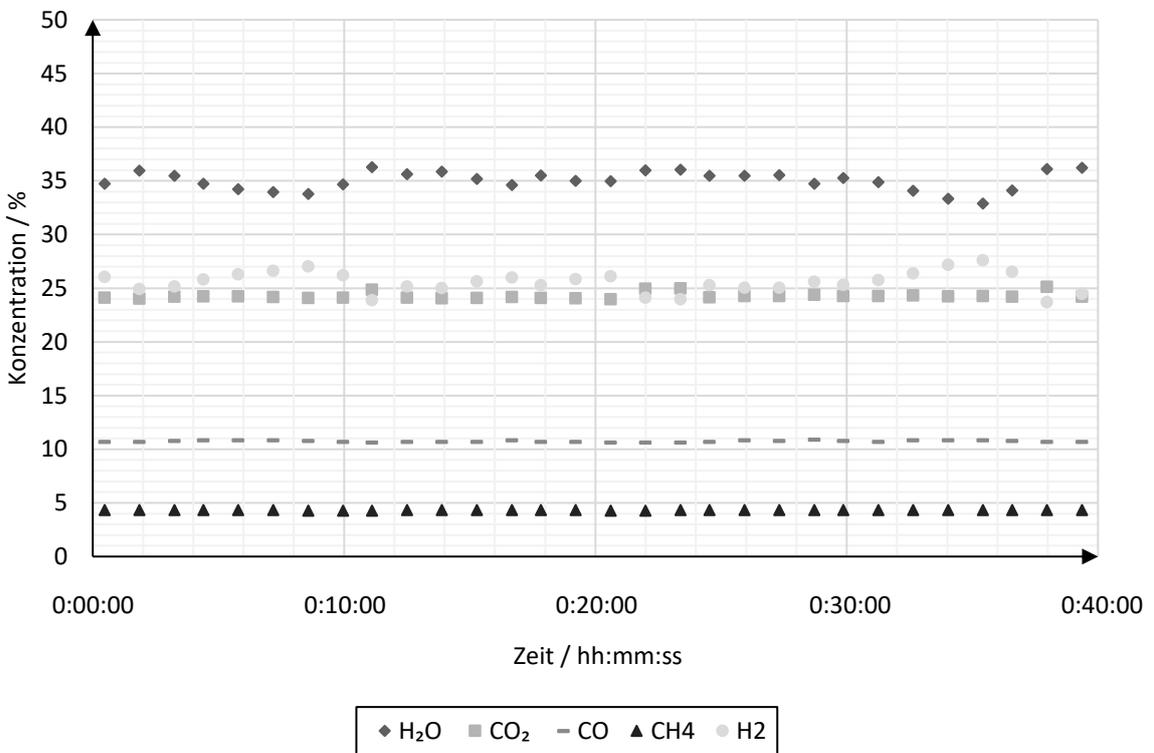


Abbildung 4-50: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses und der Leistung des Systems (50 %, S/C = 3) (Quelle: DBI)

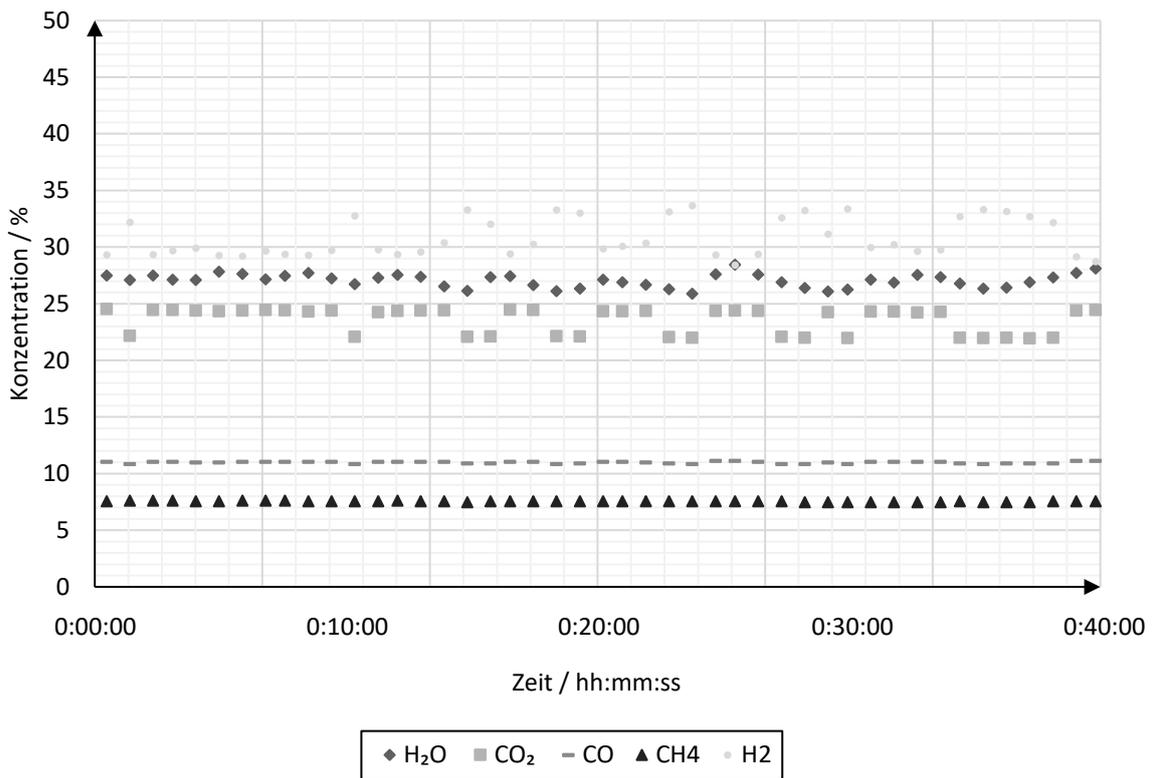


Abbildung 4-51: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses und der Leistung des Systems (50 %, S/C = 2) (Quelle: DBI)

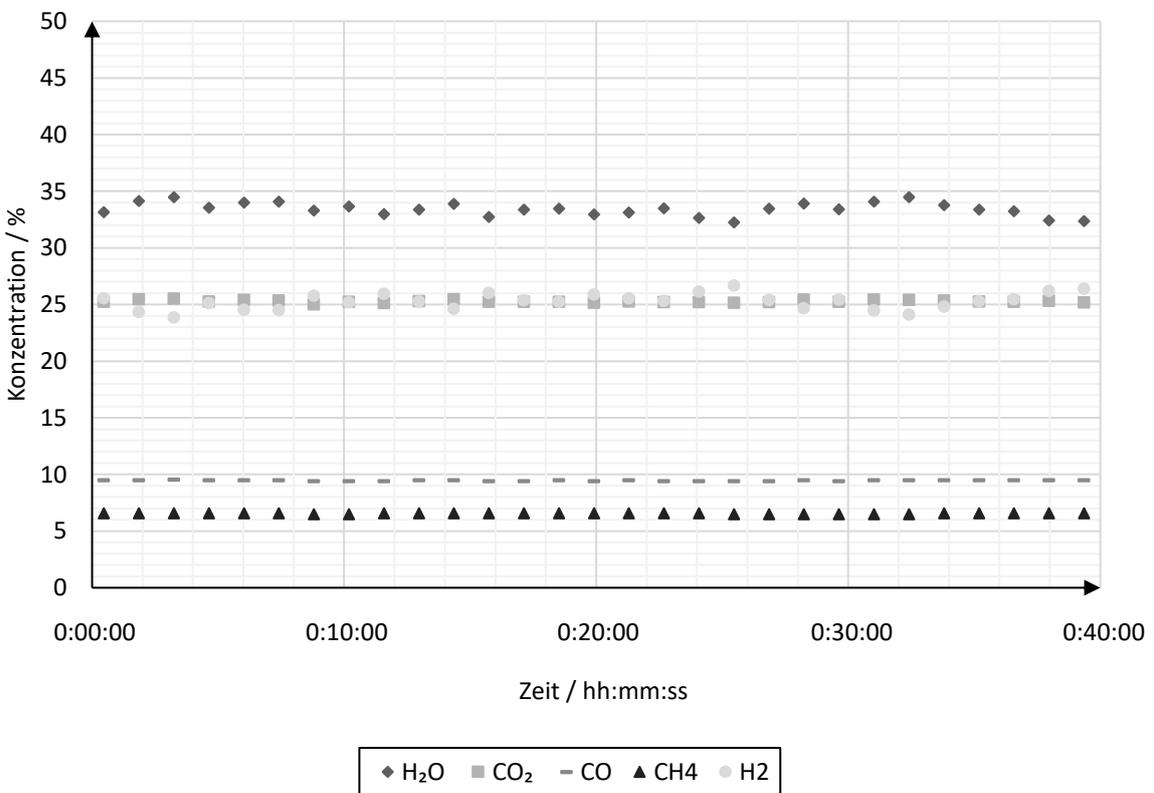


Abbildung 4-52: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses und der Leistung des Systems (75 %, S/C = 2) (Quelle: DBI)

