

Christian Erich GABER, BSc

Optimierung eines Glasofens durch interne Reformierung von Erdgas

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Maschinenbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer

Institut für Wärmetechnik

Fakultät für Maschinenbau und Wirtschaftswissenschaften

Graz, im Juni 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZONLINE hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Graz, am 22. Juni 2016

Christian Gaber

Kurzfassung

Die Glasherstellung ist ein sehr energieintensives Verfahren mit Betriebstemperaturen von bis zu 1700 °C. Die Verbrennungsluft wird üblicherweise durch regenerative Wärmerückgewinnungssysteme vorgewärmt, wodurch der feuerungstechnische Wirkungsgrad beträchtlich gesteigert werden kann. Eine weitere Möglichkeit besteht hier in der Nutzung der Oxy-Fuel Technologie, bei der Sauerstoff als Oxidator eingesetzt wird. Damit kann die Abgasmenge und in weiterer Folge die Schadstoffemissionen deutlich reduziert werden. Die mögliche Wärmemenge, die bei Oxy-Fuel Anlagen aus dem Abgasstrom zurückgewonnen werden kann, ist aber aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmekapazitäten zwischen dem Abgas und dem Sauerstoff äußerst gering. Zusätzlich kommt es durch den erwärmten Sauerstoff vermehrt zu Oxidationsproblemen. Bei Oxy-Fuel Anlagen wird daher auf den Einsatz von Wärmerückgewinnungsmaßnahmen weitgehend verzichtet. Die sogenannte TCR Technologie (Thermochemical Regeneration) ermöglicht es, die Wärme aus dem Abgas von Oxy-Fuel Anlagen nutzbar zu machen, indem diese zur Steigerung der chemischen Energie des Brennstoffs herangezogen wird. Dabei wird ein Teil des Abgases rezirkuliert, mit dem Brennstoff gemischt und in einer Regeneratoreinheit reformiert, wodurch die Brennstoff-, bzw. Bauteiltemperaturen reduziert werden können. Die Energieausnutzung bei der Verbrennung mit Luft, bzw. Sauerstoff, sowie bei der internen Reformierung wurden mit dem Programm ASPEN Plus[®] berechnet. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad kann mit der internen Reformierung im Vergleich zur regenerativen Luftvorwärmung um bis zu 30 % und im Vergleich zu Oxy-Fuel Anlagen um bis zu 25 % gesteigert werden. Die Regeneratoreinheit wurde anhand eines numerischen Modells mit dem Programm MATLAB[®] simuliert. Dabei wurde sowohl die Konversion der inneren Energie anhand der Reaktionskinetik der Reformierung, als auch die konvektive Wärmeübertragung im Regenerator abgebildet. Anhand einer Parameterstudie wurden unterschiedliche Einflussgrößen untersucht und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, sowie die Temperaturverläufe im Regenerator berechnet.

Abstract

Glass making is an energy-intensive procedure with operating temperatures up to 1700 °C. The combustion air is usually preheated by regenerative waste heat recovery systems to substantially increase the combustion efficiency. Another possibility is the oxy-fuel combustion technology, which uses pure oxygen instead of air. With this technology, combustion exhaust gas and pollutant emissions can be significantly reduced. Due to the widely varying heat capacities between exhaust stream and oxygen in oxy-fuel combustion systems, only a very small amount of heat can be recovered from the combustion exhaust gas. Furthermore, preheated oxygen commonly leads to oxidation problems. Therefore, an oxy-fuel combustion system typically comes without a waste heat recovery system. Thermochemical regeneration technology (TCR) allows utilization of the waste heat of oxy-fuel systems by increasing the chemical energy of the fuel. A small amount of exhaust gas is circulated, mixed with the fuel, and subsequently reformed in a regenerator to syngas. With internal reforming, both gas and component temperatures can be reduced. To evaluate the internal reforming process, the energy utilization of the combustion with air and oxygen as well as the internal reforming process were calculated and compared using the program ASPEN Plus[®]. With TCR technology, the firing efficiency can be increased by up to 30 % compared to regenerative air-preheating systems and up to 25 % compared to oxy-fuel systems. The regenerator unit was simulated by a numerical model using the program MATLAB[®]. The conversion of internal energy into chemical energy in the form of reaction kinetics of the reforming process and the convective heat transfer within the regenerator were mapped. Based on a parametric study, different factors were verified, and the composition of the reaction mixture and the temperature profiles in the regenerator were calculated.

Vorwort

Die vorliegende Masterarbeit wurde von November 2015 bis Juni 2016 im Zuge meines Maschinenbaustudiums an der Technischen Universität Graz angefertigt. Das Dokument basiert dabei auf dem `KOMA-Script` und wurde mit `LATEX 2ε` und `Biber` kompiliert.

Mein besonderer Dank gilt hier dem Leiter des Instituts für Wärmetechnik und gleichzeitig meinem Betreuer, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer, für die unkomplizierte und fachliche Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Davor Spoljaric MBA, Vice President Application Technology der Messer Group GmbH, für die Initialisierung, Finanzierung und somit für das Ermöglichen dieses Projektes bedanken. Ein großer Dank gilt hier auch Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Martin Demuth für die fachliche Betreuung von Seiten der Messer Group GmbH. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und den wertvollen fachlichen Input.

Ich möchte mich an dieser Stelle auch bei meiner Familie und im Besonderen bei meinen Eltern bedanken, die mich während meiner gesamten Ausbildung unterstützt und gefördert haben. Ein großes Dankeschön gebührt auch all meinen Freunden und Kommilitonen, die mich durch das Studium und die Masterarbeit begleitet haben.

Vielen herzlichen Dank!

„With thermodynamics, one can calculate almost everything crudely; with kinetic theory, one can calculate fewer things, but more accurately; and with statistical mechanics, one can calculate almost nothing exactly.“

Eugene Wigner (1902-1995)

Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

bzw.	beziehungsweise
Mol.-%	Molprozent
NIST	National Institute of Standards and Technology
Rez.	Rezirkulation
SCR	selektive katalytische Reduktion
SNCR	selektive nichtkatalytische Reduktion
TCR	Thermochemical Regeneration
u. a.	unter anderem
Vol.-%	Volumenprozent
z. B.	zum Beispiel

Indizes

0	Einzelkugel
A	Abgas
B	Brennstoff
L	Luft
O	Sauerstoff

Formelverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit
a_p	m^{-1}	spezifische Oberfläche
A_p	m^2	Kugeloberfläche
c	-	Konzentration
c_p	$\text{J}/(\text{kg K})$	spezifische Wärmekapazität
c_{pA}	$\text{J}/(\text{kg K})$	spezifische Wärmekapazität des Abgases
c_{pL}	$\text{J}/(\text{kg K})$	spezifische Wärmekapazität der Luft
C_{mp}	$\text{J}/(\text{mol K})$	molare Wärmekapazität
d_p	m	Kugeldurchmesser
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
f_a	-	Formfaktor
G_R	J/mol	freie Reaktionsenthalpie
h_u	J/kg	spezifischer Heizwert
k_0	-	Stoßfaktor
k	-	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	-	Adsorptionskonstante
K_p	-	Gleichgewichtskonstante
L_{min}	$\text{mol}/\text{mol B}$	Mindestluftbedarf
\dot{m}_A	kg/s	Abgasmassenstrom
\dot{m}_B	kg/s	Brennstoffmassenstrom
\dot{m}_L	kg/s	Luftmassenstrom
m_{KAT}	kg	Katalysatormasse
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
n	-	Reaktionsordnung

Nu	-	Nusselt Zahl
O_{2min}	mol/mol B	Mindestsauerstoffbedarf
p	Pa	Druck
p^0	Pa	Standarddruck
P	s	Periodendauer
Pr	-	Prandtl Zahl
\dot{Q}_N	W	Nutzleistung
\dot{Q}_V	W	Verlustleistung
\dot{Q}_{WT}	W	Übertragene Wärmeleistung im Wärmetauscher
R	J/(mol K)	Allgemeine Gaskonstante
Re	-	Reynolds Zahl
r	mol/(s kg)	Reaktionsgeschwindigkeit
t	s	Zeit
T	°C	Temperatur
T_{A1}	°C	Rauchgastemperatur vor dem Regenerator
T_{A2}	°C	Rauchgastemperatur nach dem Regenerator
T_{ad}	°C	Adiabate Verbrennungstemperatur
T_L	°C	Temperatur der Luft
T_S	°C	Temperatur der Speichermasse
T_{Syn}	°C	Temperatur des Synthesegases
u	m/s	Geschwindigkeit
V	m ³	Reaktorvolumen
V_G	m ³	Hohlraumvolumen
V_p	m ³	Kugelvolumen
V_S	m ³	Speichervolumen
w_f	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
x	m	Weg

Griechische Buchstaben

α	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient
ΔG_R^0	J/mol	freie Standardreaktionsenthalpie
ΔH_B	J/mol	Bildungsenthalpie
ΔH_B^0	J/mol	Standardbildungsenthalpie
ΔH_R	J/mol	Reaktionsenthalpie
ΔH_R^0	J/mol	Standardreaktionsenthalpie
η	Pa s	Dynamische Viskosität
η	-	Effektivitätsfaktor
η_f	-	feuerungstechnischer Wirkungsgrad
η_{ges}	-	Gesamtwirkungsgrad
ε	-	Hohlraumanteil
λ	-	Luftüberschuss
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit
μ	J/mol	chemisches Potential
μ^0	J/mol	chemisches Standardpotential
ξ	-	Widerstandszahl der Packung
ρ	kg/m ³	Dichte
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
τ	s	Verweilzeit

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	iv
Vorwort	v
Nomenklatur	vii
1. Einleitung	1
1.1. Aufgabenstellung	2
1.2. Aufbau der Arbeit	3
2. Glasherstellung	5
2.1. Schmelzvorgang	5
2.2. Glasschmelzöfen	7
2.2.1. Aufbau von Glasschmelzwannen	8
2.2.2. Energiebedarf	10
2.2.3. Feuerung	11
2.2.4. Emissionen und Abgasreinigung	14
2.2.5. Wärmerückgewinnung	14
2.2.6. Oxy-Fuel Verbrennung	20
3. Steigerung der Energieeffizienz durch Einsatz der TCR Technologie	22
3.1. Grundlagen des TCR Verfahrens	24
3.2. TCR Verfahren in der Hochtemperaturtechnik	26
3.3. Prozessbeschreibung	28
3.3.1. Reformierung von Methan	28
3.3.2. TCR System	32
3.3.3. Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung	35

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne	46
4.1. Verbrennung mit Luft	49
4.1.1. Modell	49
4.1.2. Ergebnisse	50
4.2. Verbrennung mit Sauerstoff	52
4.2.1. Modell	53
4.2.2. Ergebnisse	54
4.3. Reformierung des Brennstoffs	55
4.3.1. Modell	56
4.3.2. Ergebnisse	57
5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators	60
5.1. Reaktionskinetik der Reformierung	61
5.2. Reaktormodell	68
5.2.1. Mathematisches TCR Regeneratormodell	69
5.2.2. Parameter des TCR Regenerators	71
5.2.3. Numerisches Modell	81
5.3. Regeneratordaten	84
5.4. Ergebnisse der Parameterstudie	85
6. Zusammenfassung und Ausblick	96
Literatur	99
Abbildungsverzeichnis	106
Tabellenverzeichnis	107
A. Matlab Code	108

1. Einleitung

Die industrielle Herstellung von Glas ist ein sehr energieintensiver Prozess, der zu den industriellen Hochtemperaturverfahren gezählt wird. Die für das Einschmelzen von Glas notwendige Temperatur hängt dabei stark von der Glassorte und somit von der Zusammensetzung der Rohmaterialien ab. Die Schmelztemperaturen belaufen sich dabei auf 1300 bis 1550 °C. [1] [2]

Die für den Einschmelzvorgang notwendige Energie wird vorwiegend durch die Verbrennung von Erdgas mit Luft zugeführt. Das Abgas verlässt den Schmelzofen dabei prozessbedingt mit Temperaturen von bis zu 1700 °C, was unweigerlich sehr hohe Abgasverluste mit sich bringt. Industrielle Glasschmelzöfen werden daher sehr häufig mit Wärmeübertragern ausgestattet, welche einen Teil der im Abgas enthaltenen thermischen Energie auf die Verbrennungsluft übertragen und somit die Abgasverluste erheblich reduzieren. Luftvorwärmtemperaturen von 1100 bis 1400 °C können damit erreicht werden. [1]

Bei der Optimierung industrieller Glasschmelzöfen steht zwar primär die erzielbare Produktqualität im Vordergrund, aus wirtschaftlichen Gründen wird aber auch ein möglichst geringer Energieverbrauch angestrebt. Aus diesem Grund ist man bestrebt, den Wirkungsgrad von Glasschmelzöfen stetig zu verbessern und damit den notwendigen Brennstoffverbrauch und in weiterer Folge die Emissionen zu senken.

Die Verschärfung der gesetzlich geregelten Stickoxid Grenzwerte führte u. a. zur Entwicklung und dem Einsatz der sogenannten Oxy-Fuel Technologie. Aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmekapazitäten zwischen dem Abgasstrom und dem Sauerstoff, kann aus dem Abgas aber nur ein sehr geringer Wärmeanteil zurückgewonnen werden. Bei Oxy-Fuel Verbrennungen wird daher bis dato auf Wärmerückgewinnungsanlagen weitgehend verzichtet. [3]

Um die im Abgas enthaltene Wärme trotzdem nutzbar zu machen, wurden in den letzten Jahren verschiedene Ansätze verfolgt. Eine überaus vielversprechende Möglichkeit besteht dabei in der Nutzung der sogenannten TCR (Thermochemical Regeneration) Technologie. Hierbei wird der Brennstoff mit einem Teil des Abgasstroms gemischt und in einem Regenerator intern reformiert. Die innere Energie des Abgases wird dabei in chemische Energie umgewandelt und der Heizwert des Brennstoffs dadurch erhöht. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen sind in Summe sehr stark endotherm, wodurch Wärme durch den Abgasstrom zugeführt werden muss. Mit der TCR Technologie ist es daher möglich, den Wirkungsgrad bei Oxy-Fuel betriebenen Glasschmelzöfen zu steigern. [3] [4]

1.1. Aufgabenstellung

Im Zuge dieser Arbeit soll nun der Einsatz der TCR Technologie bei Glasschmelzöfen anhand folgender Aufgabenstellung untersucht werden.

Aufbauend auf einer **Literaturrecherche** über die interne Reformierung von Methan soll ein Überblick über die verschiedenen TCR Technologien bei der Abgaswärmehückgewinnung erstellt werden. Im zweiten Schritt soll die **Energieausnutzung** des Abgases einer Glaswanne bei folgenden Verbrennungsarten berechnet und miteinander verglichen werden:

- Verbrennung mit Luft (mit/ohne Regenerator)
- Verbrennung mit Sauerstoff (mit/ohne Regenerator)
- Interne Reformierung

Im letzten Schritt soll ein **thermodynamisches Modell** eines Regenerators mit interner Reformierung erstellt und dabei folgende Punkte behandelt werden:

- Analyse der Konversion von innerer Energie in chemische Energie bei der Reformierung
- Bewertung von Verweilzeit und Temperaturabhängigkeit
- Abschätzung der Hauptabmessungen des Regenerators
- Bewertung der benötigten Verweilzeit und Reaktionsfortschritt im Reformer
- Abschätzung des Energiebedarfs für die Gebläse

Mit dem Modell sollen anhand von thermodynamischen und reaktionskinetischen Berechnungsmethoden dabei folgende Fragestellungen geklärt werden:

- Ist die Methode der internen Reformierung bei Glasschmelzöfen grundsätzlich einsetzbar?
- Welche Rahmenbedingungen müssen dabei erfüllt werden?
- Ist die im Abgasstrom enthaltene Energie für eine vollständige Reformierung ausreichend?
- Welche Probleme können dabei auftreten?

1.2. Aufbau der Arbeit

Im Kapitel 2 erfolgt ein kurzer Überblick über die industrielle **Glasherstellung**. Zu Beginn wird auf den Werkstoff Glas und die verschiedenen Glassorten, sowie auf den Schmelzvorgang eingegangen. Danach erfolgt ein Überblick über die Arten und Bauformen der Glasschmelzöfen, wobei die wichtigsten Bauelemente und die Betriebsweise erklärt und der für das Glasschmelzen benötigte Energiebedarf, sowie die Feuerung behandelt werden. Zum Schluss wird auf die Emissionen, die damit zusammenhängende Abgasreinigung und den möglichen Wärmerückgewinnungsmaßnahmen eingegangen. Ein besonderer Augenmerk wird dabei auf die Wärmeregeneratoren gelegt.

Im Kapitel 3 werden die Grundlagen des **TCR Verfahrens** erläutert und auf bereits bestehende industrielle TCR Hochtemperaturanlagen und verschiedene Konzeptstudien eingegangen. Es werden die unterschiedlichen Arten der Reformierung von Methan betrachtet und die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen analysiert. Anhand eines für einen Glasschmelzofen angepassten TCR Systems werden die idealisierten Stoffströme untersucht und der für eine vollständige Reformierung benötigte rezirkulierte Abgasstrom berechnet. In weiterer Folge wird das chemische Gleichgewicht bei unterschiedlichen Abgasanteilen und demzufolge verschiedenen Eduktzusammensetzungen in Abhängigkeit der Temperatur berechnet und dabei der Einfluss einer möglichen Kohlenstoffbildung untersucht.

Die **Energieausnutzung** einer Glasschmelzwanne bei unterschiedlichen Verbrennungsarten wird in Kapitel 4 behandelt. Die Berechnung bezieht sich dabei auf folgende Systeme:

- Verbrennung mit Luft (mit/ohne Regenerator)
- Verbrennung mit Reinsauerstoff (mit/ohne Regenerator)
- Interne Reformierung

Dabei werden u. a. die Nutzwärmen, die feuerungstechnischen Wirkungsgrade und die adiabaten Verbrennungstemperaturen berechnet und miteinander verglichen.

Den Abschluss bildet das Kapitel 5, in dem ein für den TCR Betrieb adaptiertes **thermodynamisches Regeneratormodell** beschrieben wird. Das Modell beinhaltet neben der instationären Wärmeübertragung auch die Beschreibung der Reaktionskinetik. Im Speziellen wird dabei auf die Konversion der inneren Energie in chemische Energie eingegangen und anhand des Modells die für die Reformierung notwendige Verweilzeit und Temperaturabhängigkeit analysiert und bewertet. Anhand einer numerischen Berechnung werden dabei die Temperaturverläufe und die chemische Umwandlung des Reaktionsgemisches bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen simuliert.

2. Glasherstellung

Glas ist allgegenwärtig und kommt aufgrund seiner besonderen Eigenschaften und Vielseitigkeit in zahlreichen technischen und wirtschaftlichen Bereichen zum Einsatz. Im Jahr 2010 wurde weltweit eine Glasmasse von mehr als 120 Millionen Tonnen produziert, davon rund 32 Millionen Tonnen allein in der Europäischen Union. Die mengenmäßig größten Anteile nehmen dabei Behältergläser für die Verpackungsindustrie (53 %) und Flachgläser für die Gebäude- oder Kraftfahrzeugtechnik (25 %) ein. Daneben existieren noch unterschiedliche Wirtschaftsgläser und eine Vielzahl an Spezialgläsern. [5] [6]

Der Werkstoff Glas wird grundsätzlich anhand seiner chemischen Zusammensetzung und den damit einhergehenden thermischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Zu erwähnen sei hier vor allem das Kalk-Natron-Silicat-Glas, aus dem die überwiegende Anzahl der Behälter- und Flachgläser hergestellt werden.

Der Hauptbestandteil aller industriell hergestellten Gläsern ist Siliciumdioxid (SiO_2), sehr häufig in Form von reinem Quarzsand. Durch Beimengen von weiteren Rohstoffen, wie Natriumoxid (Na_2O), Calciumoxid (CaO) oder Magnesiumoxid (MgO) können die Materialeigenschaften, wie beispielsweise der thermische Ausdehnungskoeffizient oder die Temperaturbeständigkeit des fertigen Glasproduktes maßgeblich beeinflusst werden. Die Zusammensetzung der Rohmaterialien hat dabei einen erheblichen Einfluss auf den Schmelzvorgang und damit auch auf die Herstellungskosten. [5]

2.1. Schmelzvorgang

Die Rohmaterialien, auch Gemenge genannt, werden in einem Glasschmelzofen verflüssigt und die dabei entstehende Glasschmelze im Anschluss in die gewünschte Form gebracht. Der im Schmelzofen ablaufende Schmelzvorgang lässt sich dabei in folgende Abschnitte unterteilen:

- Eintrag des Gemenges
- Niederschmelzen
- Läuterung und Homogenisierung
- Abkühlung auf die Arbeitstemperatur

Gemengeeintrag und Rauhschmelze

Das Gemenge kann in Pulverform oder als Granulat vorliegen und wird sehr oft mit Zugabe von recycelten Glasscherben dem Schmelzofen zugeführt und dort bei Temperaturen von rund 1400 °C verflüssigt. Dabei entsteht die sogenannte Rauhschmelze, in der sich nach und nach alle festen Bestandteile auflösen. [5]

Die im Rohmaterial üblicherweise enthaltenen Carbonat- und Nitratverbindungen bilden bei den im Schmelzofen vorherrschenden Temperaturen gasförmige Verbindungen, die hauptsächlich aus Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO), Sauerstoff (O_2) und Stickoxiden (NO_x) bestehen. Bei feuchten Rohstoffen verdampft dabei auch das im Gemenge enthaltene Wasser und bei Verwendung von schwefelhaltigen Brennstoff- oder Rohstoffen können sich auch diverse Schwefelverbindungen (SO_x) bilden. Diese Vorgänge vermindern in Summe naturgemäß die Schmelzmasse. Abhängig von der Gemengezusammensetzung benötigt man daher in etwa 1200 kg Gemenge um 1000 kg Glas herstellen zu können. [1] [6]

Läuterung und Homogenisierung

Die Glasschmelze beinhaltet aufgrund der Entstehung der erwähnten Gemengegase eine große Anzahl an gasförmigen Einschlüssen in Form von kleineren und größeren Bläschen, die in der zähflüssigen Glasschmelze nur sehr langsam aufsteigen können und so zu Materialfehlern im auskristallisierten Glas führen. Diese Bläschen müssen daher durch Zugabe eines geeigneten Läuterungsmittels (z. B. Natriumsulfat) aus der Schmelze herausgelöst werden. Durch die Läuterung wird in der Schmelze eine starke Gasentwicklung eingeleitet, bei der vorwiegend Schwefeldioxid (SO_2) und Sauerstoff (O_2) gebildet werden. Durch das Aufsteigen dieser Gase werden die vorhandenen Bläschen mitgerissen und so aus der Schmelze herausgelöst. [6]

Zur Wahrung der Glasqualität wird ein hoher Homogenisierungsgrad der Glasschmelze angestrebt. Durch gezielt hervorgerufene Temperaturunterschiede in der Schmelzwanne werden Konvektionsströmungen in der Glasschmelze eingeleitet, die für eine Durchmischung (Homogenisierung) der Glasmasse sorgen sollen. Die Homogenisierung kann durch weitere Maßnahmen, wie der Eindüsung von Gasen (Bubbling) im Boden der Schmelzwanne verstärkt werden. [1]

Abkühlung und Formgebung

In der letzten Phase erfolgt die Abkühlung der homogenisierten Glasmasse auf die notwendige Arbeits-, bzw. Formgebungstemperatur von 900 bis 1350 °C und schlussendlich die eigentliche Formgebung. In weiterer Folge wird das geformte Glasprodukt kontrolliert auf die Umgebungstemperatur abgekühlt. [6]

