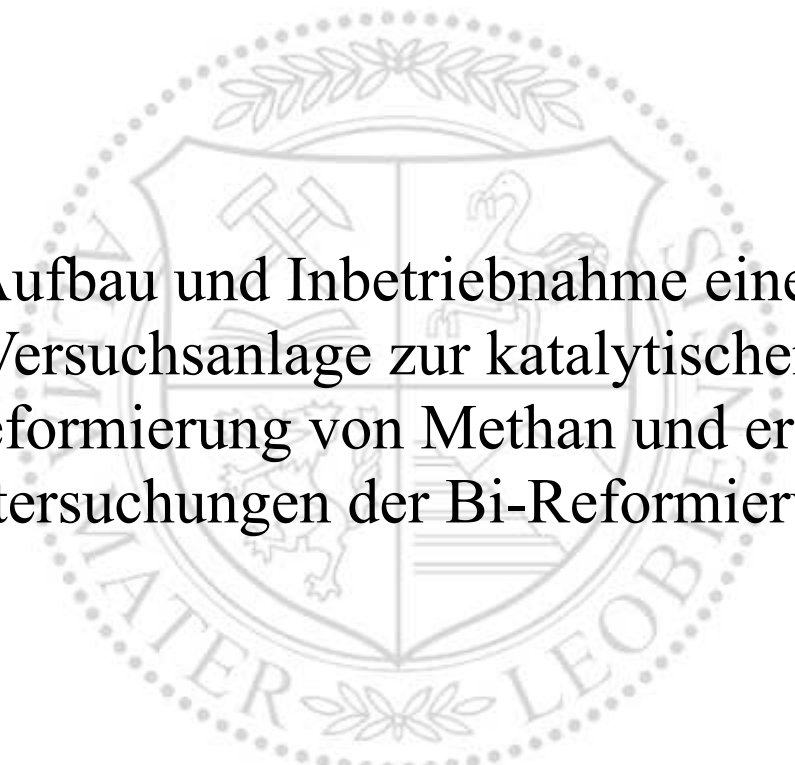




Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Aufbau und Inbetriebnahme einer
Versuchsanlage zur katalytischen
Reformierung von Methan und erste
Untersuchungen der Bi-Reformierung

Maximilian Lindebner, BSc

Mai 2022



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 08.05.2022

Unterschrift Verfasser/in
Maximilian, Lindebner
Matrikelnummer: 01235033

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Katrin Salbrechter und meinen KollegenInnen vom „Team-Methan“ für die tatkräftige Unterstützung während meiner Diplomarbeit bedanken.

Ebenso ein großer Dank gilt dem Technikumsleiter, Mark Read und Fritz Kittinger für ihren unermüdlichen Einsatz und das Einbringen ihrer Erfahrung. Genauso unterstützt wurde ich von meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe der „Metallurgischen Verfahrenstechnik“, wo wir oftmals vor ähnlichen Herausforderungen standen. Ein großes Dankeschön an dieser Stelle!

Auch gilt ein großer Dank an Univ.-Prof. DI Dr.-Ing. Markus Lehner für die über 3-jährige Anstellung am Institut für Verfahrenstechnik und die Möglichkeit zur Verfassung dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich besonders bei meinen Eltern und meiner Freundin bedanken, die mir während des Studiums unterstützend zur Seite gestanden sind.

Kurzfassung

Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur katalytischen Reformierung von Methan und erste Untersuchungen der Bi-Reformierung

Zur Untersuchung der katalytischen Reformierung von Methan zur Herstellung von Synthesegas (H_2+CO) entstand am Institut für Verfahrenstechnik an der Montanuniversität Leoben eine Versuchsanlage. Die Anlage soll es ermöglichen ein Synthesegas mit einem H_2/CO -Verhältnis von 2 zu erzeugen und dabei einen hohen Umsatz an Methan, Kohlenstoffdioxid und/oder Sauerstoff zu erzielen. Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau und die Inbetriebnahme der Reformierungsanlage und soll im Betrieb und bei anfallenden Umbauarbeiten als Unterstützung dienen. Die Auslegung und Konstruktion der Anlage wurde in einer vorangegangenen Masterarbeit mit dem Titel „Konstruktion einer Versuchsanlage zur katalytischen Reformierung“ vom März 2019 behandelt. Auf Basis dieser ausführlichen Skizzierung des Versuchsstandes konnte, abgesehen von vereinzelt Änderungen, die Anlage im Technikum des Institutes für Verfahrenstechnik aufgebaut werden. Nach der Überprüfung der Funktionsfähigkeit aller Komponenten konnten erste Versuche zur Bi-Reformierung, allerdings mit nicht zufriedenstellenden Ergebnissen durchgeführt werden. Darauf aufbauend sind Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung des Umsatzes der Ausgangsstoffe angeführt.

Abstract

Construction and commissioning of a test plant for catalytic reforming of methane and initial investigations of bi-reforming

To investigate catalytic reforming of methane for the generation of synthesis gas (H_2+CO), a test plant was built at the Institute of Process Engineering at the University of Leoben. The plant should enable the production of a synthesis gas with an H_2/CO ratio of 2 while achieving a high conversion of methane, carbon dioxide and/or oxygen. This thesis describes the construction and commissioning of the reforming plant and is intended to provide support during operation and any conversion work that may be required. The design and construction of the plant was covered in a previous Master Thesis titled "Design of an Experimental Plant for Catalytic Reforming", published in March 2019. Based on this detailed outline of the experimental plant, the facility was constructed in the technical center of the Institute of Process Engineering, apart from some modifications. After verifying the functionality of all components, first tests for bi-reforming were carried out, although with unsatisfactory results. Based on these, optimization measures to improve the conversion of the feedstock are presented.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
2 AUFGABENSTELLUNG.....	6
2.1 Vorgehensweise	6
2.2 Zielsetzung	6
3 GRUNDLAGEN ZUR KATALYTISCHEN METHANREFORMIERUNG	7
3.1 Reformierungsprozesse.....	7
3.1.1 Dampfreformierung, SRM	7
3.1.2 CO ₂ -Reformierung bzw. Trockenreformierung, DRM	8
3.1.3 Partielle Oxidation von Methan, CPO.....	8
3.1.4 Autotherme Reformierung, ATR.....	9
3.1.5 Bi-Reformierung, BRM.....	9
3.1.6 Tri-Reformierung, TRM	10
3.2 Verkokung.....	11
3.3 Katalysatoren	13
3.4 Thermodynamische Analyse.....	13
3.5 Kinetik.....	16
4 AUFBAU DER VERSUCHSANLAGE.....	17
4.1 Grundgerüst und Gehäuse	17
4.2 Reaktoreinheit.....	18
4.2.1 Der Reaktor	18
4.2.2 Reaktorheizung.....	19
4.2.3 Reaktionsraum.....	21
4.2.4 Innere Wärmedämmung	22
4.2.5 Äußere Wärmedämmung.....	23
4.2.6 Manipulationswagen	23
4.3 Rohrleitungssystem	24
4.4 Verdampfereinheit.....	27
4.4.1 Wassertank.....	27
4.4.2 Dosierpumpe und Massendurchflussregler	27
4.4.3 Verdampfer	27
4.5 Entwässerung	28

4.6	Massendurchflussregler.....	29
4.7	Magnetventile und Regelventil.....	29
4.8	Sensorik.....	29
4.9	Sicherheitstechnik.....	30
4.9.1	Druckausgleichssystem.....	30
4.9.2	Flamm Sperre bzw. RohrleitungsfILTER.....	31
4.9.3	Kühler.....	32
4.9.4	O ₂ -Sensor.....	32
4.9.5	Gaswarndetektoren.....	33
4.9.6	Absaugung.....	33
4.9.7	Not-Aus.....	33
4.9.8	Sicherheitstechnik im Prozessleitsystem.....	34
4.10	Schalt Schrankkomponenten.....	35
4.11	Nachgeschaltete Geräte.....	36
5	INBETRIEBNAHME DER VERSUCHSANLAGE.....	37
5.1	Vorarbeiten am Reaktor.....	37
5.1.1	Installation des Heizsystems und der Thermoelemente.....	37
5.1.2	Reaktorbefüllung.....	38
5.1.3	Schließen und Endpositionierung des Reaktors.....	40
5.2	Dichtheitsprobe.....	41
5.3	N ₂ -Spülung.....	41
5.4	Aktivieren des Katalysators.....	41
6	VERSUCHE ZUR BI-REFORMIERUNG.....	42
7	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	44
7.1	Ergebnisse des Anlagenaufbaus.....	44
7.2	Versuchsergebnisse.....	47
8	ZUSAMMENFASSUNG.....	49
9	VERZEICHNISSE.....	50
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	50
9.2	Symbolverzeichnis.....	51
9.3	Abbildungsverzeichnis.....	52
9.4	Literaturverzeichnis.....	54
ANHANG.....	I

1 Einleitung

Der natürliche Treibhauseffekt erwärmt die Atmosphäre um etwa 33 °C und ermöglicht dadurch erst ein Leben auf der Erde. Durch menschliche Aktivitäten wird dieser Vorgang, der einen weiteren Temperaturanstieg bewirkt und folglich gravierende Auswirkungen auf ganze Ökosysteme und die Gesellschaft hat, verstärkt. [1]

Im Rahmen der 21. UN-Klimakonferenz (Conference of the Parties 21, COP21) im Dezember 2015 wurde das Pariser Klimaabkommen mit dem Ziel, den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C gegenüber vorindustrieller Zeit zu begrenzen und weitere Anstrengungen zu unternehmen diesen auf 1,5 °C zu beschränken, verabschiedet. [2] Die Klimaneutralität, ein Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffemissionen und der Aufnahme von Kohlenstoff aus der Atmosphäre soll in der EU dadurch bis 2050 erreicht werden. Um schließlich die Ziele des Abkommens zu verwirklichen, bedarf es neben einer ehrgeizigen Klimaschutzpolitik auch saubere und kohlenstoffarme Technologien. [3]

Anthropogen verursachtes Kohlenstoffdioxid (CO₂) ist in Europa mit etwa 80 % das meist emittierte Treibhausgas und Hauptverursacher für den Temperaturanstieg in der Atmosphäre. [4] Durch eine Reihe von Technologien, die als „Carbon Capture, Utilization and Storage“, kurz CCUS bezeichnet werden, können die CO₂-Emissionen verringert werden und somit wesentlich zum Erreichen der globalen Energie- und Klimaziele beitragen. Im ersten Schritt eines CCUS-Prozesses erfolgt die Abscheidung von CO₂ aus Punktquellen, wie einem fossil oder biogen betriebenen Kraftwerk oder einer Industrieanlage. Wird das abgetrennte CO₂ nicht vor Ort verwertet, wird es in einem zweiten Schritt komprimiert und per Pipeline, Schiff, Bahn oder LKW zum jeweiligen Einsatzort transportiert. [5]

CO₂ kann nun dauerhaft in unterirdischen geologischen Formationen gespeichert werden, wo das Treibhausgas in ein mehr als 800 Meter tiefes gasundurchlässiges Reservoir aus porösem Gestein injiziert wird. Hierbei weisen tiefe Salzformationen und erschöpfte Öl- und Gasreservoirs die größten Kapazitäten auf. Technologien CO₂ abzuscheiden und in Gesteinsformationen zu speichern werden unter dem Begriff „Carbon Capture and Storage“, kurz CCS zusammengefasst. [5]

Als „Carbon Capture and Utilization“, kurz CCU werden Prozesse bezeichnet, in denen CO₂ als Kohlenstoffquelle für chemische oder biochemische Umwandlungsprozesse, aber auch ohne chemische Veränderung, direkt genutzt wird. Eine direkte Anwendung findet CO₂ als Industriegas u.a. in der Getränkeindustrie, als Reinigungs-, Extraktions- oder Kühlmittel, in Feuerlöschern oder als Schutzgas in der Metallurgie. Indirekt kann CO₂ in Syntheseverfahren zur Herstellung von Polymeren, Kraftstoffen oder Chemikalien eingesetzt werden. Zu beachten ist, dass ein Produkt auf Basis von CO₂ nur dann sinnvoll ist, wenn netto über den gesamten Lebenszyklus CO₂ eingespart wird. Eine CO₂-Gesamtbilanz erfordert deshalb eine vollständige Prüfung aller vorgelagerten Schritte, sowie die Betrachtung der Bindungsdauer des CO₂. Denn wird CO₂ in langlebige Polymere erst nach Jahrzehnten oder länger freigesetzt, ist dies bei Kraftstoffen üblicherweise innerhalb weniger

Tage oder Wochen der Fall. Zudem ist die Reduktion von CO_2 mit einer freien Standardbildungsenthalpie von -393 kJ/mol energetisch sehr aufwendig. Der benötigte Energieaufwand in einem CCU-Prozess muss daher auf regenerativen Quellen beruhen. Eine einfache Klassifizierung CO_2 zu nutzen ist in der Abbildung 1 dargestellt: [6]

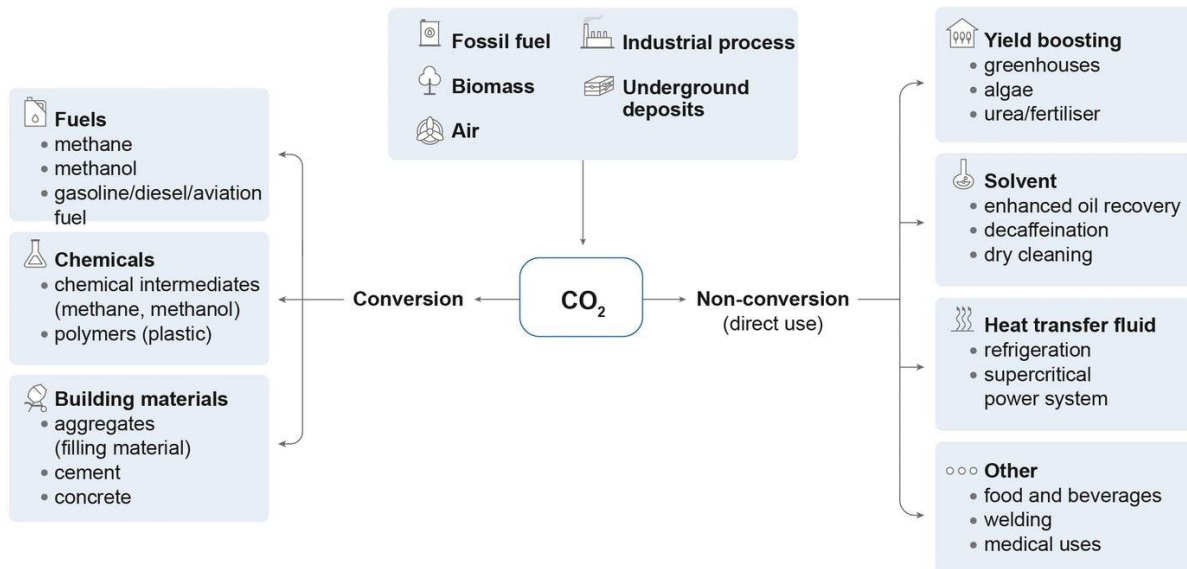


Abbildung 1: Mögliche Nutzungspfade von CO_2 [5]

Hohes Potential CO_2 stofflich zu nutzen bietet die Herstellung von Synthesegas, eine Gasmischung aus H_2 und CO , das ein Zwischenprodukt für zahlreiche Chemikalien und Kraftstoffe darstellt. Synthesegas wird hauptsächlich für die Herstellung von Ammoniak und Methanol verwendet, gefolgt von reinem Wasserstoff für die Wasserstoffbehandlung in Raffinerien. Künftig soll Synthesegas vermehrt in sogenannte Gas-to-Liquid-Verfahren („GtL“) zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen, wie Benzin oder Diesel über die Fischer-Tropsch-Synthese („FT“-Synthese) oder in der Brennstoffzellentechnik Anwendung finden. Darüber hinaus spielt Synthesegas eine zunehmende Rolle in der Energieumwandlungskette. Einige Beispiele, Methan mit dem Umweg über Synthesegas zu verwenden, sind in der Abbildung 2 zusammengefasst. [6] [7] [8]

Synthesegas kann aus fast jedem kohlenstoffhaltigen Energieträger hergestellt werden. Eine attraktive Möglichkeit dazu bietet die Reformierung von Methan (CH_4) in Gegenwart eines Katalysators. Dabei soll ein CO_2 -reiches Industrieabgas mit zugesetztem CH_4 zu Synthesegas reagieren, ohne CO_2 zuvor kostenintensiv abzutrennen. Bei zusätzlichem Wasserdampf im Abgas wird der Prozess als Bi-Reformierung bezeichnet. Kommt ergänzend Sauerstoff hinzu, ist die Reaktion als Tri-Reformierung bekannt. Zur Untersuchung dieser Prozesse wurde am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik eine Anlage errichtet, in Betrieb genommen und erste Versuche zur Bi-Reformierung konnten durchgeführt werden. [7] [9] [10]

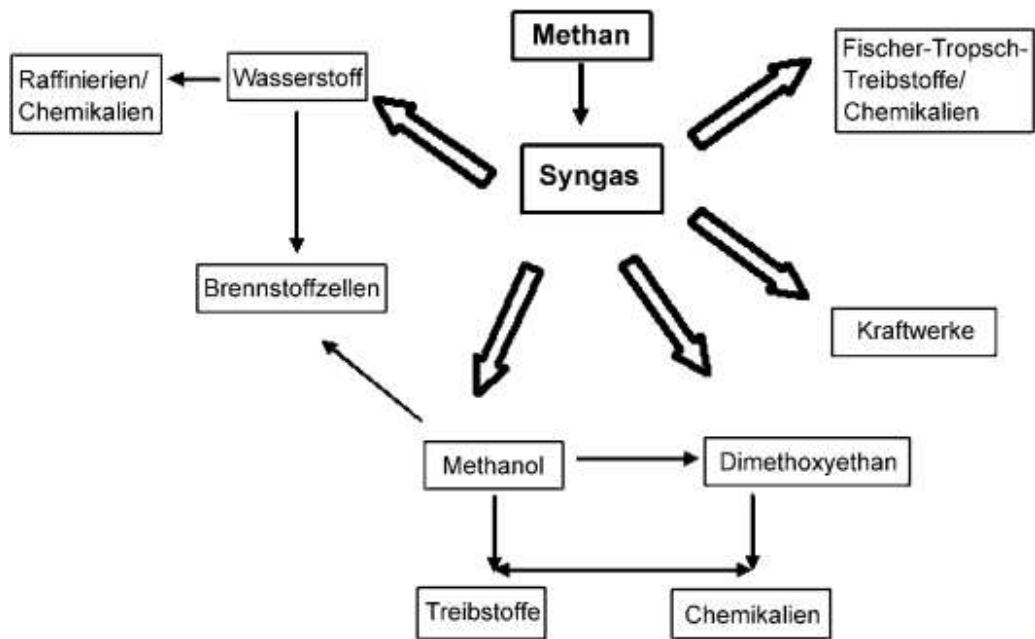


Abbildung 2: Möglichkeiten Methan über die Zwischenstufe Synthesegas zu veredeln [8]

2 Aufgabenstellung

Eine Versuchsanlage zur katalytischen Reformierung von Methan zur Herstellung von Synthesegas soll am Institut für Verfahrenstechnik aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Darüber hinaus sollen daran erste Versuche zur Bi-Reformierung durchgeführt werden.

2.1 Vorgehensweise

Zu Beginn wurde eine Bestellliste aller benötigten Komponenten, wie Strebenprofile, Aluminiumblechplatten, Prozessrohre, Ventile, Sensoren oder Kabel erstellt. Der Versuchsstand konnte somit größtenteils nach dem Entwurfsplan einer vorangegangenen Masterarbeit systematisch im Keller des Technikums aufgebaut werden. Die Anlage wurde mit unabdinglichen Komponenten wie den Gasversorgungsstationen, der Absaugung, einem Gasanalysegerät, einer Fackel und einer Quenche verbunden. Die Inbetriebnahme umfasste die Prüfung der Funktionsfähigkeit aller Komponenten, sowie eine Dichtheitskontrolle der Fittinge und Verschraubungen. Um einen sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten, wurde eine HAZOP-Analyse durchgeführt. Letztlich konnten erste Versuche durchgeführt werden.

2.2 Zielsetzung

Das Ziel ist das Errichten einer sicheren, bedienerfreundlichen und verlässlichen Versuchsanlage zur Herstellung von Synthesegas durch die katalytische Reformierung von Methan. Die Anlage soll es ermöglichen, Versuche bei über 1000 °C, 40 bar und variierenden Durchflussraten durchzuführen, um ein Synthesegas mit gewünschtem H₂/CO-Verhältnis herzustellen. Unerwünschte Nebeneffekte, allen voran die Bildung von reinem Kohlenstoff sollen durch günstig gewählte Betriebsparameter minimiert werden, um bestmögliche Bedingungen für den Prozess zu schaffen. Ein weiteres Ziel ist das Tauschen von stark beanspruchten Teilen im Inneren des Reaktors wie ein deaktivierter Katalysator oder defekte Heizdrähte möglichst einfach zu gestalten. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer des Katalysators ist das Hantieren am etwa 80 kg schweren Reaktor in regelmäßigen Zeitabständen erforderlich. Das Dokumentieren des Aufbaus und der Inbetriebnahme soll zudem helfen, Umbauarbeiten oder Erweiterungen an der Anlage einfacher zu gestalten.

3 Grundlagen zur katalytischen Methanreformierung

Im folgenden Kapitel wird näher auf die theoretischen Hintergründe der katalytischen Methanreformierung eingegangen. Neben der Beschreibung aller möglichen Reaktionswege werden für den Prozess mögliche Katalysatoren, Deaktivierungsmechanismen des Katalysators, die Thermodynamik und Kinetik der Reaktionen behandelt.