Durch Reduktion des S/C-Verhältnisses im Edukt, d. h. weniger Wasserdampf, erhöht sich der Wasserstoffanteil im Produkt. In **Tabelle 4-19** ist der Vergleich der numerischen Ergebnisse mit den Messdaten bei einem S/C-Verhältnis von 2 und einer Leistung von 50 % Gasdurchsatz dargestellt. Wie zu erkennen, stimmt die gemessene Gaszusammensetzung mit den Simulationsergebnissen überein. Die geringfügige Abweichung ist auf die unterschiedliche Reformierungstemperatur ($\Delta T = 100 \text{ K}$) zurückzuführen.

Tabelle 4-19: Vergleich der numerischen Ergebnisse mit den Messdaten bei S/C = 2 und 50 % Leistung (Quelle: DBI)

Komponente	Symbol	Simulation		Messung	
		Wert	Einheit	Wert	Einheit
Wasserstoff	H ₂	35,3	Vol.-%	34,0	Vol.-%
Wasserdampf	H ₂ O	26,3	Vol.-%	25,9	Vol.-%
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	21,1	Vol.-%	21,8	Vol.-%
Kohlenstoffmonoxid	CO	8,8	Vol.-%	10,9	Vol.-%
Methan	CH ₄	8,5	Vol.-%	7,4	Vol.-%

Letztlich wurde ein Druckverlust über die TCR-Einheit in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz (33 bis 75 %) zwischen 15 und 40 mbar ermittelt. Es konnte die Funktionalität der TCR-Einheit nachgewiesen werden.

Auch wenn in den durchgeführten Testreihen nicht der Nennbetriebspunkt erreicht werden konnte, zeigen die Ergebnisse signifikante Einsparpotentiale gegenüber der direkten Erdgasnutzung. Unter der Annahme, dass die Umsetzung des Reformats im Brenner mit vergleichbarer Effizienz erfolgt, können durch die Reformierung nach Versuchsergebnis ca. 10 % Energie eingespart werden. Damit ist der Zielwert aus den Berechnungen (13 %) nicht erreicht, es besteht aber weiteres Potential durch höhere Abgastemperaturen.

5 Zusammenführung Gesamtsystems

Nachdem die TCR-Einheit im DBI erfolgreich getestet werden konnte, erfolgte die Demontage der Isolierung, der MSR-Technik, der Rohrleitungen und der Apparate durch den Projektpartner MULTI. Seitens MULTI wurde ein Logistikunternehmen mit dem Transport der Geräte und der MSR-Technik zum Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. beauftragt. Nachdem die TCR-Einheit an das GWI geliefert und der Aufstellungsplan inklusive aller verwendeten Armaturen, Instrumente und Geräte von GWI freigegeben wurde, erfolgte die Anpassung der Steuerung und des Schaltschranks durch den Projektpartner DBI. Zur Integration des Versuchsstandes in die bestehende Infrastruktur wurden die erforderlichen Schnittstellen zwischen DBI und GWI definiert und der Schaltschrank sowie die Steuerung überarbeitet.

Im Rahmen der Vorbereitungsarbeiten konnte seitens DBI der Schaltschrank komplett elektrisch getestet werden. Dazu wurde die SPS in Betrieb genommen und die Funktion der Ein- und Ausgänge mit Hilfe von Testsensoren überprüft. Fehler in der Verdrahtung wurden im Rahmen dieses ersten Tests behoben. Die Visualisierung wurde vom DBI angepasst, um eine hohe Kompatibilität mit dem fortschrittlichen mappVIEW System von B&R zu gewährleisten, das die Anzeige der Visualisierung im Browser ermöglicht. Das B&R RemoteMaintenance System ermöglicht die Fernüberwachung der Versuchsanlage und wird vom DBI zur Unterstützung des GWI während der Inbetriebnahme eingesetzt. Die Benutzerschnittstelle stellt Ein- und Ausgabemöglichkeiten zur Verfügung. Als Ausgaben stehen sowohl Messwertfelder als auch farblich animierte Symbole zur Verfügung, siehe **Abbildung 5-1**.

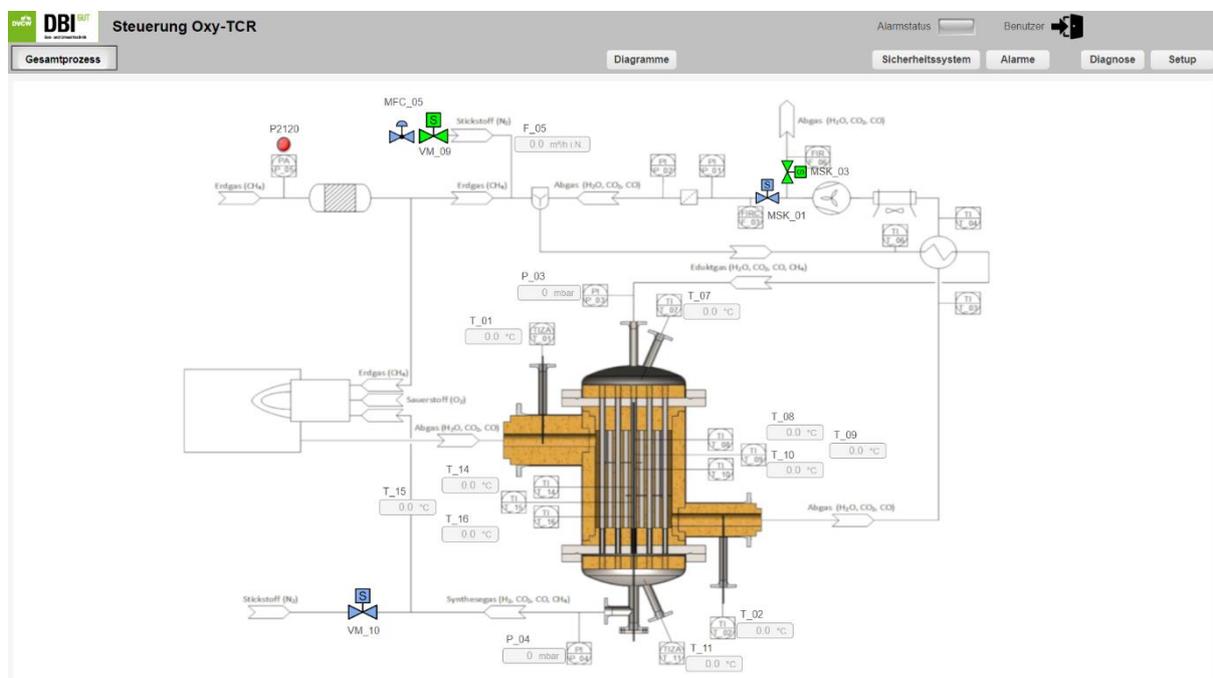


Abbildung 5-1: Graphische Bedienoberfläche der TCR-Einheit (Quelle: DBI)

5.1 Versuchsaufbau Gesamtsystems

Das Gesamtsystem wurde im Technikum des GWI aufgebaut. Die bestehende Infrastruktur ist in **Abbildung 5.2** schematisch dargestellt. Der Hochtemperaturofen ist mit keramischen Kühlrohren sowie Strahlheizrohren ausgestattet, um unabhängig von der Brennerleistung, die Ofenraumtemperatur auf bis zu 1.100 °C zu regulieren. Der für die Spülung und für die Kühlung der TCR-Einheit benötigte Stickstoff befindet sich in einem Tank auf dem Gelände. Für die Brenngasversorgung gibt es einen LNG-Tank sowie einen Anschluss ans Erdgasnetz. Die Gaszusammensetzungen von Erdgas und LNG werden permanent mit Hilfe eines Gaschromatographen gemessen. Die Gasmischanlage sowie die Rauchgasanalyse wurden in **Kapitel 3** beschrieben.