2.2. Glasschmelzöfen

Die Einteilung der Glasschmelzöfen kann einerseits nach der zu produzierenden Glasart und andererseits nach dem jeweiligen Herstellungsverfahren erfolgen. Man unterscheidet dabei zwischen Behälterglas-, Flachglas oder Spezialglasöfen, sowie zwischen den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Herstellungsverfahren. [1]

Die diskontinuierliche Herstellung von Glas erfolgt in sogenannten **Hafenöfen**, in denen das Glas in keramischen Schmelztiegeln verflüssigt wird. Die Glasschmelze durchläuft dabei die einzelnen Schmelzphasen im selben Becken. Die Schmelzleistung von Hafenöfen liegt bei wenigen 100 kg pro Tag und wird daher nur mehr zur chargenweisen Herstellung von Wirtschafts- oder Spezialgläsern eingesetzt. Bei den kontinuierlich betriebenen Glasschmelzöfen, die den größeren Anteil der Glasschmelzöfen einnehmen, wird das Glas in sogenannten **Glasschmelzwannen** hergestellt, mit denen Schmelzleistungen von bis zu 1000 Tonnen pro Tag erreicht werden können. Über den Einlegevorbau wird dem Schmelzofen das Gemenge dabei in kontinuierlicher Weise zugeführt. Die einzelnen Schmelzphasen finden hier zur selben Zeit in unterschiedlichen Bereichen der Schmelzwanne statt. Die Schmelzwannen werden dabei mit typischen Betriebszeiten von 10 bis 12 Jahren, teilweise auch mit bis zu 20 Jahren, bis auf wenige Stillstandszeiten, durchgehend betrieben. [1] [5] [6]

2.2.1. Aufbau von Glasschmelzwannen

Kontinuierlich betriebene Schmelzöfen bestehen üblicherweise aus einer quaderförmigen Wanne, die von einem Wanneneroberbau (Gewölbe) aus hitzebeständigem Mauerwerk umschlossen wird. Der Wanneneroberbau hat dabei einen wesentlichen Einfluss auf den Wärmeeintrag in die Glasschmelze und sorgt dafür, dass der Verbrennungsraum gegenüber der Umgebung abgedichtet wird. [1]

In Abbildung 2.1 ist eine Schmelzwanne für Behälterglas mit seitlich angeordneten Brennern und Regeneratoren schematisch abgebildet. Man unterscheidet hierbei zwischen der eigentlichen Schmelzwanne (Läuterwanne) und der Arbeitswanne (Abstehwanne), in der das Glas auf die jeweilige Formgebungstemperatur gekühlt wird. Die Abgrenzung zwischen diesen beiden Wannen erfolgt häufig durch bauliche Maßnahmen, indem ein sogenannter Durchlass gebildet wird. Dieser soll die Rückströmung des kühleren Glases weitgehend unterbinden, was mitunter zu konstruktiven Herausforderungen führt. An der vorderen Stirnwand befindet sich der Einlegevorbau und in der rechten Regeneratoreinheit sind die thermischen Speichermassen ersichtlich, die in einer geordneten Setzweise im Innenraum des Regenerators angeordnet sind. Am Ende der Arbeitswanne erfolgt die Entnahme der homogenisierten und geläuterten Glasschmelze. [1]

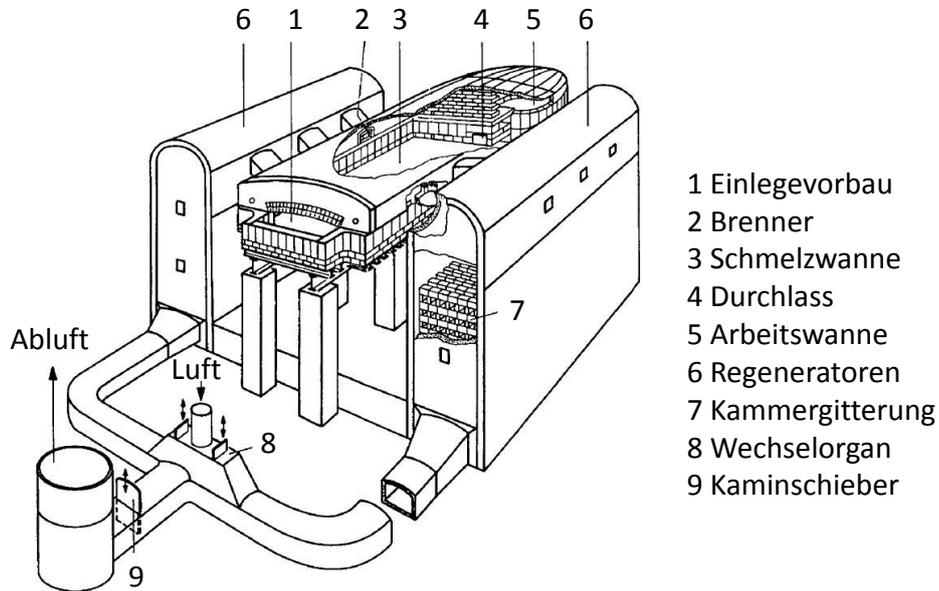


Abbildung 2.1.: Querbeheizte Durchflusswanne mit regenerativer Luftvorwärmung. [1]

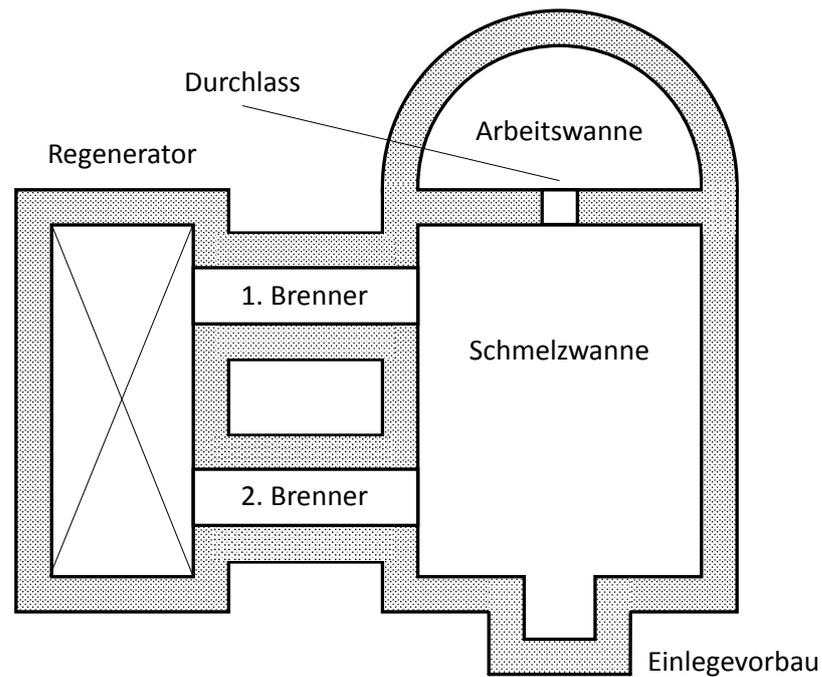


Abbildung 2.2.: Wannenofen für Behälterglas mit querseitiger Brenneranordnung. In Anlehnung an [1]

In Abbildung 2.2 ist der schematische Grundriss eines Schmelzofens für Behälterglas mit querseitiger Brenneranordnung dargestellt. Der Einlegevorbau befindet sich an der vorderen Seite der Schmelzwanne, die mit einem baulichen Durchlass von der Arbeitswanne getrennt ist. Der Durchlass befindet sich dabei in der Mitte der Zwischenmauer und soll ein Zurückfließen der kühleren Glasschmelze unterbinden. Die Entnahme der homogenisierten Glasschmelze erfolgt am Ende der Arbeitswanne. Die Brenner und Abgaskanäle befinden sich im seitlichen Mauerwerk des Gewölbes und werden dabei in der Regel gleichmäßig über der gesamten Länge der Schmelzwanne angeordnet. Die heißen Ofenabgase werden durch die Abgaskanäle zu den Regeneratoren geleitet, in denen sich eine thermische Speichermasse befindet. Die Länge der Regeneratoren orientiert sich dabei sehr häufig an der Länge der Schmelzwanne. Die Regeneratoren werden hier im zyklischen Wechsel betrieben. Die Abgase geben dabei einen Teil ihrer Wärme an die Speichermasse ab, die dort zwischengespeichert wird und in weiterer Folge zur Vorwärmung der Verbrennungsluft dient.

An Flachgläser werden in der Regel höhere Ansprüche an die Glasqualität und Homogenität gestellt als an Behältergläser. Um eine möglichst hohe Glasgüte zu gewährleisten werden Flachglaswannen daher vorwiegend in einer offenen Bauweise ausgeführt, die kei-

2. Glasherstellung

nen Durchlass aufweist. Die Trennung zwischen der Schmelz- und Abstehtwanne erfolgt lediglich durch eine Absenkung des Gewölbes. Die Abstehtwannen von Flachglaswannen müssen daher etwas größer ausgeführt werden als bei Behälterglaswannen. Dadurch wird auch die Verweildauer des Glases in der Glaswanne erhöht. Die Verweildauer der Glasmasse beträgt bei Flachglaswannen zwischen 60 und 72 h. Der spezifische Energiebedarf von Flachglaswannen ist demzufolge etwas höher als bei Behälterglaswannen. [1] [6]

In Abbildung 2.3 sind der Grundriss und der Längsschnitt einer Flachglaswanne dargestellt. Der Einlegevorbau befindet sich auch hier an der Vorderseite der Schmelzwanne. Aufgrund der Größe und Länge der Schmelz-, bzw. Läuterwanne werden hier vorwiegend seitlich angeordnete Brenner eingesetzt. Die Trennung zwischen der Schmelz- und Abstehtwanne wird hier durch eine lokale Absenkung der Gewölbedecke sichergestellt. Im hinteren Bereich sind mehrere Seitenbuchten angeordnet, die für eine zusätzliche Abkühlung der Glasschmelze auf die Arbeitstemperatur sorgen sollen.

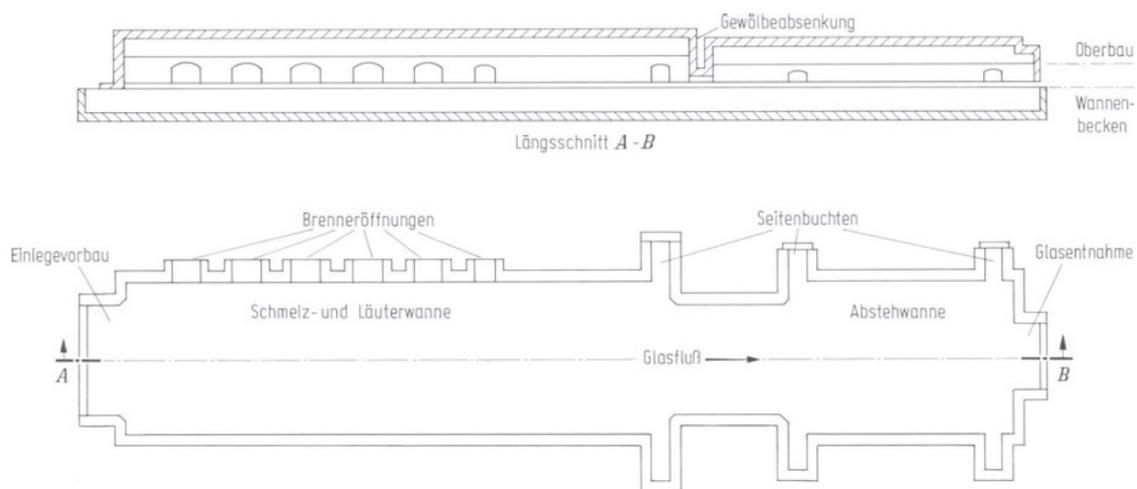


Abbildung 2.3.: Grundriss und Längsschnitt einer Flachglaswanne. [1]

2.2.2. Energiebedarf

Die für den Schmelzvorgang von Glas notwendige Energiemenge wird in der Regel in Megajoule pro kg Glas oder Gigajoule pro Tonne Glas angegeben. Der theoretisch notwendige spezifische Energiebedarf für den Schmelzvorgang von Glas setzt sich dabei aus mehreren Anteilen zusammen. Einerseits werden die bei der Glasbildung

ablaufenden chemischen Reaktionen anhand der Reaktionsenthalpie berücksichtigt und andererseits die Änderung der Enthalpie der Glasschmelze, sowie der austretenden Gemengegase. Die Angabe der Enthalpien bezieht sich hierbei in der Regel auf eine Temperaturdifferenz von 20 auf 1500 °C. Der spezifische Energiebedarf hängt dabei sehr stark von der jeweiligen Glassorte ab und beträgt zwischen 2,2 und 2,7 MJ/kg Glas. [1] [5]

Die tatsächlich erforderliche spezifische Energiemenge variiert je nach Schmelzverfahren und hängt zusätzlich von den auftretenden Wärmeverlusten, der Verweildauer der Glasschmelze in der Schmelzwanne und vom verwendeten Scherbenanteil ab. Die spezifische Schmelzleistung gibt an, wie viel kg Glas pro Quadratmeter und Tag mit dem Schmelzofen hergestellt werden. Je niedriger eine Schmelzwanne belastet ist, desto höher ist die Homogenität, bzw. die Qualität des Glases und in weiterer Folge auch der Energiebedarf. Behälterglaswannen besitzen beispielsweise eine spezifische Schmelzleistung von rund 4 t/(m² d) und einen Wärmeverbrauch von 4,0 bis 5,4 MJ/kg Glas. Die spezifische Schmelzleistung von Flachglaswannen wird mit rund 2 t/(m² d) angegeben. Aufgrund der geringeren Schmelzleistung, sowie des konstruktiven Aufbaus und der höheren Betriebstemperaturen besitzen Flachglaswannen demnach einen höheren Brennstoffverbrauch, der zwischen 5,8 bis 6,3 MJ/kg Glas liegt. Für einige Spezialgläser sind sogar Werte von bis zu 40 MJ/kg Glas aufzuwenden. [1] [6]

2.2.3. Feuerung

Die Energiezufuhr in Glasschmelzöfen erfolgt vorwiegend durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, hauptsächlich Erdgas oder Heizöl. Es werden aber auch gasförmige Brennstoffe, wie beispielsweise Kokereigase oder Austauschgase eingesetzt. Bei Erdgas wird vorwiegend jenes der Gruppe H mit einem Wobbe Index¹ von 11200 bis 13500 verwendet. [1]

Die Wärmeübertragung bei Erdgasbrennern basiert aufgrund der hohen Temperaturen hauptsächlich auf der Wärmestrahlung der Verbrennungsprodukte H₂O und CO₂, sowie der Strahlung und Reflexion des aufgeheizten Gewölbemauerwerks. Bei Verbrennung von Heizöl kommt zusätzlich noch die Strahlung der Rußpartikel hinzu. [5]

¹Der Wobbe Index berücksichtigt dabei zusätzlich zum Heizwert die Dichte des Gases.

Man ist grundsätzlich bestrebt eine möglichst hohe Bedeckung der Glasschmelze durch die Flammen zu erreichen. Außerdem sollen die örtlichen und zeitlichen Schwankungen der Temperatur im Schmelzofen möglichst gering sein. Die Wärmezufuhr wird daher üblicherweise mit mehreren in den Seitenwänden des Wannenoberbaus angeordneten Brennern sichergestellt. Man unterscheidet hierbei grundsätzlich zwischen der quer- und stirnseitigen Brenneranordnung. [1] [5]

Bei der querseitigen Brenneranordnung (**Querflammenanordnung**) werden die Brenner und Abgaskanäle an der Seitenwand des Schmelzofens, typischerweise mit drei bis acht Brennerpaaren, angeordnet. Diese Methode wird bevorzugt bei größeren Schmelzanlagen mit Schmelzflächen von 80 m^2 und mehr eingesetzt. Mit dieser Brenneranordnung können Schmelzleistungen von bis zu 1000 Tonnen pro Tag erzielt werden. Außerdem erlaubt die querseitige Brenneranordnung eine gute Einstellung und Regelung der Temperaturverteilung im Schmelzofen. Man ist grundsätzlich bestrebt, die Wärme über der Wannbreite möglichst gleichmäßig einzutragen. Bei regenerativ betriebenen Schmelzöfen wird dies durch den periodischen Wechsel der seitlich angeordneten Brenner sichergestellt. [1]

In Abbildung 2.4 sind der Grund- und Aufriss einer Querbrennerwanne mit seitlich angeordneten Brennern dargestellt. Die Brenner befinden sich dabei direkt über dem Schmelzbad und leiten die Flammen großflächig über die Glasschmelze. Nach festgelegten Zeitabständen erfolgt die Umschaltungen zu den gegenüberliegenden Brennern.

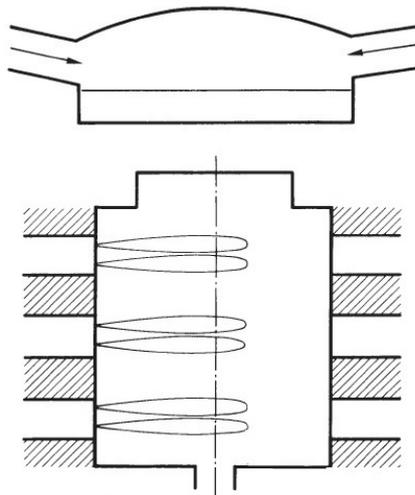


Abbildung 2.4.: Flammenlage bei einer Querbrennerwanne. In Anlehnung an [1]

Die stirnseitige Brenneranordnung wird vorwiegend bei schmäleren Schmelzwannen mit Schmelzleistungen von etwa 400 Tonnen pro Tag eingesetzt. Dabei befinden sich sowohl die Brenner als auch die Abgaskanäle an der Stirnseite der Schmelzwanne. Aufgrund der sich ausbildenden U-Form der Flamme spricht man auch von der sogenannten **U-Flammenanordnung**. Im Vergleich mit der Querflammenanordnung ist hier die Beheizung in Längsrichtung der Schmelzwanne etwas schwieriger zu beherrschen. Die Flammen werden daher grundsätzlich etwas länger eingestellt als bei den Querbrennerwannen. [5]

In Abbildung 2.5 ist die Brenneranordnung einer U-Flamme im Grundriss einer Schmelzwanne dargestellt. Die Brenner sind hier leicht schräg eingebaut, um einen möglichst gleichmäßigen Wärmeeintrag in die Schmelze sicherzustellen. Auch hier erfolgt nach festgelegten Zeitabständen ein Wechsel der aktiven Brenner. Die periodischen Temperaturschwankungen sind bei dieser Flammenanordnung etwas größer als bei den Querbrennerwannen.

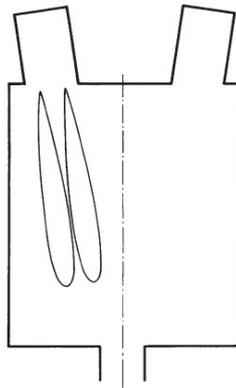


Abbildung 2.5.: Flammenlage bei einer U-Flamme. [1]

Eine weitere Möglichkeit der Energiezufuhr bei Glasschmelzwannen besteht in der **Elektrobeheizung** mittels Elektroden, welche entweder als zusätzliche Heizelemente in Form von Boostern oder als alleinige Energiequelle in vollelektrisch betriebenen Schmelzanlagen zum Einsatz kommen. Vollelektrische Glasschmelzanlagen besitzen einen sehr geringen Anteil an Schadgas- und Staubemissionen. Die auftretenden Wärmeverluste sind ebenfalls sehr gering. Vollelektrische Glasschmelzanlagen werden vorwiegend bei kleineren Anlagen für die Herstellung von Spezialgläsern eingesetzt. Hierbei wird die elektrische Leitfähigkeit der Glasschmelze ausgenutzt, indem Strom durch die Elektroden eingebracht wird und die Glasmasse dadurch erwärmt wird. [1]

2.2.4. Emissionen und Abgasreinigung

Die Emissionen von fossil befeuerten Glasschmelzöfen fallen im Vergleich mit anderen Industrieanlagen relativ gering aus. Glasschmelzöfen emittieren zum einen Staub und zum anderen Rauchgase, sowie die aus der Schmelze austretenden Gemengegase. Die Abgase können dabei schädliche Stoffen, wie Schwefeloxide (SO_x), Chlorwasserstoff (HCl) oder Fluorwasserstoff (HF) enthalten, welche durch Verunreinigungen der verwendeten Brenn- oder Rohstoffe in das System eingebracht werden. Daneben bilden sich bei der Verbrennung mit Luft auch noch thermische Stickoxide (NO_x). Der Ausstoß dieser Schadstoffe unterliegt strengen gesetzlichen Auflagen. Dabei hat der verwendete Brennstoff und die Art des Schmelzofens einen entscheidenden Einfluss auf das Abgasreinigungsverfahren. [1]

Zur Staubabscheidung werden entweder Gewebe- oder Elektrofilter eingesetzt. Elektrofilter weisen im Vergleich zu Gewebefiltern einen geringeren Druckverlust und eine erheblich geringere Verstopfungsgefahr auf. Die Beseitigung der gasförmigen Schadstoffe erfolgt durch Sorptionsanlagen. Dabei wird dem Abgasstrom ein geeignetes Sorptionsmittel (z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) beigemischt, welches die Schadgase binden soll und zu filterbaren Substanzen reagieren lässt. Mit diesem Verfahren können Abscheidegrade von 70 % erreicht werden. Die Entstickung des Abgases kann durch primäre und sekundäre Maßnahmen erfolgen. Primäre Maßnahmen umfassen dabei die Reduktion der Stickoxidbildung während des Verbrennungsprozesses durch den Einsatz geeigneter Verbrennungstechniken, wie beispielsweise einer gestuften Verbrennung oder NO_x -armen Brennern. Sekundäre Maßnahmen, wie das SCR (selektive katalytische Reduktion) oder das SNCR-Verfahren (selektive nicht-katalytische Reduktion) werden der Filteranlage nachgeschaltet und wandeln durch Zugabe eines Reduktionsmittels (z. B. NH_3) das im Abgas enthaltene NO_x wieder zu Stickstoff (N_2) um. [5]

2.2.5. Wärmerückgewinnung

Die Abgase einer Glasschmelzwanne verlassen den Schmelzofen mit Temperaturen von bis zu 1700°C . Um den feuerungstechnischen Wirkungsgrad zu verbessern, werden in der Regel Wärmerückgewinnungsmaßnahmen eingesetzt, mit denen die thermische Energie der heißen Abgase zu einem Großteil wieder zurückgewonnen werden kann, indem diese auf die Verbrennungsluft übertragen wird. [5]

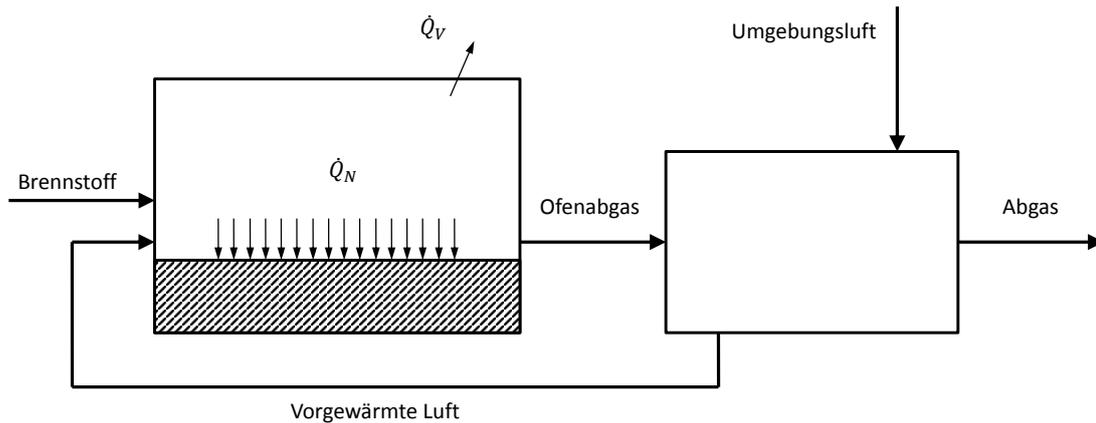


Abbildung 2.6.: Feuerungsanlage mit Wärmerückgewinnung aus dem Ofenabgas. In Anlehnung an [7]

