

# Inhaltsverzeichnis

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

---

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

---

5.3.5	Reaktionskinetik . . . . .	113
5.3.6	Ortsverteilte Einspeisung von Sauerstoff . . . . .	114
6	Ausführliche Untersuchung des Gegenstromreaktors . . . . .	117
6.1	Betrieb der autothermen Trockenreformierung . . . . .	117
6.1.1	Gleichgewicht der autothermen Trockenreformierung . . . . .	117
6.1.2	Sauerstoffvormischung . . . . .	121
6.1.3	Einfache Sauerstoffnacheinspeisung . . . . .	134
6.1.4	Doppelte Sauerstoffnacheinspeisung . . . . .	137
6.1.5	Verteilte Sauerstoffnacheinspeisung . . . . .	139
6.1.6	Zusammenfassung . . . . .	146
6.2	Betrieb der autothermen RWGS-Reaktion . . . . .	149
6.2.1	Gleichgewicht der autothermen RWGS-Reaktion . . . . .	149
6.2.2	Sauerstoffnacheinspeisung im Laborreaktor . . . . .	151
6.2.3	Scale-up zum industriellen Maßstab . . . . .	153
6.2.4	Die unkatalysierte RWGS-Reaktion im Laborreaktor . . . . .	155
6.2.5	Zusammenfassung . . . . .	156
6.3	Betrieb der partiellen Methanoxidation zur Endogasherstellung . . . . .	158
6.3.1	Etablierte Technologie der Endogasherstellung . . . . .	158
6.3.2	Gleichgewicht der partiellen $\text{CH}_4$ -Oxidation (POX) . . . . .	161
6.3.3	Sauerstoffvormischung im Laborreaktor . . . . .	162
6.3.4	Scale-up zum industriellen Maßstab . . . . .	164
6.3.5	Auswirkung von Störungen auf den bestimmungsgemäßen Betrieb . . . . .	166
6.3.6	Zusammenfassung . . . . .	168
	Literatur . . . . .	171
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	181
	Tabellenverzeichnis . . . . .	185
	Anhang . . . . .	185
A	Modellierungsdetails . . . . .	187
A.1	Randbedingungen der Bilanzgleichungen . . . . .	187
A.1.1	Randbedingungen des Zapfstellenreaktormodells . . . . .	187
A.1.2	Randbedingungen des Gegenstromreaktormodells . . . . .	187

---

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