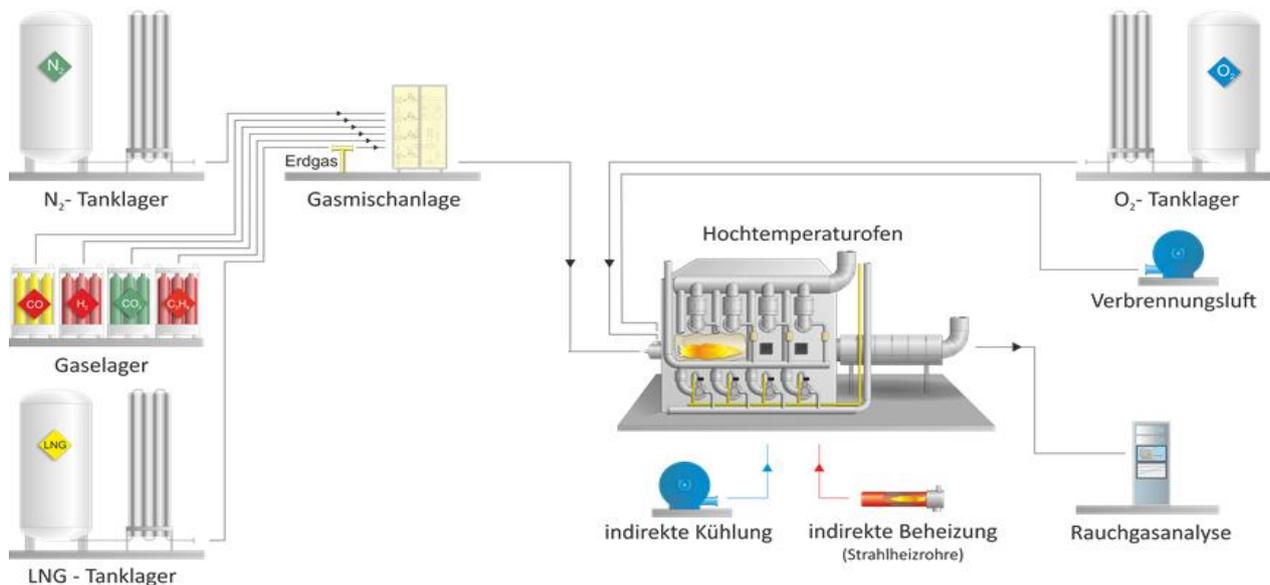


Abbildung 5-2: Versuchsinfrastruktur am GWI (Quelle: GWI)

Die in **Kapitel 4.3** beschriebenen Hauptkomponenten der TCR-Einheit wurden in die bestehende Versuchsinfrastruktur des GWI-Technikums integriert. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 5-3** schematisch dargestellt und wird im Folgenden erläutert. Für die praktische Inbetriebnahme des Gesamtsystems wurde die in **Kapitel 3** beschriebene Versuchsofenanlage 1 verwendet. In der Versuchsofenanlage ist der aus **Kapitel 3** beschriebene bivalente Oxyfuel-Brenner angeschlossen, der in Kombination mit den Strahlheizrohren des Ofens die benötigte Wärmeenergie für den Reformierungsprozess bereitstellt. Das durch die Oxyfuel-Verbrennung entstandene Rauchgas wird aus dem Versuchsofen mithilfe des Saugzuggebläse durch den Reformier gefördert. In diesem Schritt dient das Rauchgas als Wärmequelle für den Reformierungsprozess. Die hohen Temperaturen des Rauchgases von bis zu 1.200 °C erforderten Rohre, die mit Feuerfestbeton ausgegossen wurden, um somit ein Verzundern des Werkstoffs zu vermeiden und um Wärmeverluste zu minimieren. Im Konditionierer (Wärmeübertrager) wird dem Rauchgas nochmals Wärme entzogen und dem Edukt zugeführt. Um das Saugzuggebläse vor Überhitzung (max. 350 °C) zu schützen, wird ein zusätzlicher Wärmeübertrager

verwendet, der in **Abbildung 5-3** als Abgaskühler bezeichnet wird. Das Saugzuggebläse fördert den einen Teil des Rauchgases als Reaktionspartner über den statischen Mischer in den Konditionierer, während der nicht benötigte Anteil des Rauchgases über den Kamin abgeführt wird. Das für den Synthesevorgang benötigte Erdgas wird über die Entschwefelungseinheit in den statischen Mischer geleitet und mit dem Rauchgas zum Edukt kombiniert. Anschließend wird das Edukt im Konditionierer erwärmt und zum Reformer geleitet. Im Reformer wird das Gemisch aus Erdgas und rezirkuliertem Rauchgas, katalytisch unterstützt, zu Synthesegas reformiert. Das Synthesegas wird anschließend durch isolierte Rohrleitungen zum Brenner geleitet und im Versuchsofen verbrannt.

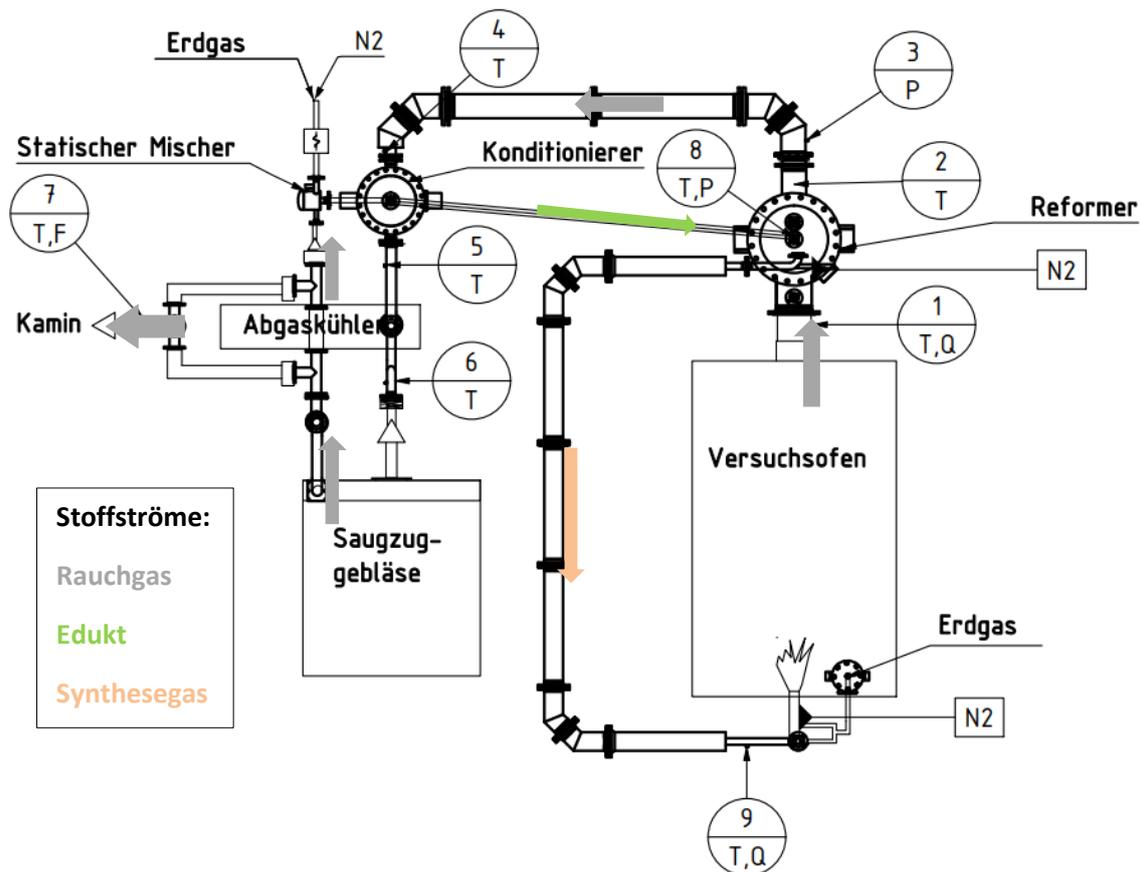


Abbildung 5-3: Schematischer Aufstellungsplan des Versuchsaufbaus am GWI (Quelle GWI)

Der Aufstellungsplan beinhaltet die Positionen der Messstellen, wobei die Kennbuchstaben aus der Norm DIN 19227 stammen. Die Messstellen für die Temperaturen ergeben sich aus den Prozessbedingungen beziehungsweise aus den sicherheitstechnischen Aspekten, die in **Kapitel 4** erläutert wurden. An Messposition 1 wird die trockene Rauchgaszusammensetzung zwischen Versuchsofen und Reformer ermittelt. Gleichzeitig wird die trockene Synthesegaszusammensetzung an Messposition 9, also direkt vor dem Brenner ermittelt. Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Synthesegases und des Rauchgases wurden Messgeräte mit den Spezifikationen aus **Tabelle 3-3** verwendet.