In Abbildung 2.6 ist das Prinzip der Wärmerückgewinnung einer Feuerungsanlage dargestellt. In einem Wärmetauscher wird die Verbrennungsluft durch das heiße Ofenabgas vorgewärmt und mit dem Brennstoff der Feuerung zugeführt und verbrannt. Dabei wird der Wärmestrom \dot{Q}_N an die Schmelze übertragen. Ein Teil geht dabei in Form von Wärmeverlusten \dot{Q}_V über die Ofenwände verloren. Die Luftvorwärmtemperatur und damit die Abgastemperatur nach dem Wärmetauscher hängen dabei in erster Linie von der Güte, bzw. dem Wirkungsgrad des Wärmetauschers ab. Die relative Energieeinsparung durch die Wärmerückgewinnung steigt dabei mit höherem Wirkungsgrad des Wärmetauschers und niedrigerem feuerungstechnischen Wirkungsgrad des Ofens an. [7]

Der Einsatz von Wärmeübertragern beschränkt sich bei Glasschmelzwannen fast ausschließlich auf die **regenerative** Vorwärmung der Verbrennungsluft. Regeneratoren haben den großen Vorteil, dass die Gasströmungen nicht durch gasdichte Wände voneinander getrennt werden müssen, dadurch mit weitaus höheren Temperaturen betrieben werden können und daher höhere Wirkungsgrade aufweisen. Die benötigte Brennstoffmenge kann dadurch um bis zu 70 % reduziert werden. [1]

Im Vergleich zu Regeneratoren ist die **rekuperative** Wärmerückgewinnung etwas kostengünstiger, da keine Umschalteneinrichtungen der Strömungskanäle erforderlich sind. Diese Art der Wärmerückgewinnung erlaubt einen kontinuierlichen Betrieb. Die Rekuperatoren bestehen dabei vorwiegend aus hitzebeständigen Chrom- oder Nickelstählen und werden vereinzelt bei kleineren Schmelzwannen für die Herstellung von

Spezialgläsern eingesetzt. Im Falle eines zentralen Rekuperators sind Luftvorwärmtemperaturen von rund 450 °C möglich. Bei Rekuperatorbrennern besitzt jeder Brenner einen eigenen Rekuperator. Mit diesem System sind im Fall von Stahlrekuperatoren Luftvorwärmtemperaturen von bis zu 600 °C möglich. Mit rekuperativen Systemen aus Siliziumkarbid sind Luftvorwärmtemperaturen von bis zu 700 °C möglich. [1] [7]

Wärmeregeneratoren

Wärmeregeneratoren (Regenerativkammern) werden üblicherweise eingesetzt, um die Abgaswärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft heranzuziehen. Dabei wird die Abgaswärme auf eine feste Speichermasse übertragen und in weiterer Folge auf die Verbrennungsluft abgegeben. Damit ergeben sich höhere Flammentemperaturen und ein besserer Wärmeübergang im Oberofen. Die Luftvorwärmung hat dabei zusätzlich die Aufgabe den Energieverbrauch zu senken. Im Vergleich zu rekuperativen Systemen haben Regeneratoren den Vorteil, dass diese eine selbstreinigende Funktionsweise aufweisen und dadurch weniger empfindlich gegenüber Staub und Schmutz sind. [8]

Wird ein Brenner mit einem Regenerator kombiniert, spricht man auch von sogenannten Regeneratorbrennern, die bei Glasschmelzwannen abhängig von der Brenneranordnung seitlich oder an der Stirnwand angeordnet werden. Regeneratoren werden dabei im Gegenstrom betrieben, wobei die Abgase von oben nach unten und die Verbrennungsluft von unten nach oben strömt. Die oberen Speicherelemente werden daher thermisch etwas höher belastet als die unteren. Das Speichervolumen, bzw. die Oberfläche der thermischen Besatzelemente ist direkt proportional zur Größe der Schmelzfläche. Die oberen Speichermassenelemente erreichen in Abhängigkeit der Regeneratorgröße während der Aufheizperiode Temperaturen von 1400 bis 1600 °C. Die Abgase verlassen den Regenerator dabei mit 300 bis 600 °C. Luftvorwärmtemperaturen von 1100 bis 1400 °C sind so erreichbar. Um Wärmeverluste zu vermeiden werden Regeneratoren grundsätzlich in direkter Nähe zum Feuerraum angeordnet. Die Regeneratoren werden dabei üblicherweise als hochgezogene Kammern in vertikaler Bauweise betrieben und mit hitzebeständigem Gitterwerk aus feuerfesten Baustoffen bestückt. [1]

Regeneratoren werden immer in einem zyklischen Wechsel betrieben. Eine Regenerator-einheit erwärmt sich durch die heißen Abgase, während die jeweils andere Wärme an die Verbrennungsluft abgibt. Die Dauer einer Phase (Aufheizen bzw. Abkühlen) hängt in erster Linie von der Schmelzleistung des Ofens und der thermischen Speichermasse

ab und dauert in etwa 20 bis 30 Minuten. Eine längere Zeitspanne würde zwar die beim Umschaltvorgang auftretenden Verluste verringern, dabei aber die mittlere Vorwärmtemperatur der Verbrennungsluft zu stark reduzieren. Die Umschaltarmaturen befinden sich dabei auf der kalten Regeneratorseite. Während des Umschaltvorganges zwischen den einzelnen Regeneratoren findet für eine Dauer von rund 30 bis 60 Sekunden keine Verbrennung statt. Man ist daher bestrebt diesen Vorgang so kurz wie möglich zu halten, um eine zu starke Abkühlung der Schmelze zu verhindern. [1] [9]

In Abbildung 2.7 ist ein Regenerator mit hochgezogener Regeneratorkammer dargestellt. Das Gitterwerk wird dabei auf sogenannten Schlitzbögen aufgesetzt und in einer regelmäßigen Setzweise angeordnet. Im obereren Bereich des Regenerators befindet sich ein Sammelraum für das Abgas mit angeschlossenem Abgaseintrittskanal. Im rechten Bild sind zwei stehende Regeneratorkammern dargestellt. Die obere Kammerart ist dabei einzügig und die untere mehrzügig ausgeführt. In der mehrzügigen Bauart wird die Regeneratorkammer in räumliche Sektoren unterteilt, wodurch die thermische Speichermasse des Regenerators gleichmäßiger durchströmt und belastet wird.

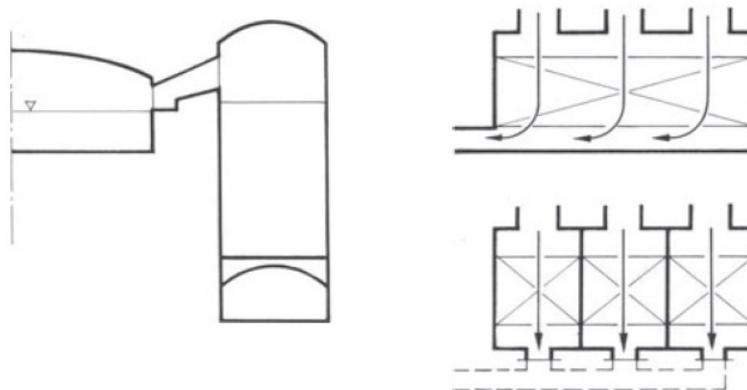


Abbildung 2.7.: Hochgezogene Kammer eines Regenerators. [1]

In Abbildung 2.8 ist der Grund- und Aufriss eines Schmelzofens mit stirnseitiger Brenneranordnung schematisch dargestellt, die vorwiegend zur Herstellung von Behältergläsern herangezogen werden. Der Schmelzofen ist dabei mit zwei Kanälen (Ports) mit einer hochgezogenen Regeneratoreinheit verbunden, die aus zwei getrennten Regeneratoren besteht. Der Einlegevorbau befindet sich hier an der Seitenwand der Schmelzwanne. Die Entnahme der Glasschmelze erfolgt am hinteren Ende der Schmelzwanne. Die beiden Regeneratoren arbeiten auch hier im zyklischen Wechsel und im Gegenstrombetrieb. Ein Regenerator erwärmt die Verbrennungsluft während der jeweils andere durch die

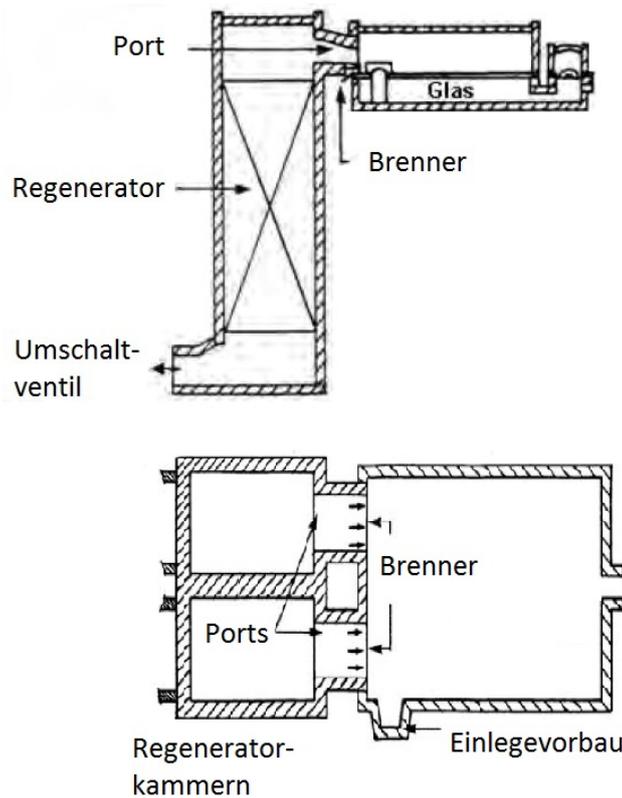


Abbildung 2.8.: Regenerator mit U-Flammenanordnung. In Anlehnung an [6]

heißen Ofenabgase erhitzt wird. Die Breite der Regeneratoreinheit orientiert sich bei dieser Art der Schmelzöfen sehr häufig an der Breite der Schmelzwanne.

An das Speichermaterial eines Regenerators werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Die Speichermasse soll grundsätzlich eine hohe Wärmekapazität und gleichzeitig eine große spezifische Wärmeübertragungsfläche aufweisen. Der Strömungswiderstand sollte dabei so gering wie möglich sein. Außerdem muss das Speichermaterial eine ausreichend hohe Temperaturbeständigkeit, bzw. Temperaturwechselbeständigkeit und eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Nicht zuletzt ist ebenfalls ein wirtschaftlicher Preis anzustreben. Bei Glasschmelzöfen ist der Einsatz von Speichermassen aus standardisierten Rechtecksteinen üblich. Die Steine werden typischerweise aus einer Aluminium-Zirkonium-Silikat Mischung hergestellt und erlauben eine sehr hohe Temperatur-, bzw. Korrosionsbeständigkeit. Bei der Setzweise der Steine unterscheidet man üblicherweise zwischen der Glattschacht-, der Korbflecht- und der Rostgitterpackungsart. [8] [10]

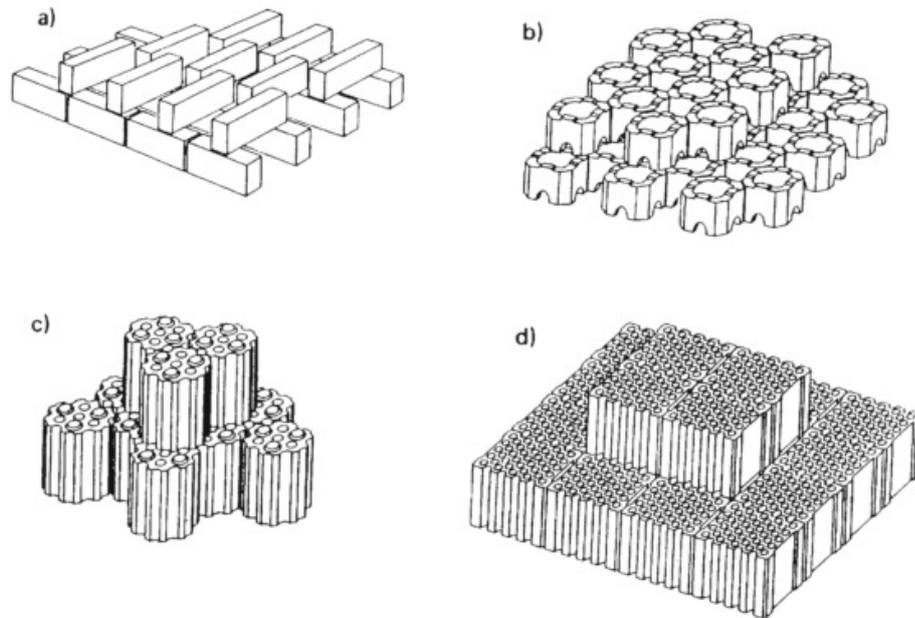


Abbildung 2.9.: Speichersteine für große Regeneratoren. [9]

In Abbildung 2.9 sind übliche Speichersteine dargestellt, die in größeren Regeneratoren eingesetzt werden. Die Speicherelemente können entweder aus einfachen quaderförmigen Steinen (a) oder aus Formsteinen (b-d) bestehen und werden in einer regelmäßigen Setzweise angeordnet. Die Strömungszustände in Regeneratoren hängen dabei sehr stark von der Setzweise der Speichersteine, den Abmessungen des Regeneratorbettes und vor allem von den Verteiler- und Sammelkanälen ab. Berechnungen von *Trier* [1] haben gezeigt, dass schmalere Kammern mit Rostgittern gleichmäßigere Strömungszustände aufweisen als breitere Kammern mit Glattschachtgittern.

Aufgrund des staubbeladenen Abgases aus dem Schmelzofen kommt es mit der Zeit an der Oberfläche der Speicherelemente eines Regenerators zu Staubablagerungen. Aufgrund des zyklischen Wechsels der Strömungsrichtung im Regenerator wird dieser Staub aber zu einem Großteil wieder abtransportiert. Das Abgas aus einem Glasschmelzofen beinhaltet in der Regel auch Schadstoffe, die sehr aggressiv auf das Mauerwerk einwirken können. Hierzu zählen zum einen Stickoxide und Schwefeldioxid, bzw. Schwefeltrioxid und zum anderen freie Halogene (F, Cl), die zwar nur in Spuren (<10 ppm) im Abgas vorkommen, aber dennoch mit der Zeit zu starken Korrosionserscheinungen führen können. [1] [10]

2.2.6. Oxy-Fuel Verbrennung

Luft besteht bekanntlich aus 79 Vol.-% Stickstoff, der bei der Verbrennung in Form einer inerten Komponente nicht an der Verbrennungsreaktion teilnimmt, aber trotzdem auf die Verbrennungstemperatur erhitzt werden muss. Der Stickstoff entzieht der Verbrennung dadurch einen Teil der frei werdenden Energie.

Bei der Oxy-Fuel Technologie wird die Verbrennungsluft durch Reinsauerstoff ersetzt, was mehrere Vorteile mit sich bringt. Mit der Oxy-Fuel Technologie wird zum einen der Abgasvolumenstrom durch den fehlenden Luftstickstoff um rund 70 % reduziert und zum anderen aufgrund der geringen Stickstoffmenge die Bildung von thermischen Stickoxiden (NO_x) um bis zu 95 % vermindert. Aufgrund des reduzierten Abgasstromes reduziert sich damit auch die Staubemission. In einigen Fällen kann mit der Oxy-Fuel Technologie auch die Glasqualität gesteigert, die Produktionsleistung erhöht und die Prozesssteuerung verbessert werden. [6] [11]

Aufgrund des stark reduzierten Abgasstroms belaufen sich die Emissionen der Schadstoffe häufig auf höhere volumenbezogene Werte als im Vergleich zur herkömmlichen Luftverbrennung. Um die Emissionen von verschiedenen Anlagen vergleichen zu können, bezieht man die Schadstoffe daher sehr häufig auf die produzierte Glasmasse und nicht auf den Abgasvolumenstrom. [6]

Die adiabate Verbrennungstemperatur wird bei der Verbrennung mit Reinsauerstoff erheblich gesteigert. Die Brenner müssen daher speziell darauf ausgelegt werden. In ihrem Aufbau unterscheiden sich diese daher etwas von den herkömmlichen Luftbrennern. Der Sauerstoff kann einerseits vor Ort erzeugt werden oder durch regelmäßige Zulieferung und Zwischenspeicherung gelagert werden. [6]

Die Entwicklung und der Einsatz von Oxy-Fuel Verfahren bei Glasschmelzöfen begann in den 1990er Jahren und hat sich vor allem in den USA zum Standardverfahren bei Glasschmelzöfen entwickelt. Die Oxy-Fuel Schmelzöfen haben dabei den gleichen Aufbau wie herkömmliche rekuperative Systeme. In der Vergangenheit wurden daher in vielen Fällen einfach bestehende Anlagen auf Oxy-Fuel Feuerungen umgerüstet, indem die Brenner durch eigene Oxy-Fuel Brenner für den Sauerstoffbetrieb ersetzt wurden. Eine Besonderheit besteht hierbei in der Ausrichtung der Brenner, da diese aufgrund von möglichen Flammeninstabilitäten nicht direkt gegenüber platziert werden dürfen, sondern versetzt angeordnet werden müssen. [12]

Beim Oxy-Fuel Verfahren kann der benötigte Energiebedarf im Vergleich zu rekuperativen Systemen gesenkt werden. Aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmekapazitäten zwischen dem Abgas und dem Sauerstoff kann mit einer Wärmerückgewinnung nur mehr rund 33 % der im Abgas enthaltenen Energie zurückgewonnen und auf den Sauerstoff übertragen werden. Auf den Einsatz von Wärmerückgewinnungsmaßnahmen zur Sauerstoffvorwärmung wird daher bis dato weitgehend verzichtet. Dadurch gehen in etwa 25 % der eingesetzten Brennstoffenergie durch das Abgas verloren. [12]

Ein wesentlicher Nachteil der Oxy-Fuel Technologie liegt in den höheren Betriebskosten durch den Bedarf an Reinsauerstoff. Zur Herstellung von Reinsauerstoff wird elektrische Energie benötigt, die in etwa 7 % der benötigten Wärmemenge des Schmelzofens ausmacht. In der Regel können diese Zusatzkosten durch die erzielbare Brennstoffeinsparung nicht zur Gänze gedeckt werden. Die regenerative Luftvorwärmung bei Glasschmelzanlagen ist daher noch weit verbreitet und gewissermaßen *state of the art*. [6] [12]

3. Steigerung der Energieeffizienz durch Einsatz der TCR Technologie

Sowohl aus betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten, als auch aufgrund einer gewissen Erwartungshaltung seitens der Gesellschaft hat der effiziente Umgang mit den Energieressourcen mit der Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen. Der Einsatz effizienterer Anlagen und verbesserter Prozessführung ist daher für viele Unternehmen zu einem zentralen Thema geworden.

Speziell in der Glasindustrie wird daher seit Jahren versucht, den Herstellungsprozess aus energetischer Sicht weiter zu verbessern und damit den Brennstoffverbrauch zu reduzieren. Ein wesentlicher Aspekt ist dabei die Wärmerückgewinnung aus den heißen Abgasen. Diese Wärme kann entweder für die Vorwärmung der eingesetzten Rohmaterialien oder zur Vorwärmung des Brennstoffes, bzw. Oxidators genutzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Erzeugung von Wasserdampf, bzw. Elektrizität, wobei die letzten beiden Möglichkeiten nur in Ausnahmefällen in Betracht kommen. [1]

Aufgrund der hohen Abgastemperaturen hat sich bereits sehr früh der Einsatz einer Abwärmenutzung in Form von Regeneratoren zur Luftvorwärmung durchgesetzt. Die Entwicklung führte weiter zur Oxy-Fuel Technologie, mit der sowohl der Brennstoffverbrauch, als auch die Stickoxidemissionen weiter reduziert werden konnten. Die Oxy-Fuel Technologie zeigt hier aber noch ein großes Einsparungspotenzial auf, da die Abgaswärme weitgehend ungenutzt bleibt. Eine Vorwärmung des Sauerstoffs durch eine Wärmerückgewinnung, wie sie bei der Verbrennung mit Luft eingesetzt wird, bringt technische Schwierigkeiten mit sich. Einerseits kann aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Stoffströme nur eine geringe Wärmemenge aus dem Abgas

zurückgewonnen werden und zum anderen wird das Material durch den erwärmten Sauerstoff aufgrund der einsetzenden Oxidation sehr stark belastet.

Die Unternehmen **Air Liquide** und **AGC Glass Europe** haben sich dieser Problematik gewidmet und das ALGLASS HeatOxTM Verfahren für Oxy-Fuel Anlagen entwickelt, mit dem der Sauerstoff und der Brennstoff durch Einsatz geeigneter Rekuperatoren durch die heißen Abgase indirekt erwärmt werden. Dabei sind Sauerstoffvorwärmtemperaturen von bis zu 550 °C und Vorwärmtemperaturen des Brennstoff von bis zu 450 °C erreichbar. Höhere Temperaturen können damit bis dato nicht realisiert werden, da höhere Sauerstofftemperaturen deutlich höhere Anforderungen an das Material der Rekuperatoren stellen. [13] [14]

Unlegierte und niedrig legierte Stähle können bis zu einer Temperatur von 550 °C eingesetzt werden. Bei höheren Temperaturen verlieren diese einerseits ihre Festigkeitseigenschaften und andererseits ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation, was im vorliegenden Fall von zentraler Bedeutung ist. Bei höheren Temperaturen muss man daher auf hitze- und korrosionsbeständige austenitische Stähle zurückgreifen. [15]

Bei Verwendung von Sauerstoff muss zusätzlich beachtet werden, dass einige Metalle bereits bei niedrigen Temperaturen in Umgebung mit hohem Sauerstoffgehalt sehr stark mit dem Sauerstoff reagieren können. Dadurch wird die Auswahl der Materialien, aber auch die maximale Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in Rohrleitungen limitiert. Beispielsweise dürfen diese bei Sauerstofftemperaturen über 200 °C nicht mehr aus unlegierten, bzw. niedrig legierten Stählen bestehen und sollten so kurz wie möglich ausgeführt werden. Eine weitere Besonderheit bei der Verbrennung mit erwärmten Sauerstoff besteht in einer veränderten Flammgeometrie und frühen Zündung. Außerdem muss dabei besonders auf die Dichtheit der Rohrleitungen, Armaturen und Flansche geachtet werden. [16] [17]

Aufgrund der hohen Vorwärmtemperaturen des Brennstoffs, bzw. des Sauerstoffs müssen die Brenner ebenfalls speziell darauf abgestimmt werden. Methan entzündet sich in Anwesenheit von Sauerstoff bereits bei einer Temperatur von 550 °C. Aus diesem Grund dürfen der Brennstoff und der Sauerstoff vorher nicht miteinander gemischt werden. Um eine stabile Flamme sicherzustellen wird daher der Sauerstoff gestuft zugeführt. Damit wird auch gewährleistet, dass es vor allem während der Startphase zu keinen ungewollten Vermischungseffekten der erwärmten Reaktanden kommt. [14] [17]

Beim sogenannten TCR (Thermochemical Regeneration) Verfahren wird dieses Problem insofern umgangen, indem die Abgaswärme von Oxy-Fuel betriebenen Anlagen nicht zur Vorwärmung des Sauerstoffs, sondern zur internen Reformierung des Brennstoffs herangezogen wird. Das TCR Verfahrens kann dabei grundsätzlich mit Regeneratoren oder Rekuperatoren durchgeführt werden. Aufgrund der vorherrschenden hohen Temperaturen kommt bei Glasschmelzöfen ausschließlich der Einsatz von Regeneratoren in Frage. [3]

3.1. Grundlagen des TCR Verfahrens

Das grundlegende Ziel des TCR Verfahrens besteht in der Erzeugung eines chemisch höherwertigen Brennstoffes. Der Brennstoff wird dabei intern reformiert und in weiterer Folge mit Sauerstoff verbrannt. Dabei muss der Brennstoff zum Großteil aus Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan) bestehen. Für die Reformierung wird neben dem Brennstoff zusätzlich noch Wasserdampf und/oder Kohlendioxid benötigt. Der Einsatz des TCR Verfahrens eignet sich daher besonders gut bei der Oxy-Fuel Verbrennung, da hier vorwiegend Erdgas eingesetzt wird und die Verbrennungsprodukte fast vollständig aus H_2O und CO_2 bestehen. [4] [12]

Konzeptbeschreibung

Die folgende Beschreibung des TCR Verfahrens lehnt sich an die Patentschrift von *Kobayashi* [3] an. Für einen kontinuierlichen TCR Betrieb wird mindestens ein aus zwei Regeneratoren bestehendes System benötigt. Die Regeneratoren wechseln dabei nach festgelegten Zeitabständen ihre Arbeitsweise. Ein Regenerator befindet sich dabei immer in der Heizphase und der jeweils andere in der Reformierungsphase.