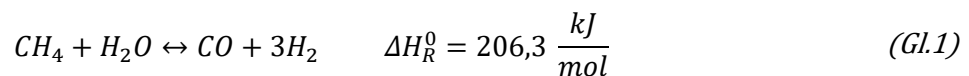
3.1 Reformierungsprozesse

Die Umwandlung von CH₄ zur Herstellung von Synthesegas kann mit H₂O, CO₂ oder O₂ erfolgen. Durch die Kombination einzelner Reformierungsprozesse kann die Synthesegasproduktion durch ein veränderbares H₂/CO-Verhältnis und einer geringeren Tendenz der Kohlenstoffbildung effektiver gestaltet werden. Bevorzugt wird ein H₂/CO-Verhältnis von 2:1, das u.a. für die Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese benötigt wird. Auf die Möglichkeiten CH₄ in Gegenwart eines Katalysators zu reformieren, wird folglich eingegangen: [10] [11] [12]

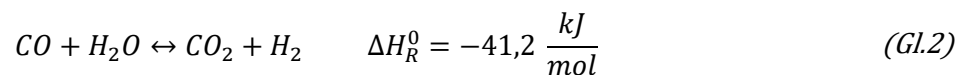
3.1.1 Dampfreformierung, SRM

Die Methan-Dampfreformierung (engl.: steam reforming of methane, SRM) wird seit den 1930er Jahren kommerziell genutzt und ist heute die am weitesten verbreitete Technologie Synthesegas herzustellen. In dem Verfahren wird (hauptsächlich fossiles) CH₄ mit Wasserdampf an einem üblicherweise nickelbasierten Katalysator zu CO und H₂ umgesetzt. Zusätzlich zur SRM läuft die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (engl.: watergas-shift, WGS) ab, wodurch ein Teil des gebildeten CO mit H₂O zu CO₂ und zusätzlichem H₂ reagiert. Das erhaltene Gas ist somit ein Gemisch aus H₂, CO und CO₂. Die Gleichgewichtsreaktionen der SRM und WGS unter Standardbedingungen sind in den Formeln (Gl.1) und (Gl.2) dargestellt: [8] [11]

Dampfreformierung



Wassergas-Shift-Reaktion



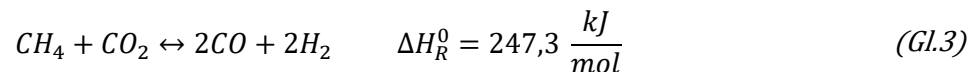
Die SRM erfordert Temperaturen von 800-1000 °C und wird bei niedrigem Druck begünstigt. Mit steigender Temperatur wird die WGS-Reaktion weniger dominant und die Hauptprodukte sind H₂ und CO. In Industrieanlagen wird die erforderte Wärmemenge für den stark endothermen Prozess dadurch bereitgestellt, indem ein Teil des als Ausgangsstoff verwendeten Erdgases verbrannt wird. [11]

Durch die SRM wird ein Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von 3:1 erreicht, das somit nicht direkt für weitere chemische Synthesen verwendet werden kann. Das Verhältnis kann

prinzipiell durch die Zugabe von CO_2 zum Eduktgas oder durch Entfernen des überschüssigen Wasserstoffs aus dem Produktgas angepasst werden. [11]

3.1.2 CO_2 -Reformierung bzw. Trockenreformierung, DRM

Die Herstellung von Synthesegas durch die katalytische Reaktion von CH_4 mit CO_2 wird als CO_2 - oder Trockenreformierung (engl.: dry reforming of methane, DRM) bezeichnet. Die DRM-Gleichgewichtsreaktion (siehe Formel (Gl.3)) lautet wie folgt: [11]

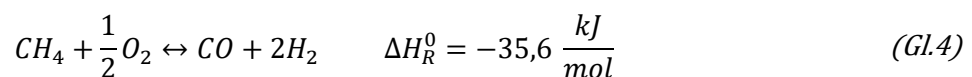


Mit einer Reaktionsenthalpie von 247,3 kJ/mol erfordert die DRM ebenso sehr hohe Temperaturen. Außerdem hindert eine starke Kohlenstoffabscheidung, die folglich zu einer raschen Deaktivierung des Katalysators führt, einen dauerhaften Betrieb dieser Reaktion. Für die Umsetzung der DRM in industriellem Maßstab ist daher die Entwicklung effizienter, wirtschaftlicher und stabiler Katalysatoren von entscheidender Bedeutung. Weiters entsteht ein Synthesegas mit einem ungünstigen H_2/CO -Verhältnis von 1:1, welches nicht direkt für weitere Syntheseprozesse genutzt werden kann. Ein möglicher Anwendungsbereich der DRM bietet die Stahlindustrie, wo man das CH_4 im Koksofengas mit dem CO_2 im Gichtgas zu Synthesegas reagieren lässt, um dieses folglich als Reduktionsmittel im Hochofen einzusetzen. [10] [11] [13]

Im Allgemeinen stellt die DRM ein attraktives Verfahren dar, denn zwei bedeutende Treibhausgase - CH_4 und CO_2 - können in wertvolle Kohlenwasserstoffprodukte umgewandelt werden. [13]

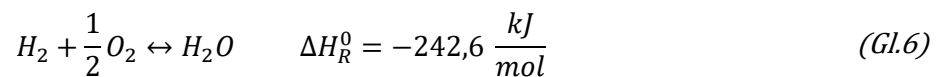
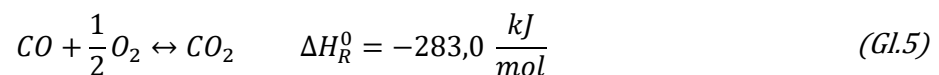
3.1.3 Partielle Oxidation von Methan, CPO

Die partielle Oxidation ist die Reaktion von CH_4 mit unzureichendem Sauerstoff und kann mit oder ohne Katalysator erfolgen. Die Gleichgewichtsreaktion wird wie in Formel (Gl.4) angeschrieben: [11]



Die nicht-katalytische partielle Oxidation (engl.: non-catalytic partial oxidation, POX) benötigt hohe Temperaturen (1200-1500 °C), um eine vollständige Umwandlung des Methans zu gewährleisten und die Rußbildung zu verringern. Unter Einsatz eines Katalysators (engl.: catalytic partial oxidation, CPO) kann die Betriebstemperatur erheblich gesenkt werden. Die katalytische partielle Oxidation von CH_4 weist eine günstige Thermodynamik und schnelle Reaktionskinetik auf. Darüber hinaus wird ein Synthesegas mit dem angestrebten H_2/CO -Verhältnis von 2:1 erzeugt. [7] [8] [11] [14]

Für eine kommerzielle Nutzung muss die Technologie der CPO aber noch bedeutend verbessert werden. Denn kommt es in Folge hoher Raumgeschwindigkeiten und hoher Umsätze zu hohen lokalen Temperaturen an der Katalysatoroberfläche, kann es durch Sinterung, Bildung von inaktiven Phasen durch Festphasenreaktionen oder Kohlenstoffabscheidung zur Deaktivierung des Katalysators kommen. Wird folglich die Synthesegaselektivität herabgesetzt und der Prozess somit stark exotherm, stellt dies ein großes Sicherheitsrisiko dar. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Produkte H_2 und CO in stark exothermen Reaktionen weiter oxidiert werden und gemäß Formel (Gl.5) und Formel (Gl.6) unerwünschtes CO_2 und Wasser bilden. Dadurch verringert sich das H_2/CO -Verhältnis auf unter 2. [8] [11]



Ein vielversprechender Ansatz ergibt sich dadurch, die CPO mit anderen Synthesegasherstellungsprozessen zu kombinieren, um die entstehende Wärme für die endothermen Reaktionen zu nutzen. [8]

3.1.4 Autotherme Reformierung, ATR

Die autotherme Reformierung (engl.: autothermal reforming, ATR) ist die Kombination aus der exothermen partiellen Oxidation und der endothermen Dampf- und/oder CO_2 -Reformierung. Das Prinzip liegt darin, die entstehende Wärme durch die partielle Oxidation für die SRM oder DRM zu nutzen, um eine thermodynamisch neutrale Gesamtreaktion zu erzielen. Idealerweise soll die Reaktion nur so viel Energie erzeugen, um sich selbst zu erhalten. [8] [11]

Die ATR kann energieeffizient betrieben werden und die Anwesenheit von O_2 begrenzt die Ablagerung von Kohlenstoff. Die Exothermie der Reaktion kann ein Nachteil sein, da die erzeugte Wärme und damit die Temperatur im Reaktor schwer zu kontrollieren sein können. Sicherheitsbedenken durch das Vorhandensein von O_2 und ein ungünstiges H_2/CO -Verhältnis im Produktgas schränkt die industrielle Nutzung der ATR stark ein. [8] [10] [11]

3.1.5 Bi-Reformierung, BRM

Die Methanreformierung durch die Kombination der Dampf- und CO_2 -Reformierung wird als Bi-Reformierung (engl.: Bi-reforming of methane, BRM) bezeichnet. Die zweifache SRM-Reaktion und einfache DRM-Reaktion ergeben die Gleichgewichtsreaktion der BRM (siehe Formel (Gl.7)) zu: [10]

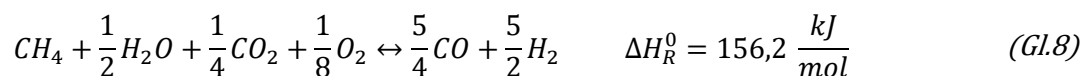


Die BRM zur Erzeugung von Synthesegas aus CH_4 bietet gegenüber der DRM erhebliche Vorteile in Bezug auf die Katalysatordeaktivierung durch Verkokung. Aufgrund der Anwesenheit von Wasserdampf soll ein höherer Anteil an Oxidationsmittel die in der Regel unvermeidbare Kohlenstoffablagerung der DRM-Reaktion durch die umgekehrte CO-Reduktionsreaktion gemäß Formel (Gl.12) verringern und die Katalysatoraktivität für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten. [10]

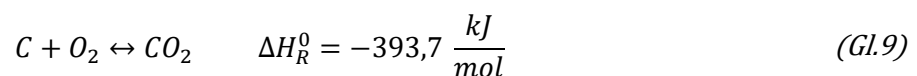
Das erzeugte Synthesegas durch die BRM liegt im H_2/CO -Verhältnis von 2:1 vor und ist somit einsetzbar für die Herstellung höherwertige Produkte. Zudem soll dieses Verhältnis durch Änderung des $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Eduktgas angepasst werden können, um sonstigen Anforderungen nachgeschalteter Industrieprozessen zu entsprechen. [10]

3.1.6 Tri-Reformierung, TRM

Die Tri-Reformierung (engl.: Tri-reforming of methane, TRM) ist die Kombination aus der Bi-Reformierung und der exothermen partiellen Oxidation und resultiert in dem folgenden Zusammenhang – dargestellt in Formel (Gl.8): [12]



Alle drei Reformierungsprozesse laufen parallel in einer einzigen Reaktoreinheit ab und bringen wesentliche Vorteile mit sich: Die aus der CPO-Reaktion freigesetzten Wärme wird für die SRM und DRM genutzt und macht die TRM energieeffizienter. Weiters wird die Kohlenstoffbildung neben der Anwesenheit von H_2O auch durch O_2 gemäß Formel (Gl.9) verringert und somit die Katalysatorlebensdauer und Prozesseffizienz erhöht. [9] [12]



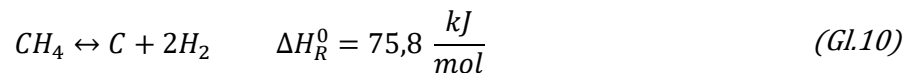
Das Konzept der TRM besteht darin, einem Gasmisch, das CO_2 , H_2O und O_2 enthält, CH_4 zuzugeben, ohne davor das CO_2 kosten- und energieintensiv abzutrennen. Denkbare Gasmische sind CO_2 -reiches Abgas aus der Zement- und Stahlproduktion, vor allem Gicht- und Kokereigas. [6] [12]

Durch eine veränderbare Menge an CH_4 , CO_2 , H_2O und O_2 im Eduktgas kann das H_2/CO -Verhältnis im Synthesegas variiert werden. Für eine kommerzielle Anwendung der TRM sind weitere Forschungsarbeiten u.a. im Heiz- bzw. Thermomanagement, in der Katalysatorentwicklung oder im Handling mit Sauerstoff erforderlich. Denn lässt sich beispielsweise der externe Heizbedarf durch das Einbringen von mehr O_2 im Eduktgas reduzieren, verschlechtert zusätzliches O_2 wiederum die CO_2 -Umsetzung. [12] [15]

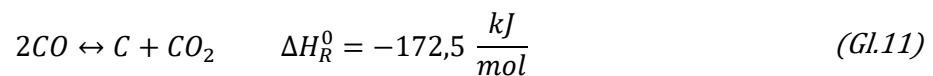
3.2 Verkokung

Die Methanreformierung wird durch die Bildung von Kohlenstoff, der sich in Form von Ruß oder Koks auf dem Katalysator ablagert, stark beeinträchtigt. Dieser Prozess, der als „Verkokung“ bezeichnet wird, blockiert die aktiven Zentren des Katalysators und verringert dessen Aktivität stark. Verkokung basiert hauptsächlich auf den nachstehenden Reaktionen (Formel (Gl.10) bis (Gl.12)): [7] [11]

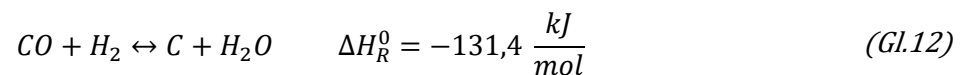
Zersetzung von CH₄



Boudouard-Reaktion



CO-Reduktionsreaktion



Der Kohlenstoff kann sich auf weiteren internen Teilen des Reaktors und nachgeschalteten Anlagen oder Komponenten ablagern und dadurch zu Verstopfungen in den Rohrleitungen führen. [11]

Kohlenstoff kann durch drei verschiedene Mechanismen gebildet werden: [7]

1. Whisker-Kohlenstoff

Der Whisker-Kohlenstoff bildet sich durch Dissoziation von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenmonoxid an der Nickeloberfläche bei niedrigem H₂O/C-Verhältnis, hohe Temperaturen und/oder bei Anwesenheit von Olefinen und Aromaten. Der „Whisker“ wächst typischerweise als Kohlenstofffaser mit einem Nickelkristall an der Spitze und kann zum Zerfall des Katalysatorpellets führen. [7]

2. Kohlenstoff als „gum“ (verkapselnder Film)

Bei Temperaturen unter 500 °C wird die Adsorptionsrate von Kohlenwasserstoffen höher als die beim Hydrocracken, wodurch sich auf der Nickeloberfläche Kohlenwasserstofffraktionen ansammeln können, die langsam in eine nicht reaktive Schicht („gum“) umgewandelt werden. Abgesehen von einer niedrigen Temperatur wird die Bildung des „gum“ durch ein niedriges H₂O/C-Verhältnis, die Abwesenheit von H₂ und/oder das Vorhandensein von Aromaten begünstigt. [7]

3. Pyrolytischer Kohlenstoff

Pyrolytischer Kohlenstoff bildet sich durch das thermische Cracken von höheren Kohlenwasserstoffen, das bei über 600 °C einsetzt und mit steigender Temperatur

stark zunimmt. Der pyrolytische Koks lagert sich an der Oberfläche des Katalysatorpellets und an der Rohrwand ab, und wird durch lange Verweilzeiten, das Vorhandensein von Olefinen und/oder Schwefel begünstigt. [7]

Unter Berechnung des chemischen Gleichgewichtes anhand der Reaktionstemperatur und des Verhältnisses zwischen C-, H- und O-Atomen kann ermittelt werden, ob eine Kohlenstoffbildung möglich ist oder nicht. Das Ergebnis lässt sich in einem C-H-O-Ternärdiagramm, wie in Abbildung 3 dargestellt, für die jeweiligen Temperaturen grafisch darstellen. Das Diagramm wird durch Trennlinien in einen kohlenstoffbildenden (oberhalb der Trennlinie) und nicht kohlenstoffbildenden (unterhalb der Trennlinie) Bereich unterteilt. Zur Untersuchung der Energieeffizienz von Oxyfuel-Öfen durch die thermochemische Regeneration („TCR“) entstand von Gaber et al. ein C-H-O-Ternärdiagramm zur Bi- und Tri-Reformierung bei 700, 800 und 900 °C. [16]

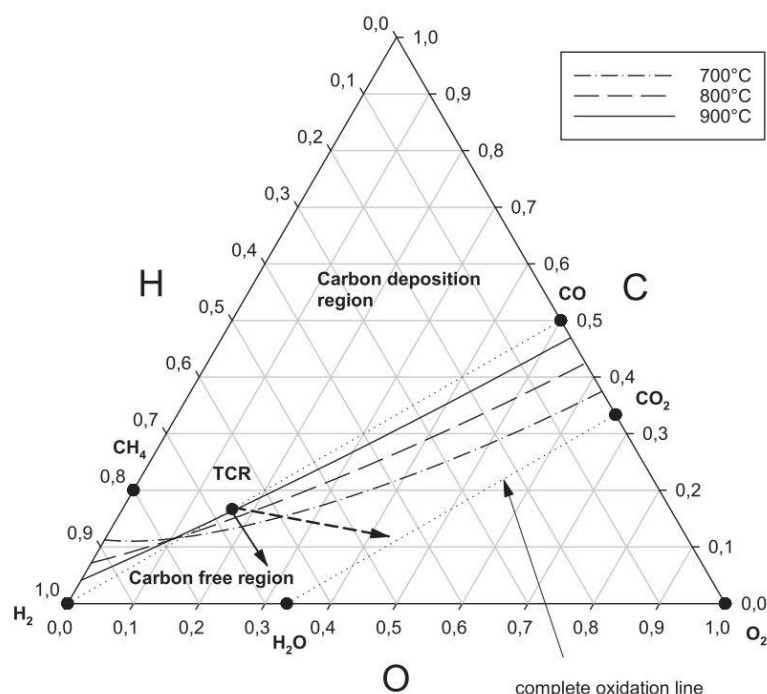


Abbildung 3: C-H-O-Ternärdiagramm für die Gaszusammensetzung der Bi- und Tri-Reformierung bei 700, 800 und 900 °C [16]

Wie bereits erwähnt, verringert die Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff die Bildung von Kohlenstoff. Beide Maßnahmen erhöhen die Menge an Sauerstoff- und Wasserstoffatomen und verschieben das Gleichgewicht in Richtung des unteren Bereichs des C-H-O-Diagramms. Gegenläufig verdünnen diese Maßnahmen das Synthesegas und verringern somit dessen Heizwert. [16]

Dadurch, dass im Ternärdiagramm die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt wird, kann es auch innerhalb des kohlenstofffreien Bereichs zu Kohlenstoffablagerungen infolge kinetisch begrenzter Reaktionen kommen. Andererseits können spezielle Katalysatoren die Kohlenstoffbildung oberhalb der Trennlinie verhindern. [16]

3.3 Katalysatoren

Die Aufgabe des Katalysators besteht darin, die Gleichgewichtsumwandlung zu erreichen und einen geringen Druckabfall über den Reaktor aufrechtzuerhalten. Der Druckabfall hängt stark vom Hohlraumanteil des Schüttbettes ab und nimmt mit zunehmender Partikelgröße ab. Weiters sollte der Katalysator unter allen Prozessbedingungen mechanisch stabil sein, denn ein Zusammenbruch der Pellets kann zu Verstopfungen und folglich, vor allem in Rohrreaktoren, zu lokalen „heißen Zonen“ führen. Ein geeigneter Katalysator soll zudem Nebenreaktionen, wie z.B. die Bildung von Kohlenstoff vermeiden. [7]

Um die genannten Anforderungen zu erfüllen, bestehen kommerziell angewendete Katalysatoren aus einem keramischen Trägermaterial wie Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 oder MgO . Als katalytisch aktive Substanz und aufgrund der geringen Kosten wird bevorzugt Nickel verwendet, das allerdings eine geringe Beständigkeit gegen die Bildung von Kohlenstoff mit sich bringt. Ein Ansatz die Kohlenstoffbeständigkeit, aber auch die Beständigkeit des Sinterns der aktiven Metallstellen bei hohen Temperaturen und die Sauerstofftoleranz der Katalysatoren im Falle der TRM zu erhöhen, ist die Zugabe geeigneter Promotoren. Dabei erwiesen sich Katalysatoren auf Basis von Edelmetallen wie Platin oder Rhodium als aktiver und weniger anfällig für die Kohlenstoffbildung, werden aber durch die hohen Kosten in ihrer industriellen Nutzung eingeschränkt. [7] [10] [13] [15]

Unter Verwendung eines Katalysators auf der Basis von Nickeloxid auf Magnesiumoxid (NiO/MgO) untersuchten Ulah et al. den Prozess der BRM bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen und Eintrittsgaszusammensetzungen. Der Katalysator war dabei für einen Zeitraum von 320 Stunden aktiv und stabil und es konnten kontinuierliche CH_4 - und CO_2 -Konversionsraten von über 70 % erreicht werden. Ebenso das H_2/CO -Verhältnis blieb über die gesamte Reaktionszeit im Wesentlichen stabil bei 2. [17]

Im Allgemeinen muss für jeden Reformierungsprozess ein geeigneter Katalysator gefunden werden. Das zeigen die Untersuchungen von Solov'ev et al., die mit einem Ni/Al-Katalysator ohne weitere Zusätze für die BRM eine 100%ige CH_4 -Umwandlung erreicht haben, während mit demselben Katalysator für die TRM CH_4 mit nicht mehr als 15 % umgewandelt werden konnte. [18]