Der wichtigste Unterschied, zwischen dem in **Kapitel 4** erläuterten Versuchstand und diesem Versuchsaufbau ist, dass der Brenner und der TCR-Reformer als Einheit zusammen betrieben

werden. Konkret bedeutet dies, dass das Rauchgas des Brenners sowohl als Edukt für die TCR-Einheit, als auch als Wärmequelle dient. Durch diese unmittelbare Kopplung wird die Betriebsweise äußerst komplex, wie der Versuchsbetrieb gezeigt hat. Diese Komplexität ist im MSR-Konzept aus **Kapitel 4** berücksichtigt, das am konkreten Versuchsstand des GWI aus technischen Gründen allerdings nicht vollständig umgesetzt wurde.. Um die geforderten Prozessparameter einstellen und die unterschiedliche Betriebsweisen erproben zu können, werden für den experimentellen Betrieb der Anlage eine Vielzahl an Freiheitsgraden benötigt.

5.2 Geplantes Versuchsprogramm

Die Versuche im Technikum sollen die Funktionsfähigkeit der TCR-Einheit sowie das Zusammenspiel der Komponenten (TCR-Einheit und bivalenter Brenner) im semi-industriellen Maßstab demonstrieren. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Abgaseintrittstemperatur vor der TCR-Einheit gelegt, die zwischen 1.000 °C und 1.200 °C gelegen hat. Der untere Temperaturbereich wurde bereits in **Kapitel 4** erfolgreich erprobt. Um die verschiedenen Aspekte wie Stabilität und Leistung des Reformers und in der Kombination mit den anderen Komponenten beurteilen zu können, wurde der folgende Versuchsplan erstellt. In **Tabelle 5-1** sind die Betriebsparameter, die während der Versuchsreihe variiert werden sollten, farblich markiert.

Tabelle 5-1 Versuchsplan der gemeinsamen Tests von TCR-Einheit und Brenner am semi-industriellen Prüfstand des GWI (Quelle: GWI, DBI)

Versuchsplan			
Versuch	T _{Abgas}	Abgas-rezirkulation	Leistung / kW
1	1.000 °C	50 %	ca. 60 bis 100
3	1.100 °C	50 %	ca. 60 bis 100
5	1.200 °C	50 %	ca. 60 bis 100
6	1.200 °C	50 %	ca. 60 bis 100
7	1.200 °C	75 %	ca. 60 bis 100
8	1.200 °C	ca.90 %	ca. 60 bis 100
10	Zielgröße	50 %	50
12	Zielgröße	50 %	80
14	Zielgröße	50 %	100

5.3 Funktionsnachweis des Gesamtsystems

Im Rahmen der experimentellen Versuche dieser Größenordnung und bei der Vielzahl unterschiedlicher Betriebsparameter, welche zu einem Abbruch oder zu einem Eingreifen in den Prozess führen können, kommt es unweigerlich zu notwendigen Modifikationen am Versuchsstand. Das Gesamtsystem wurde nach dem auf **Abbildung 5-3** gezeigten Aufstellungsplan im Technikum des GWI aufgebaut und ist auf der nachfolgenden **Abbildung 5-4** zu sehen.

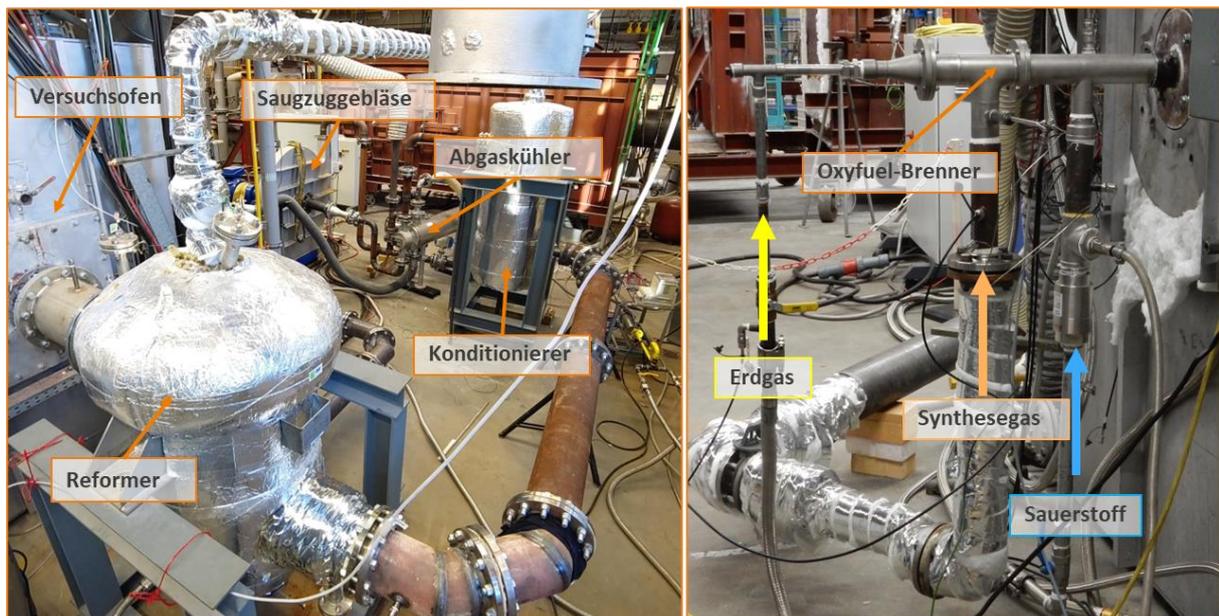


Abbildung 5-4: Semi-Industrieller Versuchsaufbau des Gesamtsystems (Quelle: GWI)

Die einzelnen Komponenten wurden während der Inbetriebnahme (ohne Synthesegaserzeugung) auf ihre Funktion überprüft. Das heiße Rauchgas wird als Wärmequelle im Reformer verwendet und zunächst komplett über den Kamin abgeleitet. Um ein Überhitzen des Reformers zu vermeiden, wird mit Hilfe von Stickstoff eine Wärmesenke innerhalb des Wärmeübertragers erzeugt. Bei der Inbetriebnahme wurden einige Probleme des Versuchsaufbaus aufgezeigt. Die Temperatur des Rauchgases am Kamin betrug zunächst unter 100 °C, was zu einer konstanten Bildung von Kondensat geführt hat. Nachträglich wurden daher zwei Kondensatfallen an den niedrigsten Punkten innerhalb des Systems installiert und das Kondensat konnte somit abgeführt werden. Zudem wurde entschieden, die Temperatur des Rauchgases vor dem Saugzuggebläse auf 300 °C anzuheben. Ein weiteres Problem wurde am Saugzuggebläse lokalisiert. Da dieses nicht stufenlos geregelt werden kann und der optimale Betriebspunkt für den Ofenraumdruck sich zwischen zwei Betriebspunkten befand, wurde durch das Saugzuggebläse ein Unterdruck im Ofen erzeugt, der wiederum zur Folge hatte, dass ein Falschlufteintrag entstand. Auf der Ansaugseite wurde daher eine Abgasklappe zwischen Abgaskühler und Gebläse montiert, um durch eine Regulierung der Ansaugmenge, den Ofendruck justieren zu können. Weitere Hindernisse wurden bei der trockenen Inbetriebnahme (d. h. Betrieb mit Erdgasfeuerung, keine Syngaserzeugung) nicht festgestellt. Die Flammenstabilität beider Brennerlanzen wurde mit Erdgas und Erdgasstickstoff-Gemischen geprüft. Auf **Abbildung 5-5** ist der Brenner im Versuchsofen gezeigt, der trotz des zugemischten Stickstoffs eine stabile Flamme ausbildet.