Der Grundaufbau des TCR Konzepts ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Betriebsweise ist mit der eines konventionellen Regenerators vergleichbar und unterscheidet sich lediglich durch eine etwas kleinere Bauweise der Regeneratoreinheit. Diese besteht aus mindestens zwei einzelnen Regeneratoren, die sich jeweils in unterschiedlichen Phasen befinden. Man unterscheidet dabei zwischen der Heizphase und der Reformierungsphase des Brennstoffs. Die Heizphase läuft dabei wie in herkömmlichen Regeneratoren ab, indem das heiße Abgas aus dem Schmelzofen einen Teil der

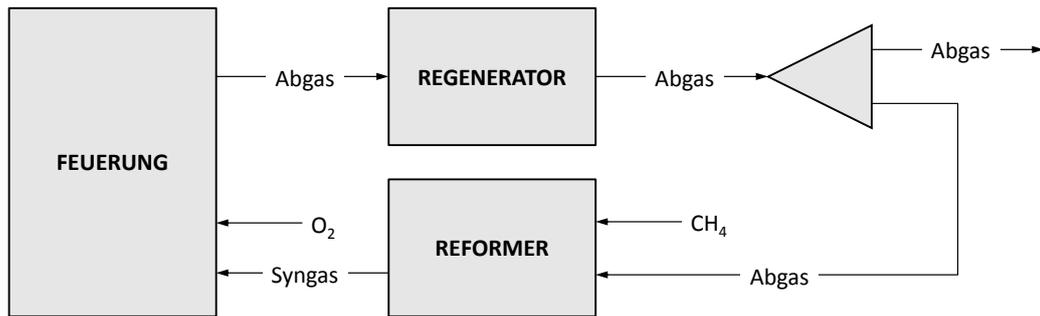
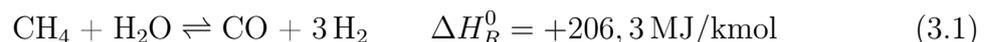


Abbildung 3.1.: TCR Konzept bei Glasschmelzöfen. In Anlehnung an [3]

Wärme auf die thermische Speichermasse des Regenerators überträgt. Das Abgas wird dabei abgekühlt und verlässt daraufhin den Regenerator. Ein Teil des kalten Abgases wird in weiterer Folge abgezweigt und mit dem Brennstoff (CH_4) gemischt. Der nicht rezirkulierte Abgasanteil verlässt das System über eine entsprechende Abgasleitung. Die rezirkulierte Brennstoff/Abgasmischung wird zum zweiten Regenerator (Reformer) geleitet, der im vorangegangenen Zyklus durch die heißen Abgase erwärmt wurde. Im Reformer findet daraufhin eine chemische Umwandlung (Reformierung) des Brennstoffes zu Synthesegas (Syngas) statt. Unter Synthesegas versteht man eine Mischung aus Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO). Für die Reformierung wird neben dem Brennstoff Wasserdampf und/oder Kohlendioxid benötigt. Bei der Verbrennung von Synthesegas mit Reinsauerstoff besteht das Abgas zum Großteil aus diesen Komponenten und kann deshalb direkt für die Reformierung herangezogen werden. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen sind in Summe sehr stark endotherm und entziehen dem Reformer dadurch einen Teil seiner gespeicherten Wärme. [3]

Bei der Reformierung von Methan laufen im Reformer im Wesentlichen die sogenannte Dampfreformierung (Gleichung 3.1) und Trockenreformierung von Methan (Gleichung 3.2) ab. Auf den Ablauf der chemischen Reaktionen wird im Abschnitt 3.3.2 näher eingegangen.



Die Periodendauer der Aufheiz-, bzw. Abkühlphasen in einem Regeneratoren hängt dabei in erster Linie vom gewählten Speichermaterial ab. Bei Formsteinen, wie sie bei herkömmlichen Regeneratoren Verwendung finden, beträgt eine Phasendauer rund 20 Minuten. Bei Kugeln, die eine größere spezifische Oberfläche besitzen, verringert sich die Phasendauer dabei je nach Kugeldurchmesser auf wenige Minuten.

3.2. TCR Verfahren in der Hochtemperaturtechnik

Das TCR Verfahren eignet sich besonders gut für Verfahren, bei denen die Abgasprozessbedingt eine hohe Temperatur aufweisen und vorwiegend aus Wasserdampf und Kohlendioxid bestehen. Dazu zählen u. a. die Hochöfen in der Stahlindustrie oder Glasschmelzöfen. Im folgenden Abschnitt erfolgt ein kurzer Überblick über bestehende TCR Anlagen und TCR Konzeptstudien.

Maruoka et. al. [18] beschreiben ein TCR Konzept bei dem ein Teil der Abgaswärme eines Hochofens in einem Phasenänderungsmaterial zwischengespeichert wird und in weiterer Folge als Energiequelle zur Reformierung des Brennstoffs dient. Der Einsatz von Nickel-Katalysatoren wird dabei empfohlen. Mit diesem Verfahren ist eine Senkung der exergetischen Verluste um bis zu 85 % möglich.

Sikirica et. al. [4] haben eine TCR Versuchsanlage mit einem dafür modifizierten Rekuperator aufgebaut und getestet. Bei einer konstanten Reformierungstemperatur von 620 °C und einem Rauchgas/Erdgas Verhältnis von 2,5 konnte eine Erhöhung des Heizwertes von rund 10 % nachgewiesen werden.

Die Unternehmen **CelSian Glass & Solar** und **Hygear** haben ein TCR Konzept für die Verwendung bei Glasschmelzöfen entwickelt, mit dem eine Energieeinsparung von rund 20 % erreichbar ist. Die Anlage besteht dabei aus einem adaptierten Rekuperator, in dem die Dampfreformierung von Erdgas in Anwesenheit eines Katalysators stattfindet. Der dafür benötigte Wasserdampf wird dabei extern erzeugt und die für die Reformierung benötigte Wärme wird aus dem Abgas gewonnen. Das entstehende Syngas wird in diesem Konzept zusätzlich mit Erdgas angereichert, bevor es den Brennern zugeführt wird. CFD Berechnungen haben ergeben, dass die Verbrennung von Syngas keinen signifikanten Einfluss auf den Glasherstellungsprozess besitzt. Die Simulationen

zeigten lediglich eine geringe Verringerung der Wärmestrahlung vom Ofenraum an die Schmelze. [19]

Das Unternehmen **Praxair Inc.** hat ein Wärmerückgewinnungsverfahren auf Basis der TCR Technologie für den Einsatz in Oxy-Fuel befeuerten Glasschmelzöfen entwickelt und patentieren lassen. Beim sogenannten OPTIMELT™ Verfahren wird in Regeneratoren die Abgaswärme gespeichert und in weiterer Folge der Brennstoff (Erdgas) und ein rezirkulierter Rauchgasstrom anhand der gespeicherten Wärme zu Synthesegas reformiert. Das System arbeitet dabei bei Umgebungsdruck und verspricht Energieeinsparungen von rund 20 % im Vergleich zur herkömmlichen Oxy-Fuel Verbrennung und von rund 30 % im Vergleich zu Schmelzöfen mit regenerativer Luftvorwärmung. Die erzielbare Brennstoffeinsparung hängt dabei von der Größe des Schmelzofens, dem zugeführten Scherbenanteil und der Rauchgastemperatur ab. [3] [12]

Laut der Patentschrift von *Kobayashi* [3] und der Konzeptbeschreibung von *Gonzalez et. al.* [12] ist für die Reformierung ein Katalysatoreinsatz nicht zwingend erforderlich, da die Temperaturen für die chemische Umwandlung (Reformierung) ausreichend hoch sind. Durch Einsatz von geeigneten Katalysatoren kann der Prozess aber effizienter gestaltet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die katalytische Reformierung erheblich gesteigert werden und die Kohlenstoffbildung wird sehr stark vermindert. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 5.2.2 näher eingegangen.

Das OPTIMELT™ Verfahren wurde im Jahr 2010 entwickelt. Die Entwicklung bezog sich dabei auf die Syngas Brenner, die Prozesssicherheit und die Flammenausbreitung im Schmelzofen. Ein zentraler Bestandteil der Berechnungen waren dabei die ablaufenden Reaktionen, sowie die Strömungszustände und Wärmeübertragung im Reformier. Im Jahr 2014 wurde das Verfahren an einem kommerziellen Glasschmelzofen in Pavisa (Mexiko) installiert und über mehrere Monate getestet. Der Oxy-Fuel betriebene Glasschmelzofen hatte eine Schmelzfläche von 29 m², eine tägliche Produktionsleistung von 60 Tonnen Glas und jeweils drei seitlich angeordnete Brenner. Der Schmelzofen wurde mit zwei an der Stirnseite angebrachten TCR Regeneratoren erweitert. Dadurch konnte man zwischen der TCR und der Oxy-Fuel Betriebsart wechseln, aber auch einen Mischbetrieb fahren. Beim regulären Betrieb entsteht so eine Quer-Flammenanordnung und beim TCR Syngasbetrieb eine U-Flammenanordnung. Die Phasendauer der Aufheiz- bzw. Reformierungsphasen wurde mit einer Zeitspanne von 20 Minuten ausgelegt. Die Testanlage wurde mit mehreren Entnahmestellen zur Analyse des Speichermaterials

ausgestattet, um anhand von Langzeitstudien Aussagen über die Lebensdauer der Regeneratoren treffen zu können. [6]

Laut Praxair kann die Verbrennung von Syngas den Ansprüchen bei der Glasherstellung genügen. Die OPTIMELT™ Technologie besitzt aus technischer Sicht keine fundamentalen Probleme. Im Schnitt konnte in dieser Anlage im TCR Betrieb gegenüber der Oxy-Fuel Betriebsweise rund 16 % an Energie eingespart werden. Außerdem wurden die Kohlendioxidemissionen reduziert. Die Schadstoffe (Stickoxide und Kohlenmonoxid) beliefen sich dabei auf dem Niveau einer Oxy-Fuel Verbrennung. Laut Praxair sind bereits OPTIMELT™ Anlagen für kommerzielle Schmelzöfen mit einer Schmelzleistung von 300 Tonnen Glas pro Tag in Entwicklung. Es wird ebenfalls an der Optimierung der Syngas Brennern gearbeitet, um die Flammen an die unterschiedlichen Glasschmelzöfen anzupassen. Im Jahr 2017 sollen die ersten Schmelzöfen des Glasherstellers Libbey, einem der weltweit größten Glashersteller, mit der OPTIMELT™ Technologie ausgerüstet werden. [12] [20]

3.3. Prozessbeschreibung

Die TCR Technologie basiert auf der chemischen Umwandlung des Brennstoffs zu Synthesegas, einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen werden unter dem Begriff Reformierung zusammengefasst. Man unterscheidet dabei zwischen mehreren Arten der Reformierung, je nachdem welche Reaktionspartner vorliegen. Die wichtigsten Reformierungsarten sind dabei die Dampfreformierung, Trockenreformierung und partielle Oxidation von Methan.

3.3.1. Reformierung von Methan

Die Reformierung von Methan ist ein Verfahren, das bereits seit mehreren Jahrzehnten in der industriellen Verfahrenstechnik zur Produktion von Synthesegas oder Wasserstoff eingesetzt wird. [8]

Um die energetischen Effekte beim Ablauf chemischer Reaktionen beschreiben zu können, verwendet man gemeinhin die Berechnungsvorschriften der chemischen Thermodynamik. Eine zentrale Größe ist dabei die Reaktionsenthalpie ΔH_R , welche die

Änderung der Enthalpie eines Stoffes beim Ablauf einer chemischen Reaktion beschreibt. Sie wird aus den Bildungsenthalpien $\Delta H_{B,i}$ der einzelnen Komponenten ($i = 1, \dots, N$), sowie aus den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i gebildet. [21]

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta H_{B,i} \quad (3.3)$$

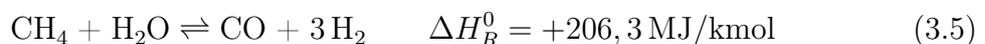
Exotherme Reaktionen besitzen negative und endotherme positive Reaktionsenthalpien. Die Bildungsenthalpien für viele Komponenten sind in einschlägigen Tabellenwerken für den Standardzustand ($T = T^0 = 298,15 \text{ K}$ und $p = p^0 = 1 \text{ bar}$) angegeben. In diesem Zusammenhang sei auf die umfassende Datenbank des NIST [22] (*National Institute of Standards and Technology*) hingewiesen. Die Reaktionsenthalpie ist dabei von der Temperatur T und dem Druck p abhängig.

Für den Sonderfall von Reaktionen mit idealen Gasen ist die Reaktionsenthalpie dabei nur von der Temperatur abhängig. Die Berechnung der Reaktionsenthalpie erfolgt hierbei mit den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten $c_{p,i}$ der vorhandenen Komponenten. Für ein ideales Gas gilt somit: [21]

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T^0) + \sum_{i=1}^N \nu_i \int_{T^0}^T c_{p,i}(T) dT \quad (3.4)$$

Dampfreformierung

Die Reformierung von Methan kann mit verschiedenen Reaktionspartnern erfolgen. Verwendet man Wasserdampf spricht man von der sogenannten **Dampfreformierung**. Die Reaktionsgleichung lautet dabei: [23]



Diese Reaktion ist stark endotherm und läuft dabei reversibel ab. Das sich einstellende chemische Gleichgewicht hängt dabei sowohl von der vorherrschenden Temperatur, als

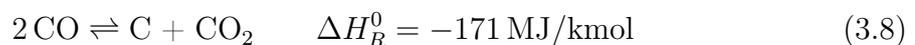
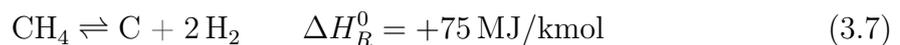
auch vom Druck ab. Nach dem Prinzip von *Le Chatelier* kann man den Gleichgewichtszustand im vorliegenden Fall auf die Seite der Produkte verschieben, indem man die Temperatur erhöht oder den Druck erniedrigt.

Trockenreformierung

Die Reformierung von Methan kann aber auch mit Kohlendioxid erfolgen. Hier spricht man dann von der **Trocken-**, bzw. **CO₂ Reformierung**. Die dazugehörige Reaktionsgleichung lautet: [23]



Diese Reaktion ist ebenfalls reversibel und sehr stark endotherm. Die Bildung von Syngas wird, wie bei der Dampfreformierung, durch hohe Temperaturen und geringe Drücke begünstigt. Die Trockenreformierung hat dabei den Nachteil, dass sich durch den Ablauf von Nebenreaktionen verstärkt Kohlenstoff bildet und der Katalysator dadurch deaktiviert werden kann. Die Kohlenstoffbildung ist darauf zurückzuführen, dass beide Reaktionspartner Kohlenstoffatome beinhalten (CH₄, CO₂) und das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff geringer ist als bei der Dampfreformierung. Einerseits kann dabei Methan zu Kohlenstoff und Wasserstoff dissoziieren (Gleichung 3.7) und andererseits kann sich Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff und Kohlendioxid umwandeln (Gleichung 3.8). [24]

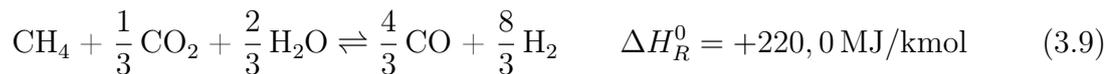


Die Entwicklung geeigneter Katalysatoren, welche die Kohlenstoffbildung unterdrücken können, ist Gegenstand in zahlreichen Forschungsprojekten [25]. Ein Ansatz besteht darin, dass die Katalysatoren die Dissoziationsreaktion von CO₂ in CO und O selektiv bevorzugen, da die dabei entstehenden Produkte für die Reinigung der Katalysatoroberfläche sorgen sollen. [24]

Bi-Reformierung

Die Kombination aus Dampf- und Trockenreformierung ist ebenfalls möglich. Man spricht in diesem Zusammenhang von der sogenannten **Bi-Reformierung**, bei der Methan mit Kohlendioxid und Wasser zu Synthesegas reagiert. [26]

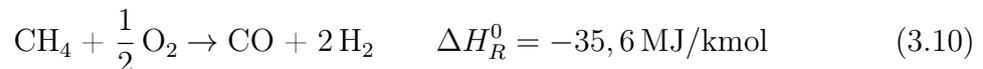
Durch ein geeignetes Verhältnis der Edukte ergibt sich für die Bi-Reformierung die folgende Reaktionsgleichung:



In der Praxis wird vielfach ein erhöhter Wasseranteil bei der Reformierung verwendet, um der Kohlenstoffbildung entgegenzuwirken.

Partielle Oxidation

Die Verwendung von Sauerstoff zur Reformierung von Methan ist ebenfalls möglich. Dabei läuft eine **partielle Oxidation** nach folgender Reaktionsgleichung ab: [27]



Diese Reaktion ist dabei leicht exotherm und kann aufgrund der hohen Temperaturen sowohl mit als auch ohne Anwesenheit eines Katalysators ablaufen.

Tri-Reformierung

Kombiniert man die Bi-Reformierung mit der partiellen Oxidation von Methan erhält man die sogenannte **Tri-Reformierung**. Durch diese Kombination kann die Kohlenstoffbildung erheblich verringert und die Lebensdauer des Katalysators dementsprechend erhöht werden. Die Reaktionsgleichung lautet dabei: [28]



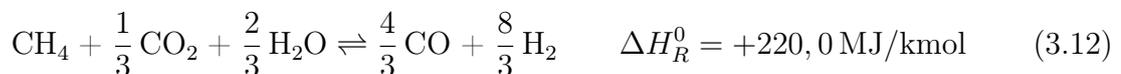
3.3.2. TCR System

Die Abgaswärme eines Oxy-Fuel Schmelzofens kann durch Einsatz einer TCR Anlage zur Reformierung des Brennstoffs herangezogen werden. Der Brennstoff wird dabei mit einem Teil des Rauchgases gemischt und intern zu Synthesegas reformiert. Zur Beschreibung der chemischen Reaktionen in einem TCR System wird ein idealisiertes und stationäres Modell einer Feuerung mit angeschlossener TCR Regeneratoreinheit betrachtet (siehe Abbildung 3.2). Um die für die vollständige Umwandlung in Synthesegas benötigte rezirkulierte Abgasmenge zu bestimmen, werden die ablaufenden chemischen Reaktionen im folgenden Abschnitt analysiert. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsgleichungen beziehen sich dabei auf 1 mol CH₄.

Regenerator/Reformer

Im Regenerator kühlt sich das Abgas ab und erwärmt dabei eine thermische Speichermasse. Die gespeicherte Wärmemenge dient in weiterer Folge zur Reformierung des Brennstoffs. Im vorliegenden stationären Modell soll die Wärme direkt an den Reformer übertragen werden.

Für die Beschreibung der TCR Technologie wird davon ausgegangen, dass im Reformer nur die Dampf- und Trockenreformierung abläuft. Die im Reformer ablaufende chemische Bruttoreaktion kann somit durch die Reaktionsgleichung der Bi-Reformierung (Gleichung 3.9) beschrieben werden, die sich aus der Dampf-, bzw. Trockenreformierung zusammensetzt. Die Dampfreformierung (Gleichung 3.5) muss dabei mit dem Faktor 2/3 und die Trockenreformierung (Gleichung 3.6) mit dem Faktor 1/3 multipliziert werden, um den Brennstoff vollständig zu reformieren. Die Bruttoreaktionsgleichung der Bi-Reformierung kann somit anhand folgender Gleichung beschrieben werden:



Für eine vollständige Reformierung von 1 mol CH₄ wird daher 1/3 mol CO₂ und 2/3 mol H₂O benötigt. Das dabei entstehende Synthesegas setzt sich aus 4/3 mol CO und 8/3 mol H₂ zusammen.

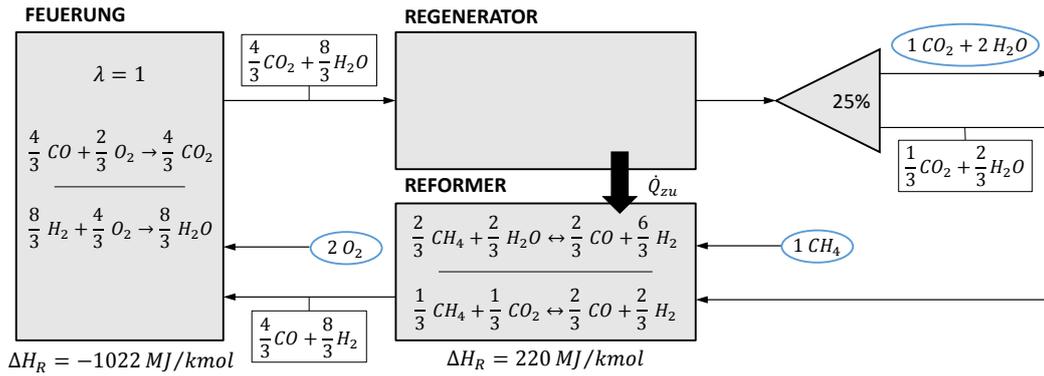
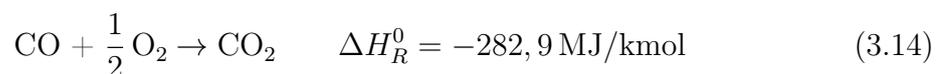
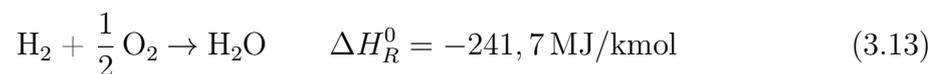


Abbildung 3.2.: TCR System mit Angabe der stöchiometrischen Gleichungen bei einer vollständigen Reformierung und stöchiometrischer Verbrennung bezogen auf 1 mol CH_4

Geht man von einer stöchiometrischen Verbrennung in der Feuerung mit einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1$ aus, besitzt der Abgasstrom, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird, eine Zusammensetzung von $\frac{4}{3}$ mol CO_2 und $\frac{8}{3}$ mol H_2O . Zur vollständigen Reformierung des Brennstoffs muss daher ein Teilstrom des Rauchgases in Höhe von 25 %, bezogen auf die gesamte Rauchgasmenge, abgezweigt und mit dem Brennstoff gemischt werden. Das restliche Abgas verlässt den Ofen dabei mit 1 mol CO_2 und 2 mol H_2O , das sich auch bei der stöchiometrischen Verbrennung von Methan mit Sauerstoff ergeben würde.