3.4 Thermodynamische Analyse

Durch eine thermodynamische Analyse lässt sich bestimmen, bei welchen Temperaturen, Drücken und Gaszusammensetzungen eine Reaktion bevorzugt abläuft. Hierbei wird die Methode des Minimumprinzips der Gibbs-Energie bevorzugt angewendet. Demnach ist aus mehreren möglichen Reaktionen, jene mit der geringsten Änderung der Gibbs-Energie, die wahrscheinlichste. Die Änderung der Gibbs-Energie, auch freie Energie genannt, wird unter Standardbedingungen mit ΔG^0 bezeichnet und kann für jede Reaktion aus folgenden Zusammenhängen (Formel (Gl.13) und (Gl.14)) bestimmt werden: [19]

$$\Delta G_j^0 = -RT \ln(K_{eq,j}) \quad (Gl.13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (Gl.14)$$

R stellt dabei die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und $K_{eq,j}$ die Gleichgewichtskonstante mit j als Laufvariable dar. Durch eine Legendre-Transformation kann die Gibbs-Energie aus der Differenz zwischen der Enthalpiedifferenz (ΔH) und dem Produkt aus der Entropiedifferenz (ΔS) und der absoluten Temperatur (T) dargestellt werden. Die daraus resultierende Gleichung (Gl.14) ist als Gibbs-Helmholtz-Gleichung bekannt. Die Gleichgewichtskonstante mit den temperaturabhängigen Koeffizienten C_1 bis C_6 wird wie folgt aus Formel (Gl.15) berechnet: [7] [20]

$$\ln(K_{eq,j}) = C_{1,j} \ln(T) + \frac{C_{2,j}}{T} + C_{3,j} + C_{4,j} T + C_{5,j} T^2 + C_{6,j} T^3 \quad (Gl.15)$$

Die thermodynamische Funktion am Beispiel der SRM ist in Abbildung 4 dargestellt: Während die Reaktionsenthalpie und –entropie bei zunehmender Temperatur annähernd konstant bleiben und über den gesamt betrachteten Bereich positiv sind, nimmt die Gibbs-Energie aufgrund des entsprechenden Anstiegs von $T \Delta S$ stark ab, wodurch sich ein günstigeres Gleichgewicht einstellt. Die SRM wird somit von der Entropie getrieben. [7]

Wie in Formel (Gl.15) zu erkennen ist, ist die Gleichgewichtskonstante $K_{eq,j}$ nur eine Funktion der Temperatur. Folglich müssen die Reformierungsprozesse für eine maximale Methanumsetzung, neben einer hohen Temperatur, bei niedrigem Druck ablaufen. Für die SRM ist diese Tendenz in der Abbildung 5 deutlich zu erkennen, wo die Konvertierung von Methan in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur aufgetragen ist. Die zwei Diagramme zeigen die Gleichgewichtskurven bei einem und 20 bar und jeweils von drei unterschiedlichen Dampf-Kohlenstoff-Verhältnissen (steam-to-carbon ratio, S/C). Im Vergleich der beiden Diagramme ist zu erkennen, dass bei gleichem S/C-Verhältnis für eine vollständige CH_4 -Konvertierung bei 1 bar 700 °C und bei 20 bar etwa 930 °C erforderlich sind. Das ist eine Folge des Prinzips von Le Chatelier, demnach sich das Gleichgewicht bei volumenvergrößernden Reaktionen bei Druckerhöhung in Richtung der Produkte verschiebt. [7] [8] [9] [10] [21]

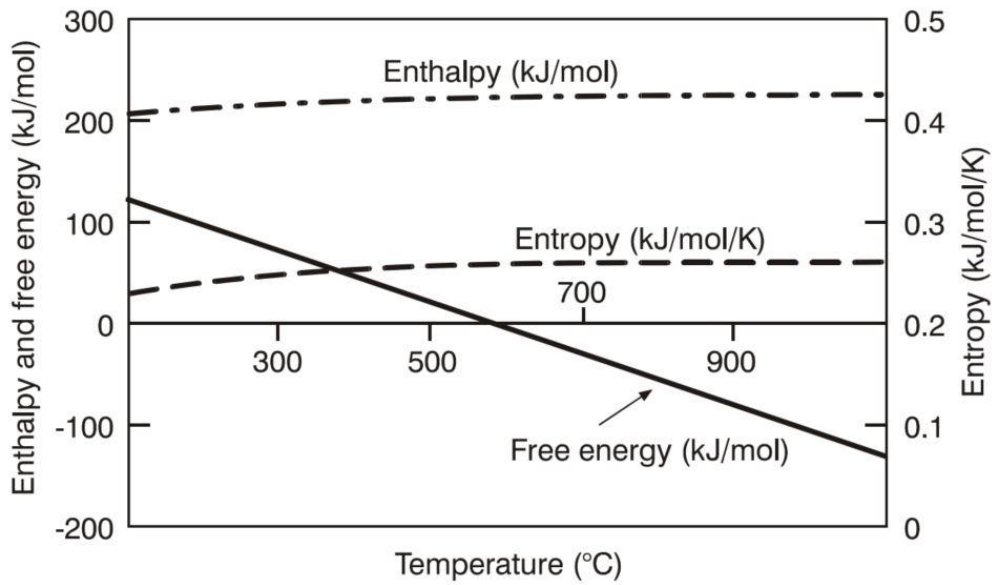


Abbildung 4: Thermodynamische Funktionen der Dampfreformierungsreaktion [7]

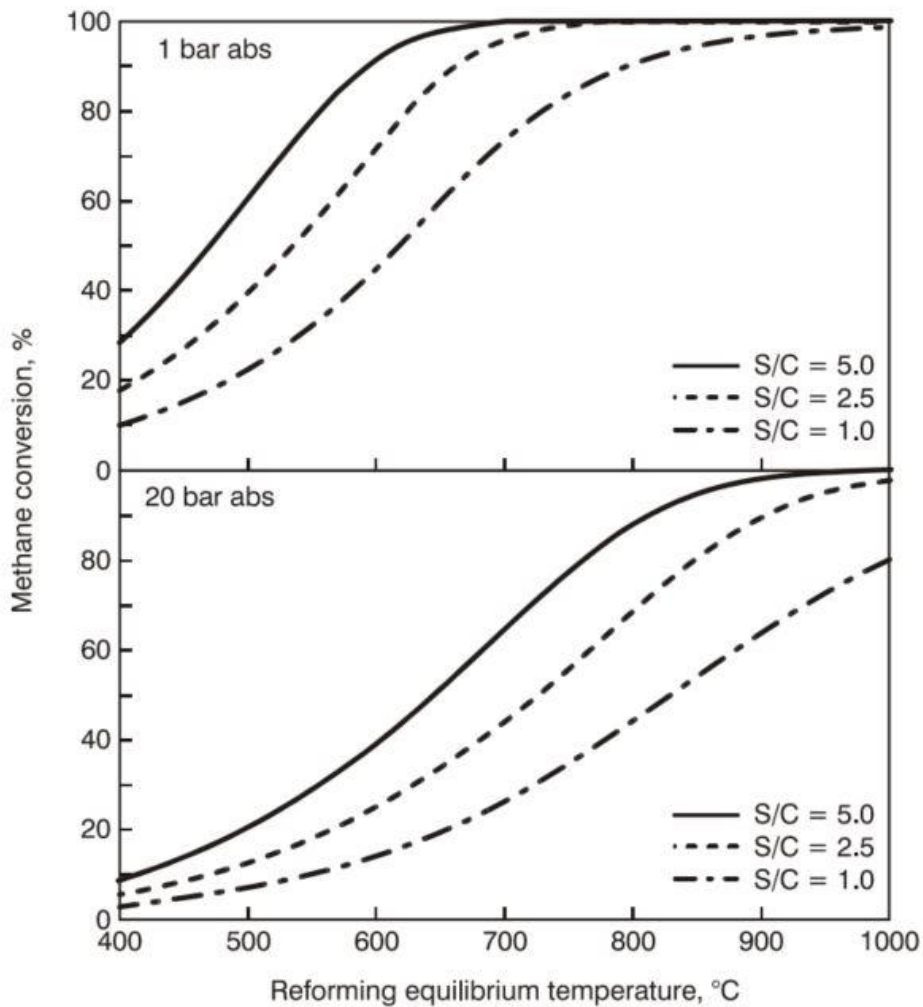


Abbildung 5: Gleichgewichtskurven bei 1 und 20 bar und variierenden Dampf-Kohlenstoff-Verhältnissen (steam-to-carbon ratio, S/C) [7]

3.5 Kinetik

Um die intrinsische Reaktionskinetik der Reformierungsprozesse zu untersuchen, wird zumeist auf empirische Modelle zurückgegriffen. [7]

Auf der Grundlage von 280 Messungen mit einem Ni/MgAl₂O₄-Katalysator entstand von Xu und Froment ein kinetisches Modell, in dem für die SRM und WGS-Reaktion ein komplexer Langmuir-Hinshelwood-Ausdruck aufgestellt wurde. Anhand eines Schemas mit 13 Schritten wurde eine Reihe von Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt, wobei einer dieser Schritte als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wurde. Die Untersuchungen zeigten, dass der Mechanismus der SRM-Reaktionen scheinbar nicht durch einen einzigen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dargestellt werden kann. Zudem konnte erkannt werden, dass CO₂ nicht nur durch die WGS-Reaktion, sondern auch durch die SRM erzeugt wird. Das Modell von Xu und Froment ist jedoch auf einen Temperaturbereich von 500-575 °C, Drücke von 3-15 bar und molare H₂O/CH₄-Verhältnisse von 3-5 beschränkt. [7]

Das kinetische Modell von Numaguchi und Kikuchi für die SRM und WGS-Reaktion basiert ebenso auf einem Langmuir-Hinshelwood-Ausdruck und wurde für Katalysatortemperaturen bis 887 °C und Drücke bis 25 bar abgeleitet. Dieses Modell, das von einer geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion ausgeht, kann u.a. für die Methanolproduktion, bei der hohe Betriebsdrücke erforderlich sind, herangezogen werden. [22]

Im Zuge dieser Masterarbeit wird nicht weiter auf die Kinetik der Reformierungsreaktionen eingegangen, da ein bestimmtes H₂/CO-Verhältnis erreicht werden soll und hier vorwiegend thermodynamische Grundregeln zu beachten sind.

4 Aufbau der Versuchsanlage

Die folgenden Kapitel sollen ein Verständnis über den Aufbau der Anlage und einen Überblick der installierten Komponenten geben. Auf dessen Basis sollen nachträgliche Umbauten oder Erweiterungen leichter durchführbar sein. Eine Bauteilliste der verwendeten Anlagenkomponenten befindet sich im Anhang.

4.1 Grundgerüst und Gehäuse

Das Grundgerüst besteht aus 40x40 mm Alu-Strebenprofilen mit 4-fach Nut. Um die Mobilität der Anlage zu gewährleisten, sind an der Unterseite sechs Gummiräder mit einer Tragfähigkeit von je 100 kg montiert. Das Gerüst, wie in Abbildung 6 dargestellt, weist folgende Dimensionen auf:

- Höhe: 2030 mm
- Länge: 1958 mm
- Tiefe: 905 mm

Durch den am Gerüst befestigten Schaltschrank, Anschlussleitungen und montierte Regelgeräte, die über das Gerüst hinausragen ergeben sich folgende Dimensionen der Anlage:

- Höhe: 2250 mm
- Länge: 2300 mm
- Tiefe: 1045 mm

Das Grundgerüst ist mit Platten aus Aluminiumblech und transparentem PVC eingehaust. Die zwei Platten an der Rückseite liegen jeweils auf zwei Winkelträgern auf und werden mit Schnellspanner und Gewindehalterungen an das Gerüst gedrückt. Diese beiden Platten lassen sich durch montierte Bügelgriffe einfach vom Gerüst entfernen, um so das Hantieren in den hinteren Bereichen der Anlage zu erleichtern. Durch sechs Ausnehmungen an einer dieser Platten ragen die Anschlussleitungen, die mit der jeweiligen Gas-Entnahmestation des Technikums über Schnellkupplungen verbunden sind, heraus. Die Rückseite der Anlage ist in Abbildung 7 dargestellt. An der Vorderseite ist eine Doppelflügeltür, bestehend aus zwei Rahmen aus Strebenprofilen, an dem transparente PVC-Platten angeschraubt sind, montiert. An der oberen Aluminiumplatte ist ein Loch ausgeschnitten, an dem ein Anschlussstutzen für den Absaugschlauch befestigt ist. Seitlich wird das Gehäuse durch eine weitere Aluminiumblechplatte und den Schaltschrank komplettiert. Die Anlage wurde im Keller des Technikums am Institut für Verfahrenstechnik aufgebaut.



Abbildung 6: Grundgerüst



Abbildung 7: Rückseite der Anlage, sowie der Schaltschrank mit Signalleuchten, Sirene, Hauptschalter und Not-Aus-Schalter

4.2 Reaktoreinheit

Die anspruchsvollen Bedingungen der stark endothermen Reformierungsreaktionen erfordern ein robustes und hitzeresistentes Reaktorsystem. Das Konzept der gesamten Reaktoreinheit wird im Folgenden dokumentiert.

4.2.1 Der Reaktor

Der verwendete Festbettreaktor von der Firma RT Reisenauer Technology besteht aus einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4841, hat eine Masse von etwa 80 kg und ist ausgelegt auf eine Betriebstemperatur von 700 °C und einen Betriebsdruck von 40 bar. Der Außendurchmesser des Reaktormantels beträgt 101,6 mm und hat eine Wandstärke von 10 mm. Das Reaktorvolumen beläuft sich auf 2,35 Liter. Die zwei Anschweißflansche werden mit zwei flachen Deckel mit 22 M24x140 Sechskant-Dehnschrauben und zwei M24x500 Schrauben verschlossen und dichten über eine Ring-Joint-Dichtung ab. Mit den zwei 500 mm langen gegenüberliegenden Schrauben wird der Reaktor, wie in Abbildung 8 zu sehen ist, auf zwei Hängevorrichtungen in die Anlage gehängt. Montierte Querverstrebungen vermeiden ein Herausgleiten des Reaktors aus den Hängevorrichtungen.

Für die Gaszufuhr, die Stromversorgung der Reaktorheizungen und für den Thermoelementanschluss befinden sich am oberen Deckel des Reaktors ein Loch und sieben Gewindelöcher. Die Gewindelöcher sind in einem Lochkreisdurchmesser von 65 mm angeordnet. Sechs davon dienen der Stromversorgung für die elektrische

Widerstandsheizung und sind aus platztechnischen Gründen in Form von Gewindehülsen auf Stützen angeschweißt. Diese sechs Stützen weisen mittig eine Verjüngung auf und sind in zwei unterschiedlichen Höhen, in abwechselnder Reihenfolge angeordnet. Somit kommt es zu keiner Überlagerung der Einschraubadapter der Kupferdurchführungen. An dem siebenten Gewindeloch sind sechs Thermoelemente über eine Serierendurchführung in das Innere des Reaktors eingebracht. Durch das Loch in der Mitte des Deckels gelangt das vorgewärmte Prozessgas in den Reaktor. Im Deckel an der Unterseite des Reaktors befindet sich ein Loch für die Gasabfuhr. Die sieben Durchführungen und die Zuleitung für das Prozessgas am Reaktordeckel werden in Abbildung 9 gezeigt.



Abbildung 8: Der Reaktor in seiner Endposition ohne äußere Wärmedämmung



Abbildung 9: Der Deckel des Reaktors im Detail

4.2.2 Reaktorheizung

Die Wärme, die für das Abläufen der stark endothermen Reformierungsreaktionen notwendig ist, wird durch eine elektrische Widerstandsheizung, die mit einer Pulsweitenmodulation, kurz PWM gesteuert wird, aufgebracht. Die Heizung besteht aus drei mäanderförmigen, vertikal verlaufenden Widerstandsdrähten, die um eigens angefertigte Halterungen aus dem feuerfesten Werkstoff DIDOFLO K98-3-DE mit einer maximalen Einsatztemperatur von 1800 °C gewickelt sind. Die Vorgehensweise zur Erstellung des mäanderförmigen Heizdrahtes durch das Biegen um Holzdübel ist in Abbildung 13 dargestellt. Für einen praktikablen Abschluss dieser Halterungen an der Ober- und Unterseite dienen drei formgenaue Begrenzungssteine aus DIDOFLO. Für die Halterungen sowie für die Begrenzungssteine wurde eine 3D-Zeichnung erstellt und dessen Negativform im 3D-Drucker erzeugt. Diese Form wurde mit einer Mischung aus DIDOFLO und Wasser

ausgegossen und nach dem Aushärten für mindestens 24 Stunden, 65 Stunden im Ofen getrocknet. Die drei Halterungen mit den eingefädelt Drähten sowie das komplette Heizmodell zeigen die Abbildung 10 und Abbildung 11.

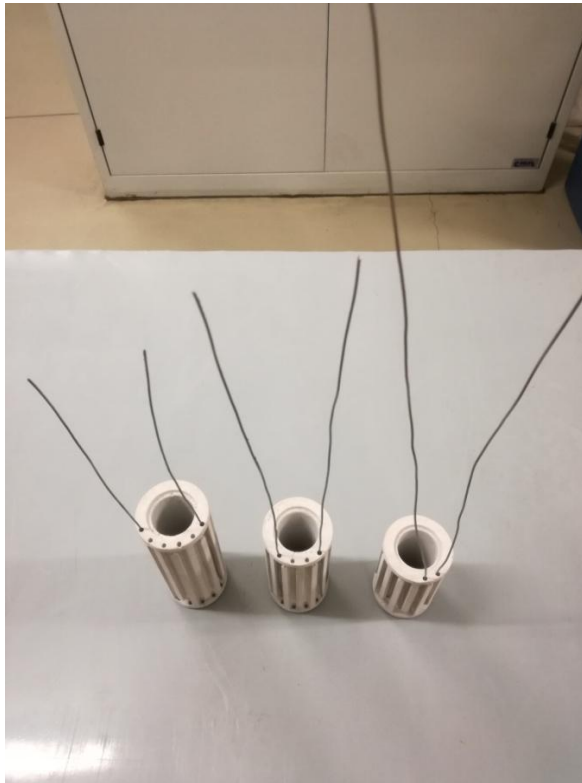


Abbildung 10: Haltevorrichtungen aus DIDOFLO mit eingefädelt Heizdrähten



Abbildung 11: Komplettes Heizmodell stehend am oberen Reaktordeckel

Die Stromversorgung erfolgt über sechs Kupferdurchführungen, an denen die Drähte mit Muttern und Beilagscheiben aus Messing, wie in Abbildung 12 illustriert ist, fixiert sind. Alle drei Widerstandsdrähte werden mit Gleichstrom über zwei parallel geschaltete 48 V-Netzteile und einer Stromstärke von 40 A gespeist, womit eine Gesamtleistung von 5760 W abgegriffen werden kann. Die Berechnung der aufzubringenden Leistung im Falle der Bi-Reformierung befindet sich im Anhang. Die eingebrachte Leistung wird durch den Widerstand des Heizdrahtes, der durch das verwendete Drahtmaterial und dessen Dimensionen gezielt erzeugt werden kann, bestimmt. Der verwendete Widerstandsdraht aus einer Nickel-Chrom-Legierung mit einem Durchmesser von 1,22 mm weist eine maximale Betriebstemperatur von 1150 °C und einen spezifischen Widerstand von 0,92388 Ohm/m auf. Auf Basis der berechneten Drahtlänge von 1,20 m, dessen Rechenweg im Anhang zu finden ist, resultiert das Design der Halterungen. U.a. werden die unterschiedlichen Anschlusslängen der drei Heizdrähte durch eine geringer werdende Höhe der Halterungen ausgeglichen. Weiters wird der Draht durch Lamellen an der Halterung zwischen jeder Windung in der vorgegebenen Position gehalten. Kommt es nun bei hohen Temperaturen zum Erweichen und zur Ausdehnung des Drahtes wird auf diese Weise ein Berühren des Drahtes mit sich selbst und/oder anderen Drähten verhindert.



Abbildung 12: Die zwei oberen Begrenzungssteine, sowie die an den Kupferelektroden fixierten Heizdrähte

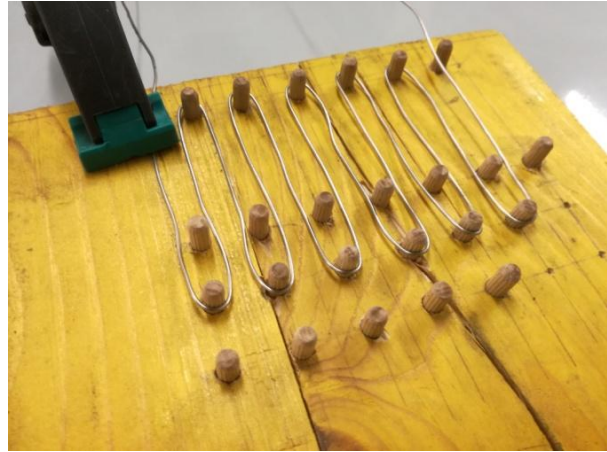


Abbildung 13: Vorgehensweise zur Erstellung der mäanderförmigen Heizdrähte

4.2.3 Reaktionsraum

Der potentielle Reaktionsraum resultiert aus dem inneren Volumen der drei hohlzylinderförmigen Halterungen, die mit einem Innendurchmesser von 27 mm und einer Gesamthöhe von 318 mm dimensioniert sind. Der Reaktionsraum wird durch zwei obere und einem unteren Begrenzungsstein definiert. Der erste obere Begrenzungsstein ist formgenau an die innere Deckeloberfläche angepasst und wird an den Kupferelektroden fixiert. Durch einen schmalen Spalt in diesem Begrenzungsstein gelangen die Thermoelemente in den Reaktionsraum. Der zweite obere Begrenzungsstein dient, wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, als Abstandhalter zwischen dem ersten Begrenzungsstein und der ersten Halterung. Die Abbildung 14 zeigt den unteren Begrenzungsstein, an dem die Löcher durch die das Gas austritt und halbkugelförmige Erhebungen zu sehen sind. Die Erhebungen verhindern, dass sich Katalysatorpartikel oder Steinzeugkugeln direkt an den Öffnungen ablegen und so einen hohen Druckverlust verursachen.