Abbildung 5-5: Oxyfuel-Brenner im Versuchsofen mit Erdgasflamme 100 kW (Quelle: GWI)

Im Synthesegasbetrieb des Reformers war es jedoch nicht möglich, einen Messpunkt mit stabilen Prozessparametern aufzunehmen, da es nicht möglich war, einen stabilen Betriebszustand zu erreichen. In **Abbildung 5-6** ist der Oxyfuel-Brenner in Synthesegasbetrieb, an drei unterschiedlichen Versuchstagen im Versuchsofen, zu sehen. Die drei Flammen waren die erfolgreichsten Versuche der Stabilisierung der Synthesegasflamme. Auf dem linken Bild ist der Brenner mit zurückgezogener Erdgaslanze zu sehen. An den anderen Versuchstagen wurde die Erdgaslanze an der Standardposition gelassen, um durch die Verringerung des Querschnitts, die Synthesegasflamme am Brennermund stabilisieren zu können.

Im weiteren Verlauf wurde nach den möglichen Gründen für den fehlenden Impuls des Synthesegases gesucht. Aus dem Vergleich der Flamme in **Abbildung 5-6** zu der Synthesegasflamme aus den Voruntersuchungen in **Abbildung 3-12**, dass der Reformprozess wahrscheinlich nicht vollständig abläuft. Die möglichen Gründe für eine Störung des Reformierungsprozess wurden evaluiert, ohne den gesamten Versuchsaufbau zu demontieren.

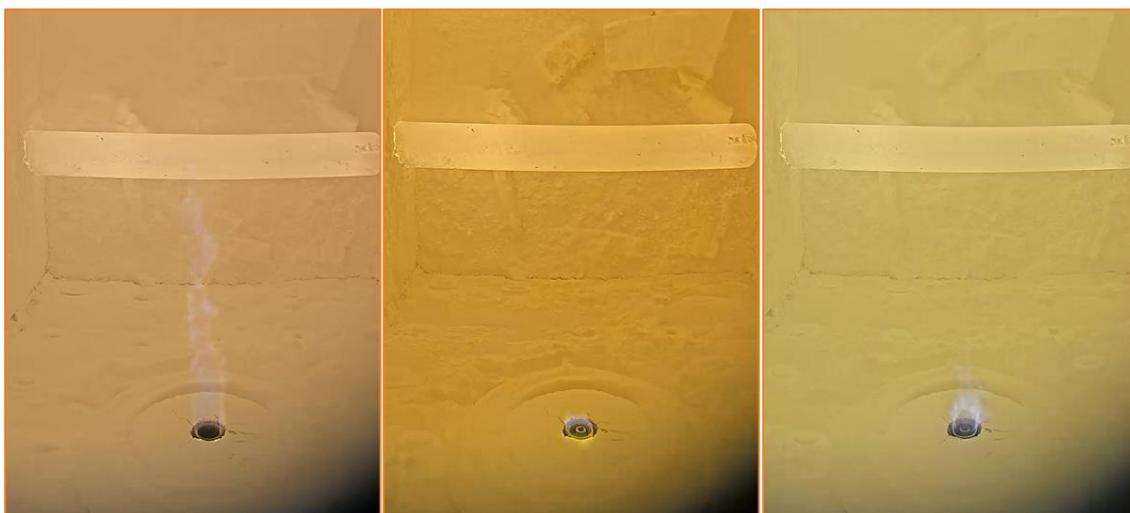


Abbildung 5-6: Synthesegasflammen im Ofenraum an den Versuchstagen 1 – 3 (Quelle: GWI)

Einer dieser Variablen ist die Edukttemperatur, die vor der Reformereinheit über $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen sollte, um den Katalysator nicht zu verrußen. Während des ersten Reformierungsversuches

betrug die Edukttemperatur ca. 650 °C, wie in der **Abbildung 5-7** zu sehen ist. Um die Wahrscheinlichkeit zu verringern, dass sich aufgrund der endothermen Reaktion eine Rußschicht im Reformier bildet, wurde die Edukttemperatur erhöht. Die Edukttemperatur kann in diesen Versuchsaufbau nur durch die Rauchgastemperatur reguliert werden, weshalb die weiteren Reformierungsversuche bei einer Rauchgastemperatur ab 1.100 °C durchgeführt wurden.

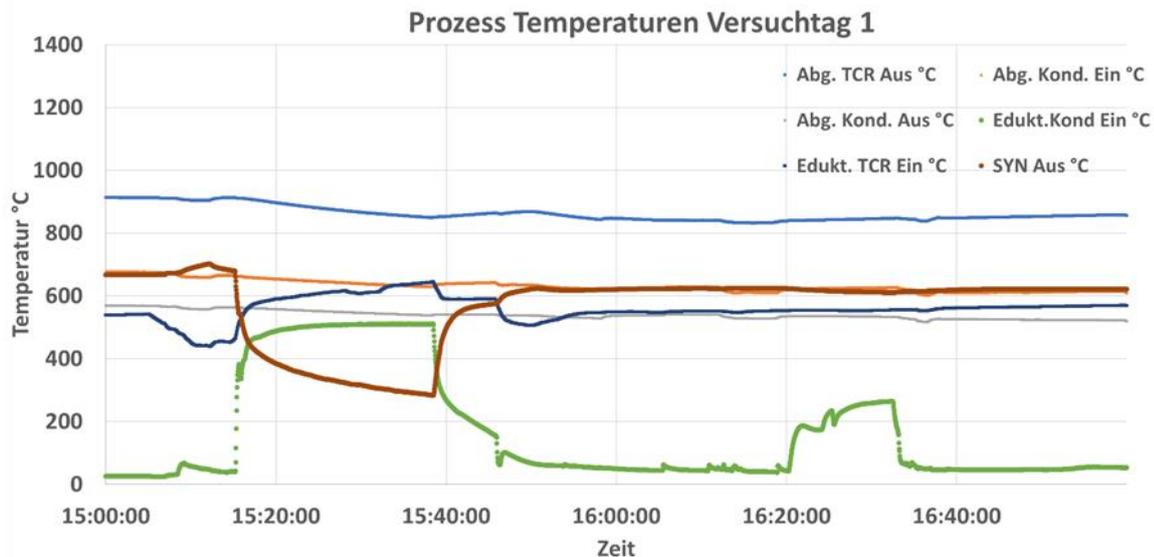


Abbildung 5-7: Prozesstemperaturen, Synthesegasbetrieb, Versuchstag 1 (Quelle: GWI)

Ein weiterer Grund für die instabile Umschaltphase könnte der im System befindliche Stickstoff sein. Stickstoff ist nicht am Reformierungsprozess beteiligt und verdünnt die Edukte, wodurch er eine vollständige Reformierung behindern könnte. Die Stickstoffquellen des Systems sind zum einen der Stickstoff, der für die Spülung benötigt wird und zum anderen der Stickstoff, der durch den Falschlufteintrag eingebracht wird. In **Abbildung 5-8** sind die O₂- und CO₂-Konzentration des trocknen Rauchgases zu sehen. Der Beginn der Synthesegasversuche war um 15:48 Uhr und bereits um ca. 16:15 Uhr wurden die Versuche abgebrochen. Das trockene Rauchgas enthält annähernd 70 Vol.-% Stickstoff vor dem Umschalten auf Synthesegasbetrieb.

Für den geringen Synthesegasdurchfluss können die zuvor genannten Problemstellungen jedoch nicht allein ausschlaggebend gewesen sein. Nach einer intensiven Druckmessung an unterschiedlichen Stellen im System, wurde klar, dass der benötigte Druck vor dem Reformier hoch war.

