

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	IX
Abstract	XV
Zusammenfassung	XXI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Betrachteter Prozess und chemische Reaktionen	3
1.2.1 Zukünftige Ressourcen der chemischen Industrie	3
1.2.2 Prozesse zur Herstellung von CO-reichem Synthesegas	4
1.3 Ziele und Inhalt dieser Arbeit	7
2 Reaktorkonzeptionierung	9
2.1 Überblick über wärmeintegrierte Reaktorkonzepte	9
2.1.1 Simultan-autotherm betriebene Reaktoren	10
2.1.2 Rekuperativ betriebene Reaktoren	14
2.1.3 Regenerativ betriebene Reaktoren	17
2.1.4 Vergleich der Betriebsweisen	19
2.2 Der autotherme Gegenstromreaktor	20
2.2.1 Grundlegender Aufbau und Prinzip des Gegenstromreaktors	20
2.2.2 Konstruktive Empfehlungen und Besonderheiten	22
2.3 Modulare Auslegung des Reaktors	26
2.3.1 Isothermes Reaktormodell	28
2.3.2 Autothermes Reaktormodell	29
2.3.3 Autothermes Reaktormodell mit Wärmetauscher	32
3 Eigenschaften der autothermen RWGS- Reaktion und der Trockenreformierung	37
3.1 Katalysatorscreening im Zapfstellenreaktor	37
3.1.1 Experimenteller Aufbau des Zapfstellenreaktors	38
3.1.2 Untersuchung der RWGS-Reaktion	43
3.1.3 Untersuchung der Trockenreformierung	45

3.1.4	Katalysatordeaktivierung durch Kohlenstoffablagerung	48
3.1.5	Zusammenfassung	55
3.2	Die Verbrennung von Methan und Wasserstoff	57
3.2.1	Theoretische Grundlagen und Aufbau der Testreaktoren	57
3.2.2	Wasserstoffoxidation	64
3.2.3	Methanoxidation	67
3.2.4	Zusammenfassung	69
3.3	Modellierung des Zapfstellenreaktors und Reaktionsgeschwindigkeiten . .	72
3.3.1	Das Modell des Zapfstellenreaktors	72
3.3.2	Übersicht vorhandener Reaktionskinetiken	76
3.3.3	Anpassung der RWGS-Kinetik	80
3.3.4	Anpassung der Reformierungskinetiken	83
3.3.5	Beschreibung der Oxidationsreaktionen	85
3.3.6	Zusammenfassung	86
4	Prototyp des Gegenstromreaktors	89
4.1	Aufbau des Laborreaktors	89
4.1.1	Grundlegender Aufbau des Reaktors	90
4.1.2	Isolation gegen äußere Wärmeverluste	92
4.1.3	Gasverteiler	93
4.2	Versuchsanlage	95
4.2.1	Gasdosierung und Abgasnachbehandlung	95
4.2.2	Gasanalytik, Druck- und Temperaturmessung	96
4.3	Vorbetrachtungen	97
4.3.1	Anfahren des Reaktors in den stationären Zustand	97
4.3.2	Zünd- /Löschhysteresen bei Verbrennungsreaktionen in der Gasphase	98
5	Simulationsmodell des Gegenstromreaktors	101
5.1	Modellvorstellungen und Annahmen	101
5.2	Herleitung der Bilanzgleichungen	103
5.2.1	Bilanzgleichungen der Rohr-in-Rohr-Anordnung	103
5.2.2	Bilanzgleichungen der Mischzone	105
5.3	Mathematische Beschreibung der physikalischen Effekte	106
5.3.1	Stofftransport	106
5.3.2	Wärmetransport	107
5.3.3	Skalierung der Wärmeverluste an die Umgebung	108
5.3.4	Wärmestrahlung	110

5.3.5	Reaktionskinetik	113
5.3.6	Ortsverteilte Einspeisung von Sauerstoff	114
6	Ausführliche Untersuchung des Gegenstromreaktors	117
6.1	Betrieb der autothermen Trockenreformierung	117
6.1.1	Gleichgewicht der autothermen Trockenreformierung	117
6.1.2	Sauerstoffvormischung	121
6.1.3	Einfache Sauerstoffnacheinspeisung	134
6.1.4	Doppelte Sauerstoffnacheinspeisung	137
6.1.5	Verteilte Sauerstoffnacheinspeisung	139
6.1.6	Zusammenfassung	146
6.2	Betrieb der autothermen RWGS-Reaktion	149
6.2.1	Gleichgewicht der autothermen RWGS-Reaktion	149
6.2.2	Sauerstoffnacheinspeisung im Laborreaktor	151
6.2.3	Scale-up zum industriellen Maßstab	153
6.2.4	Die unkatalysierte RWGS-Reaktion im Laborreaktor	155
6.2.5	Zusammenfassung	156
6.3	Betrieb der partiellen Methanoxidation zur Endogasherstellung	158
6.3.1	Etablierte Technologie der Endogasherstellung	158
6.3.2	Gleichgewicht der partiellen CH_4 -Oxidation (POX)	161
6.3.3	Sauerstoffvormischung im Laborreaktor	162
6.3.4	Scale-up zum industriellen Maßstab	164
6.3.5	Auswirkung von Störungen auf den bestimmungsgemäßen Betrieb	166
6.3.6	Zusammenfassung	168
	Literatur	171
	Abbildungsverzeichnis	181
	Tabellenverzeichnis	185
	Anhang	185
A	Modellierungsdetails	187
A.1	Randbedingungen der Bilanzgleichungen	187
A.1.1	Randbedingungen des Zapfstellenreaktormodells	187
A.1.2	Randbedingungen des Gegenstromreaktormodells	187

A.2	Modellparameter	188
A.2.1	Fluidparameter	188
A.2.2	Parameter des Zapfstellenreaktormodells	190
A.2.3	Parameter des Gegenstromreaktormodells	190
A.2.4	Kinetikparameter	191
A.3	Physikalische Effekte im Gegenstromreaktormodell	193
A.3.1	Herleitung der spezifischen Wärmeübertragerfläche	193
A.3.2	Details zur Berechnung der Wärmestrahlung	195
A.3.3	Beschreibung der Sauerstoffeinspeisung	197
A.4	Numerische Auswertung der Simulationsmodelle	199
A.4.1	Auswertung des Zapfstellenreaktormodells	199
A.4.2	Auswertung des Gegenstromreaktormodells	200
B	Ergänzungen zu den Untersuchungen der Reaktionseigenschaften	203
B.1	Voruntersuchungen im Zapfstellenreaktor	203
B.2	Bestimmung der Flammgrenzen der CH ₄ -Verbrennung	205