Werden Versuche mit Sauerstoff durchgeführt, wird dieser aus Sicherheitsgründen über eine separate Edelstahlleitung in den Reaktionsraum zugegeben. So wird eine unkontrollierte Verbrennungsreaktion von Methan in den Zuleitungen vermieden. Das Edelstahlrohr zur Zudosierung von O_2 sowie der erste obere Begrenzungsstein sind in Abbildung 15 dargestellt.

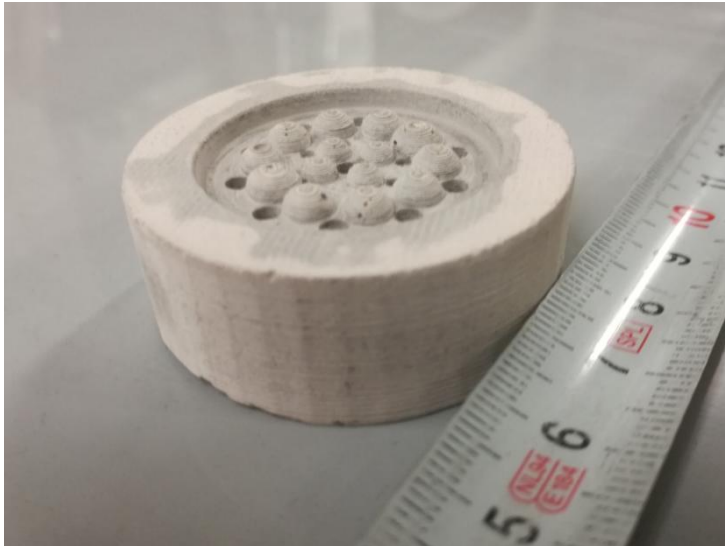
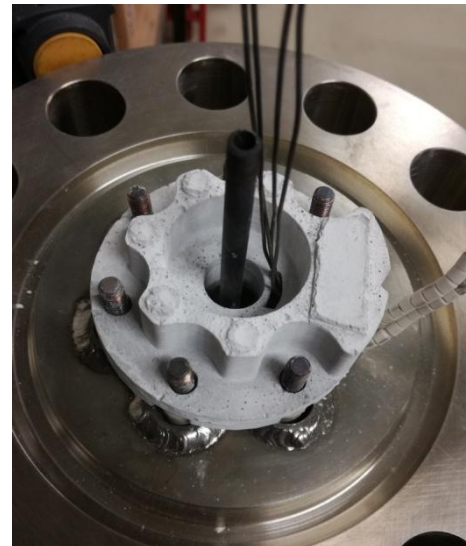
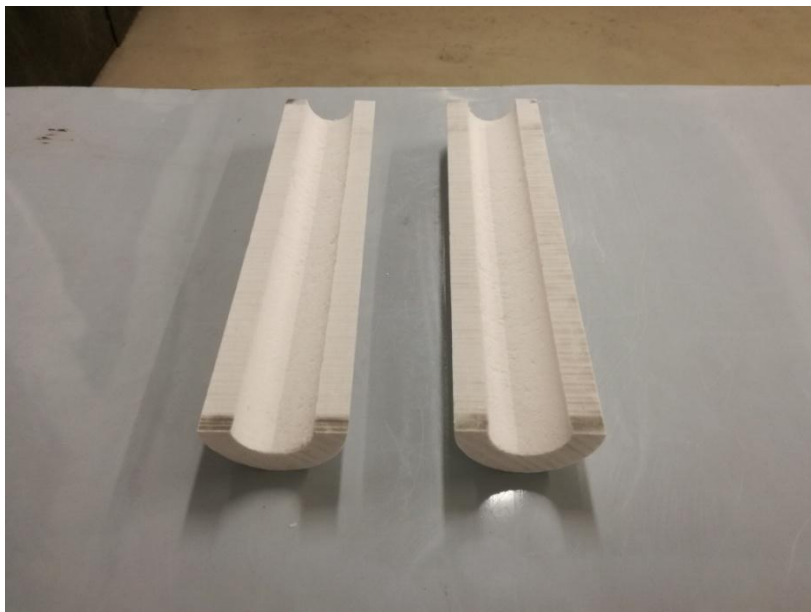


Abbildung 14: Unterer Begrenzungsstein

Abbildung 15: Der erste obere Begrenzungsstein und die O₂-Zuleitung

4.2.4 Innere Wärmedämmung

Wie in 4.2.1 erwähnt ist der Reaktor auf eine Temperatur von 700 °C ausgelegt. Da die Reformierungsprozesse jedoch bei einer Temperatur von über 1000 °C untersucht werden sollen, wird zum Schutz des Reaktors eine Wärmedämmung zwischen den Heizelementen und der Reaktorwand verwendet. Das dafür eingesetzte Material besteht aus polykristalliner Wolle mit einem hohen Al₂O₃-Gehalt, das eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 1600 °C und eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die innere Wärmedämmung in Form von zwei Halbschalen ist in Abbildung 16 dargestellt.

Abbildung 16: Innere Wärmedämmung aus polykristallinen Fasern mit hohem Al₂O₃-Anteil

4.2.5 Äußere Wärmedämmung

Um den äußeren Wärmeverlust möglichst gering zu halten, wird am Reaktor eine 7-teilige Wärmedämmung aus einem Silikatgewebe angebracht. Damit lassen sich das Reaktorrohr, die Anschweißflansche sowie die Deckel vollständig umhüllen. Die Dämmung dient zusätzlich als Berührungsschutz.

4.2.6 Manipulationswagen

Für Arbeiten an dem etwa 80 kg schweren Reaktor dient ein mobiler Manipulationswagen, der das Hantieren am Reaktor ungemein vereinfacht (siehe Abbildung 17). Dieser Wagen besteht aus zwei horizontal beweglichen Armen, an dessen Enden zwei Halbschalen angeschweißt sind, mit denen der Reaktor umgriffen wird. Mittels Griffschrauben verengen sich die Arme und der Reaktor wird fixiert. An der Innenseite dieser Halbschalen sind Gummimatten montiert, die ein Abrutschen des Reaktors verhindern. Über eine Gewindespindel, die mit einem Handrad bedient wird, kann die Höhe der Arme variiert werden. Dadurch lässt sich der Reaktor an den Hängevorrichtungen praktikabel anheben und absetzen. Die Arme können durch ein Gelenk gedreht werden, das das Befüllen und Entleeren des Reaktors vereinfacht.



Abbildung 17: Manipulationswagen mit Reaktor

4.3 Rohrleitungssystem

Für die Rohrleitungen der Anlage wurden Edelstahlrohre mit einem Außendurchmesser von 6, 12 und 25 mm verwendet. Vor dem Reaktor ist eine 6 mm-Leitung und nach dem Reaktor, aufgrund der volumenvergrößernden Reformierungsreaktionen, eine 12 mm-Leitung installiert. Dadurch soll ein Druckanstieg infolge des vergrößerten inneren Rohrquerschnittes vermieden werden. Der äußere Rohrdurchmesser der Druckausgleichsleitung beträgt 25 mm und ist in Abbildung 18 dargestellt. Der Luftsauerstoff wird über eine Teflon- bzw. PTFE-Leitung mit N₂ aus dem Druckausgleichsbehälter geleitet. Der Rohrverlauf ist so gewählt, dass jede Leitung mit N₂ durchströmt werden kann. Dies ist bedeutend zum Schaffen einer inerten Atmosphäre für repräsentative Forschungsergebnisse und zur Gewährleistung eines sicheren Anlagenbetriebs.

Zur Vorwärmung des Prozessgases sind zwei Heizschläuche mit einer Länge von 3 m installiert. Diese liegen, wie in Abbildung 19 zu sehen, gebogen auf montierte Aluminiumprofilen auf. Ein dritter Heizschlauch mit einer Länge von einem Meter dient zur Vorwärmung des Dampfes. Die Heizschläuche der Firma Horst sind auf eine maximale Betriebstemperatur von 350 °C ausgelegt und weisen einen minimalen Biegeradius von 80 mm auf.

Für die Leitung von der Hochdruckstation an der Wand bis zur Anlage und nach der Anlage bis zur Fackel werden Edelstahl-Ringwellschläuche verwendet. Ein Teil des Produktgases wird über einen Teflonschlauch zum Gasanalysegerät geleitet. Der Verlauf aller Leitungen sowie sämtliche Anlagenkomponenten sind im R&I-Fließschema in der Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 18: Die Druckausgleichsleitung, in rot hervorgehoben mit 1. Berstscheibe, 2. Druckausgleichsbehälter, 3. Drucksensor PI-3, 4. Thermoelement TI-21, 5. 1 m-Heizschlauch, 6. Teflonleitung zur Entfernung des Luftsauerstoffs

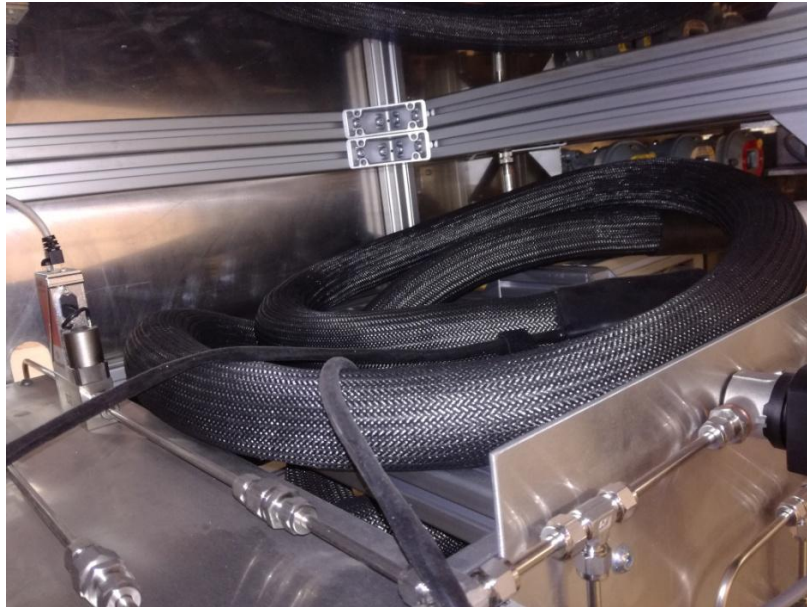


Abbildung 19: Die zwei 3 m langen Heizschläuche liegen platzsparend auf Aluminiumprofilen auf

4.4 Verdampfereinheit

Der für die Reformierungsprozesse benötigte Dampf wird über eine Verdampfereinheit bereitgestellt.

4.4.1 Wassertank

Der Wassertank fasst ein Volumen von 5 Liter und ist mit einem Teflonschlauch mit der Dosierpumpe verbunden. Zur Ausnutzung des hydrostatischen Druckes sind der Auslass des Tanks und der Wasserzulauf der Dosierpumpe auf gleicher Höhe positioniert. Der Tank steht auf einer Aluminiumplatte und wird mit einem halbringförmigen Blech gegen ein Verrutschen gesichert.

4.4.2 Dosierpumpe und Massendurchflussregler

Die Dosierpumpe (WADose-LITE-HP-10-SS-I-S-C) der Firma FLUSYS ist auf einen maximalen Volumenstrom von 40 ml/min ausgelegt und befördert das deionisierte Wasser vom Wassertank zum Verdampfer. Nach der Pumpe ist ein Coriolis Massendurchflussregler (Serie M14-RGD-33-0-S) der Firma Bronkhorst installiert, der die vorgegebene Wassermenge regelt.

4.4.3 Verdampfer

Der Dampf, der für den Prozess benötigt wird, wird erzeugt, indem Wasser durch ein Kupferrohr in einem aufgeheizten Aluminiumblock geleitet wird. Der Aluminiumblock besteht aus zwei Teilen mit formgenauen Fräsungen für das Kupferrohr, die Heizpatronen und Thermoelemente. Das Kupferrohr, mit einem höheren Wärmeleitkoeffizient als ein Edelstahlrohr, hat einen Außendurchmesser von 6 mm, eine Länge von etwa 1,2 m und liegt, wie in Abbildung 21 dargestellt, mäanderförmig in dem Aluminiumblock. Dieser Block wird mit drei 1 kW-Heizpatronen aufgeheizt, die über die drei Thermoelemente TIC-5, TIC-6 und TIC-7 geregelt werden. Der zweiteilige Block ist verschraubt und liegt auf einem quaderförmigen Feuerfeststein. Zusätzlich ist der Verdampfer nach außen hin wärmegeklämt. Die gesamte Verdampfereinheit ist in Abbildung 22 dargestellt.

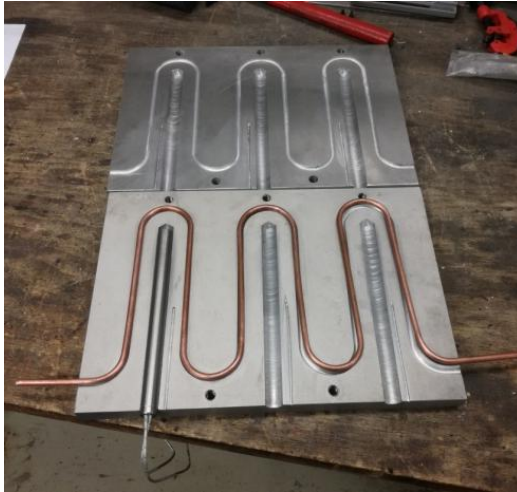


Abbildung 21: Aufbau des Verdampfers

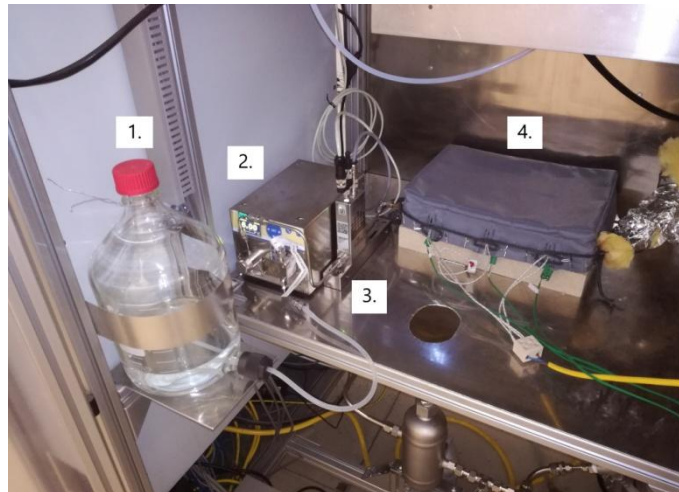


Abbildung 22: Die Verdampfereinheit mit 1. Wassertank, 2. Dosierpumpe, 3. Coriolis Massendurchflussregler, 4. Verdampfer

4.5 Entwässerung

Nach dem Kühler wird das anfallende Kondenswasser in einem Kondenswassersammler aufgefangen und über einen Schwimmer-Kondensatableiter und dem nachgeschalteten Magnetventil MV-6 abgeleitet. Die Anordnung der erwähnten Komponenten sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu sehen. Der Sammler besitzt neben den drei Öffnungen für die Gaszu-, -abfuhr und Wasserableitung eine weitere Öffnung zur Installation des Sauerstoffsensors QI-1, der zur Untersuchung der Tri-Reformierung eingesetzt wird. Die Entwässerung ist am niedrigsten Punkt der Anlage installiert, um das Abfließen des Wassers von höher gelegenen Stellen zu gewährleisten und eine Wasseransammlung in Bauteilen oder Rohrleitungen zu vermeiden.

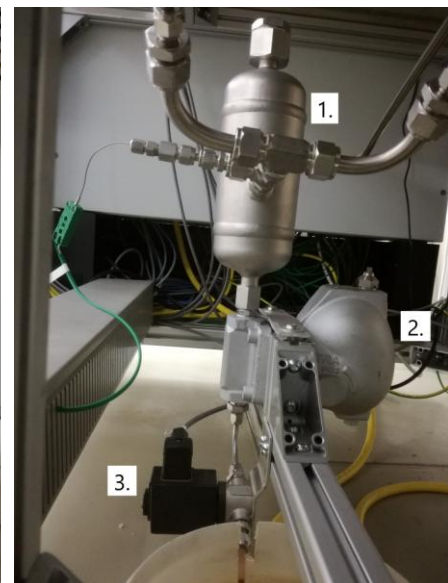
Abbildung 23: Der Kondenswassersammler mit der schrägen Zu- und Ableitung; der obere Anschweißstutzen dient zur Installation des O₂-Sensors

Abbildung 24: Der Kondenswassersammler (1) mit Kondensatableiter (2) und MV-6 (3)

4.6 Massendurchflussregler

Zur Regelung der Durchflussmengen der verwendeten Gase werden thermische Massendurchflussregler (engl.: Mass flow controller, MFC) der Firma Bronkhorst (Serie F-201AV-50K-RGD-33-V) verwendet. Zum Schutz der Regler gegen Gasrücktritt sind Rückschlagventile installiert. Die Regelung der Wassermenge erfolgt mit dem bereits erwähnten Coriolis Massendurchflussregler. Die Datenübertragung wird mit dem Bussystem FLOW-BUS realisiert.

4.7 Magnetventile und Regelventil

An der Anlage sind acht Magnetventile (Fa. Bürkert) und ein Regelventil (Fa. Flowtec) installiert. Durch die Ventile MV-1 bis MV-4 werden die Zuleitungen der Prozessgase freigegeben bzw. abgeriegelt.

Die Magnetventile MV-9 und MV-10 mit dem Status „normally closed“ (n.c.) bzw. „normally open“ (n.o.) sind an der Außenseite des Gehäuses montiert und werden im Betrieb dazu verwendet, einen Teil des Produktgases über das Gasanalysegerät zu leiten. Im Normalstatus von MV-9 und MV-10 saugt das Gasanalysegerät Umgebungsluft an.

Mit MV-11 lässt sich der Druckausgleichsbehälter entlüften oder im Falle des Berstens der Berstscheibe mit N₂ spülen. MV-6 dient, wie in Kapitel 4.5 Entwässerung beschrieben zum Auslassen des Kondenswassers.

Durch das Regelventil V-8 erfolgt die Regelung des Druckes im Reaktor. Der Hubantrieb des Ventils soll es ermöglichen, zum Schutz des Gasanalysegerätes und der Fackel, den Systemdruck von 40 bar auf atmosphärischen Druck zu entlasten. Das Ventil ist am Ende der Produktgasleitung montiert.

4.8 Sensorik

Zur Messung, Steuerung und Regelung des Prozesses sind an der gesamten Anlage 14 Thermoelemente (Fa. TC Direct), drei Drucksensoren (Fa. PMR), ein O₂-Sensor (Fa. Mettler Toledo) und drei Gaswarndetektoren (Fa. RIKEN KEIKI) installiert. Die Thermoelemente TI-20, TI-21, der Drucksensor PI-3, der O₂-Sensor QI-1 und die Gaswarndetektoren QI-CO, QI-O₂ und QI-CH₄/H₂ werden vorwiegend dazu verwendet, die Sicherheit der Anlage zu gewährleisten und sind daher im Kapitel 4.9 näher beschrieben.

Zusätzlich zu den sechs Thermoelementen (TI-1, TI-2, TI-3, TI-9, TI-10, TI-11) im Inneren des Reaktors befinden sich zur Messung der Gaseintritts- und Gasaustrittstemperatur die Thermoelemente TI-8 und TI-19 direkt vor bzw. nach dem Reaktor. Weitere drei Thermoelemente dienen, wie in Kapitel 4.4.3 Verdampfer erwähnt, der Temperaturregelung für den Verdampfer. Das Thermoelement TI-18 dient zur Überwachung der Temperatur an der Außenwand des Reaktors.

Der Drucksensor PI-1 misst den Relativdruck in der Rohrleitung vor dem Reaktor. Ergänzend dient der Differenzdrucksensor PDI-2 zur Messung des Druckabfalls über den Reaktor, der nützliche Informationen zur Untersuchung der Porosität der durchströmten Schüttung im Reaktionsraum darstellt. Die Kabel der Sensoren sind in sämtlichen Kabelkanäle verlegt.

4.9 Sicherheitstechnik

Um bei abweichenden Betriebsbedingungen, die ein Sicherheitsrisiko für die Anlage und die Umgebung darstellen können, einen sicheren Anlagenzustand zu gewährleisten, wurden folgende Komponenten implementiert:

4.9.1 Druckausgleichssystem

Kommt es im Reaktor zu einem rasanten Druckanstieg infolge einer Explosion, sorgt das Druckausgleichssystem, wie bereits in Abbildung 18 dargestellt, für eine Entspannung des Gases. Dies geschieht dadurch, dass das Gas über eine Berstscheibe in einen Druckausgleichsbehälter geleitet wird.