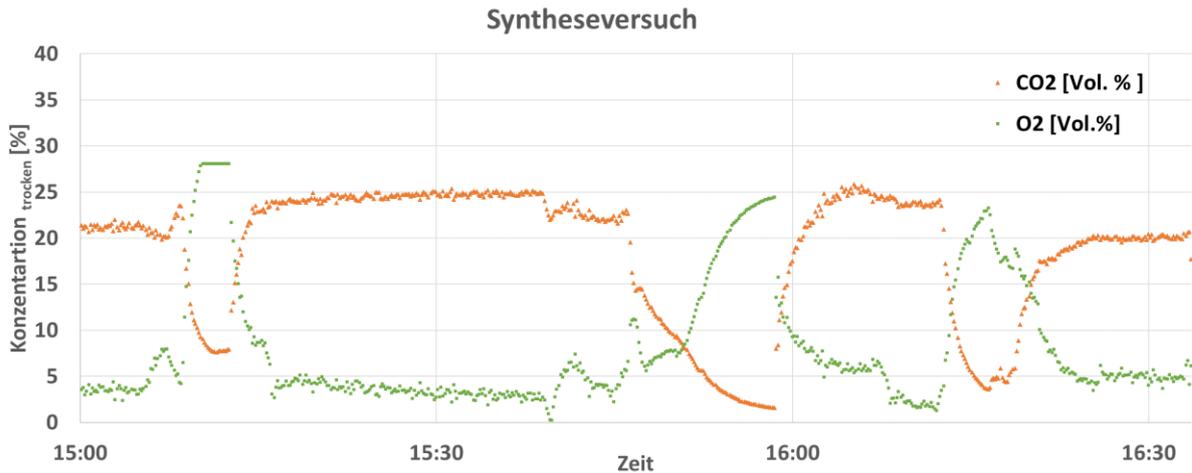


Abbildung 5-8: Rauchgasatmosphäre Versuchstag 1 (Quelle: GWI)

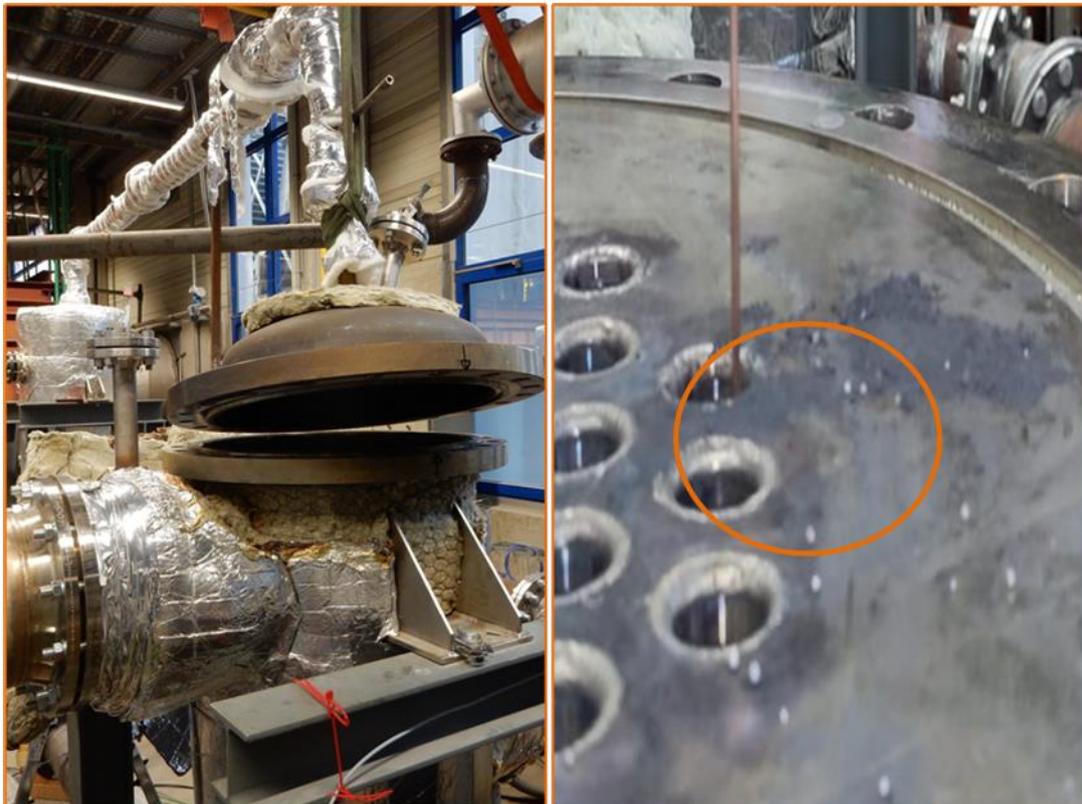


Abbildung 5-9: TCR-Einheit demontiert nach den Versuchen (Quelle GWI)

Die **Abbildung 5-9** zeigt die TCR-Einheit im geöffneten Zustand. Es ist zu erkennen, dass der Katalysator nahezu vollständig zerstört wurde. Die Reste des Katalysators haben den Reformer zum großen Teil verstopft und zugesezt. Es ist davon auszugehen, dass durch zu niedrige Temperaturen und Abgasrückführaten zu Beginn der Versuche die Bildung von Kohlenstoffablagerungen gefördert wurde. Dadurch kam es zu einem Druckanstieg, der aufgrund der Fahrweise der eingesetzten Massendurchflussregler (MFC) erst zu spät erkannt wurde. Die

Gasinfrastruktur des GWI ermöglicht einen Vordruck von bis zu 3 bar und die MFC schalten erst ab, wenn der Druck von 5 bar überschritten wird. Gleichzeitig war das Saugzuggebläse nicht in der Lage den benötigten Druck zu liefern, um eine ausreichende Menge des Rauchgases durch den Reformier zu befördern. Das damit verbundene sinkende Rückführungsverhältnis führte zu beschleunigter Kohlenstoffablagerung bis hin zur Blockade des Reformiers.

5.4 Zusammenfassung der semi-Industriellen Experimente

Der Funktionsnachweis im semi-Industriellen Versuch konnte mit diesem Aufbau nicht nachgewiesen werden. Die schwächste Stelle des Systems ist der Umschaltzeitpunkt zwischen der Aufheizphase und dem Synthesegasbetrieb. Der sichere Betrieb erfordert entsprechende Sensorik/Aktorik und weitgehende Automatisierung, die am Versuchsstand nicht ausreichend umgesetzt werden konnte. Die Aufheizphase kann je nach geforderten Rauchgastemperatur bis zu 1,5 h Stunden dauern, was das System träge macht und nur wenige Versuche erlaubt. Für den Betrieb eines Versuchsofens nahe dem stöchiometrischen Verhältnis ($\lambda = 1,05$) ist eine präzise Einstellung des Ofenraumdrucks während des Betriebs erforderlich. Die Einstellung des Ofenraumdrucks erfolgt durch das Zusammenspiel der Abgasklappe und des Saugzuggebläses. Eine zeitnahe Anpassung ist hierbei essenziell. Sollte der Brenner ausfallen oder seine Leistung reduziert werden, wird das Druckgleichgewicht im Ofen gestört, was zu einem Unterdruck führt.

Ein System aus zwei Brennern wäre für den Versuchsbetrieb vorteilhaft, um für die Umschaltphase von Erdgas auf Synthesegas ein kontinuierlicher Stoff- und Wärmestrom zu ermöglichen.

6 Systembewertung

Die Motivation für den Einsatz der thermo-chemischen Rekuperation in Kombination mit der Oxy-Fuel-Verbrennung ergibt sich durch die erwartete Wirkungsgradsteigerung und eine weitgehende Nutzung der anfallenden im Abgas enthaltenen Wärme, die bei der konventionellen Oxy-Fuel-Verbrennung in der Regel über Abgasreinigung und Schornstein an die Umgebung abgegeben wird. Diese verbesserte Effizienz hat niedrigere Brennstoffkosten und zudem auch reduzierte CO₂-Emissionen zur Folge, da in diesem Forschungsprojekt der Fokus auf Erdgas als dem nach wie vor wichtigsten Energieträger für industrielle Prozesswärme lag. Der Ansatz der thermo-chemischen Rekuperation wäre jedoch auch auf einen Anlagenbetrieb mit Biomethan oder synthetischem Erdgas aus power-to-gas-Anwendungen übertragbar, da sich diese im Hinblick auf ihre Zusammensetzung kaum von Erdgas unterscheiden.

Erkauft wird dieser Effizienzgewinn durch einen größeren anlagentechnischen Aufwand. Die Probleme, die sich im integrierten Versuchsbetrieb von TCR-Einheit und Synthesegasbrenner am semi-industriellen Prüfstand ergaben, belegen dies. Zudem ist die TCR-Einheit weitaus größer ausgefallen als im Antrag abzusehen war. Während die ursprünglichen Überlegungen von einer kompakten TCR-Einheit mit ähnlichen Dimensionen wie ein Rekuperator oder Regenerator in einem modernen Rekuperator- oder Regeneratorbrenner ausgingen, ergab sich im Rahmen der Auslegung eine deutlich größere Einheit, selbst für eine eher moderate Brennerleistung von 60 - 100 kW.