Feuerung

Bei einer vollständigen Reformierung des Brennstoffs besteht das Synthesegas aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Zur Beschreibung der Verbrennungsreaktionen müssen daher die Verbrennungsgleichungen dieser Brennstoffe betrachtet werden. Die stöchiometrische Verbrennung von Wasserstoff, bzw. Kohlenmonoxid mit Sauerstoff verläuft nach der Reaktionsgleichung 3.13, bzw. 3.14. Diese Reaktionen sind irreversibel und es bildet sich Wasserdampf, bzw. Kohlendioxid.



Das Synthesegas besteht aus $4/3$ mol CO und $8/3$ mol H₂. Damit ergibt sich für eine stöchiometrische Verbrennung eine Mindestsauerstoffmenge von 2 mol O₂. Die dazugehörige Verbrennungsgleichung mit Sauerstoff lautet demnach:



Das Rauchgas besteht dabei aus $4/3$ Mol CO₂ und $8/3$ Mol H₂O. Man erkennt anhand dieser Reaktionsgleichung die bei der Verbrennung von Syngas freiwerdende Wärmemenge in Höhe von 1021,7 MJ/kmol, die auch dem Heizwert der reformierten Brennstoffmischung entspricht. Im Vergleich dazu beläuft sich der Heizwert von Methan auf 801,9 MJ/kmol, was einer Steigerung von rund 27 % entspricht.

Die vollständige Reformierung des Brennstoffs ist nur bei ausreichend hoher Temperatur möglich, da das chemische Gleichgewicht erst ab einer Temperatur von rund 1000 °C vollständig auf der Seite des Synthesegases liegt. Auf diesen Sachverhalt wird im Abschnitt 3.3.3 näher eingegangen.

Die Reformierung ist außerdem sehr stark endotherm. Die Höhe der zugeführten Wärmemenge hängt dabei ebenfalls von der Reaktionstemperatur ab. In Abbildung 3.3 ist die Reaktionsenthalpie ΔH_R für die vollständige und unvollständige Reformierung von Methan mit Wasserdampf und Kohlendioxid in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur dargestellt. Die Werte wurden dabei mit dem Programm ASPEN Plus[®] anhand verschiedener chemischer Reaktoren durch Variation der Reaktionstemperatur ermittelt. Die vollständige Reformierung beschreibt hier den idealisierten Reaktionsablauf, bei dem die Reaktionsenthalpie allein anhand der Reaktionsgleichung 3.12 ohne Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes berechnet wird. Man erkennt, dass die Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur ansteigt, bei 900 °C ein lokales Maximum von 237,3 MJ/kmol besitzt und danach wieder absinkt. Bei der unvollständigen Reformierung von Methan mit Wasserdampf und Kohlendioxid wird zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes bei der Reformierung berücksichtigt. Bei niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte und verschiebt sich erst bei sehr hohen Temperaturen auf die Seite der Produkte (Synthesegas). Bei niedrigen Temperaturen ist daher eine wesentlich geringere Reaktionsenthalpie vorhanden, da hier auch sehr wenig Produkte gebildet werden können.

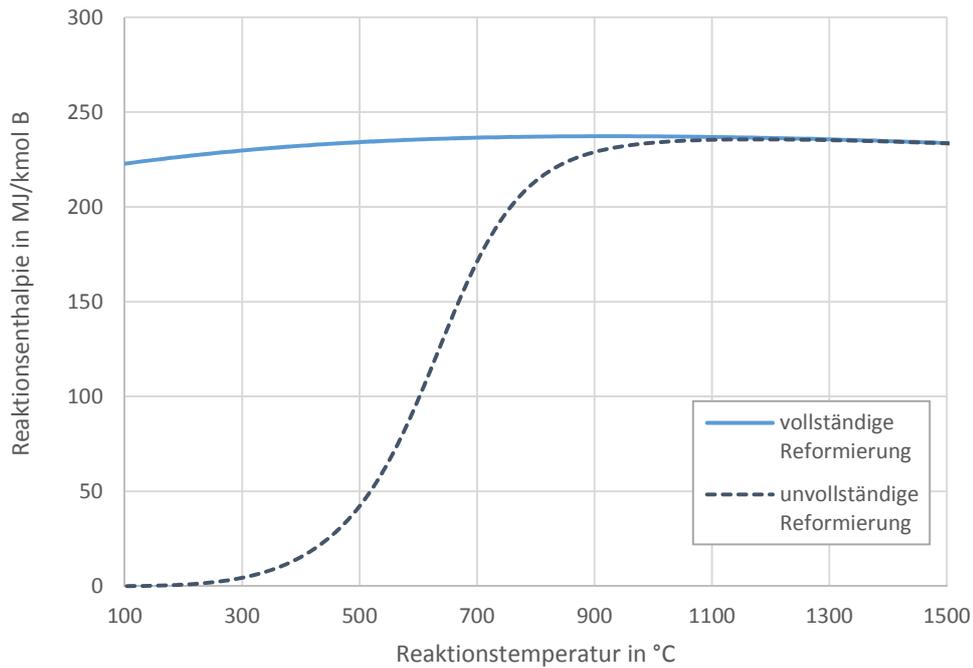


Abbildung 3.3.: Reaktionsenthalpie für die vollständige und unvollständige Reformierung von Methan mit Wasserdampf und Kohlendioxid in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Mit steigender Temperatur nähert sich die Kurve der vollständigen Reformierung an. Die für die Reformierung notwendige Reaktionsenthalpie ist also sehr stark von der Reaktionstemperatur abhängig.

3.3.3. Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung

Chemische Reaktionen können grundsätzlich in beide Richtungen ablaufen. Dabei wird immer ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen den Ausgangsstoffen (Edukten) und den Produkten angestrebt. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn sowohl die Hin- als auch die Rückreaktionen gleich schnell ablaufen. Im chemischen Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion daher gleich groß. Man spricht in diesem Zusammenhang daher auch von einem dynamischen Gleichgewicht. Das Verhältnis der Konzentrationen zwischen den Produkten und den Edukten ändert sich im Gleichgewichtszustand nicht mehr.

Bei irreversiblen Reaktionen, wie beispielsweise der Verbrennung, überwiegen die Kon-

zentrationen der Produkte. Im Gegensatz dazu kommt bei den reversiblen Reaktionen im Gleichgewichtszustand ein nennenswerter Anteil an Edukten vor. Die Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes wird mit den Berechnungsvorschriften der chemischen Thermodynamik durchgeführt und kann dabei auf mehreren Arten erfolgen. [21]

Das **Massenwirkungsgesetz** besagt, dass beim Ablauf einer bekannten chemischen Reaktion anhand der Reaktionsgleichung eine Gleichgewichtskonstante bestimmt werden kann, die nur von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der Edukte abhängig ist. Die Lage des Gleichgewichts kann in weiterer Folge mit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden. Ist diese sehr viel größer als 1, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte und umgekehrt.

Laufen mehrere Reaktionen gleichzeitig ab, wird die Berechnung etwas aufwändiger. Die Methode der Minimierung der **freien Enthalpie**, bzw. **Gibbs Energie** erlaubt es hierbei, den Gleichgewichtszustand ohne Kenntnis der Reaktionsgleichungen zu bestimmen. Im chemischen Gleichgewicht beträgt die freie Reaktionsenthalpie G_R ein Minimum. Die freie Reaktionsenthalpie ist dabei abhängig von der Temperatur T , dem Druck p und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Im chemischen Gleichgewicht gilt: [21]

$$dG_R = \left. \frac{\partial G_R}{\partial p} \right|_{T, \bar{n}} dp + \left. \frac{\partial G_R}{\partial T} \right|_{p, \bar{n}} dT + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial G_R}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_j \neq i} dn_i = 0 \quad (3.16)$$

Durch Einführung des chemischen Potentials μ_i , das folgendermaßen definiert ist:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G_R}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_j \neq i} \quad (3.17)$$

ergibt sich damit für den Gleichgewichtszustand unter isothermen und isobaren Bedingungen folgende Berechnungsvorschrift:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = 0 \quad (3.18)$$

Das chemische Potential ist wiederum abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der Edukte. Für eine bestimmte Komponente i mit dem Partialdruck p_i ergibt sich durch Verwendung des chemischen Standardpotentials μ_i^0 :

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(p^0, T) + R T \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (3.19)$$

Hierbei ist R die allgemeine Gaskonstante. Das chemische Standardpotential ist für den Standarddruck $p = p^0 = 1$ bar tabelliert.

Durch Kombination von Gleichung (3.18) mit Gleichung (3.19) ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(p^0, T) = -R T \ln \prod_{i=1}^N \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (3.20)$$

Die freie Standardreaktionsenthalpie ΔG_R^0 ist dabei definiert als

$$\Delta G_R^0(p^0, T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(p^0, T) \quad (3.21)$$

und die Gleichgewichtskonstante K_p ergibt sich aus der Beziehung

$$K_p(p^0, T) = \prod_{i=1}^N \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (3.22)$$

Dadurch erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstanten:

$$\Delta G_R^0(p^0, T) = -R T \ln K_p(p^0, T) \quad (3.23)$$

Mit Gleichung (3.22) kann K_p berechnet und in weiterer Folge durch das Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtszusammensetzung ermittelt werden. Dieser Vorgang bedarf dazu in der Regel mehrerer Iterationen. [21]

Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes bei der Reformierung von Methan ohne Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung

Zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes bei der Reformierung von Methan mit Wasserdampf und Kohlendioxid in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur wird das Programm ASPEN Plus[®] herangezogen. Die Berechnung der Stoffzusammensetzung erfolgte mit Gibbs-Reaktoren bei einem Systemdruck von 1,013 bar. Die Ausgangsstoffe entsprachen dabei den zugeführten Stoffmengen eines TCR Reformers bei unterschiedlichen Rezirkulationsmengen des Abgasstromes. Die Reaktionstemperatur des Gibbs-Reaktors wurde über einen Temperaturbereich von 100 bis 1100 °C variiert und die dabei entstandenen Molanteile der einzelnen Komponenten des Synthesegases im chemischen Gleichgewicht ausgewertet.

Im ersten Schritt wurde die Zusammensetzung des Synthesegases im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$ betrachtet. Dieses Verhältnis entspricht bei einem TCR System einer rezirkulierten Abgasmenge in Höhe von 25 % und erlaubt, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wird, eine vollständige Reformierung des Brennstoffs zu Synthesegas. Für die Berechnung des chemischen Gleichgewichtszustandes wurden dabei die Stoffe CH_4 , H_2O , CO_2 , H_2 und CO berücksichtigt. Anzumerken sei hier, dass die Bildung von Kohlenstoff nicht berücksichtigt wurde. Das dazugehörige Berechnungsmodell ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

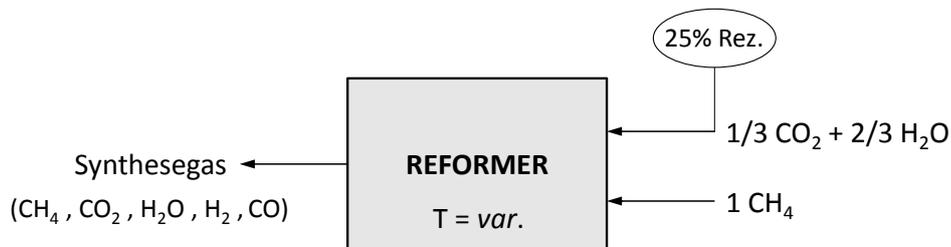


Abbildung 3.4.: Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan ohne Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$

Das Berechnungsergebnis ist in Abbildung 3.5 ersichtlich. Die Molanteile der jeweiligen Komponenten im chemischen Gleichgewicht sind in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur aufgetragen. Grundsätzlich ist hierbei anzumerken, dass bei steigender Temperatur

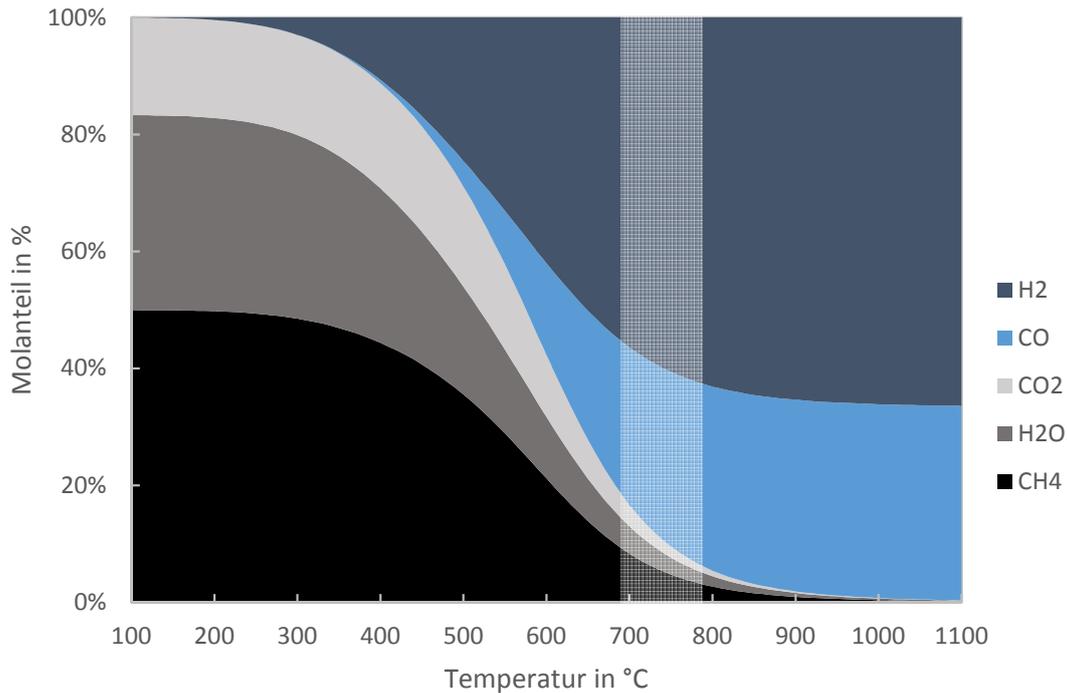


Abbildung 3.5.: Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$ ohne Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung

die Bildung von Synthesegas stetig zunimmt und sich das Volumen der Gasmischung nach der Reaktionsgleichung 3.9 vergrößert. Bei einer Reaktionstemperatur von 574 °C beträgt die chemische Umwandlung zu Synthesegas beispielsweise 50% . Bei einer Temperatur von 970 °C besteht das Gemisch bereits zu 99% aus Synthesegas. Zu erkennen ist außerdem, dass sich bereits bei relativ geringen Temperaturen Wasserstoff bildet. Die Bildung von Kohlenmonoxid setzt erst bei rund 400 °C ein. Ab einer Temperatur von 1000 °C liegt das Synthesegas mit einem Verhältnis von $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$ vor. Die Temperatur und in weiterer Folge die Zusammensetzung des Synthesegases hängt von mehreren Betriebsparametern ab. Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 4 näher eingegangen. Bei einem Temperaturbereich des Abgases eines Schmelzofens von 1400 bis 1700 °C erhält man im Fall eines verlustfreien TCR Wärmetauschers einen Temperaturbereich für das Synthesegas von rund 700 bis 800 °C . Dieses Temperaturfenster ist in Abbildung 3.5 eingezeichnet. Eine vollständige Reformierung des Brennstoffs zu Synthesegas ist daher nicht möglich. Es verbleiben auch bei hohen Abgastemperaturen geringe Anteile von CH_4 , CO_2 und H_2O im Synthesegas.

Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung

Die Reformierung von Methan mit Kohlendioxid neigt sehr stark zur Bildung von Kohlenstoff. Die Anwesenheit von Wasserdampf wirkt im Gegenzug dazu der Kohlenstoffbildung entgegen. Beim betrachteten TCR System wird der Brennstoff mit Rauchgas gemischt, das beide Komponenten beinhaltet. Im folgenden Abschnitt wird daher die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Reformierung von Methan im chemischen Gleichgewichtszustand untersucht und dabei zusätzlich die Bildung von Kohlenstoff berücksichtigt.

Im ersten Fall sollen die Ausgangsstoffe ein Verhältnis von



aufweisen. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits dargestellt wurde, entspricht dieses Eduktverhältnis bei einem TCR System einer rezirkulierten Rauchgasmenge in Höhe von 25 % und erlaubt eine vollständige Umwandlung zu Synthesegas. Die Berechnung der Stoffzusammensetzung im chemischen Gleichgewicht wurde anhand eines Gibbs-Reaktors bei einem Systemdruck von 1,013 bar und variabler Reaktionstemperatur durchgeführt. Dabei wurden zusätzlich zu den Stoffen CH_4 , H_2O , CO_2 , H_2 und CO auch die Bildung von Kohlenstoff (C) berücksichtigt. Der betrachtete Temperaturbereich lag zwischen 100 und 1100 °C. Das dazugehörige Berechnungsmodell ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

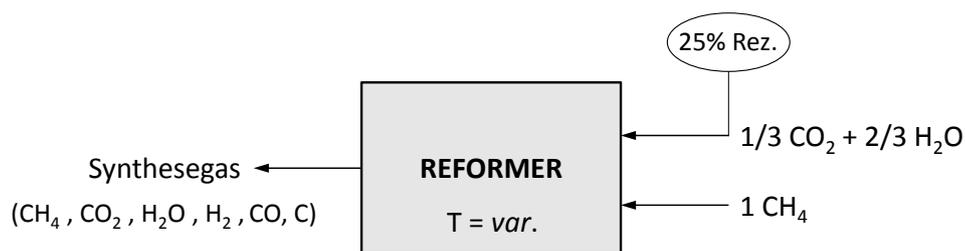


Abbildung 3.6.: Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$

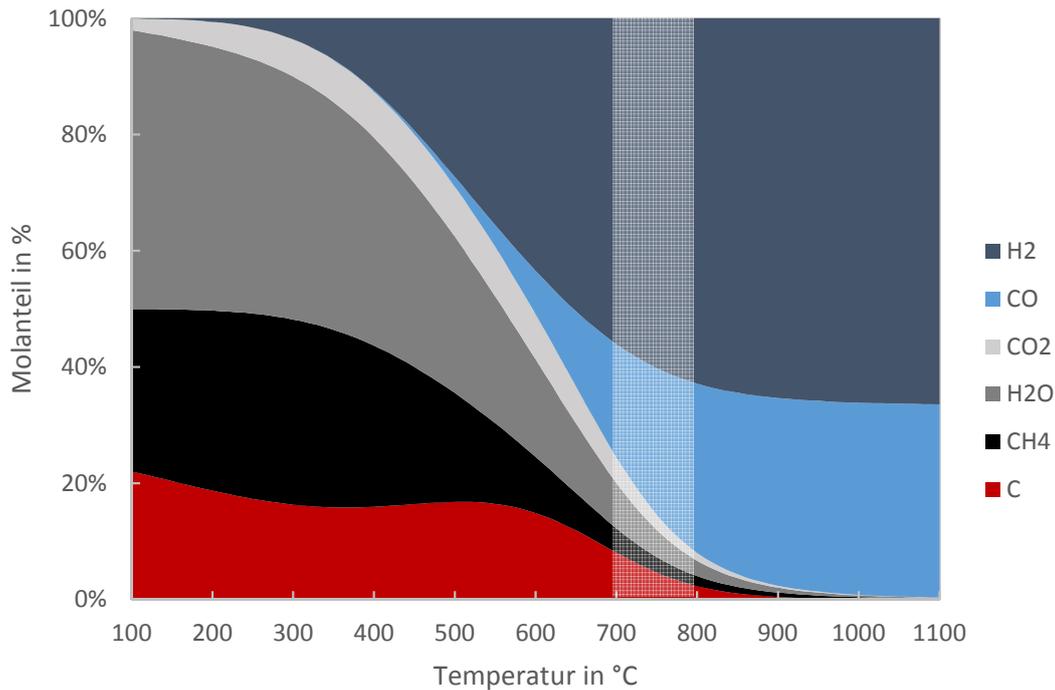


Abbildung 3.7.: Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$ mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung

In Abbildung 3.7 sind die Molanteile im chemischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur aufgetragen. Der Anteil des Synthesegases nimmt auch hier mit steigender Temperatur stetig zu und besitzt bei Temperaturen über 1000 °C ein Verhältnis von $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$. Die Bildung von Kohlenmonoxid setzt hier erst ab einer Temperatur von rund 500 °C ein. Vor allem im unteren Temperaturbereich neigt die Reformierung von Methan bei dem betrachteten Eduktverhältnis zur Kohlenstoffbildung. Bis zu einer Temperatur von rund 1000 °C liegt Kohlenstoff im chemischen Gleichgewicht vor. Ab einer Temperatur von 1050 °C liegt der Molanteil des Kohlenstoffs im Reaktionsgemisch unter $0,001\%$. Das Temperaturfenster des Synthesegases hängt auch hier in erster Linie von der Abgastemperatur des Schmelzofens ab. Bei einem Temperaturbereich des Ofenabgases von 1400 bis 1700 °C liegt das Synthesegas in einem Temperaturbereich von rund 700 bis 800 °C vor. Demzufolge ist für diesen Abgastemperaturbereich eine vollständige Umwandlung zu Synthesegas nicht möglich. Das Synthesegas enthält im betrachteten Temperaturbereich einen Kohlenstoffanteil zwischen 8 und 2 Mol.-% .

3. Steigerung der Energieeffizienz durch Einsatz der TCR Technologie

Bei der Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen beeinflusst fester Kohlenstoff die Verbrennung, wodurch die Brenner dahingehend abgestimmt werden müssen. Die Kohlenstoffbildung sollte daher, soweit als möglich, vermieden werden. Um sicherzustellen, dass der reformierte Brennstoff keinen Kohlenstoff beinhaltet, muss die Grenztemperatur der Kohlenstoffbildung abgesenkt werden. Dies kann erreicht werden, indem die Menge an Wasserdampf, bzw. Kohlendioxid und somit bei einem TCR System die rezirkulierte Abgasmenge erhöht wird.

Im folgenden Fall wurde daher ein Eduktverhältnis von



betrachtet. Dieses Verhältnis ergibt sich bei einem rezirkulierten Abgasstrom in Höhe von 37,5 %. Die Berechnung der Stoffzusammensetzung im chemischen Gleichgewicht erfolgte ebenfalls mit einem Gibbs-Reaktor bei einem Systemdruck von 1,013 bar und variabler Reaktionstemperatur. Dabei wurden die Stoffe CH_4 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO und C im chemischen Gleichgewicht berücksichtigt. Der betrachtete Temperaturbereich lag ebenfalls zwischen 100 und 1100 °C. Das dazugehörige Berechnungsmodell ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

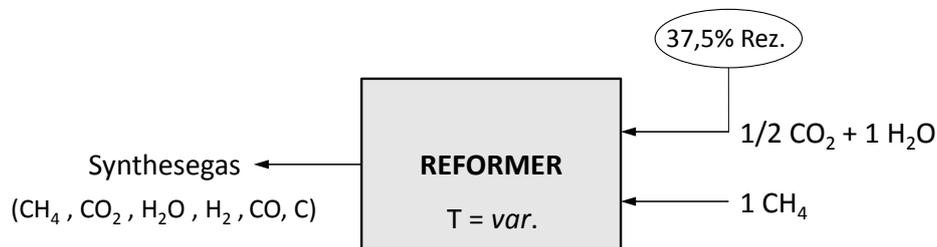


Abbildung 3.8.: Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 2 : 2 : 1$

In Abbildung 3.9 sind die Molanteile im chemischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur dargestellt. Durch Erhöhung des rezirkulierten Abgasstromes von 25 auf 37,5 % verringert sich die Grenztemperatur der Kohlenstoffbildung von 1050 auf 703 °C. Aufgrund der erhöhten Abgasmenge verbleibt dadurch im Synthesegas aber auch bei hohen Reaktionstemperaturen ein Anteil an Wasserdampf und Kohlendioxid.