Die Berstscheibe (Typ BT-HL-0,75) der Firma REMBE wird mit der konvexen Seite zum Systemdruck zwischen zwei ringförmige Halterungen gelegt und mit zwei Flansche verpresst. Die Abdichtung zwischen der Berstscheibe und den Halterungen erfolgt metallisch über die Kontaktflächen. Zwischen Halterung und Flansch befindet sich eine Nitril-Gummidichtung aus Aramidfaser. Der Aufbau ist in Abbildung 25 zu sehen. Die Berstscheibe hat bei 350 °C einen Ansprechdruck von 55 bar.

Der Druckausgleichsbehälter fasst ein Volumen von 25 Liter und ist auf einen Druck von 4 bar ausgelegt. Der Behälter ist etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt. Die Zuleitung ragt in das Wasser hinein, um im Falle einer Explosion das Gas abzukühlen. Vor Beginn einer Versuchsreihe wird der Behälter über Löcher in der Zuleitung, wie in Abbildung 26 zu sehen ist mit N₂ gespült, um den Luftsauerstoff zu entfernen. So wird ein Vermischen des heißen, brennbaren Gases mit Luftsauerstoff und folglich eine potentielle explosionsfähige Atmosphäre im Behälter vermieden. Das Bersten der Berstscheibe wird durch den Drucksensor PI-3, der nach der Berstscheibe montiert ist, detektiert. Zur Temperaturüberwachung dient das Thermoelement TI-21.

Am oberen Klöpperboden des Behälters sind zwei Anschlussmuffen für die Zu- und Auslassleitung angeschweißt. Zerbirst die Berstscheibe wird das potentiell brennbare Gas durch Spülen mit N₂ und Öffnen von V-11 über die Auslassleitung zur Fackel geleitet.

Wie in Kapitel 4.3 erwähnt, besteht die Druckausgleichsleitung aus einem Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 25 mm. Durch den größeren Rohrquerschnitt wird gewährleistet, dass im Falle des Berstens der Berstscheibe das rückströmende Gas einen geringeren Widerstand erfährt und so in den Druckausgleichsbehälter geleitet wird.



Abbildung 25: Die Berstscheibe liegt zwischen zwei Halterungen und wird mit Flanschen verpresst

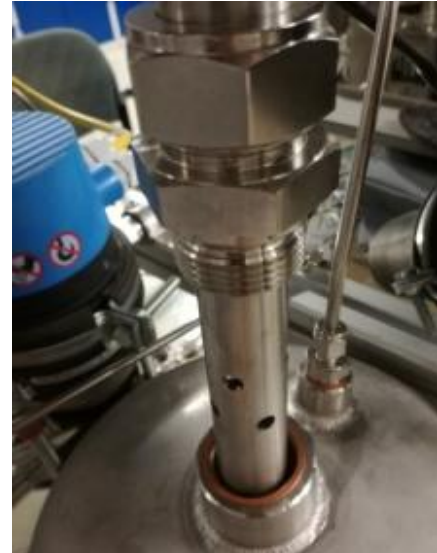


Abbildung 26: Durch Löcher in der 25 mm-Leitung gelangt N₂ in den Druckausgleichsbehälter

4.9.2 Flamm Sperre bzw. Rohrleitungsfilter

Damit sich im Falle einer Explosion die Flamme nicht in weitere Rohrleitungen ausbreitet, sind vor und nach dem Reaktor drei Flamm Sperren in Form von Rohrleitungsfilter installiert, die im R&I-FlieÙschema mit F-1, F-2 und F-3 bezeichnet sind. In den beiden Filtern oberhalb des Reaktors haben die Filterelemente eine PorengröÙe von 0,5 µm. Im Filter unterhalb des Reaktors beträgt die PorengröÙe des Filterelements 440 µm und soll so die Verstopfung durch gebildeten Kohlenstoff gröÙtmöÙglich verhindern. In der Abbildung 27 und Abbildung 28 sind der Aufbau eines Rohrleitungsfilters und die verwendeten Filterelemente abgebildet.



Abbildung 27: Aufbau eines 12 mm-Rohrleitungsfilters



Abbildung 28: Die verwendeten Filterelemente für den 12 mm- bzw. 6 mm-Filter mit einer PorengröÙe von 440 (links) bzw. 0,5 µm (rechts) im Vergleich

4.9.3 Kühler

Das mehrere hundert Grad heiße Produktgas wird nach dem Reaktor durch einen Kühler in Form eines Gegenstrom-Wärmetauschers abgekühlt und schützt nachfolgende Rohrleitungen und insbesondere den nachgeschalteten O₂-Sensor vor hohen Temperaturen. Das Gas teilt sich vor dem Kühler auf zwei 6 mm-Leitungen auf, um durch die volumenvergrößernden Reformierungsreaktionen keinen zusätzlichen Druckanstieg zu erzeugen. Als kühlendes Medium wird herkömmliches Leitungswasser verwendet, das nach dem Verlassen des Wärmetauschers in den Abfluss geleitet wird. Während des Betriebes wird die Funktionsfähigkeit des Kühlers mit dem Thermoelement TI-20 überprüft, indem das Gas die vorgegebene Temperatur von 100 °C nicht überschreiten darf. Der Kühler ist in Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 29: Kühler in Form eines Gegenstrom-Wärmetauschers

4.9.4 O₂-Sensor

Werden an der Anlage Versuche zur Tri-Reformierung durchgeführt, muss sichergestellt werden, dass sich kein reiner Sauerstoff im Produktgas befindet. Denn wird der Sauerstoff unvollständig reduziert, besteht die Gefahr der Bildung eines explosionsfähigen Gemisches in nachfolgende Rohrleitungen. Aufgrund dessen dient der in Abbildung 30 dargestellte O₂-Sensor zur Überwachung der Sauerstoffkonzentration im Produktgas. Der Sensor QI-1 wird am oberen Gewindestutzen des Kondenswassersammlers eingeschraubt.



Abbildung 30: O₂-Sensor mit dem Adapter Pg 13,5

4.9.5 Gaswarndetektoren

Drei Gaswarndetektoren, auch Smart Detektoren genannt, überwachen die Konzentration von CO, O₂ und den brennbaren Gasen CH₄ und H₂ im Gehäuse. Kommt es zu einem Gasaustritt aufgrund einer Leckage, werden automatische Sicherheitsschritte eingeleitet. Die drei Gaswarndetektoren, wie in Abbildung 31 zu sehen sind an einer Aluminiumblechplatte über dem Reaktor montiert.



Abbildung 31: Gaswarndetektoren für CO, O₂ und CH₄ bzw. H₂ (v.l.n.r.)

4.9.6 Absaugung

An der Oberseite des Gehäuses ist die Anlage über einen metallischen Absaug Schlauch mit der Absaugung des Technikums verbunden. Im Falle einer Leckage verhindert die Absaugung die Ansammlung toxischer und brennbarer Gase im Anlagengehäuse.

4.9.7 Not-Aus

Gerät die Anlage in einen unkontrollierbaren Zustand, kann diese über zwei installierte Not-Aus-Schalter von der Stromzufuhr unterbrochen werden. Einer dieser Schalter befindet sich

am Schaltschrank direkt an der Anlage im Keller. Der zweite Not-Aus-Schalter ist am Bedienerstandort im Technikum installiert.

4.9.8 Sicherheitstechnik im Prozessleitsystem

Der mit dem grafischen Programmiersystem LabVIEW erstellte Programmiercode zur Überwachung, Steuerung und Regelung des Prozesses enthält einen automatischen Abschaltvorgang, der in der Codierung als „Lockdown“ bezeichnet wird. Im „Lockdown“-Modus kommt es zu folgendem Szenario:

- Die Massendurchflussregler FIC-2 bis FIC-7 werden geschlossen und können nicht weiter bedient werden
- Sämtliche Magnetventile werden geschlossen, lediglich MV-1 und MV-4 können weiter bedient werden
- Die Reaktorheizungen, die Heizschläuche und die Heizpatronen im Verdampfer werden abgeschaltet und können nicht weiter bedient werden
- Das Regelventil V-8 wird geschlossen, kann aber weiterhin bedient werden
- Das Warnlicht und die Sirene am Schaltschrank werden aktiviert
- Ein Warnlicht auf der LabVIEW-Bedieneroberfläche leuchtet rot

Tritt einer der folgenden neun Szenarien ein wird der „Lockdown-Modus“ aktiviert:

1. Detektion der brennbaren Gase CH_4 oder H_2 innerhalb des Gehäuses
2. Detektion von CO innerhalb des Gehäuses
3. Detektion von einer zu geringen Menge O_2 innerhalb des Gehäuses
4. Keine oder zu geringe Absaugleistung
5. Fackel nicht in Betrieb
6. Detektion von O_2 im Produktgas und ein Anlagendruck von über 2 bar
7. Temperatur des Produktgases nach dem Kühler von über 100 °C
8. Detektion von O_2 im Produktgas und eine Reaktionstemperatur von über 700 °C
9. Anlagendruck von über 40 bar

Im Anhang findet sich eine tabellarische Auflistung der „Lockdown“-Szenarien. Auf der LabVIEW-Bedieneroberfläche kommt es zum Aufleuchten einer visuellen Warnlampe, wenn der Drucksensor PI-3 mehr als 2 bar(a) misst, das auf einen Riss der Berstscheibe hindeutet oder die Thermoelemente TI-11, das direkt an der Heizwendel platziert ist und TI-10, das an der Innenwand des Reaktors anliegt, eine Temperatur von 1200 °C bzw. 700 °C überschreiten. Zur Festlegung der Sicherheitsszenarien wurde eine HAZOP-Analyse durchgeführt. Das Protokoll zur HAZOP-Analyse, sowie zwei Abbildungen die die LabVIEW-„Front Panels“ für die Bedienung die Anlage und Visualisierung der Parameter darstellen befinden sich im Anhang.

4.10 Schaltschrankkomponenten

Die erforderliche Leistung von 6 kW wird mit sechs 48 V-Netzteile mit einem maximalen Ausgangsstrom von jeweils 20 A mittels Gleichstrom bereitgestellt. Um pro Heizwendel eine Leistung von 1920 W bereitzustellen, sind zwei Netzteile parallel miteinander verbunden, um so einen Gesamtstrom von 40 A zu erhalten. Damit durch die Wärmeentwicklung der Netzteile ein Wärmestau im Schaltschrank vermieden wird, sind an der Oberseite zwei Lüfter installiert.

Zur Datenaufzeichnung wird der Datenschreiber VERSADAC mit 16 möglichen Modulen verwendet. Für das Auslesen und Steuern der Anlagenkomponenten werden 15 Module mit insgesamt 27 Analog Input, sieben Analog Output, fünf Digital Input und 13 Relay Output Signalen benötigt. Die Stromversorgung des Steuermoduls erfolgt über ein 24 V-Netzteil.

Die Einschaltdauer der PWM-Steuerung für die drei Reaktorheizungen wird über ein Siemens Logo geregelt. Die Schaltung der Reaktorheizungen sowie jene der Heizpatronen für den Verdampfer erfolgen über vier Solid-State-Relais.

Zudem sind sämtliche Fehlerstromschutzschalter, Reihenklemmen und eine 3-fach Steckdose installiert. An der Tür des Schaltschranks, die in Abbildung 7 zu erkennen ist, befinden sich eine Signalleuchte, eine Sirene, eine Leuchte, die die Fernsteuerung signalisiert, der Hauptschalter und ein Not-Aus-Schalter. Im Allgemeinen wird die Anlage von einer 3 x 400 V Wechselspannung gespeist.

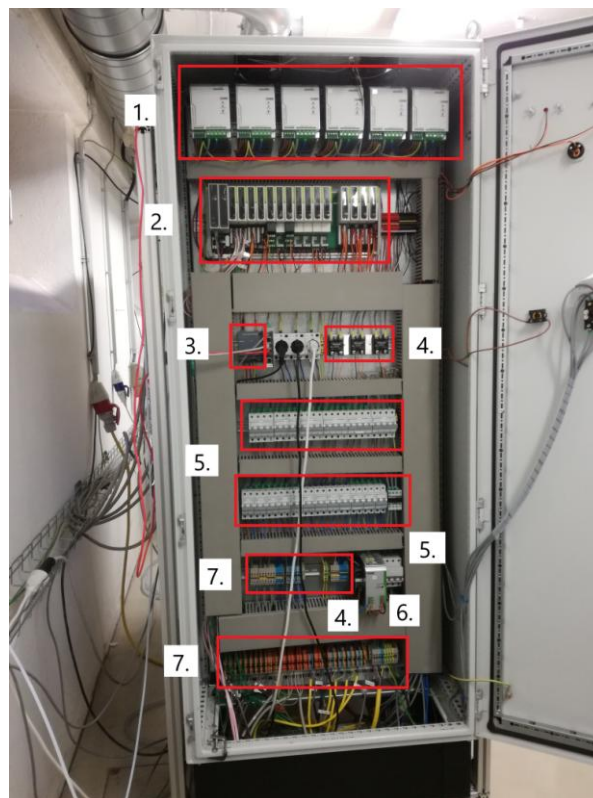


Abbildung 32: Der Schaltschrank mit 1. 48 V-Netzteile, 2. Versadac, 3. Siemens Logo, 4. Solid-State-Relais, 5. Fehlerstromschutzschalter, 6. 24 V-Netzteil, 7. Reihenklemmen

4.11 Nachgeschaltete Geräte

Bevor das Produktgas in die Absaugung geleitet wird, wird das Gas an einer Fackel inertisiert und über eine Quenche abgekühlt. Ein Teilstrom wird zur Untersuchung des Produktgases auf dessen Zusammensetzung über das Gasanalysegerät gepumpt. Die Leitung zum Gasanalysegerät erfolgt über einen Teflonschlauch und jene zur Fackel und Quenche über einen Ringwellschlauch. Die Abbildung 33 zeigt die fertige Anlage mit dem nachgeschalteten Gasanalysegerät und der Fackel bzw. Quenche.



Abbildung 33: 1. Anlage, 2. Gasanalysegerät, 3. Fackel und Quenche

5 Inbetriebnahme der Versuchsanlage

Im folgenden Kapitel werden die erforderlichen Schritte zur Inbetriebnahme der Versuchsanlage beschrieben.

5.1 Vorarbeiten am Reaktor

Vor einer Versuchsdurchführung sind am Reaktor Vorbereitungen zu treffen, die folglich beschrieben werden.

5.1.1 Installation des Heizsystems und der Thermoelemente

Zur Installation des Heizsystems liegt der Deckel des Reaktors, für eine praktikable Handhabung verkehrt wie in Abbildung 34 zu sehen ist, auf einer Ablagevorrichtung. Die sechs Thermoelemente des Typs N, die für das Innere des Reaktors vorgesehen sind, werden durch die Serierendführung die in Abbildung 35 abgebildet ist, gefädelt und mit dem am Deckel fixierten Rohr verschraubt. Die vier Thermoelemente TI-1, TI-2, TI-3 und TI-9 dienen im Betrieb der Temperaturmessung innerhalb des Reaktionsraumes sowie zur Regelung der Heizleistung und sind durch den schmalen Spalt im ersten Begrenzungsstein durchgeführt. Die Länge dieser vier Thermoelementleitungen soll geeignet gewählt werden, um das Temperaturprofil in der Schüttung bestmöglich abzubilden. Um diese vier Thermoelemente möglichst in der Mitte des Reaktionsraumes zu positionieren, werden diese während des Einbaus in einem 6 mm-Edelstahlrohr zentral gestützt. Die zwei verbleibenden Thermoelemente TI-10 und TI-11 sind außerhalb des Reaktionsraumes platziert und dienen der Temperaturüberwachung einer der Heizdrähte und jener der Reaktorwand. Die Messstelle von TI-10 befindet sich direkt am Heizdraht in der Mitte des zweiten Heizelementes. Die Leitung dieses Thermoelements ist zudem, um einen Kontakt mit dem Heizdraht zu vermeiden, durch Keramikperlen geschützt. Ergänzend wurde TI-11 zwischen der inneren Wärmedämmung und der Reaktorinnenwand auf gleicher Höhe wie TI-10 platziert.

Nach dem Zusammenfügen des zweiten Begrenzungssteins, der drei Heizelemente sowie Fixieren der Heizdrähte an den Kupferelektroden wird die halbschalenförmige Wärmedämmung um die Heizelemente positioniert und schließlich der gesamte Deckel auf den oberen Anschweißflansch des Reaktors gehoben und verschraubt.

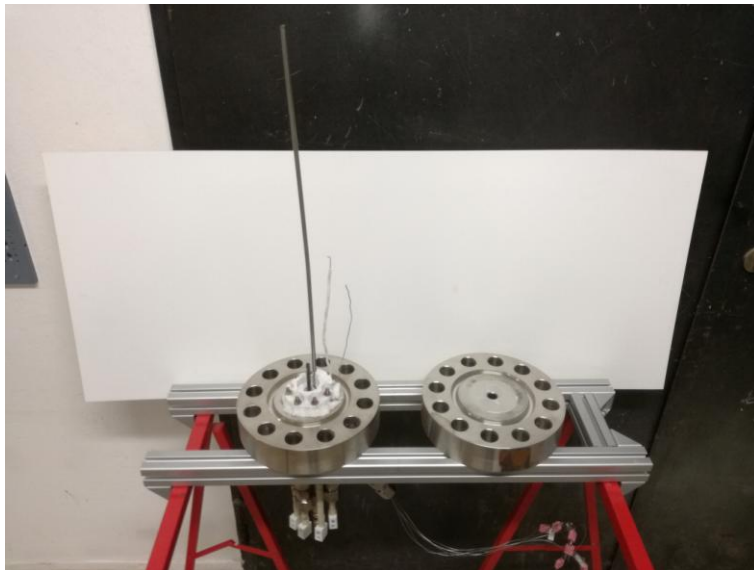


Abbildung 34: Der Boden und Deckel des Reaktors liegen auf der Ablagevorrichtung mit den Thermoelementen TI-10 und TI-11; TI-9, TI-1, TI-2 und TI-3 befinden sich im vertikal stehenden Edelstahlrohr



Abbildung 35: Die Seriedurchführung für die sechs Thermoelemente im Inneren des Reaktors

5.1.2 Reaktorbefüllung

Nach dem Anschrauben des Reaktordeckels erfolgt die Befüllung des Reaktionsraumes mit dem Schüttkatalysator und inerten Steinzeugkugeln. Für die ersten Versuche stand der Katalysator CP 1444 von Johnson Matthey zur Verfügung, der eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen soll. Ein weiterer Katalysator von Johnson Matthey (CP 1443), der laut Hersteller eine höhere Beständigkeit gegen Kohlenstoff aufweist, wurde in darauffolgenden Versuchen eingesetzt. Diese nickelbasierten Al_2O_3 -Katalysatoren wurden am Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredelung auf eine Partikelgröße von 2-3 mm gebrochen. Die beiden Katalysatoren und Steinzeugkugeln sind in Abbildung 36 dargestellt. 15 mm vor und nach der 176,5 mm hohen Katalysatorschüttung sind die kleineren Steinzeugkugeln mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll untergebracht und sollen das Bewegen einzelner Katalysatorpartikel in entstehende Hohlräume verhindern. Die erste Schicht der Schüttung mit einer Höhe von 70 mm, reicht bis zum Ende des O_2 -Einlassrohres und wurde ebenso mit den kleineren Steinzeugkugeln aufgefüllt. Somit soll das Loch im Reaktordeckel für die Gaszufuhr und der stufenförmige erste Begrenzungsstein kompakt ausgefüllt werden. Das Volumen zwischen dieser ersten Schicht und 15 mm vor der Katalysatorschüttung sowie die letzte Schicht des gesamten Bulks sind mit 1/4 Zoll große Steinzeugkugeln gefüllt und sollen den Druckabfall möglichst gering halten. Die genaue Anordnung der jeweiligen Schüttungen sowie die Positionen der Thermoelemente sind in der Abbildung 37 schematisch illustriert. Während des Befüllens soll das 6 mm-Edelstahlrohr, das zum Stützen der Thermoelemente verwendet wird, stückweise herausgezogen werden. Arbeiten mit dem karzinogen wirkenden Katalysator sind mit einem Einweganzug, Einweghandschuhe und unter der mobilen Absaugung durchzuführen.

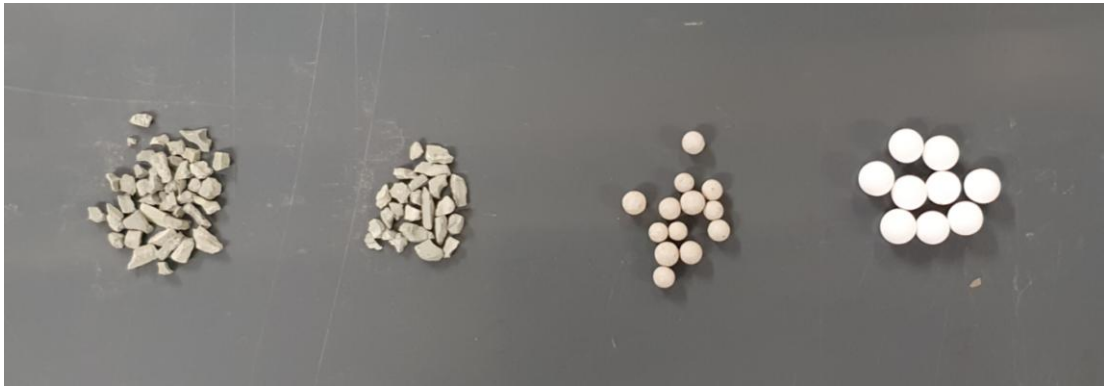


Abbildung 36: Die gebrochenen Katalysatoren CP 1444 und CP 1443, sowie die inerten Steinzeugkugeln mit 1/8" und 1/4" (v.l.n.r.)