6.1 Effizienz und erreichte Einsparungen

Die durchgeführten Berechnungen haben gezeigt, dass signifikante Brennstoffeinsparungen von ca. 13 % möglich sind, verbunden mit Sauerstoffeinsparungen (bis zu 15,5 %). Letztere können durch die teilweise Rückführung des Restsauerstoffs mit dem Abgas die Energieeinsparung übersteigen. Somit besteht ein erhebliches Potenzial zur Reduzierung des Energiebedarfs und der Emissionen. Die Versuchsergebnisse von Reformier und Brenner bestätigen diesen Trend, auch wenn die berechneten Einsparungen im Verbundbetrieb aufgrund technischer Schwierigkeiten nicht nachgewiesen werden konnten.

Eine weitere Möglichkeit zur Effizienzsteigerung besteht in der Vorwärmung des Sauerstoffs. Bereits bei materialtechnisch möglichen Vorwärmtemperaturen von 300 °C kann die Energieeinsparung auf 15 % und die Sauerstoffeinsparung auf 17,3 % gesteigert werden.

Diesen möglichen Effizienzsteigerungen steht der anlagentechnische Mehraufwand sowie der komplexere Anlagenbetrieb, verglichen mit einer konventionellen und an sich schon sehr effizienten Oxy-Fuel-Verbrennung, gegenüber.

6.2 Wirtschaftlichkeit

In Deutschland werden sich auch in Zukunft die Energieimporte stärker diversifizieren. Neben Wind-, Solar und Wasserkraft werden für die Transformation des Energiesystems internationale Lösungen benötigt, z. B. die zukünftige Versorgung mit grünem Wasserstoff und weiteren

synthetischen Energieträgern z. B. als Grundstoff für die Chemieindustrie. Bis 2030 benötigt Deutschland zwischen 435 und 615 TWh Strom aus erneuerbaren Energien (in 2021 waren es 234 TWh) [23]. Vom gesamten Primärenergieverbrauch (PEV) im Jahr 2021 (ca. 3.440 TWh) stammen nur ungefähr 16 % aus erneuerbaren Quellen und ca. 70 % aus Importen. Beispielsweise wird die Biomasse insbesondere beim Übergang auf Power-to-Liquid-Produkte eine wichtige Funktion einnehmen, kann diese aber auf Grund ihrer mengenmäßigen Begrenztheit nicht ersetzen. Die Geothermie hat Potenzial und kann zukünftig eine Rolle im Energiesystem Deutschlands einnehmen. Grüner Wasserstoff macht es möglich, den Ertrag der fluktuierenden erneuerbaren Stromerzeugung durch PV oder Windkraftanlagen mittels Elektrolyse in den speicher- und transportierbaren Energieträger Wasserstoff umzuwandeln. Der nationale Wasserstoffrat prognostiziert bis 2040 ungefähr 600 TWh grün produzierten Wasserstoff (NWR-Aktionsplan 2021), der aber zu 100 % importiert wird, sodass auch Wasserstoff alleinig nicht den Wandel des Energiesystems ausmachen wird.

Vor dem Hintergrund der Transformation des vernetzten Energiesystems lässt sich eine Ergänzung durch herkömmliche TCR und für spezielle Industrieanwendungen durch das Oxy-TCR Verfahren auf mittlere bis längerer Sicht begründen.

Neben der Emissionsminderung sind jedoch die Kosten und die Wirtschaftlichkeit des Systems wichtige Aspekte für die Umsetzung. Um eine erste Bewertung zu ermöglichen, wurden die Investitions- und Betriebskosten abgeschätzt, um die Einsparungen gegenüber herkömmlichen Systemen und die Amortisationszeiten berechnen zu können. Dabei wurden die Annahmen, die in **Tabelle 6-1** aufgeführt sind, getroffen.

Tabelle 6-1: Annahmen zur Wirtschaftlichkeitsanalyse (Quelle: DBI)

Nutzungsdauer	a	20
kalkulatorischer Zinssatz	-	4,0 %
Nutzleistung	kW	80
Jahresvolllaststunden	h/a	8.400
Luftzahl	-	1,05
Erdgas	€/kWh	0,05
O ₂	€/m ³	0,75
Strom	€/kWh	0,2
durchschnittliche zusätzliche Betriebskosten TCR	€/a	1.000

Unter diesen Annahmen ergeben sich jährliche Betriebskosteneinsparungen von ca. 27.000 € ohne und 31.000 € mit Sauerstoffvorwärmung. Dem gegenüber stehen jedoch hohe Investitionskosten, die auf Basis der im Projekt ermittelten Herstellungskosten auf ca. 350.000 € geschätzt werden. Ein wirtschaftlicher Einsatz ist damit nicht ohne weiteres möglich, die Amortisationszeit läge bei ca. 20 Jahren. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass durch Weiterentwicklung und Reduzierung des Umfangs (F&E-Anlage vs. Serienprodukt, reduzierter Umfang

an EMSR-Technik) eine Einsparung von ca. einem Drittel erreicht werden kann. Dadurch kann die geschätzte Amortisationszeit auf ca. 10 Jahre reduziert werden.

Auch die Bezugskosten für Erdgas und Sauerstoff haben einen signifikanten Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit, bereits moderate Preissteigerungen, wie sie perspektivisch zu erwarten sind, können die Amortisationszeit deutlich verkürzen (vgl. **Abbildung 6-1** und **Abbildung 6-2**). Ein weiterer Vorteil kann sich vor dem Hintergrund des Emissionshandels aus den Kosten für CO₂-Zertifikate ergeben.

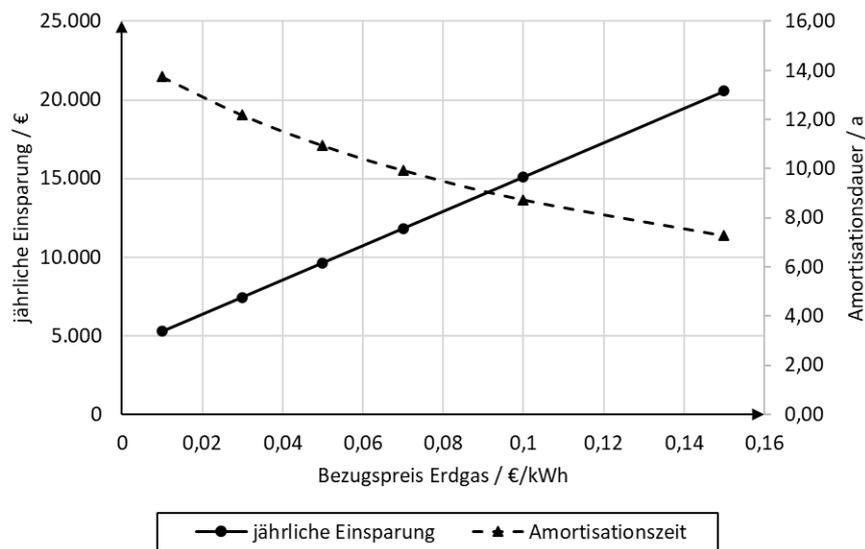


Abbildung 6-1: mögliche Einsparungen und Amortisationszeiten abhängig vom Bezugspreis Erdgas (Quelle: DBI)

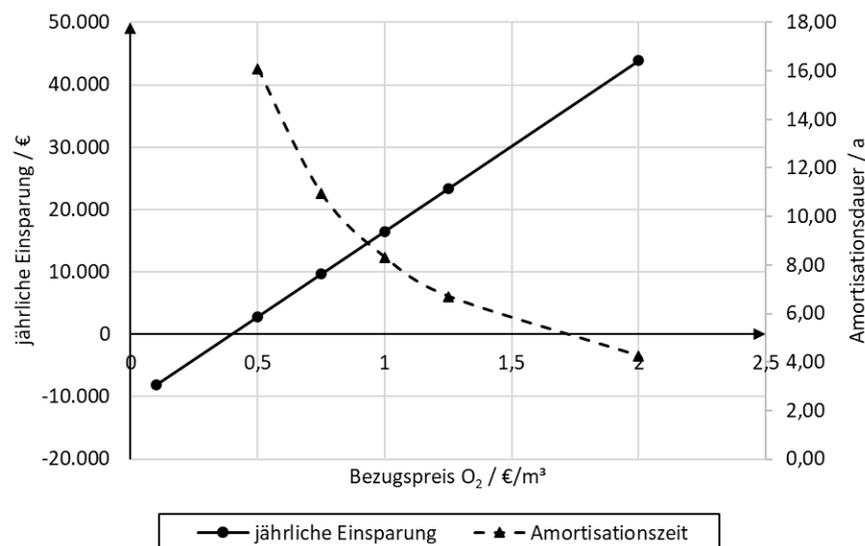


Abbildung 6-2: mögliche Einsparungen und Amortisationszeiten abhängig vom Bezugspreis Sauerstoff (Quelle: DBI)

Auch die Skalierung des Systems zu höheren Leistungen kann sich wirtschaftlich positiv auswirken, da die Investitionskosten nicht linear ansteigen, vgl. **Abbildung 6-3**.