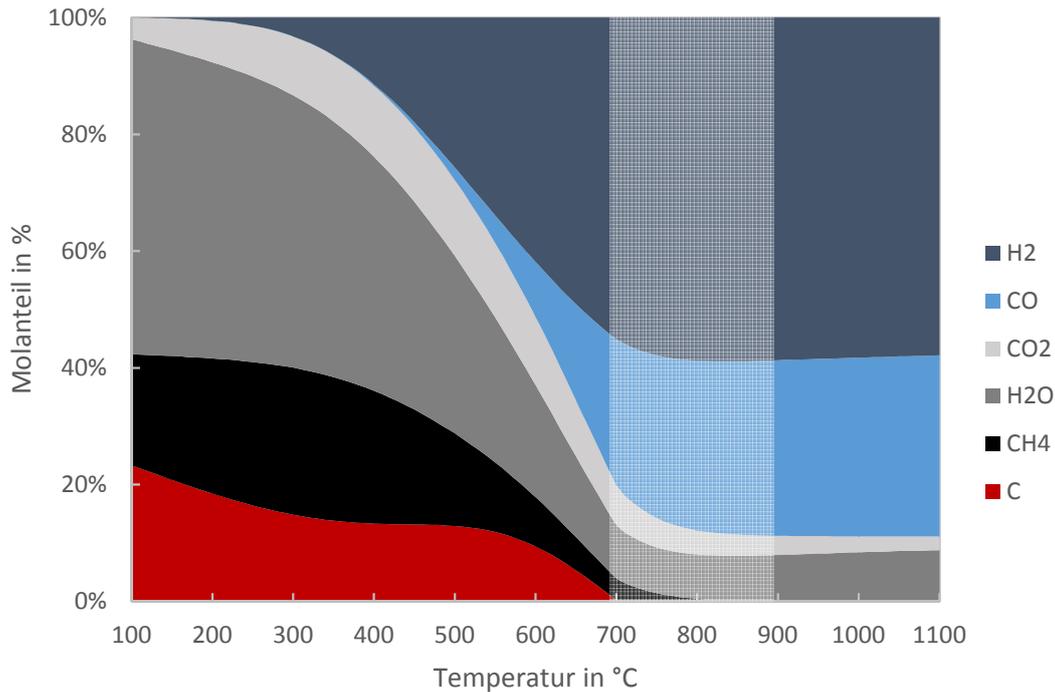


Abbildung 3.9.: Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 2 : 2 : 1$ mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung

Ein vollständige Umwandlung zu Synthesegas ist bei dieser Eduktzusammensetzung daher auch theoretisch nicht mehr möglich. Das Synthesegas kann maximal einen Molanteil von 89 % erreichen. Die restlichen 11 % bestehen aus H_2O , bzw. CO_2 . Bei einem betrachteten Temperaturbereich des Ofenabgases von 1400 bis 1700 °C liegt die Synthesegastemperatur aufgrund der erhöhten Abgasmenge in einem etwas größeren Temperaturfenster von rund 700 bis 900 °C. Das Synthesegas enthält also für den betrachteten Fall keinen Kohlenstoff. Der Molanteil des Synthesegases ist aber auf 89 % begrenzt.

Eine weitere Erhöhung des rezirkulierten Rauchgasstromes würde zu einer starken Verwässerung des Synthesegases führen. Um die Kohlenstoffbildung auch bei geringeren Temperaturen zu unterdrücken, kann dem Reformier zusätzlich eine geringe Menge an Sauerstoff beigemischt werden, wodurch eine partielle Oxidation (Gleichung 3.10) eingeleitet wird. In diesem Fall spricht man auch von der sogenannten Tri-Reformierung von Methan.

3. Steigerung der Energieeffizienz durch Einsatz der TCR Technologie

Für den folgenden Fall wurde ein Brennstoff/Sauerstoff Verhältnis von $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 10 : 1$ betrachtet, was in Summe einem Eduktverhältnis von



entspricht. Die Berechnung der Stoffzusammensetzung im chemischen Gleichgewicht erfolgte mit einem Gibbs-Reaktor bei einem Systemdruck von 1,013 bar, unter Berücksichtigung der Stoffe CH_4 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO , C und O_2 . Der betrachtete Temperaturbereich lag dabei zwischen 100 und 1100 °C. Das dazugehörige Berechnungsmodell ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

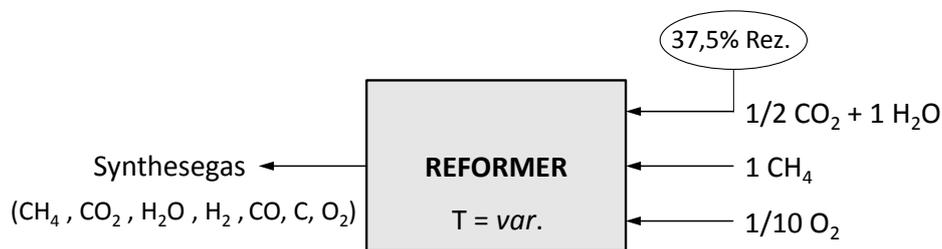


Abbildung 3.10.: Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 10 : 10 : 5 : 1$

Die berechneten Molanteile im chemischen Gleichgewicht sind in Abbildung 3.11 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur dargestellt. Der Sauerstoff reagiert dabei vollständig und kommt daher im chemischen Gleichgewichtszustand nicht mehr vor. Durch Zugabe von Sauerstoff kann die Kohlenstoffbildungsgrenze auf 675 °C gesenkt werden. Durch die eingeleitete partielle Oxidation steigt der Wasserdampf-, bzw. Kohlendioxidanteil etwas an, wodurch ein Molanteil des Synthesegases von maximal 84 % erreicht werden kann. Die restlichen 16 % bestehen aus H_2O und CO_2 . Bei einem betrachteten Temperaturbereich des Ofenabgases von 1400 bis 1700 °C liegt die Synthesegastemperatur aufgrund der erhöhten Abgasmenge in einem Bereich von rund 700 bis 900 °C. Das Synthesegas enthält im betrachteten Temperaturbereich somit keinen Kohlenstoff. Eine weitere Erhöhung der zugeführten Sauerstoffmenge würde zwar die Grenztemperatur der Kohlenstoffbildung senken, den Syngasanteil aber weiter reduzieren.

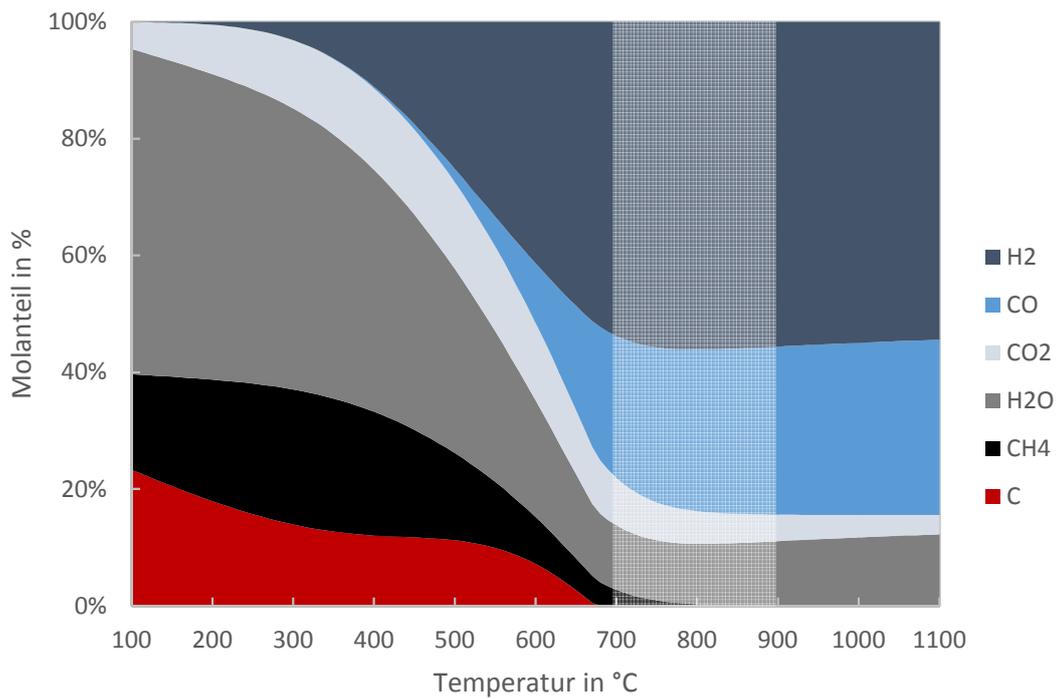


Abbildung 3.11.: Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 10 : 10 : 5 : 1$ mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

Um den energetischen Nutzen der unterschiedlichen Wärmerückgewinnungsmethoden bei einem Glasschmelzofen bewerten zu können, wurden diese anhand von Energiebilanzen für die folgenden drei Verbrennungs-, bzw. Wärmerückgewinnungsarten miteinander verglichen.

- Verbrennung von Erdgas mit Luft (mit/ohne Regenerator)
- Verbrennung von Erdgas mit Sauerstoff (mit/ohne Regenerator)
- Reformierung des Brennstoffs

Als Parameter dient dabei die Temperatur T_{A1} mit der die Rauchgase den Glasschmelzofen verlassen und in weiterer Folge zum Wärmetauscher geleitet werden. Die Rauchgastemperatur soll dabei zwischen 1400 und 1700 °C variiert werden. Dieser Temperaturbereich beschreibt die typischen Abgastemperaturen bei Glasschmelzöfen. Im Zuge der Berechnungen wurden die folgende Größen bestimmt:

- Nutzwärme \dot{Q}_N , bzw. feuerungstechnischer Wirkungsgrad η_f
- Rauchgastemperatur nach dem Wärmetauscher T_{A2}
- Adiabate Verbrennungstemperatur T_{ad}
- Temperatur des Synthesegases T_{Syn} bei der Reformierung

Die Energiebilanz eines Schmelzofens besagt, dass die zugeführte Energie durch den Brennstoff und den Oxidator gleich der abgegebenen Nutzwärme \dot{Q}_N , dem austretenden Enthalpiestrom der Abgase und den auftretenden Wärmeverlusten \dot{Q}_V ist. Dieser Sachverhalt wird in folgender Gleichung angegeben: [7]

$$\dot{m}_B \cdot h_u + \dot{m}_B \cdot c_{pB} \cdot T_B + \dot{m}_L \cdot c_{pL} \cdot T_L = \dot{Q}_N + \dot{m}_A \cdot c_{pA} \cdot T_A + \dot{Q}_V \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet h_u den spezifischen Heizwert des Brennstoffs, \dot{m}_B den Brennstoffmassenstrom, \dot{m}_L den Luftmassenstrom, c_{pL} die spezifische mittlere Wärmekapazität der Luft und T_L die Temperatur der Luft. Das bei der Verbrennung entstehende Abgas tritt mit dem Massenstrom \dot{m}_A , der dabei die spezifische mittlere Wärmekapazität c_{pA} und die Temperatur T_A aufweist, aus dem System aus. Die Wärmeverluste beziehen sich dabei vor allem auf die vom Ofen an die Umgebung abgegebene Wärme.

Der feuerungstechnische Wirkungsgrad η_f ist definiert als Verhältnis der abgegebenen Wärme zur zugeführten Wärme durch den Brennstoff. Die abgegebene Wärme setzt sich dabei definitionsgemäß als Summe der Nutzwärme und der Verlustwärme zusammen. [7]

$$\eta_f = \frac{\dot{Q}_N + \dot{Q}_V}{\dot{m}_B \cdot h_u} \quad (4.2)$$

Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} berechnet sich mit

$$\eta_{ges} = \frac{\dot{Q}_N}{\dot{m}_B \cdot h_u} \quad (4.3)$$

und gibt das Verhältnis der Nutzwärme zur zugeführten Brennstoffwärme an. Der Gesamtwirkungsgrad ist aufgrund der Verluste kleiner als der feuerungstechnische Wirkungsgrad. [7]

Die Temperatur des Brennstoffs, bzw. des Oxidators (Luft, Sauerstoff) beträgt dabei jeweils 25 °C. Das gesamte System soll bei einem konstanten Druck von 1,013 bar betrieben werden. Es wird angenommen, dass keine Wärmeverluste auftreten und der Gesamtwirkungsgrad somit dem feuerungstechnischen Wirkungsgrad entspricht. Die Wärmetauscher werden hierbei in erster Näherung als kontinuierliche Rekuperatoren modelliert und mit dem Programm ASPEN Plus[®] berechnet.

Edukte

In Glasschmelzöfen wird vorwiegend Erdgas als Brennstoff eingesetzt. Der Hauptbestandteil von Erdgas ist Methan. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen den beiden Erdgassorten H und L. Erdgas der Gruppe H (High-Gas) besitzt einen höheren Methan-

und geringeren Stickstoffanteil als jenes der Gruppe L (Low-Gas). Für die weiteren Berechnungen wird der Brennstoff als reines Methan (CH_4) angenommen.

Luft besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch aus Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2). Daneben enthält Luft auch noch geringe Anteile an Edelgasen, sowie Kohlendioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2), die üblicherweise vernachlässigt werden. Die Zusammensetzung der Luft wird in weiterer Folge mit 21 Vol.-% O_2 und 79 Vol.-% N_2 angenommen.

Sauerstoff als technisches Gas besitzt eine O_2 Konzentration von über 99 Vol.-% mit geringen Anteilen von Stickstoff (N_2) und Argon (Ar). Sauerstoff wird in weiterer Folge als Reinsauerstoff betrachtet.

Mindestsauerstoffmenge und Luftbedarf

Die bei der Verbrennung von Methan ablaufende Verbrennungsgleichung lautet:



Der Mindestsauerstoffbedarf O_{2min} für die Verbrennung von Methan beträgt demnach $2 \text{ kmol O}_2/\text{kmol B}$. Der Mindestluftbedarf L_{min} berechnet sich mit der Beziehung

$$L_{min} = \frac{O_{2min}}{0,21} \quad (4.5)$$

und beträgt $9,52 \text{ kmol L}/\text{kmol B}$.

Der typische Luftüberschuss λ beläuft sich bei industriellen Glasschmelzöfen auf 1,05 [1]. Damit ergibt sich eine tatsächliche Luftmenge L in Höhe von $10 \text{ kmol L}/\text{kmol B}$, was umgerechnet $2,1 \text{ kmol O}_2/\text{kmol B}$ und $7,9 \text{ kmol N}_2/\text{kmol B}$ entspricht.

4.1. Verbrennung mit Luft

Im folgenden Abschnitt wird die Energieausnutzung eines Schmelzofens bei der Verbrennung von Methan mit Luft betrachtet. Dabei wird der Einsatz einer Wärmerückgewinnung durch Vorwärmung der Verbrennungsluft berücksichtigt. Diese Art der Verbrennung spiegelt das klassische Verfahren bei Glasschmelzöfen wieder.

Das gesamte System soll bei einem Druck von 1,013 bar betrieben werden. Der Brennstoff-, bzw. Luftstrom soll dabei eine Temperatur von $T_B = T_{L1} = 25^\circ\text{C}$ aufweisen. Die Temperatur der Rauchgase T_{A1} wird in einem Bereich von 1400 bis 1700 °C variiert. Für den betrachteten Fall wird ein Luftüberschuss $\lambda = 1,05$ angenommen. Die Berechnung erfolgt mit dem Programm ASPEN Plus[®].

4.1.1. Modell

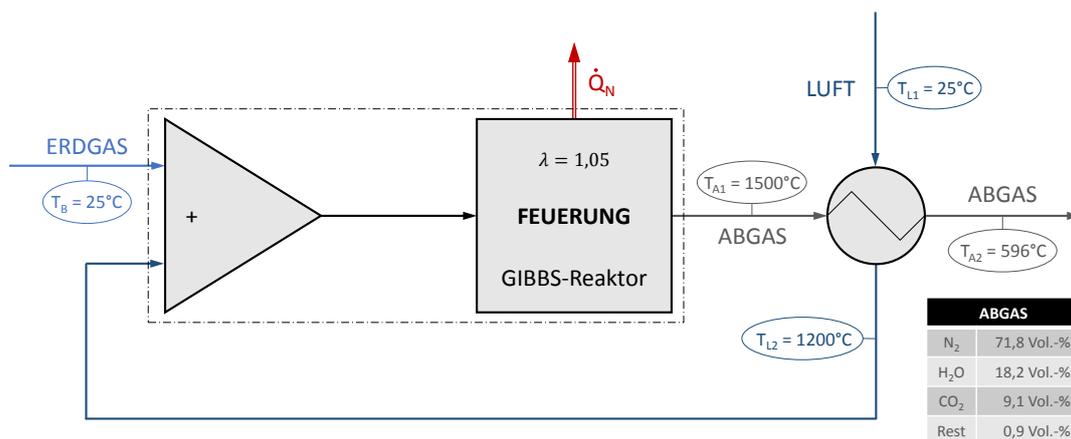


Abbildung 4.1.: Modell der Verbrennung von Erdgas mit Luft inkl. Luftvorwärmung

Das der Berechnung zugrundeliegende Modell ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Modell besteht aus einem Mischkammer, in der der Brennstoff mit der vorgewärmten Luft isobar gemischt wird. Diese Gasmischung wird zur Feuerung geleitet und dort isobar verbrannt. Die Feuerung wird dabei als idealisierter Gibbs-Reaktor modelliert, der in Abhängigkeit der vorgegebenen Abgastemperatur T_{A1} den chemischen Gleichgewichtszustand und die dabei abgeführte Wärmemenge (\dot{Q}_N) berechnet.

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

Der Wärmetauscher wird als kontinuierlich und isobar betriebener Rekuperator modelliert und im Gegenstrom betrieben. Die Wärmeverluste des Wärmetauschers an die Umgebung wurden vernachlässigt. Das Rauchgas wird dabei von der Temperatur T_{A1} auf die Temperatur T_{A2} abgekühlt und verlässt daraufhin das System. Die Verbrennungsluft wird von der Temperatur T_{L1} auf die Temperatur T_{L2} erwärmt und mit dem Brennstoff vermischt. Die Vorwärmtemperatur der Luft T_{L2} wird dabei anhand einer konstanten Temperaturdifferenz von 300 K am Austritt des Rekuperators definiert.

$$T_{L2} = T_{A1} - 300 \text{ K} \quad (4.6)$$

Ohne Berücksichtigung der Luftvorwärmung wird die im Wärmetauscher übertragbare Wärmeleistung auf Null gesetzt. Das Abgas und die Luft erfahren dadurch keine Temperaturänderung.

4.1.2. Ergebnisse

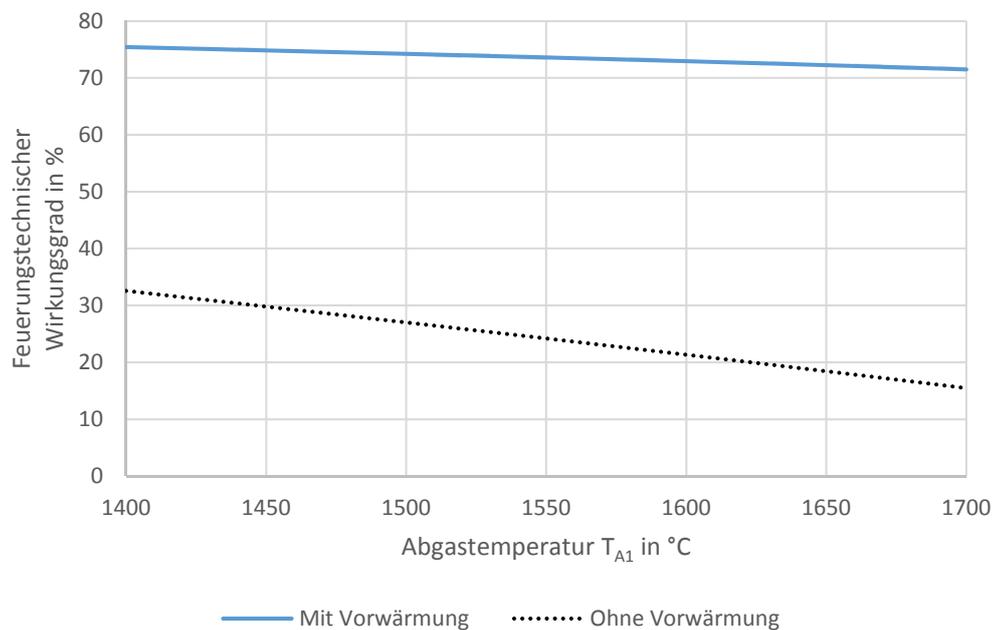


Abbildung 4.2.: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

In Abbildung 4.2 ist der feuerungstechnische Wirkungsgrad η_f bei der Verbrennung mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$ mit, bzw. ohne Einsatz einer Luftvorwärmung in Abhängigkeit der Abgastemperatur T_{A1} abgebildet. Bei steigender Rauchgastemperatur sinkt in beiden Fällen der feuerungstechnische Wirkungsgrad. Ohne Luftvorwärmung nimmt der feuerungstechnische Wirkungsgrad relativ niedrige Werte an. Bei einer Rauchgastemperatur von 1450 °C beträgt dieser beispielsweise lediglich 30% . Durch Einsatz der Vorwärmung kann der feuerungstechnische Wirkungsgrad auf Werte über 70% gesteigert werden.

In Abbildung 4.3 ist der feuerungstechnische Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$ in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur der Verbrennungsluft bei unterschiedlichen Abgastemperaturen dargestellt. Die maximale Temperatur der Luft wird bei einer Abgastemperatur von 1400 °C mit 1100 °C und bei einer Abgastemperatur von 1700 °C mit 1400 °C begrenzt. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad steigt mit erhöhter Vorwärmtemperatur an und erreicht dabei Maximalwerte von etwas über 71% .

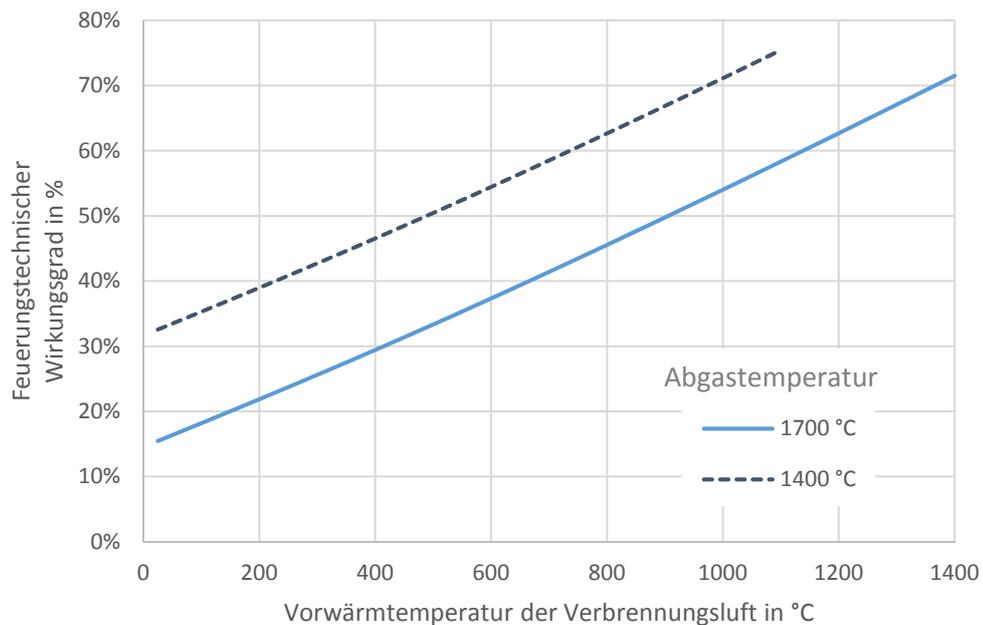


Abbildung 4.3.: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$ mit einer Abgastemperatur von 1400 und 1700 °C

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

In Abbildung 4.4 ist die adiabate Verbrennungstemperatur bei der Verbrennung mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$ mit, bzw. ohne Einsatz einer Luftvorwärmung in Abhängigkeit der Abgastemperatur T_{A1} abgebildet. Ohne Luftvorwärmung wird dabei eine konstante adiabate Verbrennungstemperatur von 1938 °C erreicht. Eine Vorwärmung der Luft bringt hier eine deutliche Steigerung von bis zu 600 K mit sich. Werte von rund 2550 °C sind damit erreichbar.