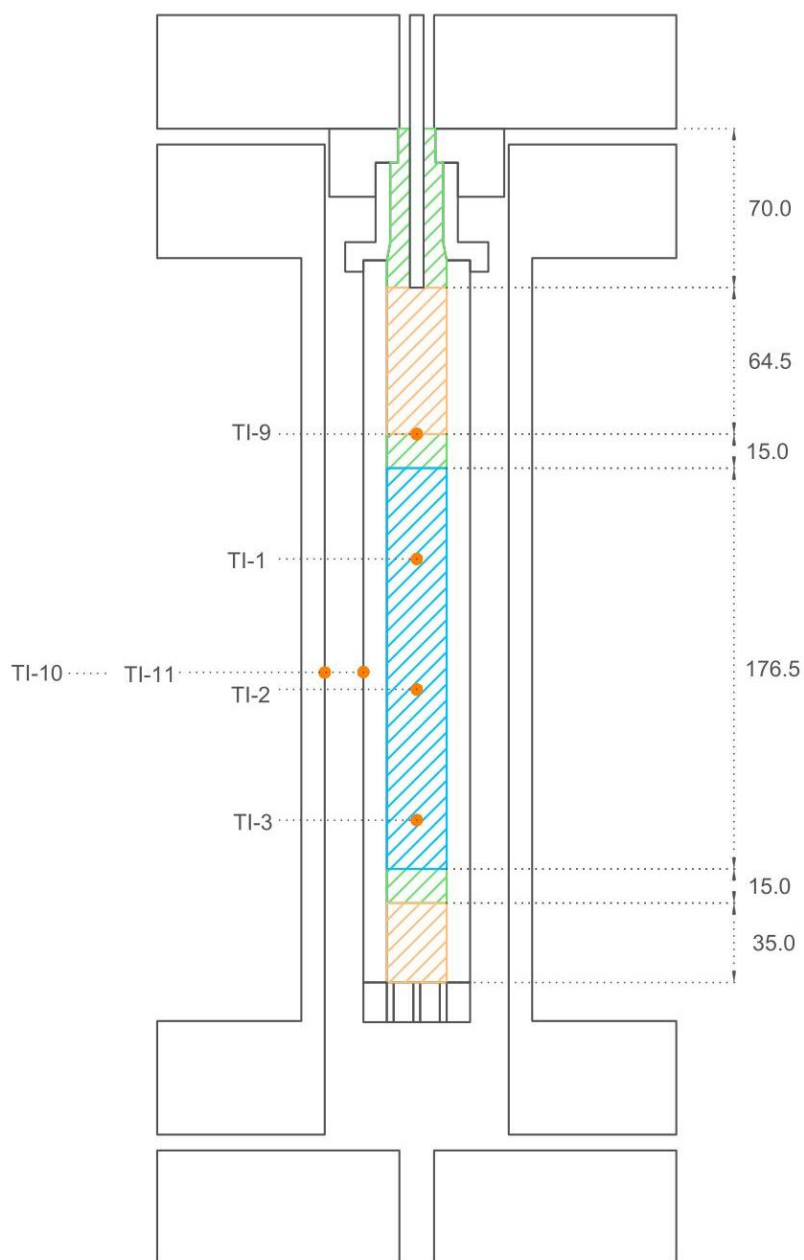


Abbildung 37: Anordnung der Schüttungen im Reaktionsraum, sowie jene der Thermoelemente (orange Punkte): Grün = 1/8" Steinzeugkugeln, Orange = 1/4" Steinzeugkugeln, Blau = Katalysator

Nach dem Befüllen des Reaktionsraumes, wie in Abbildung 38 dargestellt, erfolgt das Aufsetzen des unteren Begrenzungssteins, gefolgt von einem abschließenden Wärmedämmmaterial, mit einer sich verengenden Ausnehmung (siehe Abbildung 39). Diese Ausnehmung sorgt dafür, dass die Löcher im Begrenzungsstein nicht verdeckt werden und das Gas möglichst widerstandsfrei in Richtung Reaktorauslass geleitet wird. Das Wärmedämmmaterial ist leicht mit Handwerkszeug bearbeitbar und lässt sich somit gut in eine gewünschte Form bringen.



Abbildung 38: Der gefüllte Reaktor mit halbschalenförmiger Wärmedämmung (Ansicht: von unten)

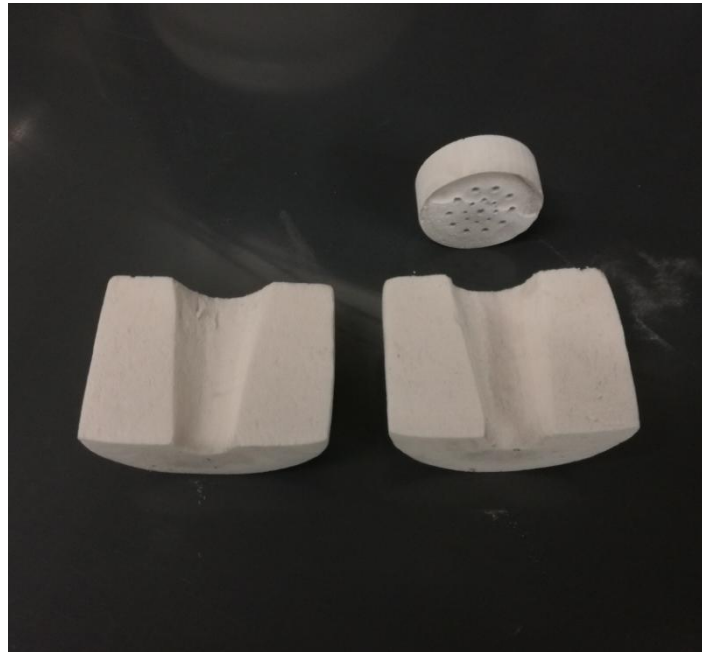


Abbildung 39: Die abschließende Wärmedämmung mit verengender Ausnehmung und unterer Begrenzungsstein

5.1.3 Schließen und Endpositionierung des Reaktors

Zum Verschließen des Reaktors wird der Edelstahlring der Ring-Joint-Dichtung in die dafür vorgesehene Nut in den Anschweißflanschen und Deckeln gelegt und verpresst. Um die Dichtheit zu gewährleisten, ist ein Drehmoment von 200 Nm erforderlich, das zuvor mit 40 % (80 Nm) und 80 % (160 Nm) vorgespannt werden muss. Zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Verpressung sind die Dehnschrauben kreuzweise anzuziehen. Der Edelstahlring kann bei jeder Verpressung und im Betrieb derart verformt werden, sodass dieser vor dem nächsten Verschließen gegen einen neuen Ring ausgetauscht werden muss.

Der Reaktor wird schließlich an dem Manipulationswagen in die Anlage gehoben, mit den entsprechenden Rohrleitungen und den Kabeln für die elektrische Versorgung der Heizdrähte verbunden.

5.2 Dichtheitsprobe

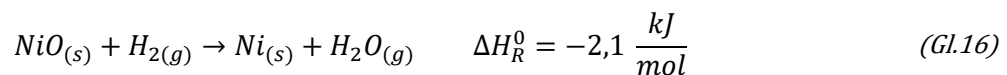
Um zu erkennen, ob alle Fittings gasdicht verschraubt sind, wird bei geschlossenem Regelventil (V-8) die Anlage mit N₂ gefüllt und somit der Druck erhöht. Sinkt nach dem Beenden der N₂-Zufuhr und Schließen von MV-1 der Druck, wird mit einem Lecksuchspray nach der undichten Stelle gesucht und das betroffene Fitting fester verschraubt oder erneuert. Danach erfolgt das Anbringen der Dämmung an den Rohrzuleitungen und direkt am Reaktor.

5.3 N₂-Spülung

Um im gesamten Rohrleitungssystem und im Reaktor eine inerte Atmosphäre zu schaffen, und um schließlich gründliche Versuchsergebnisse zu erhalten, wird die Anlage für etwa 30 Minuten mit 10 NI/min N₂ gespült. Zudem soll gelegentlich der Druckausgleichsbehälter durch Öffnen des Kugelhahns unter dem Drucksensor PI-3 und MV-11 kurz mit N₂ durchgespült werden, um den darin befindenden Luftsauerstoff zu entfernen. Während des Spülens kann der Reaktor in Bezug auf das Aktivieren des Katalysators bereits aufgeheizt werden.

5.4 Aktivieren des Katalysators

Der verwendete Katalysator mit Nickel als katalytisch aktive Substanz liegt für den Transport und die Lagerung als stabiles, nicht-reaktives Nickel(II)-oxid (NiO) vor, und muss im Reaktor mit Wasserstoff gemäß Gleichung (Gl.16) reduziert werden.



Laut Hersteller erfolgt die Reduktion zu metallischem Nickel bei einer Temperatur zwischen 600 und 650 °C für etwa zwei Stunden. Die Aktivierung des Katalysators startet mit einem Volumenstrom von 9 NI/min N₂ und 1 NI/min H₂, dessen Durchfluss im Abstand von 5 Minuten um 0,5 NI/min verringert bzw. erhöht wird. Nach etwa zwei Stunden, bei einem Durchfluss von 10 NI/min H₂, ist der Katalysator vollständig aktiviert. Da bei dieser Reduktionsreaktion Wasser als Nebenprodukt entsteht, kann der Katalysator als aktiv angesehen werden, sobald beim Kondensatablass kein Wasser mehr austritt. Spätestens beim Aktivieren muss die Fackel aus Sicherheitsgründen in Betrieb genommen werden.

Nach dem Aktivieren des Katalysators muss vor Versuchsbeginn sichergestellt werden, dass der Wassertank ausreichend mit deionisiertem Wasser gefüllt ist und der Verdampfer eine Temperatur von etwa 200 °C erreicht hat. Ebenso ist der Kugelhahn für das Kühlwasser zu öffnen.

6 Versuche zur Bi-Reformierung

Nach ersten Testläufen an der Anlage u.a., indem die Reaktorschüttung ausschließlich aus inerten Steinzeugkugeln bestand und unter Verwendung vorangegangener Konzepte zur Reaktorheizung, auf die in Kapitel 7.1 näher eingegangen wird, konnten Versuche zur Bi-Reformierung durchgeführt werden. Dementsprechend bestand das einströmende Prozessgas aus CH_4 , H_2O und CO_2 mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 3:2:1. Die beiden unten angeführten Versuche wurden mit dem Katalysator CP1444 von Johnson Matthey, der für die Dampfreformierung kommerziell genutzt wird, durchgeführt. Die angegebene, gemittelte Temperatur (T -mittel) ergibt sich durch den Mittelwert von den in der Katalysatorschüttung befindenden Temperaturmesspunkten TI-1, TI-2 und TI-3.

Um zu Beginn eine Prozessatmosphäre zu schaffen, die theoretisch zu keiner Kohlenstoffablagerung führt, wurde das Gas mit einer unterstöchiometrischen Menge an CH_4 (2,7 NI/min) und einer überstöchiometrischen Menge an H_2O (2,3 NI/min) zugegeben. Die betrachtete Datenreihe entstand unter einem GHSV (Gas hourly space velocity) von $5089,1 \text{ h}^{-1}$ und einem über die Datenpunkte gemittelten Druck von 0,12 barg. Zur Berechnung des GHSV wurde die Porosität des Katalysatorbulks mit 0,7 angenommen. Das Ergebnis durch Betrachtung der CH_4 - und CO_2 -Konversion in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 40 dargestellt.

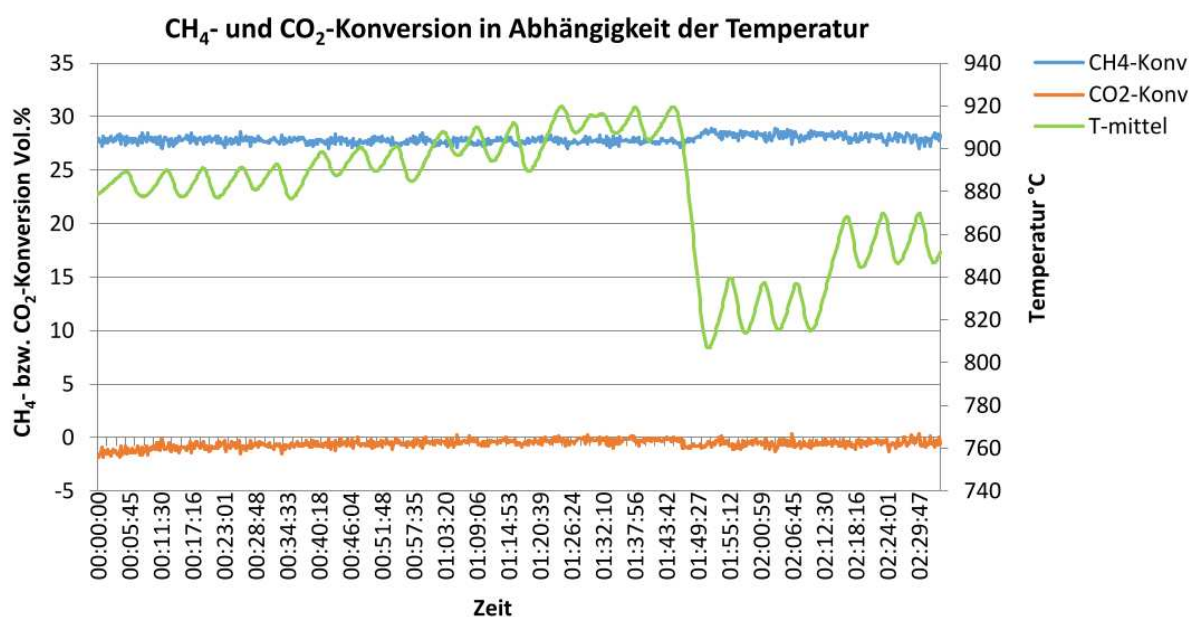


Abbildung 40: CH_4 - und CO_2 -Konversion bei einem Gesamtvolumenstrom von 6 NI/min

In einem weiteren Versuch wurde eine stöchiometrische Eduktgaszusammensetzung mit 9 NI/min CH_4 , 6 NI/min H_2O und 3 NI/min CO_2 gewählt. Unter einem GHSV von $15267,4 \text{ h}^{-1}$ und bei einer steigenden gemittelten Temperatur ist die CH_4 - und CO_2 -Konversion in Abbildung 41 dargestellt. Die Versuche entstanden unter einem durchschnittlichen Druck von 0,9 barg. Aufgrund des höher gewählten Durchflusses im Vergleich zur vorherigen

Versuchsreihe ergibt sich über den Reaktor zwangsläufig eine höhere Druckdifferenz, die nicht weiter reduziert werden kann.

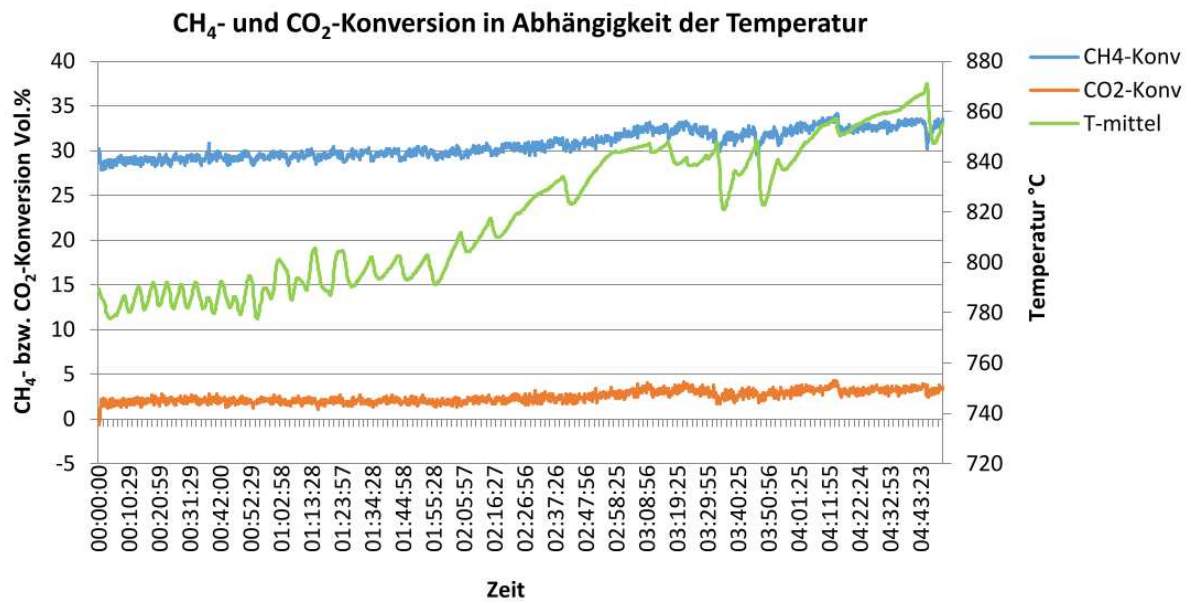


Abbildung 41: CH₄- und CO₂-Konversion bei einem Gesamtvolumenstrom von 18 NI/min

7 Ergebnisse und Diskussion

Folglich wird auf die Ergebnisse des Anlagenaufbaus und jene der durchgeführten Versuche zur Bi-Reformierung näher eingegangen. Dabei erfolgen die Beschreibung und Diskussion u.a. der anfangs eingesetzten Heizsysteme, sowie anfallende Einschränkungen und Verbesserungsmaßnahmen.

7.1 Ergebnisse des Anlagenaufbaus

Die Anlage konnte größtenteils nach dem Konzept der in der Kurzfassung erwähnten Masterarbeit, die die Auslegung und Konstruktion der Versuchsanlage thematisiert, aufgebaut werden. Einige Adaptionen mussten während des Aufbaues, wie der Verlauf einzelner Rohrleitungen, das Anschweißen der Stutzen am Reaktordeckel oder die Änderung der Reaktorheizung, durchgeführt werden.

Das ursprüngliche Konzept der Reaktorheizung bestand darin, die drei Widerstandsdrähte direkt im Reaktionsraum spiralförmig zu positionieren. Nachteilig an diesem Design war dessen unhandliche Installation, insbesondere jene der Anschlussdrähte, die durch Löcher oder Ausnehmungen in der inneren Wärmedämmung zu den Kupferelektroden führten. Zudem kam es nach wenigen Betriebsstunden zum Bruch der ersten Heizspirale, wie in Abbildung 42 zu sehen ist. In dieser ersten Belastungsprobe war vermutlich der über die kühleren Rohrleitungen vor dem Reaktor kondensierende Wasserdampf auf den Bruch des Drahtes zurückzuführen. Zudem war in diesem Fall der Draht im direkten Kontakt mit dem Katalysator, an dem Nickel eine elektrische Leitfähigkeit besitzt und somit einen Kurzschluss hätte erzeugen können.

Im darauffolgend gewählten Heizmodell wurde der Heizdraht räumlich vom Reaktionsraum getrennt, indem der Draht um ein Al_2O_3 -Rohr erneut in der Form einer Spirale gewickelt wurde und die Reaktion innerhalb des Rohres stattfinden soll. Wiederrum nach wenigen Betriebsstunden war die Heizung nicht mehr funktionsfähig. Die Drähte waren teilweise in sich zusammengefallen, erzeugten somit einen Kurzschluss und sind schließlich sogar an mehreren Stellen gebrochen, wie in Abbildung 43 dargestellt ist. Durch die Temperaturen von etwa 1000 °C kam es voraussichtlich zum Erweichen des Heizdrahtes, das schließlich zum Zusammenfallen der Heizspirale führte. Für diese beiden Heizmodelle wurde ein Kanthal APM Widerstandsdraht mit einem Durchmesser von 1,6 mm verwendet.

Im Allgemeinen wurde festgestellt, dass bei höheren Durchsatzraten die Temperatur am Beginn der Katalysatorschüttung in den kohlenstoffbildenden Bereich absinkt und die Heizleistung nicht mehr ausreichend eingebracht werden kann. Ein optimierter Wärmeeintrag kann mit einem Modell, indem die Heizung im Inneren des Reaktionsraumes platziert ist, erreicht werden. Diesbezüglich ist auf ein geeignetes Material als Heizdraht zurückzugreifen, das eine möglichst hohe Resistenz gegen eine oxidierend-reduzierend wirkende Wechselatmosphäre, ein starkes Erweichen bei hohen Temperaturen und Versprödung aufgrund des bildenden Kohlenstoffs aufweist. Denkbare Materialien wären in dieser Hinsicht

unreaktive Edelmetalle wie Platin oder Rhodium, dessen Anschaffungen allerdings mit hohen Kosten verbunden sind. Zudem muss auf die thermische Zersetzung von Methan direkt auf der Drahtoberfläche geachtet werden, da dort deutlich höhere Temperaturen herrschen als innerhalb der Katalysatorschüttung. Die starken Kohlenstoffablagerungen die in Abbildung 42 zu sehen sind, sind voraussichtlich auf die CH_4 -Zersetzungsreaktion zurückzuführen.

Darüber hinaus könnte das starke Absinken der Temperatur bei hohen Durchflüssen u.a. durch eine gemischte Schüttung aus Katalysatorpartikeln und inerten Steinzeugkugeln relativiert werden. So kommt es zu einer weniger starken Ansammlung aktiver Bereiche und die bereitgestellte Reaktionswärme wird an verteilten Positionen verbraucht.