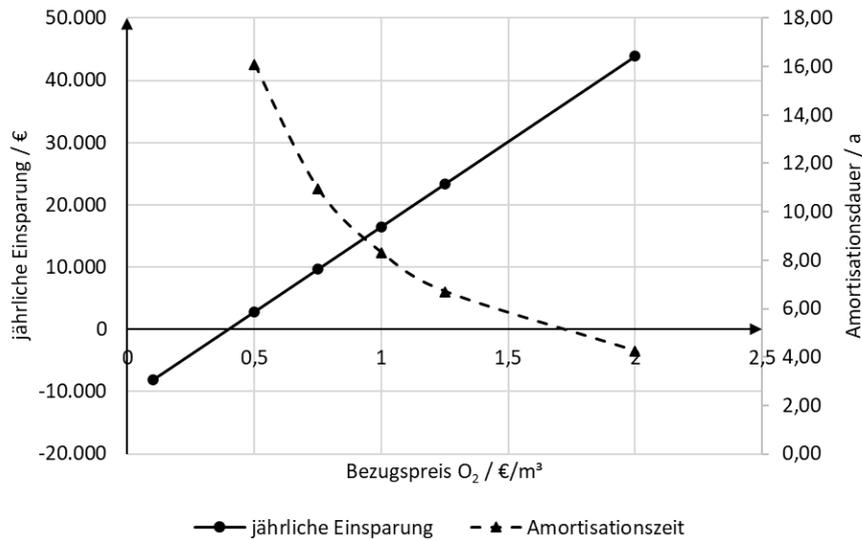


Abbildung 6-3: mögliche Einsparungen und Amortisationszeiten abhängig vom Bezugspreis Erdgas

Eine wirtschaftliche Anwendung des Systems wird insgesamt als gegeben angesehen, insbesondere in Anwendungen mit mittleren bis hohen Brennerleistungen und/oder kostenintensiver O₂-Versorgung (Belieferung). Besonders bei den energieintensiven Industrien, wie die sekundäre Aluminiumroute, gibt es geeignete Voraussetzungen eine TCR-Anlage sinnvoll integrieren zu können.

7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Bearbeitungszeitraum wurden die Arbeiten gemäß den Arbeitspaketen durchgeführt. Aufgrund der Coronapandemie, des Ukrainekrieges usw. kam es zu erheblichen zeitlichen Verzögerungen im Projekt.

Die Arbeiten erfolgten entsprechend dem Arbeitsplan und teilweise darüber hinaus und waren notwendig und angemessen. Die für dieses Projekt eingeplanten Ressourcen wurden ausgeschöpft. Die angestrebten Ergebnisse wurden im Laufe des Vorhabens erreicht. Für die durchgeführten theoretischen und praktischen Arbeiten waren die eingeplanten Mitarbeiter (Techniker und Ingenieure) der beteiligten Forschungspartner im beantragten Umfang tätig.

8 Fortschreibung des Verwertungsplans

Das Projekt und erste Ergebnisse wurden auf folgenden Tagungen/Messen/Konferenzen, auf Webseiten und in folgenden Zeitschriften vorgestellt und veröffentlicht:

- Projektsteckbrief unter https://www.gwi-essen.de/fileadmin/dateien/pdf/Forschung/Steckbriefe_lfd_Projekte/Steckbrief_OxyTCR.pdf

Weitere Veröffentlichungen sind geplant. Z. B.

- Veröffentlichung des Abschlussberichtes auf den Webseiten der Projektpartner.

9 Literatur

- [1] „Energy Efficiency 2018 - Analysis and outlooks to 2040“, OECD/IEA, Paris, Frankreich, 2018. [Online]. Verfügbar unter: https://webstore.iea.org/download/direct/2369?file-Name=Market_Report_Series_Energy_Efficiency_2018.pdf
- [2] Wüning, J. G., Milani, A., *Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen - Grundlagen, Brenntechniken, Anwendungen*, 2. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag, 2011.
- [3] Baukal, C.E., Jr., Hrsg., *Oxygen-Enhanced Combustion*. CRC Press, 1998.
- [4] von Schéele, J., „Results from 120 oxyfuel installations in reheating and annealing“, *heat processing*, Bd. 7, Nr. 4, S. 339–342, 1999.
- [5] Ross, C. P., Tincher, G. L., Rasmussen, M., „Glass Melting Technology: A Technical and Economic Assessment“, Glass Manufacturing Industry Council / U.S. Department of Energy- Industrial Technologies Program, USA, #DE-FC36-021D14315, 2004.
- [6] Schep, J. J., „A decade of oxy-fuel glass melting in The Netherlands“, gehalten auf der Séminaire d’Institut du Verre, Glasstec, 2002. [Online]. Verfügbar unter: [/literatur/oxyfuel/10yrs_oxyfuel_NL](#)
- [7] Kremer, H., „The Effect of Oxygen Enrichment on Radiative Heat Transfer, Fuel Efficiency and NOx Emissions“, gehalten auf der TOTeM17: „The Use of Oxygen for Industrial Combustion“, Cernay la Ville, Frankreich, 2000. [Online]. Verfügbar unter: [/Literatur/Oxy-Fuel/TOTeM17/The Effect of Oxygen Enrichment on Radiative Heat Transfer, Fuel Efficiency and NOx Emissions - Kremer.pdf](#)
- [8] Blasiak, W., von Schéele, J., „„Flameless‘ oxyfuel combustion development for process improvement, emission reduction in furnaces and incinerators“, 2006, Bd. 92, S. 247–256.
- [9] Leicher, J., Giese, A., Al-Halbouni, A., Albus, R., Görner, K., „Primärmaßnahmen zur Minderung von NOx-Emissionen in der Hochtemperatur-Thermoprozesstechnik“, Nürnberg, 2016, S. 149– 160.
- [10] Laux, S., Iyoha, U., Bell, R., Pedel, J., Francis, A., Wu, K.T., Kobayashi, H., „Advanced Heat Recovery for Oxy-Fuel Fired Glass Furnaces with OPTIMELT PLUS Technology“, Columbus, USA, 2016.
- [11] Kobayashi, H., Wu, K. T., Bell, R.L., „Thermochemical Regenerator: A High Efficiency Heat Recovery System for Oxy-Fired Glass Furnaces“, gehalten auf der 1st Joint Meeting DGG-ACerS GOMD, Aachen, 2014.
- [12] Schlesinger, M.E., *Aluminum recycling*. Boca Raton, USA, 2007.
- [13] „Recycling von Aluminium“, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://alu.ch/werkstoff/recycling/>.
- [14] Boin, U., Linsmeyer, T., Neubacher, F., „Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie“, Wien, Österreich, 2000.
- [15] „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft)“, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2002.

- [16] *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen - 13. BImSchV)*. 2013, S. 32.
- [17] „Emissionsminderung Aluminiumschmelzanlagen“, Verein Deutscher Ingenieure e.V. (VDI), VDI 2286 Blatt 2, 2008.
- [18] Ertl, G., Knäzinger, H., Schüth, F., *Handbook of heterogeneous catalysis*. Chichester: Wiley-VCH, 2008.
- [19] Baerns, M., *Catalyst Deactivation*. 2011.
- [20] Farzatti, P., „Catalyst deactivation“, *Catalysis Today*, Bd. 52, Nr. 2–3, S. 165–181, 1999.
- [21] Velu, S., Gangwal, S., „Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption“, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 7–8, S. 803–811, 2006.
- [22] Schädel, B.T., „Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung“, Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, 2008.
- [23] Graichen, P. et al. (2021): Es führt nur ein Weg nach Rom. Warum das neue Klimaschutzgesetz den Kohleausstieg bis 2030 und eine Verdreifachung der Erneuerbaren Energien nötig macht. (13.01.2023).