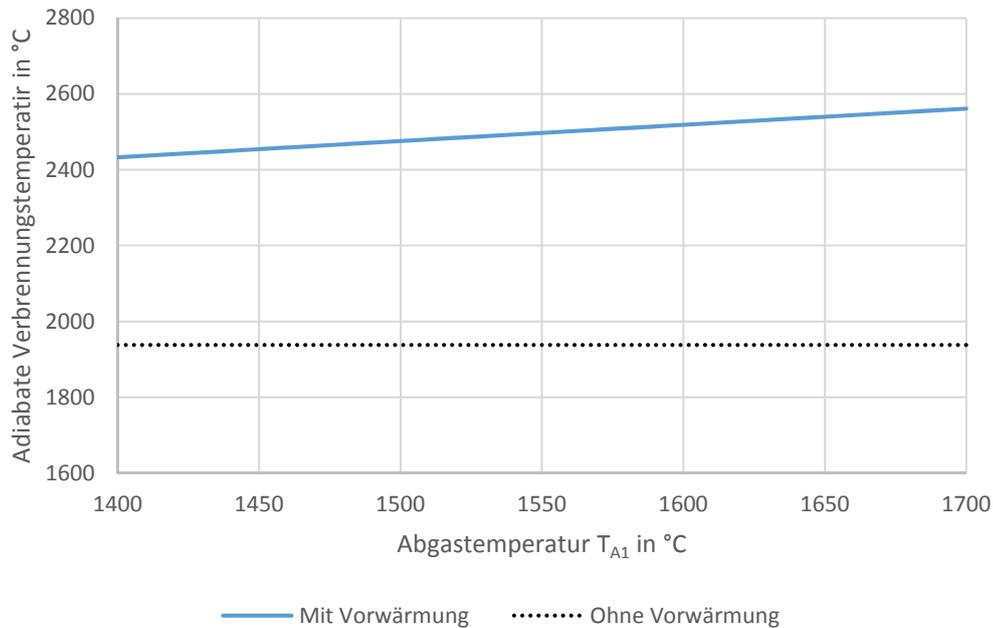


Abbildung 4.4.: Adiabate Verbrennungstemperatur bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$

4.2. Verbrennung mit Sauerstoff

In diesem Abschnitt wird die Energieausnutzung eines Schmelzofens bei der Verbrennung von Methan mit Reinsauerstoff betrachtet und dabei der Einsatz einer Wärmerückgewinnung durch Vorwärmung des Sauerstoffs untersucht. In diesem Zusammenhang spricht man auch von der Oxy-Fuel Verbrennung. Der Systemdruck soll hierbei einen konstanten Wert von $1,013\text{ bar}$ aufweisen. Der Brennstoff und der Sauerstoff soll bei einer Temperatur von $T_B = T_{O1} = 25\text{ °C}$ dem System zugeführt werden. Der Sauerstoffüberschuss λ soll dabei den Wert $1,05$ entsprechen. Die Berechnung erfolgt analog zur Verbrennung mit Luft mit dem Programm ASPEN Plus[®].

4.2.1. Modell

Das der Berechnung zugrundeliegende Modell ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Modell besteht aus einer Mischkammer, in der der Brennstoff mit dem vorgewärmten Sauerstoff isobar gemischt wird. Diese Gasmischung wird zur Feuerung geleitet und dort isobar verbrannt. Die Feuerung wird dabei als idealisierter Gibbs-Reaktor modelliert, der in Abhängigkeit der vorgegebenen Abgastemperatur T_{A1} den chemischen Gleichgewichtszustand und die dabei abgeführte Wärmemenge (Nutzwärme \dot{Q}_N) berechnet. Der Wärmetauscher wird hierzu als kontinuierlich und isobar betriebener Rekuperator modelliert und als Gegenstrom-Wärmetauscher ausgelegt. Die Wärmeverluste des Wärmetauschers an die Umgebung wurden vernachlässigt. Das Rauchgas wird dabei von der Temperatur T_{A1} auf die Temperatur T_{A2} abgekühlt und verlässt daraufhin das System. Der Sauerstoff wird von der Temperatur T_{O1} auf die Temperatur T_{O2} erwärmt und mit dem Brennstoff vermischt.

Die maximale Sauerstoffvorwärmtemperatur wird dabei mit 650 °C begrenzt. Aufgrund der hohen Abgastemperaturen kann die Sauerstofftemperatur T_{O2} über den gesamten Temperaturbereich des Abgases als konstant angenommen werden.

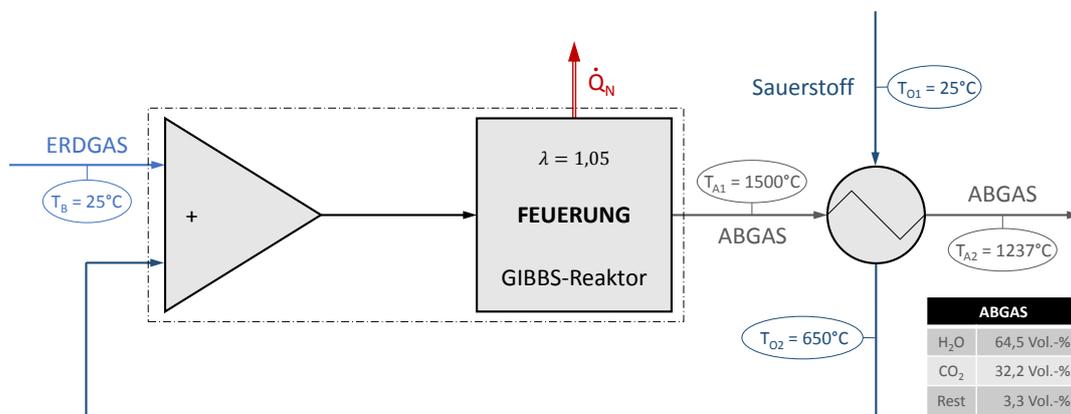


Abbildung 4.5.: Modell der Verbrennung von Erdgas mit Sauerstoff inkl. Sauerstoffvorwärmung

4.2.2. Ergebnisse

In Abbildung 4.6 ist der feuerungstechnische Wirkungsgrad η_f bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$ in Abhängigkeit der Abgastemperatur T_{A1} abgebildet. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad ist bereits ohne Sauerstoffvorwärmung sehr hoch und beläuft sich dabei auf Werte zwischen 70 und 76 %. Wird der Sauerstoff auf eine Temperatur in Höhe von 650 °C erwärmt, kann dadurch eine Steigerung des feuerungstechnischen Wirkungsgrades um rund 6 %-Punkten erreicht werden. Eine weitere Steigerung ist aufgrund der maximalen Sauerstoffvorwärmtemperatur von 650 °C nicht möglich. Das ist auch ein Grund, warum bei Oxy-Fuel Anlagen auf diese Art der Wärmerückgewinnung weitgehend verzichtet wird und der Sauerstoff ohne Vorwärmung in das System gebracht wird.

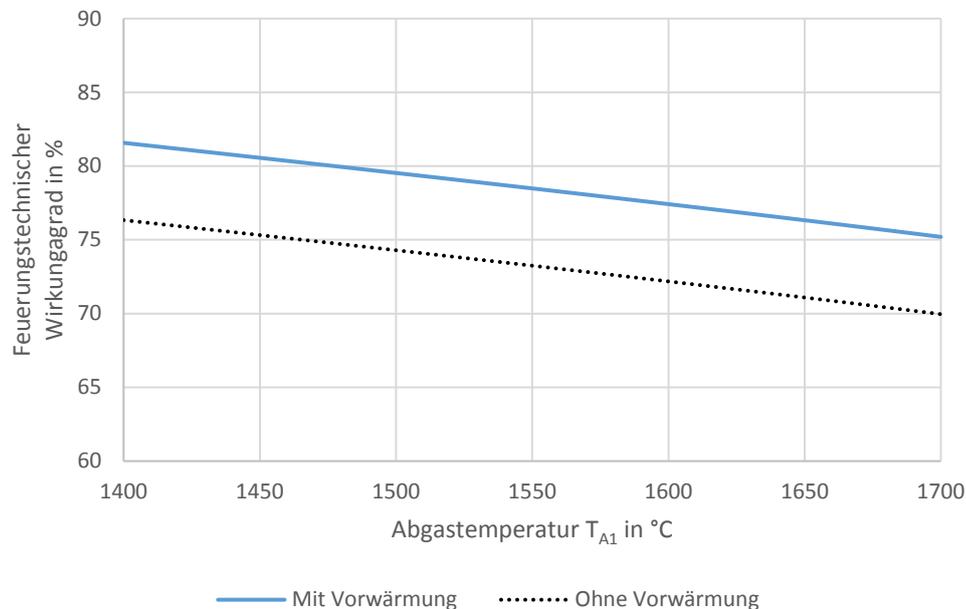


Abbildung 4.6.: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$

Die adiabate Verbrennungstemperatur bei der Oxy-Fuel Verbrennung ist weitaus höher als bei der Verbrennung mit Luft und beläuft sich ohne der Sauerstoffvorwärmung auf 3116 °C und bei einer Vorwärmung des Sauerstoffs auf 650 °C auf 3198 °C.

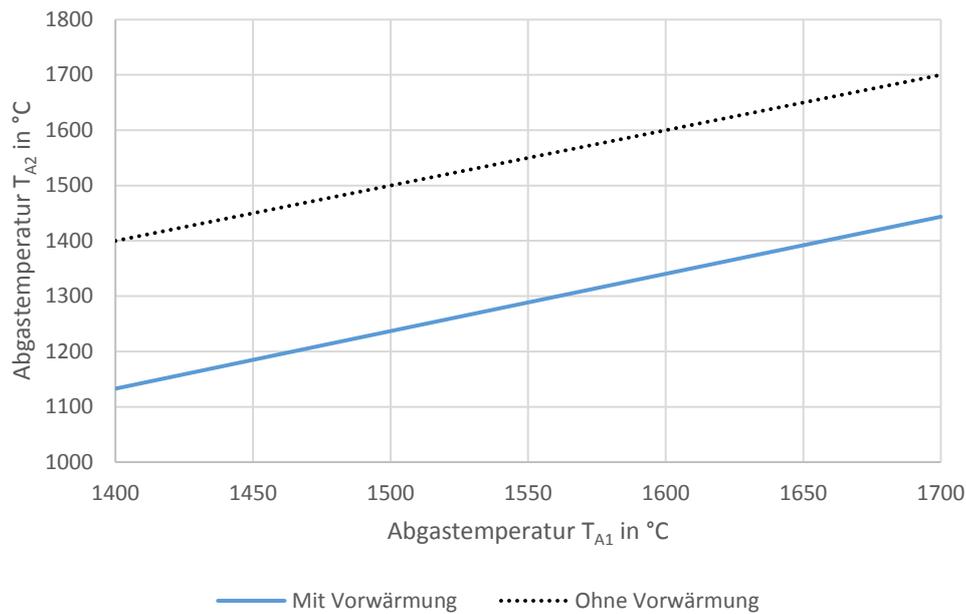


Abbildung 4.7.: Abgastemperaturen T_{A2} bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$

In Abbildung 4.7 ist die Abgastemperaturen T_{A2} bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$ ersichtlich. Im Fall ohne Wärmerückgewinnung entspricht diese Temperatur der Abgastemperatur T_{A1} . Bei einer Vorwärmung des Sauerstoffs auf 650 °C wird die Abgastemperatur um rund 250 °C gesenkt. Bei einer Abgastemperatur von beispielsweise 1500 °C beträgt die Abgastemperatur nach dem Wärmetauscher noch 1240 °C . Es macht daher durchaus Sinn diese Wärme zusätzlich noch zur Vorwärmung des Brennstoffs einzusetzen.

4.3. Reformierung des Brennstoffs

In diesem Abschnitt wird die Energieausnutzung eines Glasofens bei der internen Reformierung des Brennstoffes anhand eines idealisierten Modells berechnet. Dabei wird der feuerungstechnische Wirkungsgrad, die adiabate Verbrennungstemperatur, sowie die Temperatur des Synthesegases bei unterschiedlichen rezirkulierten Abgasströmen bestimmt.

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

Der Systemdruck soll einen konstanten Wert von 1,013 bar aufweisen und der Brennstoff, sowie der Sauerstoff bei einer Temperatur von $T_B = T_O = 25^\circ\text{C}$ dem System zugeführt werden. Der Sauerstoffüberschuss λ soll den Wert 1,05 annehmen. Die Berechnung erfolgt dabei mit dem Programm ASPEN Plus[®].

4.3.1. Modell

Das der Berechnung zugrundeliegende Modell ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Ein Teil des Abgases wird in einer Trennkammer abgezweigt, rezirkuliert und mit dem Brennstoff isobar gemischt. Ein rezirkulierter Rauchgasstrom in Höhe von 25 % erlaubt aufgrund der stöchiometrischen Bedingungen eine vollständige Reformierung des Brennstoffes zu Synthesegas. Durch Erhöhung des rezirkulierten Rauchgasstroms auf 37,5 % kann die Kohlenstoffbildung bei höheren Temperaturen unterbunden werden. Die Berechnung erfolgt daher mit einem rezirkulierten Rauchgasstrom in Höhe von 25 %, sowie 37,5 %.

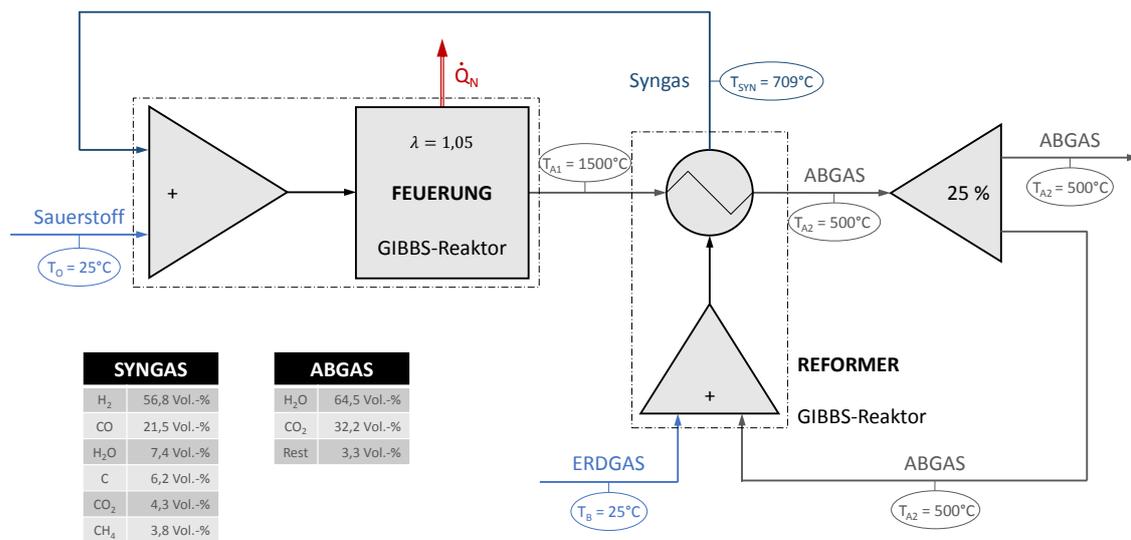


Abbildung 4.8.: Modell der Verbrennung von Synthesegas mit Sauerstoff durch die interne Reformierung von Erdgas

Die Brennstoff/Abgasmischung wird zu einem Wärmetauscher (Reformer) geleitet, der zusätzlich zur Wärmeübertragung aus dem Abgas auch noch die chemische Umwandlung in Synthesegas abbilden soll. Der Wärmetauscher wird hierzu als kontinuierlich und

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

isobar betriebener Rekuperator in Kombination mit einem Gibbs-Reaktor modelliert und als Gegenstrom-Wärmetauscher ausgelegt. Die Wärmeverluste des Wärmetauschers an die Umgebung wurden vernachlässigt.

Die chemische Umwandlung zu Syngas erfolgt dabei isobar und adiabat. Die für die Reformierung benötigte Wärmezufuhr wird aus dem Abgas gewonnen. Das Synthesegas wird in weiterer Folge mit dem Sauerstoff gemischt und in der Feuerung isobar verbrannt. Die Feuerung ist ebenfalls als Gibbs-Reaktor ausgeführt, der die dabei abgegebene Wärmemenge, sowie die Verbrennungsprodukte in Abhängigkeit der Abgastemperatur berechnet. Die Abgastemperatur T_{A1} soll dabei wiederum zwischen 1400 bis 1700 °C variiert werden. Die Temperatur des Abgases T_{A2} nach dem Wärmetauscher wird mit 500 °C festgelegt.

4.3.2. Ergebnisse

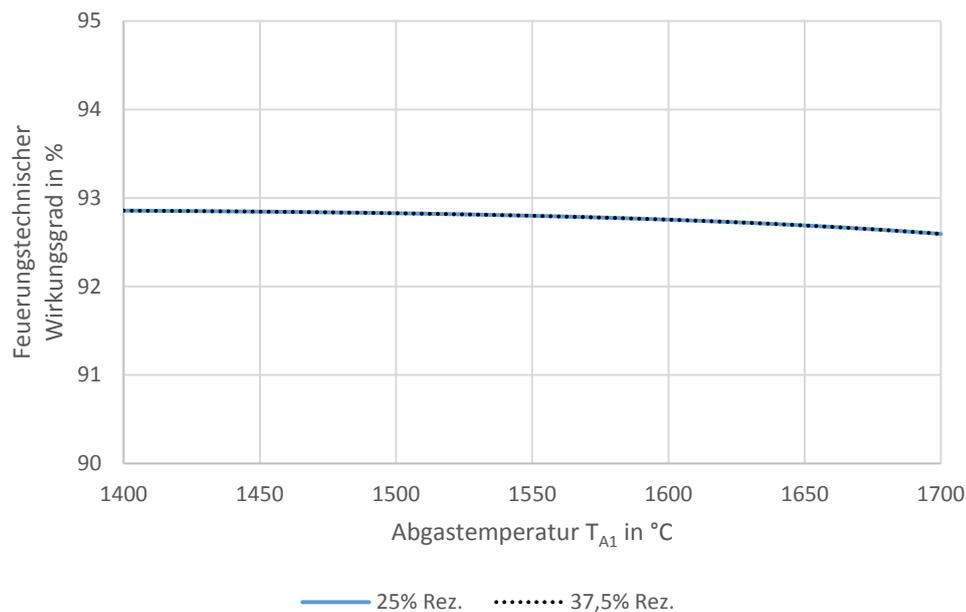


Abbildung 4.9.: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Synthesegas mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$ durch eine interne Reformierung des Brennstoffs

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

In Abbildung 4.9 ist der feuerungstechnische Wirkungsgrad η_f in Abhängigkeit der Abgastemperatur dargestellt. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad ist bei der internen Reformierung nahezu unabhängig vom rezirkulierten Abgasstrom und nimmt mit rund 93 % im Vergleich mit den herkömmlichen Verbrennungsarten sehr hohe Werte an. Die Erhöhung der rezirkulierten Abgasmenge hat auf den feuerungstechnischen Wirkungsgrad nahezu keinen Einfluss. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad kann durch die Konversion der inneren Energie der Abgase in die chemische Energie des Brennstoffs im Vergleich zur regenerativen Luftvorwärmung in Abhängigkeit der Abgastemperatur um bis zu 30 % und im Vergleich zu herkömmlichen Oxy-Fuel Anlagen um bis zu 25 % gesteigert werden.

In Abbildung 4.10 ist die adiabate Verbrennungstemperatur T_{ad} in Abhängigkeit der Abgastemperatur aufgetragen. Bei einer rezirkulierten Rauchgasmenge von 25 % steigt die adiabate Verbrennungstemperatur mit steigender Abgastemperatur nahezu linear an und nimmt Werte zwischen 3010 und 3105 °C an. Durch Erhöhung der rezirkulierten Rauchgasmenge auf 37,5 % sinkt die adiabate Verbrennungstemperatur um rund 180 K.

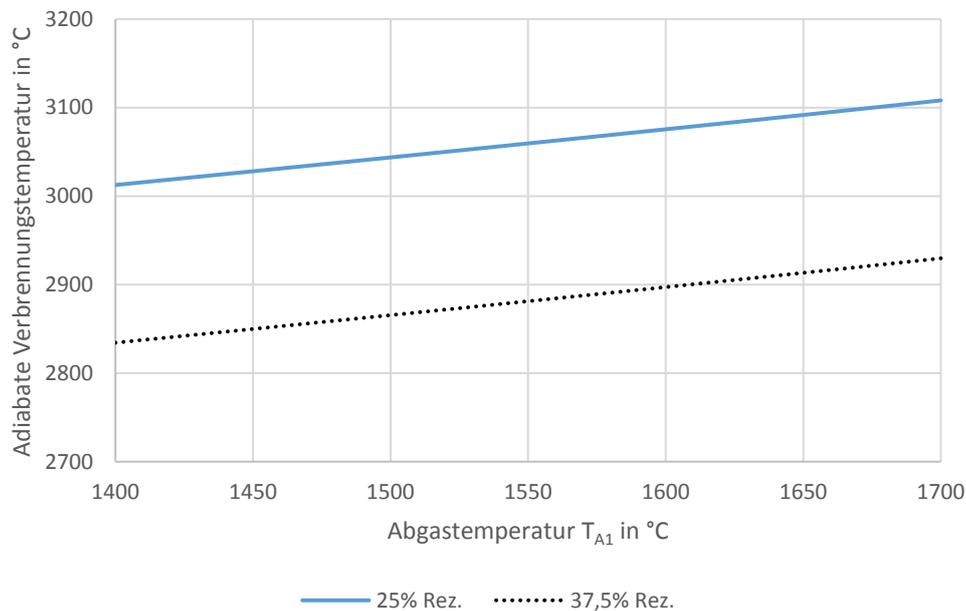


Abbildung 4.10.: Adiabate Verbrennungstemperatur bei der Verbrennung von Synthesegas mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$

4. Energieausnutzung einer Glasschmelzwanne

In Abbildung 4.11 ist die Syngastemperatur T_{Syn} in Abhängigkeit der Abgastemperatur dargestellt. Bei einer rezirkulierten Rauchgasmenge von 25 % steigt die Temperatur des Synthesegases mit steigender Abgastemperatur nahezu linear an. Bei einer rezirkulierten Rauchgasmenge von 37,5 % erhöht sich der Volumenstrom und es kann mehr Wärme im Wärmetauscher übertragen werden. Die Energie würde in diesem Fall für eine vollständige Reformierung ausreichen, was aufgrund des erhöhten Wasser- und Kohlendioxidanteil aber nicht möglich ist. Ab einer Temperatur von rund 1550 °C erfolgt daher nur mehr eine Temperaturzunahme und keine chemische Umwandlung mehr.