Abbildung 42: Gebrochene Heizspirale und starke Verkokungen bei Versuchen mit dem ersten Konzept der Reaktorheizung



Abbildung 43: Mehrfach gebrochene Heizspirale bei Versuchen mit dem zweiten Konzept der Reaktorheizung

Die Dimensionen der Kupferdurchführungen erforderten das Anschweißen der Stutzen in unterschiedlichen Höhen am Reaktordeckel, mit denen zwar der Kontakt zwischen den Heizdrähten und Kabeln hergestellt werden konnte, den Platz für Korrekturarbeiten allerdings sehr einschränkt. So konnten Leckagen an undichten Fittings am Deckel nur mühsam mit zuvor eigens angepassten Schraubenschlüssel beseitigt werden. Diesbezüglich kann es zu einem erheblichen Mehraufwand kommen, falls es an der mittig angeordneten Zuleitung für das Prozessgas, v.a. an den, nicht mit Werkzeug zugänglichen Fittings unmittelbar am Reaktordeckel nach mehreren Aufheizzyklen zu Undichtheiten kommt.

Die aktuell verwendete Reaktorheizung und die Ausführung des Reaktordeckels sind nach einigen durchgeführten Versuchsreihen als provisorische Lösung anzusehen. Ein verbessertes Konzept für die Reaktorheizung und die Konstruktion des Reaktordeckels werden in Zukunft betrachtet werden. Für eine langjährige und verlässliche Anlagennutzung

müsste ein neues Reaktordesign mit einem optimierten Wärmemanagement auf Basis der generierten Erfahrungen im Versuchsbetrieb konzeptioniert werden.

Im Betrieb konnte ein lediglich mäßig funktionierender Schwimmer-Kondensatableiter festgestellt werden. Denn durch das Öffnen von MV-6, um das Kondensat abzulassen, kam es zum rasanten Druckabfall im Rohrleitungssystem und zum Entweichen geringer Gasmengen, die an den Gaswarngeräten detektiert wurden und folglich einen „Lockdown“ auslösten. Hier könnte anstatt des Schwimmer-Kondensatableiters ein weiterer Kondenswassersammler und ein zusätzliches vorgeschaltetes Magnetventil mit dem Status „normally open“, wie in Abbildung 44 illustriert geeigneter sein, das Kondensat problemlos über MV-6 abzulassen.

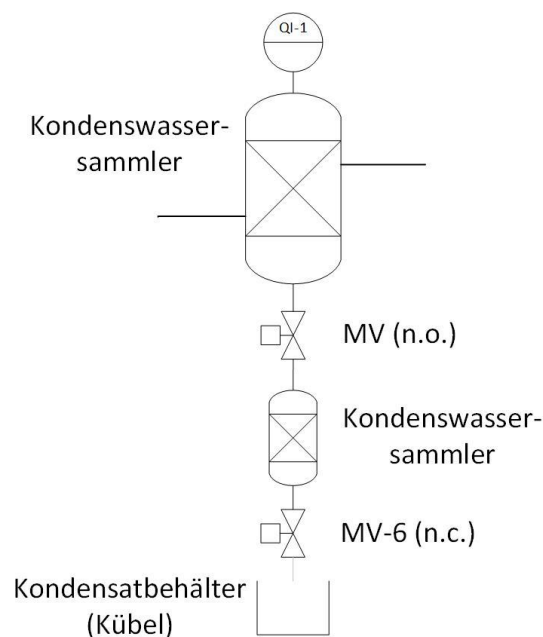


Abbildung 44: Eine mögliche Anordnung der Entwässerung zur Vermeidung des Druckverlustes bei Öffnen von MV-6

Des Weiteren sind die Massendurchflussregler auf einen bestimmten Vordruck kalibriert, der für einen unverfälschten Durchfluss manuell an der Hochdruckstation voreingestellt werden muss. Andernfalls ist ein entsprechender Korrekturfaktor der vom Druck, folglich von der Dichte, sowie von der Durchflussmenge abhängig ist, zu beachten.

Beim Aktivieren des Datenloggers wird eine Excel-Liste an einem vorgegebenen Speicherort am PC erstellt, in der ausgewählte Werte wie jene der Temperaturen, Drücke oder Produktgaskomponenten, automatisch zusammengefügt werden. Diese Liste wird nach einem vorgegebenen Intervall mit den aktuellen Werten ergänzt. Somit erfolgt eine übersichtliche Bereitstellung aller für die Auswertung benötigten Daten. Infolgedessen könnte diese Liste mit weiteren aussagekräftigen Größen wie Umsatz, Ausbeute und Selektivität ergänzt werden, das womöglich eine aufwendige Berechnung in LabVIEW erfordert. Darüber hinaus lassen sich weitere Regelungen für eine Vereinfachung der Anlagensteuerung in LabVIEW implementieren. Unter Betrachtung der Temperaturverläufe in der Abbildung 40

und Abbildung 41 kann zum Beispiel das Implementieren eines PID-Reglers das Überschwingen vermeiden.

Die Anlage lässt sich einfach am Bedienerstandort, der sich wie erwähnt einen Stock über jenem der Anlage befindet, steuern. Ebenso besteht die Möglichkeit die Anlage über Fernsteuerung mit einer Remote-Verbindung von einem nicht in unmittelbarer Nähe befindenden Standort zu bedienen, dessen Funktion allerdings nur in der Start- oder Endphase eines Versuchs, wie zum Aufheizen des Reaktors oder zum N₂-Spülen in Anspruch genommen werden soll.

Durch sämtliche installierten, hardwareseitigen Sicherheitseinrichtungen, die in der Codierung implementiert und mit entsprechenden Grenzwerten festgelegt sind, wird unter jedem Betriebsszenario ein sicherer Anlagenbetrieb gewährleistet.

7.2 Versuchsergebnisse

Die in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellten Ergebnisse lassen, wie bereits erwähnt, auf einen nicht zufriedenstellenden Reaktionsumsatz schließen. Im ersten Langzeitversuch wird CH₄ über eine Zeitspanne von 2,5 Stunden und in einem Temperaturbereich zwischen 810 °C und 920 °C zu annähernd konstanten 27 % umgesetzt. Deutlich unerwarteter kommt es unter den beschriebenen Parametern kaum zu einem CO₂-Umsatz, der zumeist sogar negative Werte aufweist. Dennoch konnte unter Betrachtung des durchschnittlichen H₂- und CO-Anteils im Produktgas von 19,3 bzw. 9,3 Vol.-% das angestrebte H₂/CO-Verhältnis von 2 erreicht werden.

Im zweiten Versuch, bei einer höheren Durchsatzrate, wird CH₄ zu Beginn bei niedriger Temperatur ebenfalls zu etwa 27 % umgesetzt. Bei steigender Temperatur von etwa 780 °C auf 850 °C erhöht sich der CH₄-Umsatz minimal auf 33 %. In der betrachteten Zeitspanne von über 4,5 Stunden wird CO₂ anfänglich zu 2,5 % und bei steigender Temperatur zu etwa 4 % umgesetzt. Bei durchschnittlichen 23,8 und 11,2 Vol.-% H₂- bzw. CO-Anteilen konnte auch im zweiten Versuch ein H₂/CO-Verhältnis von etwa 2 erzielt werden.

Um eine erhöhte Umsatzrate zu erzielen, können vorerst in weiteren Schritten Experimente mit unterschiedlicher Höhe der Katalysatorschüttung, unterschiedlicher Partikelgröße und/oder unter Einsatz weiterer Katalysatoren durchgeführt werden. Möglicherweise kann der niedrige Reaktionsumsatz auf einen ungenügend wirkenden Katalysator oder einem unzureichenden Wärmeeintrag zurückgeführt werden. Zudem wird eine ungünstige Kinetik in den vorherrschenden Prozessbedingungen vermutet, was eine Limitierung im Stofftransport hervorruft.

Der negative bzw. sehr geringe CO₂-Umsatz lässt sich vermutlich auch auf das Ablaufen von Nebenreaktionen v.a. der Wassergas-Shift-Reaktion gemäß Formel (Gl.2), in der wiederum CO₂ entsteht oder ein nicht ausreichend kalibriertes Gasanalysegerät zurückführen. Durch ein unzureichend kalibriertes Gasanalysegerät kann allerdings nur von einer sehr geringen Abweichung ausgegangen werden.

Zur besseren Abbildung der Temperaturverteilung unter verschiedenen Betriebsparametern v.a. radialen Verläufen in der Katalysatorschüttung kann die Anzahl der Thermoelemente im Reaktionsraum erhöht werden. Dafür ist lediglich ein neuer Adapter mit mehr Durchführungen anzuschaffen und zu installieren.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird zu Beginn auf die Grundlagen und Herausforderungen der Reformierungsprozesse eingegangen. Neben der Dampfreformierung (SRM), Trockenreformierung (DRM) und Partiellen Oxidation (CPO) von Methan bringen zwei Kombinationen aus dessen Einzelreaktionen in Form der Tri (TRM)- und Bi-Reformierung (BRM) einen verbesserten Reaktionsablauf in Bezug auf die Thermodynamik und Produktgaszusammensetzung mit sich. In ersten Versuchen an der aufgebauten Anlage wurde der Prozess der Bi-Reformierung, die Kombination aus Dampf- und Trockenreformierung, näher untersucht und in der verfassten Arbeit beschrieben und interpretiert. Zudem werden der Aufbau und die Inbetriebnahme der Anlage genau dokumentiert.

Die Versuchsanlage konnte im Technikum des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes mit einem hohen Maß an Eigenleistung, größtenteils nach dem Entwurf der vorangegangenen Masterarbeit mit dem Titel „Konstruktion einer Versuchsanlage zur katalytischen Reformierung“, errichtet werden. Eine einfache Anlagenkonstruktion soll Erweiterungs- und/oder Umbaumaßnahmen mit dem Ziel einer praktikableren Bedienung und weniger Öffnungszyklen des Reaktors ermöglichen. Die ersten Untersuchungen zur Bi-Reformierung wurden nach Anleitung des Katalysatorherstellers und aus Erfahrungsberichten einer im Technikum befindenden und gut funktionierenden Methanisierungsanlage durchgeführt. In ersten Experimenten konnten mit der Versuchsanlage weniger zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Das Produktgas zeigt ein H_2/CO -Verhältnis von 2, die Umsätze von Methan (ca. 30 %) und Kohlenstoffdioxid (quasi 0 %) brachten allerdings keine wünschenswerten Resultate. Dennoch konnte ein leicht verbesserter Eduktgasumsatz von Methan (von 27 auf 33 %) und von Kohlenstoffdioxid (von 0 auf 4 %) bei höherer Strömungsgeschwindigkeit und steigender Temperatur beobachtet werden.

Im Wesentlichen wird in Zukunft eine optimierte Reaktorheizung für einen gezielteren Wärmeeintrag notwendig sein, wodurch die Möglichkeit gegeben sein wird, Versuche bei höheren Durchsatzraten durchzuführen. Diesbezüglich wird ebenso die Anschaffung eines neuen Reaktors unerlässlich sein. Des Weiteren kann die Anlage durch die Umsetzung der in Kapitel 7 beschriebenen Sachverhalte bedienerfreundlicher gestaltet werden.

9 Verzeichnisse

9.1 Abkürzungsverzeichnis

ATR	Autothermal reforming
BRM	Bi-reforming of methane
bzw.	beziehungsweise
CCS	Carbon capture and storage
CCU	Carbon capture and utilization
CCUS	Carbon capture, utilization and storage
CPO	Catalytic partial oxidation
DRM	Dry reforming of methane
FT	Fischer-Tropsch
GtL	Gas-to-Liquid
HAZOP	Hazard and Operability
POX	Non-catalytic partial oxidation
SRM	Steam reforming of methane
TCR	Thermochemical regeneration
TRM	Tri-reforming of methane
u.a.	unter anderem
v.a.	vor allem
WGS	Watergas-shift

9.2 Symbolverzeichnis

A	Ampere
ΔG^0	Gibbs-Energie unter Standardbedingungen
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
ΔH^0	Standardreaktionsenthalpie
ΔS^0	Standardreaktionsentropie
T	Temperatur
R	universelle Gaskonstante (8,314 J/mol K)
V	Volt
W	Watt

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mögliche Nutzungspfade von CO ₂ [5]	4
Abbildung 2: Möglichkeiten Methan über die Zwischenstufe Synthesegas zu veredeln [8]	5
Abbildung 3: C-H-O-Ternärdiagramm für die Gaszusammensetzung der Bi- und Tri-Reformierung bei 700, 800 und 900 °C [16]	12
Abbildung 4: Thermodynamische Funktionen der Dampfreformierungsreaktion [7]	15
Abbildung 5: Gleichgewichtskurven bei 1 und 20 bar und variierenden Dampf-Kohlenstoff-Verhältnissen (steam-to-carbon ratio, S/C) [7].....	15
Abbildung 6: Grundgerüst.....	18
Abbildung 7: Rückseite der Anlage, sowie der Schaltschrank mit Signalleuchten, Sirene, Hauptschalter und Not-Aus-Schalter	18
Abbildung 8: Der Reaktor in seiner Endposition ohne äußere Wärmedämmung	19
Abbildung 9: Der Deckel des Reaktors im Detail	19
Abbildung 10: Haltevorrichtungen aus DIDOFLO mit eingefädeltten Heizdrähten.....	20
Abbildung 11: Komplettes Heizmodell stehend am oberen Reaktordeckel	20
Abbildung 12: Die zwei oberen Begrenzungssteine, sowie die an den Kupferelektroden fixierten Heizdrähte	21
Abbildung 13: Vorgehensweise zur Erstellung der mäanderförmigen Heizdrähte	21
Abbildung 14: Unterer Begrenzungsstein	22
Abbildung 15: Der erste obere Begrenzungsstein und die O ₂ -Zuleitung	22
Abbildung 16: Innere Wärmedämmung aus polykristallinen Fasern mit hohem Al ₂ O ₃ -Anteil.22	
Abbildung 17: Manipulationswagen mit Reaktor	23
Abbildung 18: Die Druckausgleichsleitung, in rot hervorgehoben mit 1. Berstscheibe, 2. Druckausgleichsbehälter, 3. Drucksensor PI-3, 4. Thermoelement TI-21, 5. 1 m-Heizschlauch, 6. Teflonleitung zur Entfernung des Luftsauerstoffs.....	24
Abbildung 19: Die zwei 3 m langen Heizschläuche liegen platzsparend auf Aluminiumprofilen auf.....	25
Abbildung 20: R&I-Schema	26
Abbildung 21: Aufbau des Verdampfers	28
Abbildung 22: Die Verdampfereinheit mit 1. Wassertank, 2. Dosierpumpe, 3. Coriolis Massendurchflussregler, 4. Verdampfer	28
Abbildung 23: Der Kondenswassersammler mit der schrägen Zu- und Ableitung; der obere Anschweißstutzen dient zur Installation des O ₂ -Sensors	28
Abbildung 24: Der Kondenswassersammler (1) mit Kondensatableiter (2) und MV-6 (3).....	28

Abbildung 25: Die Berstscheibe liegt zwischen zwei Halterungen und wird mit Flanschen verpresst	31
Abbildung 26: Durch Löcher in der 25 mm-Leitung gelangt N ₂ in den Druckausgleichsbehälter	31
Abbildung 27: Aufbau eines 12 mm-Rohrleitungsfilters	31
Abbildung 28: Die verwendeten Filterelemente für den 12 mm- bzw. 6 mm-Filter mit einer Porengröße von 440 (links) bzw. 0,5 µm (rechts) im Vergleich.....	31
Abbildung 29: Kühler in Form eines Gegenstrom-Wärmetauschers.....	32
Abbildung 30: O ₂ -Sensor mit dem Adapter Pg 13,5	33
Abbildung 31: Gaswarndetektoren für CO, O ₂ und CH ₄ bzw. H ₂ (v.l.n.r.)	33
Abbildung 32: Der Schaltschrank mit 1. 48 V-Netzteile, 2. Versadac, 3. Siemens Logo, 4. Solid-State-Relais, 5. Fehlerstromschutzschalter, 6. 24 V-Netzteil, 7. Reihenklemmen	35
Abbildung 33: 1. Anlage, 2. Gasanalysegerät, 3. Fackel und Quenche	36
Abbildung 34: Der Boden und Deckel des Reaktors liegend auf der Ablagevorrichtung mit den Thermoelementen TI-10 und TI-11; TI-9, TI-1, TI-2 und TI-3 befinden sich im vertikal stehenden Edelstahlrohr	38
Abbildung 35: Die Serierendurchführung für die sechs Thermoelemente im Inneren des Reaktors.....	38
Abbildung 36: Die gebrochenen Katalysatoren CP 1444 und CP 1443, sowie die inerten Steinzeugkugeln mit 1/8“ und 1/4“ (v.l.n.r.).....	39
Abbildung 37: Anordnung der Schüttungen im Reaktionsraum, sowie jene der Thermoelemente (orange Punkte): Grün = 1/8“ Steinzeugkugeln, Orange = 1/4“ Steinzeugkugeln, Blau = Katalysator	39
Abbildung 38: Der gefüllte Reaktor mit halbschalenförmiger Wärmedämmung (Ansicht: von unten).....	40
Abbildung 39: Die abschließende Wärmedämmung mit verengender Ausnehmung und unterer Begrenzungsstein	40
Abbildung 40: CH ₄ - und CO ₂ -Konversion bei einem Gesamtvolumenstrom von 6 NI/min	42
Abbildung 41: CH ₄ - und CO ₂ -Konversion bei einem Gesamtvolumenstrom von 18 NI/min	43
Abbildung 42: Gebrochene Heizspirale und starke Verkokungen bei Versuchen mit dem ersten Konzept der Reaktorheizung	45
Abbildung 43: Mehrfach gebrochene Heizspirale bei Versuchen mit dem zweiten Konzept der Reaktorheizung	45
Abbildung 44: Eine mögliche Anordnung der Entwässerung zur Vermeidung des Druckverlustes bei Öffnen von MV-6	46

9.4 Literaturverzeichnis

- [1] *Rahmstorf, S.; Schellnhuber, H. J.*: Der Klimawandel. Diagnose, Prognose, Therapie. C.H.Beck 2006
- [2] Die EU und das Übereinkommen von Paris: Auf dem Weg zur Klimaneutralität. Hrsg.: Europäisches Parlament.
<https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20191115STO66603/die-eu-und-das-ubereinkommen-von-paris-auf-dem-weg-zur-klimaneutralitat>, abgerufen am 18. Februar 2022
- [3] Was versteht man unter Klimaneutralität und wie kann diese bis 2050 erreicht werden? Hrsg.: Europäisches Parlament.
<https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/priorities/klimawandel/20190926STO62270/was-versteht-man-unter-klimaneutralitat>, abgerufen am 18. Februar 2022
- [4] Treibhausgasemissionen nach Ländern und Sektoren (Infografik). Hrsg.: Europäisches Parlament.
<https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20180301STO98928/treibhausgasemissionen-nach-landern-und-sektoren-infografik>, abgerufen am 18. Februar 2022
- [5] About CCUS. Playing an important and diverse role in meeting global energy and climate goals. Hrsg.: International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/about-ccus>, abgerufen am 18. Februar 2022
- [6] *Ausfelder, F.; Bazzanella, A.*: Verwertung und Speicherung von CO₂. Hrsg.: DECHEMA 2008
- [7] *Rostrup-Nielsen, J.; Christiansen, L. J.*: Concepts in Syngas Manufacture. Catalytic science series. 10. Imperial College Press; Distributed by World Scientific, London 2011
- [8] *Choudhary, T. V.; Choudhary, V. R.*: Energieeffiziente Synthesegasproduktion durch katalytische Sauerstoff-Reformierung von Methan. *Angew. Chem.* 120 (2008) Nr. 10, S. 1852–1872
- [9] *Chein, R.-Y.; Hsu, W.-H.*: Thermodynamic analysis of syngas production via tri-reforming of methane and carbon gasification using flue gas from coal-fired power plants. *Journal of Cleaner Production* (2018), S. 242–258
- [10] *Kumar, N.; Shojaee, M.; Spivey, J. J.*: Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas. *Current Opinion in Chemical Engineering* (2015), S. 8–15
- [11] *Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S.*: Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. WILEY-VCH
- [12] *Song, C.; Pan, W.*: Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. *Catalysis Today* (2004), S. 463–484
- [13] *Bian, Z.; Das, S.; Wai, M. H.; Hongmanorom, P.; Kawi, S.*: A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO₂ Reforming of Methane. *ChemPhysChem* (2017), S. 3117–3134
- [14] *Sengodan, S.; Lan, R.; Humphreys, J.; Du, D.; Xu, W.; Wang, H.; Tao, S.*: Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2018), S. 761–780
- [15] *Amin, Mohamad Hassan et al.*: Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism. Hrsg.: APCChE, Melbourne, Victoria 2015

- [16] *Gaber, C.; Demuth, M.; Prieler, R.; Schluckner, C.; Hoehenauer, C.*: An experimental study of a thermochemical regeneration waste heat recovery process using a reformer unit. *Energy* (2018), S. 381–391
- [17] *Olah, G. A.; Goepfert, A.; Czaun, M.; Prakash, G. K. S.*: Bi-reforming of Methane from Any Source with Steam and Carbon Dioxide Exclusively to Metgas (CO-2H₂) for Methanol and Hydrocarbon Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* (2013), S. 648–650
- [18] *Solov'ev, S. A.; Gubareni, Y. V.; Kurilets, Y. P.; Orlik, S. N.*: Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry* (2012), S. 199–205
- [19] *Pashchenko, D.; Gnutikova, M.*: Thermodynamic analysis of carbon formation conditions in a steam methane reforming process 2020
- [20] *Baehr, H. D.; Kabelac, S.*: Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen. 14. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg 2009
- [21] *Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter Roland*: Basiswissen Physikalische Chemie. 2. Aufl. Teubner
- [22] *Smet, C. e. a. de*: Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. *Chemical Engineering Science* (2001), S. 4849–4861

Anhang

A) Bauteilliste

Komponente	Lieferant	Menge/Anzahl
<i>Grundgerüst & Gehäuse</i>		
Alu-Strebenprofil	CAP Aluprofilsystem	ca. 55 m
Alublechplatte 3 mm	Zultner Metall GmbH	ca. 8,2 m ²
PVC-Platte transparent	Zultner Metall GmbH	ca. 2,8 m ²
Anschlussstutze f. Absaugschlauch	Aschl GmbH	1
M8 Schrauben	CAP Aluprofilsystem	k.A.
Nutenstein	CAP Aluprofilsystem	k.A.
Winkel	CAP Aluprofilsystem	k.A.
Scharnier	CAP Aluprofilsystem	8
Gummiräder	Blickle Räder + Rollen GmbH	6
Bügelgriffe	CAP Aluprofilsystem	4
Kabelkanal	Sonepar	ca. 13,3 m
<i>Reaktoreinheit</i>		
Reaktor	RT Reisenauer Technology GmbH	1
M24x140 Dehnschrauben	RT Reisenauer Technology GmbH	22
M24x500 Schrauben	S.K.M GmbH	2
Hängevorrichtung Reaktor	S.K.M GmbH	2
Elektrodendurchführung	Spectite	6
Thermoelement- Seriendurchführung	Spectite	1
Keramikperlen 6,5 mm	Aliexpress	k.A.
Keramikperlen 1,5 mm	RS Components GmbH	k.A.
Keramikverbinder	RS Components GmbH	6
NiCr Heizdraht	RS Components GmbH	k.A.
Didoflo K98-3-DE	RHI Magnesita	k.A.
Steinzeugkugeln		k.A.
Katalysator	Johnson Matthey	k.A.
Innere Wärmedämmung	Kneissl & Senn Technologie GmbH	k.A.
Äußere Wärmedämmung 7- teilig	Kneissl & Senn Technologie GmbH	1
Manipulationswagen	S.K.M GmbH	1
<i>Rohrleitungssystem & Zubehör</i>		
Edelstahlrohr 6 mm	Zultner Metall GmbH	ca. 8,9 m
Edelstahlrohr 12 mm	Zultner Metall GmbH	ca. 2,2 m
Edelstahlrohr 25 mm	Zultner Metall GmbH	ca. 1,5 m
Ringwellschlauch 10 m	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	6
Ringwellschlauch 8 m	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	1

Fitting mit Klemmringverschraubung	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	k.A.
Schnellkupplung	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	6
Heizschlauch 3 m	Horst GmbH	2
Heizschlauch 1 m	Horst GmbH	1
Adapter f. Heizschlauch	Horst GmbH	6
Teflon- bzw. PTFE-Schlauch	M&C TechGroup	ca. 7,3 m
Rückschlagventil	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	9
Rohrleitungsfilter 6 mm	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	2
Rohrleitungsfilter 12 mm	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	1
Filterelement 440 µm	Swagelok	1
Berstscheibe	Rembe GmbH	1
Halterung Berstscheibe	Rembe GmbH	1
Flansch	Aschl	2
Nitril-Gummidichtung	RS Components GmbH	2
Druckausgleichsbehälter 25 l	S.K.M GmbH	1
Kupferrohr für Verdampfer	S.K.M GmbH	ca. 1,2 m
Aluminiumblöcke Verdampfer	S.K.M GmbH	1
Heizpatronen 1 kW	RS Components GmbH	3
Wassertank	Roth	5 Liter
½“ Rohrdoppelnippel 25 mm f. Kühler	Aschl GmbH	2x0,5 m
Gewinde-T-Stück Edelstahl	Aschl GmbH	4
Schlauchtülle Edelstahl	Aschl GmbH	4
Adapter von T-Stück auf 6 mm Schneidringverschraubung	PARCOM Ventile & Fittings GmbH	4
PVC-Schlauch transparent	Hornbach	ca. 10 m
Schlauchschellen Edelstahl	Hornbach	8
Y-Adapter Messing	Hornbach	1
Schlauchstück Messing	Hornbach	4
Kondenswassersammler	FITOK GmbH	1
Schwimmer-Kondensatableiter	Gestra	1
<i>Sensorik, Ventile, Regler & Zubehör</i>		
Thermische Durchflussregler f. Gase	hl-trading GmbH	6
Coriolis Durchflussregler f. Wasser	hl-trading GmbH	1
Kabel für Massendurchflussregler	hl-trading GmbH	k.A.
Y-Adapter mit Kabel	hl-trading GmbH	6
Power Isolator	hl-trading GmbH	2

FlowBus	hl-trading GmbH	1
Dosierpumpe + Anschlusskabel	hl-trading GmbH	1
Magnetventile + Anschlusskabel	Bürkert Austria GmbH	8
Regelventil	Flowtec Industrietechnik GmbH	1
Kugelhahn	Parcom	1
O ₂ -Sensor	Mettler Toledo GmbH	1
Adapter Pg 13,5 f. O ₂ -Sensor	EMT GmbH	1
Gaswarngeräte	Niederl Lecksuchtechnik GmbH	3
Gasanalysegerät	ABB Mess- und Analysetechnik	1
Thermoelemente Typ K	TC Mess- und Regeltechnik GmbH	8
Thermoelemente Typ N	TC Mess- und Regeltechnik GmbH	6
Thermoelement-Klemmringverschraubung	ES Electric Sensor GmbH	4
<i>Schaltschrank</i>		
Schaltschrank + Sockel	Rittal GmbH	1
Netzteil 48 V	RS Components GmbH	6
Netzteil 24 V	RS Components GmbH	1
Versadac	EMSR Eurotherm GmbH	1
Siemens Logo!	RS Components GmbH	1
Solid State Relais für 60 A	RS Components GmbH	3
Solid State Relais für 20 A	RS Components GmbH	1
Regler f. Heizschlauch	Horst GmbH	3
Fehlerstromschutzschalter	RS Components GmbH	19
Schaltdraht	RS Components GmbH	k.A.
Reihenklammern	RS Components GmbH	k.A.
Hutschiene	RS Components GmbH	k.A.
3-fach Steckdose	RS Components GmbH	1
Not-Aus-Schalter	RS Components GmbH	1
Signalleuchte	RS Components GmbH	1
Sirene	RS Components GmbH	1
Leuchte f. Fernsteuerung	RS Components GmbH	1

B1) Berechnung der Heizleistung für die BRM

Benötigte Werte

Volumenstrom (Annahme)	\dot{V}	70	l/min
Molares Volumen	V_m	22,4	l/mol
Stoffmengenverhältnis BRM n_{CH_4}/n_{ges}	r	0,5	-
Molare Reaktionsenthalpie BRM	Δh_m	220	kJ/mol

Berechnung des gesamten Molenstroms

$$\dot{n} = \frac{\dot{V}}{V_m} = \frac{70 \frac{Nl}{min}}{22,4 \frac{l}{mol}} = 3,13 \frac{mol}{min} = 0,052 \frac{mol}{s}$$

Berechnung des Molenstroms von CH₄

$$\dot{n}_{CH_4} = \dot{n} * r = 0,052 \frac{mol}{s} * 0,5 = 0,026 \frac{mol}{s}$$

Berechnung der Heizleistung für die Umsetzung von 1 mol CH₄

$$\dot{Q} = \dot{n}_{CH_4} * \Delta h_m = 0,026 \frac{mol}{s} * 220 \frac{kJ}{mol} = 5,72 kW$$

B2) Berechnung der Länge des Widerstanddrahtes

Benötigte Werte

Spannung Netzteil	U	48	V
Strom Netzteil	I	40	A
Temperaturfaktor (80/20 NiCr-Widerstandsdraht, 1093 °C)	Ct	1,078	-
Spez. Widerstand (80/20 NiCr-Widerstandsdraht, Ø 1,2 mm)	ρ	0,92388	Ω/m

Berechnung des Widerstandes bei 1093 °C

$$R_{1093} = \frac{U}{I} = \frac{48 V}{40 A} = 1,2 \Omega$$

Berechnung des Widerstandes bei 20 °C

$$R_{20} = \frac{R_{1093}}{Ct} = \frac{1,2 \Omega}{1,078} = 1,11 \Omega$$

Berechnung der Drahtlänge

$$l = \frac{R_{20}}{\rho} = \frac{1,11 \Omega}{0,92388 \frac{\Omega}{m}} = 1,20 m$$

C) „Lockdown“-Szenarien

	„Lockdown“-Szenario	Grenzwert bzw. Abschaltzenario	Beschreibung des Sensors oder Benennung im R&I-Schema	Mögliche Ursachen
1.	CH ₄ oder H ₂ innerhalb des Gehäuses	≥25 % UEG	QI-CH ₄ , H ₂	<ul style="list-style-type: none"> Leckage Offenes MV-6 (Kondensatablass)
2.	CO innerhalb des Gehäuses	>50ppm	QI-CO	<ul style="list-style-type: none"> Leckage Offenes MV-6 (Kondensatablass)
3.	O ₂ innerhalb des Gehäuse	≤18 Vol. %	QI-O ₂	<ul style="list-style-type: none"> Zu hohe CH₄-, H₂-, oder CO-Konzentration Leckage Offenes MV-6 (Kondensatablass)
4.	Absaugleistung	Keine oder zu gering	Strömungswächter im Abzugsschlauch	<ul style="list-style-type: none"> Geschlossene Absperrklappe Zu gering eingestellte Absaugleistung
5.	Fackel bzw. Quenche	Zu geringe Flammtemperatur, Zu hoher/geringer Wasserdruck, Keine oder zu geringe Absaugung	An der Quenche bzw. Fackel: Thermoelement (Flammentemperatur), Drucksensor Wasserfluss, Drucksensor Wasserstand, Strömungswächter in Abzugsschlauch, Zündvorgang (5x)	<ul style="list-style-type: none"> Keine Freigabe bei: <ul style="list-style-type: none"> Flamme wird durch einen zu hohen GHSV ausgeblasen Geschlossener Kugelhahn bei Wasserzuleitung Zu Hoher Wasserstand in Quenchbehälter Keine oder zu geringe Absaugleistung 5x fehlgeschlagener Zündversuch → Zu wenig Stützgas (CH₄)
6.	O ₂ im Produktgas und Anlagendruck	0 Vol. % und 2 bar	QI-1 und PI-1	<ul style="list-style-type: none"> O₂ wird unzureichend reduziert Druckanstieg infolge von hohem GHSV Verstopftes Filterelement im Rohrleitungsfilter nach dem Reaktor Geschlossenes V-8 (Regelventil)
7.	Temperatur nach dem Kühler	>100 °C	TI-20	<ul style="list-style-type: none"> Kein Wasserfluss durch den Kühler Zu hoher GHSV
8.	O ₂ im Produktgas und Reaktionstemperatur	0 Vol. % und ≥700 °C	QI-1 und TI-2	<ul style="list-style-type: none"> O₂ wird unzureichend reduziert
9.	Anlagendruck	>40 bar	PI-1	

D1) Protokoll zur HAZOP-Analyse (Seite 1 von 3)

HAZOP Reforming Protocol
 Wednesday 19th May 2021 10:00 to 15:00

Study Initiator Mark Read
 Design Expert 1 Katrin Salbrechter
 Designer Expert 2 Maximilian Lindebner
 User 1 Samira Soleimani
 User 2 Andrea Pesl

Guidewords one of the following keywords needs to be included.
 No Reverse
 More Other than
 Less earlier/later
 As well as before/after
 Part of faster/slower

Comment:
 Oxygen sensor QI-1 Install or remove as required. See operating instructions.

When: Before start up

No.	System or Part	Component	Guideword	Process variable	Possible Cause	Consequences	Corrective steps/actions		
1	Plant	In general	no	Power	Plant is not plugged in	No power	Connect Plug and Socket		
2					No electricity	No power in the building - Power cut	Wait for Power to return		
3					No electricity	Fuse is turned off in electrical cupboard	Contact an authorised person to turn on the fuse. If it will not turn on then there is a different problem.		
4					No electricity	Main switch is turned off	Turn on main switch		
5					No electricity	Local emergency switch is on	Turn off switch		
6					No electricity	Remote emergency switch is on	Turn off switch		
7			no	Die-ionised Water	no	Water tank is empty (bottle)	No water for steam generation	Fill the water tank	
8						Water tank is broken	No water for steam generation	Replace Tank	
9						Water tank is missing	No water for steam generation	Replace Tank	
10						Water tank nearly empty	Not enough water for steam generation	Fill the water tank	
11						less			
12						no	Cooling Water	no	Water line is not connected
13			less	Water tap is not turned on	No cooling water	Check and turn on tap			
14			less	To less water pressure	Not enough cooling	Check for other users and reduce the amount of users or wait			
15	no	Water line is broken or damaged	Not enough cooling or water loss	Check the line and replace as required					
16	Each gas supply/bottle	All gases required for the test, especially Nitrogen	no	Pressure	No water in tank	No cooling after rupture disk fail	Check water level before test		
17							Bottle is empty. No pressure is shown.	No gas available	Change each bottle as required
18							Bottle closed	No gas available	Open the bottle carefully. Follow instructions to open bottle and check leakage.
19							Bottle nearly empty. Normal pressure is 200 bar.	Too little gas available	Change bottle
20	PC control system	Computer	no	PC-Control	Regulator is not set correctly on primary and/or secondary regulator	Too little pressure available	Set primary regulator and secondary regulator correctly. Only authorised personnel are allowed to do this		
21					Computer is turned off	No PC control	Turn on computer		
22					Labview has not been started	No PC control	Start Labview. See operating instructions on how to start Labview. The order is relevant!		
					No data is visible in Labview. All display show 0 or negative values	No PC control	The OPC server has not been started. This MUST be done before Labview is started		

D2) Protokoll zur HAZOP-Analyse (Seite 2 von 3)

When:	Normal operation
-------	------------------

No.	System or Part	Component	Guideword	Process variable	Possible Cause	Consequences	Corrective steps/actions		
23	Purging oxygen prior to starting a test	Nitrogen	no	Flow rate	Nitrogen flowmeter FIC-1 is not turned on	No flow rate	Turn on FIC-1 and set flow rate		
24					Magnetic valve V-1 is closed	No flow rate	Switch on valve V-1		
25					Regulating valve V-8 is closed	Pressure PI-1 rises in system	Open valve V-8		
26							Flare is not operational	No flow rate and a rise of pressure	Start flare
27					more	Oxygen concentration	Gas analysis is not activated	Process gas is not measured	Activate gas analysis (V-9 and V-10)
28				less	Not enough time		Purging incomplete	Continue purging	
29	running a test	heating tubes	no	Temperature TI-23,24,25	Fuse is not turned on	No temperature increase	Check fuse		
30					Setpoint is not set	No temperature increase	Set correct temperature		
31					Internal fuse is broken	No temperature increase	Maintenance required		
32					more	Broken thermocouple	Temperature goes to maximum	Maintenance required	
33					less	Broken heating tube	Temperature starts to drop	Maintenance required	
34					reactor heating	no	Temperature TI-1,2,3,9,10,11	Fuses are not on	No temperature increase
35		Temperatures are not set	No temperature increase	Set correct temperatures					
36		Broken heating wire	No temperature increase	Maintenance required					
37		power supply failure	No temperature increase	Maintenance required					
38		Relay broken	No temperature increase	Maintenance required					
39		more	Too much oxygen	Exothermic reaction				Shutdown	
40			less	Wire heater is broken	Unexpected temperature difference	Shutdown			
41		Reactor shell	no	Temperature TI-18	Thermocouple broken	Temperature goes to maximum	Maintenance required		
42					Insulation broken	Temperature is too high	Shutdown		
43					more	Unexpected exothermic reaction	Temperature is too high	Shutdown	
44		evaporator	no	Temperatures TIC-5,6,7	Fuses are not on	No temperature increase	Check fuses		
45					Temperatures are not set	No temperature increase	Set correct temperatures		
46					Broken heating element	No temperature increase	Maintenance required		
47					Relay broken	No temperature increase	Maintenance required		
48					Thermocouple broken	No temperature increase	Maintenance required		
49					cooler	no	Temperatures TI-19,20	No cooling	TI-19 and TI-20 show no significant temperature difference
50		Valve V-7 is closed	No cooling water	Open valve V-7					
51		more	Loss of cooling	TI-20 rises to the value of TI-19				Shutdown	
52		reactor	no	Pressure sensor PI-1	No gas flow	No pressure	Set gas flow, check valves V-1,2,3,4		
53					Broken pressure transmitter	No pressure	Maintenance required		
54					more	Explosion	Rupture disk failure/PI-1 and PI-3 rise	Emergency shutdown	
55		oxygen sensor	no	Oxygen concentration QI-1	No oxygen in the system or reaction completed	None	None		
56					more	No full conversion	Oxygen detected	Shutdown and purge	
57					as well as	Oxygen sensor flooded	No signal	Maintenance required	
58		dosing pump	no	Flow rate FI-7	Pump not turned on	No flow	Turn on pump		
59					No water	No flow	Fill water bottle		
60		smart detectors	no	Value from SD-CO, SD-O2, SD-BG	Failure of sensor	Alarm	Shutdown		
61		extraction sensor	reverse	none	Failure of the extraction	Automatic shutdown	Check extraction		
62	Too little				Automatic shutdown	Check extraction			

D3) Protokoll zur HAZOP-Analyse (Seite 3 von 3)

Safety scenarios

Scenario no.	Description	Caused by		Process variable	Possible Cause	Consequences	Open	Close
		System or Part	Component					
1	Shutdown with automatic purging of Nitrogen	Plant	oxygen sensor	Oxygen concentration QI-1 or in the gas analysis	No full conversion	Oxygen detected after reactor at a pressure > 2 bar.	FIC-1 Nitrogen flow controller. Valve V-1. Valve V-8 < 10%. Cooling valve V-7. Valve V-6	FIC-2 to 6. De-activate Gas analysis. V-11.
			oxygen sensor	Oxygen concentration QI-1 or in the gas analysis	Heater failure	Reactor temperature < 700°C		
			reactor heating	Temperature TI-1,2,3,9,10,11	Too much oxygen Wire heater is broken	Exothermic reaction Unexpected temperature difference		
			Max. pressure exceeded	PI-1	Exotherm reaction?	Test MUST be stopped		
			Gas cooler after reactor	TI-20	Cooler failure	Temperature too high		
2	Shutdown with automatic purging through pressure compensation tank	Plant	Pressure PI-3 or TI-21 rises	PI-3 rises above 0 bar or TI-21 rises above "normal"	Rupture disk failure	Test must be stopped!	Open V-11 when PI-3 less than 5 bar, V-8 < 10% open.	FIC-1 to FIC-6. V-1 to V-4. De-activate gas analysis.
3	Automatic shutdown with pressure locked in	Plant	All	All	Power cut in Technikum	Power loss in plant	Nothing	All valves will close automatically. Flare will turn off. All heaters will turn off. A reset will be required to restart.
					Fuse has turned off	Power loss in plant		
					Local emergency switch has been activated	Power loss in plant		
					Remote emergency switch has been activated	Power loss in plant		
					No PC control - Emergency switch manual activated.	No control		
					Loss of extraction system detected by flare	No okay signal from flare		
					Loss of Flare	No okay signal from flare		
					Any other problem	No control		
Gas smart detector has alarm activated	Leakage							

E1) 1. LabVIEW-Front Panel – dient zur Steuerung der Anlage

The screenshot displays a LabVIEW front panel titled "Reforming Control10.vi". The interface is organized into several functional areas:

- Heating Tubes (HT1-3):** Each section includes an On/Off switch, a Setpoint (HT1-3) set to -50 °C (max. 350 °C), and a Current Temperature (T-23, T-24, T-25) set to 0 °C.
- Evaporator:** Features an On/Off Evap switch, a Setpoint Evap set to 0 °C, and three temperature indicators (TI-5, TI-6, TI-7) all at 0.0.
- Reactor Heaters (H1-3):** Each heater section shows a Heater On/Off switch, a Time indicator (H1, H2, H3) with a vertical scale from 0 to 0.4, a Setpoint (H1-3) set to 0 °C, and a Current Temperature (TI-9, TI-2, TI-3) set to 0 °C.
- Temperature Monitoring:** Includes indicators for Temp. inner Reactor Wall (TI-10) and Temp. Coil (TI-11), both at 0 °C, and a Broken Thermocouple indicator.
- Pressure Control:** A section for V-8 valve with Target Pressure (0.2 bar) and Actual Pressure (0.0 bar) indicators, and a Setpoint % (0.0) indicator.
- Valve Controls:** A row of six valves (V-1 to V-7) with associated labels: Nitrogen, Oxygen, BG, Purge BG, Condensate, Cooling Water. Includes Process Gas -> Gas Analysis, V-11, and Purge Mode indicators.
- Gas Flow Controls:** A grid of flow indicators for N2, O2, CO2, H2, CO, CH4, and H2O, each with a setpoint and current flow rate (e.g., N2 1-50 NI/min, O2 0.06-10 NI/min).
- Lockdown Alarms:** A vertical stack of seven alarm indicators: Alarm Burnable Gases, Alarm CO, Alarm O2, Alarm Extraction (red), Alarm Flare (red), Alarm O2 + Pressure, Alarm Cooler, Alarm O2 + Temperature, and Alarm Reactor Pressure.
- Control Modes:** Includes Manual Mode (red button), Remote Control Active (switch), Local Control (switch), and a large red Emergency Stop button.
- Other Elements:** Warning Lamps, Lockdown (red button), Time for Run (0), and a STOP button.

E2) 2. LabVIEW-Front Panel – Dient zur Visualisierung der Anlagenparameter