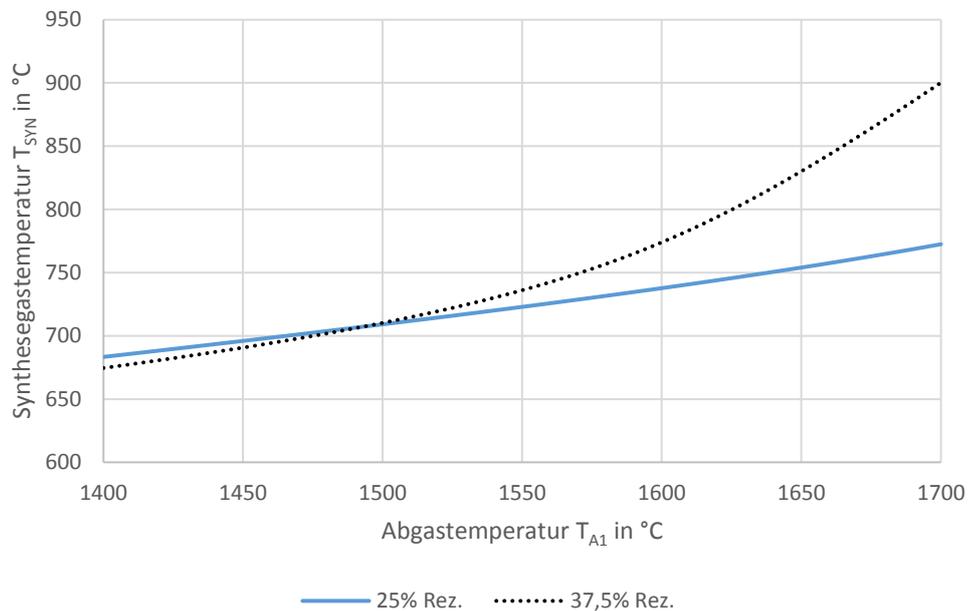


Abbildung 4.11.: Synthesegastemperatur T_{Syn} bei der internen Reformierung des Brennstoffs in Abhängigkeit der Abgastemperatur T_{A1}

5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators

Regeneratoren werden entweder auf Basis von wärmetechnischen Berechnungsvorschriften oder anhand von Kennzahlen ausgelegt. Im Vordergrund steht dabei in erster Linie eine möglichst hohe Vorwärmtemperatur des Gases bei gleichzeitig praktikabler Regeneratorgröße. [9]

Für die Berechnung und Auslegung von Regeneratoren hat sich v. a. das von *Hausen* [29] entwickelte Verfahren durchgesetzt. Diese Berechnungsmethode wurde im Laufe der Zeit von mehreren Autoren weiterentwickelt. *Wilmott* [30] griff beispielsweise den analytischen Ansatz von *Hausen* auf und entwickelte daraus ein Stufenverfahren, mit dem die Temperaturverläufe des Gases und der Speichermasse in einem Regenerator auf Basis der Differenzenmethode schrittweise bestimmt werden können. Dabei wird vielfach angenommen, dass die Temperatur im Regenerator über dem Querschnitt konstant ist, ein quasi-stationärer Zustand vorliegt und Wärmeverluste vernachlässigt werden können.

Die Berechnungsverfahren setzen im Allgemeinen voraus, dass sich die Zusammensetzung der Gasmischung im Regenerator nicht ändert und somit keine chemischen Umwandlungen berücksichtigt werden können. Bei der TCR Technologie ist die Reformierung des Brennstoffs aber von zentraler Bedeutung. Zur Berechnung und Analyse des TCR Verfahrens musste daher ein Regeneratormodell entwickelt werden, das zusätzlich zur instationären Wärmeübertragung zwischen dem Gas und der Speichermasse auch noch die chemische Umwandlung des Brennstoffs in Synthesegas abbilden konnte. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Reaktionskinetik. Das Regeneratormodell wurde dahingehend als idealisiertes Strömungsrohr behandelt, mit dem die chemischen Reaktionen anhand kinetischer Ansätze beschrieben werden können. Mit diesem numerischen Modell sollen die zeitlichen und örtlichen Temperaturverläufe im Inneren

des Regenerators, sowie die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator entlang der Strömungsrichtung numerisch berechnet werden.

5.1. Reaktionskinetik der Reformierung

Die Berechnung des chemischen Gleichgewichts in Kapitel 3 basiert auf der Annahme, dass für die ablaufenden chemischen Reaktionen unendlich viel Zeit zur Verfügung steht. Mit dieser Methode kann man somit lediglich den maximalen Ertrag an Produkten und in weiterer Folge die bestmögliche Synthesegaszusammensetzung berechnen. Man hat aber keine Information über den zeitlichen Verlauf der Reaktionen im Regenerator. Um die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beschreiben zu können, müssen daher die Berechnungsmethoden der Reaktionskinetik angewandt werden. Dadurch erhält man Aufschluss über die in einem chemischen Reaktor tatsächlich erzeugbaren Produktmengen.

Die zentrale Größe zur Beschreibung der Reaktionskinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit r , die folgendermaßen definiert ist: [21]

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (5.1)$$

In dieser Gleichung stellt V das gesamte Reaktorvolumen und ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten dar. Die Reformierung von Methan erfolgt in der Regel katalytisch und es macht daher Sinn, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse m_{KAT} zu beziehen, da auch die aus der Literatur stammenden kinetischen Parameter vorwiegend dieser Konvektion folgen. Es gilt demnach:

$$r = \frac{1}{\nu_i m_{KAT}} \frac{dn_i}{dt} \quad (5.2)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist dabei einerseits von der Temperatur T und andererseits von den Konzentrationen c_i der an der Reaktion beteiligten Komponenten abhängig. Anstelle der Konzentrationen können auch die Partialdrücke p_i herangezogen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird vielfach anhand der Funktionen $k(T)$ und $f(p_i)$ beschrieben, die in der Regel experimentell bestimmt werden müssen. Es gilt: [21]

$$r = k(T) f(p_i) \quad (5.3)$$

mit $p_i = (p_1, \dots, p_N)$. Die Funktion $k(T)$ wird als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet und mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben: [21]

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.4)$$

Die Größen k_0 und E_A sind dabei der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie. Die Funktion $f(p_i)$ wird sehr häufig mit Potenzansätzen beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat damit die allgemeine Struktur: [21]

$$r = k \prod_{k=1}^{\text{Edukte}} p_k^{n_k} \quad (5.5)$$

Die Exponenten n_k stellen dabei die Reaktionsordnungen der jeweiligen Edukte k dar. Die Gesamtordnung einer chemischen Reaktion setzt sich dabei als Summe der einzelnen Reaktionsordnungen zusammen.

Chemische Reaktionen laufen in der Regel über viele Zwischenschritte ab, in denen sich zahlreiche Zwischenprodukte bilden, die in der Bruttoreaktionsgleichung schlussendlich nicht aufscheinen, aber einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben. Um diese mathematisch beschreiben zu können, versucht man daher realistische Reaktionsmechanismen zu entwickeln, welche die ablaufenden Reaktionen als Abfolge von einfachen Elementarreaktionen beschreiben. Die Aufspaltung einer chemischen Bruttoreaktion in einzelne Elementarreaktion stellt dabei eine besondere Herausforderung dar. [21]

Kinetisches Modell

Bei TCR Regeneratoren wird, wie bereits im Kapitel 3 beschrieben, in einem Regenerator Erdgas mit einem Teil des Abgases aus dem Schmelzofen, das vorwiegend aus

Wasserdampf und Kohlendioxid besteht, vermischt und durch die interne Wärmezufuhr aus der Speichermasse zu Synthesegas umgewandelt. Dabei laufen im Reformier sowohl die Dampf-, als auch die Trockenreformierung von Methan ab. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe von Sauerstoff, um einer möglichen Kohlenstoffbildung entgegenzuwirken und zusätzlich eine partielle Oxidation des Brennstoffs einzuleiten. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Tri-Reformierung von Methan. [28] [31]

Der Reformierung von Methan läuft aufgrund der starken C-H Bindung in der Gasphase erst bei Temperaturen über 1200 °C ab [32]. Umsatzraten von rund 50 % sind damit erreichbar [33]. Bei der Dampfreformierung wird beispielsweise für eine ausreichend hohe Umsatzrate eine Temperatur von über 1500 °C benötigt [34]. Zur Überwindung der hohen Aktivierungsenergien werden daher bei der Reformierung von Methan in industriellen Anlagen in der Regel Katalysatoren (z. B. Ni, Rh) eingesetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und die dafür notwendigen Prozesstemperaturen auf 700 bis 900 °C zu senken. Eine Ausnahme bildet hier die reine partielle Oxidation von Methan, die aufgrund der exothermen Reaktion und der damit verbundenen hohen Temperaturen von über 1200 °C ohne Katalysator durchgeführt werden kann [35].

In Bezug auf das TCR Verfahren bringt der Einsatz eines Katalysators daher wesentliche Vorteile mit sich. Einerseits wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wodurch das Synthesegas nahezu den chemischen Gleichgewichtszustand erreichen kann und andererseits wird dadurch die Temperatur des Synthesegases deutlich verringert. Außerdem wird der Bildung von Kohlenstoff durch die selektive Wirkung des Katalysators vorgebeugt. Die Reaktion ist daher in Summe effizienter und kann besser kontrolliert werden. Nachteilig ist aber vor allem die mögliche Deaktivierung des Katalysators durch typische Katalysatorgifte wie HCl, HF oder Schwefelverbindungen aus dem Abgas. Ob der Einsatz von Katalysatoren bei Glasschmelzöfen möglich ist, hängt daher sehr stark von den verwendeten Rohmaterialien (Gemenge) und der Betriebsweise des Schmelzofens ab. Grundsätzlich ist hier anzumerken, dass die Emissionen durch die Oxy-Fuel Verbrennung im Vergleich zur herkömmlichen regenerativen Luftverbrennung deutlich reduziert werden [11]. Dennoch kommen in Abhängigkeit der verwendeten Rohstoffe geringe Mengen an Schwefel- und Halogenverbindungen im Abgas vor, die den Einsatz von Katalysatoren überaus erschweren, bzw. ausschließen. Im Fall von Glasschmelzöfen die vernachlässigbare Anteile an Schadgasen besitzen, ist der Einsatz von Katalysatoren für die Reformierung aber jedenfalls zu bevorzugen.

Die katalytische Reformierung von Methan ist ein überaus komplexer Vorgang, bei dem neben den Transport- und Diffusionsprozessen zwischen dem Reaktionsgemisch und der Katalysatoroberfläche zahlreiche chemische Reaktionen ablaufen [36]. In der Vergangenheit wurden diese Vorgänge und vor allem die Reaktionskinetik mit verschiedenen Katalysatortypen und -zusammensetzungen für große Temperatur- und Druckbereiche in zahlreichen Studien untersucht [36] [37] [38]. Aufgrund der breiten Palette an getesteten Katalysatoren ergaben sich fast genauso viele unterschiedliche Reaktionsmodelle, die sich sowohl im Aufbau als auch in den Parametern unterscheiden. Ein universelles Reaktionsmodell, das sich durch Variation der Parameter für verschiedene Katalysatoren eignet, konnte bis dato nicht entwickelt werden [36] [37].

Für die Berechnung wurde das von *Xu* und *Froment* entwickelte kinetische Modell der Reformierung verwendet [38]. Dieses Reaktionsmodell wird in zahlreichen Arbeiten als Grundlage für die Reaktionskinetik der Dampf- und Trockenreformierung für Nickel-Katalysatoren herangezogen [23] [31] [39]. Das Modell basiert auf der Vermessung eines Nickel-Katalysators (Ni/MgAl₂O₄) bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Der Katalysator besaß dabei einen Nickel-Anteil von 15,2% und wurde für die Untersuchung in ein pulverförmiges Material zerteilt, um den Einfluss von Diffusionsvorgängen weitgehend zu unterdrücken.

Bei der Reformierung von Methan laufen zahlreiche chemische Reaktionen ab. In Tabelle 5.1 werden die dabei wichtigsten Reaktionen aufgelistet. *Xu* und *Froment* haben in ihrer Studie herausgefunden, dass für die Beschreibung der Reaktionskinetik nur die ersten drei Gleichungen von Bedeutung sind. Daraus haben *Xu* und *Froment* die folgende Reaktionskinetik entwickelt: [38]

$$r_1 = \eta_1 \cdot \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \cdot \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_{p1}} \right) \cdot \frac{1}{Q^2} \quad (5.6)$$

$$r_2 = \eta_2 \cdot \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \cdot \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_{p2}} \right) \cdot \frac{1}{Q^2} \quad (5.7)$$

$$r_3 = \eta_3 \cdot \frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \cdot \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_{p3}} \right) \cdot \frac{1}{Q^2} \quad (5.8)$$

$$Q = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (5.9)$$

Tabelle 5.1.: Reaktionen bei der Reformierung von Methan. [38]

No.	Reaktion	ΔH_R^0 [MJ kmol ⁻¹]
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206,1
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,15
3	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	165,0
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247,3
5	$\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	330,0
6	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	74,82
7	$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-173,3
8	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3
9	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90,13
10	$\text{CH}_4 + 2 \text{CO} \rightleftharpoons 3 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-187,6
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-15,3

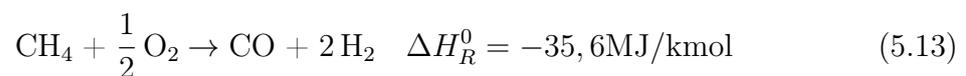
Die Größen K_{pi} bezeichnen hierbei die Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Reaktion und sorgen dafür, dass die Reaktionsgeschwindigkeit beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes zu Null wird. Die Gleichgewichtskonstanten sind dabei von der Temperatur abhängig und können über folgende Gleichungen bestimmt werden: [39]

$$K_{p1} = 5,75 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-11,476}{T}\right) \quad (5.10)$$

$$K_{p2} = 1,26 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{4,639}{T}\right) \quad (5.11)$$

$$K_{p3} = 7,24 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-21,646}{T}\right) \quad (5.12)$$

Die partielle Oxidation des Brennstoffs mit Sauerstoff wird mit der folgenden Verbrennungsgleichung beschrieben:



Das dazugehörige Reaktionsmodell lautet: [39]

$$r_4 = \eta_4 \cdot k_4 \cdot \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^{0,5}}{\left(1 + K_{\text{CH}_4^*} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2^*} p_{\text{O}_2}^{0,5}\right)^2} \quad (5.14)$$

Die Formeln für die Reaktionskinetik wurden auf Basis eines pulverisierten Katalysators bestimmt. Bei Verwendung von Katalysatoren kommerzieller Größe müssen daher die auftretenden Diffusionsvorgänge berücksichtigt werden. In erster Näherung genügt dabei die Einführung von Effektivitätsfaktoren η_i , die für die angegebenen Gleichungen in Tabelle 5.2 angegeben sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_j und die Adsorptionskonstanten K_i berechnen sich unter Verwendung der Arrhenius und der Van't Hoff-Gleichung zu:

$$k_j = k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{R T}\right) \quad (5.15)$$

$$K_i = K_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{R T}\right) \quad (5.16)$$

Die dazugehörigen Stoßzahlen $k_{0,j}$ und Aktivierungsenergien $E_{A,j}$ sind in Tabelle 5.2 angegeben. Die Werte für $K_{0,i}$ und ΔH_i sind in Tabelle 5.3 ersichtlich. Durch die stöchiometrischen Bilanzen sind die Änderungen der Stoffmenge n_i der jeweiligen Komponenten i miteinander verknüpft. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten lauten demnach: [31]

$$r_{\text{CH}_4} = -\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 - \eta_4 r_4 \quad (5.17)$$

$$r_{\text{O}_2} = -2 \eta_4 r_4 \quad (5.18)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \eta_2 r_2 + \eta_3 r_3 + \eta_4 r_4 \quad (5.19)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = -\eta_1 r_1 - 2 \eta_2 r_2 - \eta_3 r_3 + 2 \eta_4 r_4 \quad (5.20)$$

$$r_{\text{H}_2} = 3 \eta_1 r_1 + 4 \eta_2 r_2 + \eta_3 r_3 \quad (5.21)$$

$$r_{\text{CO}} = \eta_1 r_1 - \eta_3 r_3 \quad (5.22)$$

Tabelle 5.2.: Parameter der Reaktionskinetik. [31] [38]

Reaktion	k_0 [$\text{kmol kg}_{\text{KAT}}^{-1} \text{h}^{-1}$]	E_A [MJ kmol^{-1}]	η [-]
1	$4,225 \cdot 10^{15} \text{ bar}^{0,5}$	240	0,07
2	$1,955 \cdot 10^6 \text{ bar}^{-1}$	67,13	0,7
3	$1,020 \cdot 10^{15} \text{ bar}^{0,5}$	243,9	0,06
4	$5,852 \cdot 10^{17} \text{ bar}^{-1,5}$	204	0,05

Tabelle 5.3.: Van't Hoff Parameter für die Adsorption. [39]

Komponente	K_0 [bar^{-1}]	ΔH [MJ kmol^{-1}]
CH_4^*	$4,02 \cdot 10^5$	103,5
O_2^*	$5,08 \cdot 10^4 \text{ bar}^{0,5}$	66,2
CH_4	$6,65 \cdot 10^{-4}$	-38,28
CO	$8,23 \cdot 10^{-5}$	-70,65
H_2	$6,12 \cdot 10^{-9}$	-82,9
H_2O	$1,77 \cdot 10^5 \text{ bar}$	88,68

5.2. Reaktormodell

Der betrachtete TCR Regenerator kann in vereinfachter Weise auch als chemischer Reaktor in Form eines eindimensionalen, adiabten Strömungsrohres mit thermischer Speichermasse und heterogenem Katalysator aufgefasst werden, das im zyklischen Wechseln von unterschiedlichen Gasen durchströmt wird. Geht man von einem idealisierten Reaktor aus, der bei konstanter Temperatur betrieben wird, ergibt sich für ein differentielles Volumenelement folgende Stoffbilanz: [21]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(u c_i) + \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j \quad (5.23)$$

Dabei ist c_i die Konzentration einer Komponente i und u die Geschwindigkeit des Gases. Der Index j bezieht sich dabei auf die jeweilige chemische Reaktion.

Ein idealisiertes reaktives Strömungsrohr zeichnet sich dadurch aus, dass keine Rückvermischung des Reaktionsgemisches entlang der axialen Richtung x erfolgt. Das hat zur Folge, dass sich die Konzentrationen der Komponenten in der Längsrichtung stetig ändern. Betrachtet man einen stationären Zustand, so ergibt sich bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit u für die Stoffbilanz folgender Zusammenhang: [21]

$$u \frac{dc_i}{dx} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j \quad (5.24)$$

Die Verweilzeit τ eines Teilchens in einem idealen Strömungsrohr errechnet sich mit dem Quotienten aus zurückgelegtem Weg x durch die Geschwindigkeit u .

$$\tau = \frac{x}{u}$$

Setzt man diese Definition in die Gleichung (5.24) ein, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Zeit:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j \quad (5.25)$$

Chemische Reaktoren werden in der Regel nicht isotherm betrieben. Daher muss zusätzlich zur Stoffbilanz auch noch die Energiebilanz betrachtet werden. Für ein differentielles Volumenelement gilt hierbei folgende Gleichung: [21]

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \bar{c}_p T)}{\partial t} = -\text{div} (\bar{\rho} \bar{c}_p u T) + \sum_{j=1}^M (-\Delta H_{R,j}) r_j + \text{div} (\bar{\lambda} \text{grad} T) \quad (5.26)$$

Die Größen \bar{c}_p , $\bar{\rho}$ und $\bar{\lambda}$ bezeichnen dabei die mittleren Wärmekapazitäten, Dichten und Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgemisches. $\Delta H_{R,j}$ und r_j bezeichnen die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen. Die Größen u und T stellen die Geschwindigkeit und die Temperatur im betrachteten differentiellen Volumenelement dar.

5.2.1. Mathematisches TCR Regeneratormodell

Um die zeitlichen und örtlichen Konzentrations- und Temperaturverläufe eines TCR Regenerators beschreiben zu können, muss die Stoff- und Energiebilanz des idealen Strömungsrohres in Hinblick auf eine Regeneratorbetriebsweise angepasst werden. Dazu wurde zusätzlich zur Energiebilanz die Regeneratorberechnungen von *Hausen* [29], bzw. *Sahoo* et. al. [40] herangezogen.

Folgende Annahmen wurden dabei getroffen:

- Die Gase besitzen ein ideales Gasverhalten.
- Die Speichermasse wird vom Gas gleichmäßig durchströmt.
- Die Strömung ist eindimensional und verläuft nur in axialer Richtung.
- Die Wärmeleitfähigkeit der Speichermasse ist in radialer Richtung unendlich groß, wodurch die Temperatur der Speichermasse und in weiterer Folge der Gase quer zur Strömungsrichtung als konstant angenommen werden kann.
- Die Wärmeleitfähigkeit der Speichermasse in axialer Richtung ist unendlich klein, wodurch eine Wärmeleitung in Längsrichtung ausgeschlossen wird.
- Die Porosität des Speichermaterials ist im gesamten Regenerator konstant.
- Der Regenerator ist adiabat; es erfolgt somit kein Wärmeverlust durch die Regeneratorwände nach außen.

- Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gas und Speichermasse ist längs des Regenerators konstant.
- Die Katalysatormasse trägt keinen Beitrag zur Wärmespeicherung bei.
- Die Aufheiz- und Reformierungsphasen sollen gleich lang sein.
- Die Temperatur des Abgases aus dem Schmelzofen soll zeitlich konstant sein.
- Der Umschaltvorgang soll einerseits unendlich schnell erfolgen und andererseits die Effekte der Umschaltung durch Rückvermischung mit den im Reaktorvolumen verbleibenden Restgasen nicht berücksichtigt werden.
- Der Einfluss der Gasstrahlung wird nicht berücksichtigt.

Überträgt man unter diesen Annahmen die Energiebilanz (5.26) eines Reaktors auf ein ideales Strömungsrohr und berücksichtigt die innere Wärmübertragung durch die Speichermasse, so ergibt sich für das Gas in der Reformierungsphase folgende Energiebilanz:

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \bar{c}_p u T)}{\partial x} = \sum_{j=1}^M (-\Delta H_{R,j}) r_j + \alpha A^* (T_S - T) \quad (5.27)$$

Dabei ist A^* die wärmeübertragende Oberfläche bezogen auf das Reaktorvolumen, T_S die Temperatur der Speichermasse und α der Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Gas und der Speichermasse. Die Reaktionsgeschwindigkeit r bezieht sich dabei auf das Volumen.

Multipliziert man diese Gleichung in Hinblick auf die eindimensionale Betrachtung mit der Querschnittsfläche des Reaktors A , so ergibt sich für eine differentielles Element der Länge dx des Reaktors die Energiebilanz:

$$\frac{\partial (\dot{n} C_{mp} T)}{\partial x} = \sum_{j=1}^M (-\Delta H_{R,j}) r_j + \alpha \bar{A} (T_S - T) \quad (5.28)$$

Die Größen \dot{n} , C_{mp} und \bar{A} sind dabei der Stoffmengenstrom, die molare Wärmekapazität des Gases und die wärmeübertragende Oberfläche bezogen auf die Reaktorlänge. Die Reaktionsgeschwindigkeit r bezieht sich dabei auf die Katalysatormasse, wobei diese wiederum von der Reaktorlänge abhängt.

Das Gas erhöht entlang der Strömungsrichtung seine Temperatur T und entzieht der Speichermasse einen Teil der in ihr gespeicherten Wärmemenge. Die Speichermasse verändert dabei mit der Zeit seine Temperatur T_S und man erhält für ein differentielles Volumenelement der Speichermasse folgende Energiebilanz:

$$\rho_S \frac{\partial (c_{p,S} T_S)}{\partial t} = \alpha A^* (T - T_S) \quad (5.29)$$

Die Größen ρ_S und $c_{p,S}$ stehen für die Dichte und die spezifische Wärmekapazität der Speichermasse.

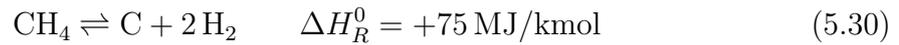
Die Gleichungen (5.28) und (5.29) sind die für die Berechnung benötigten Differentialgleichungen. In der Abkühlphase findet keine chemische Reaktion statt. Der Term, der die Änderung der Reaktionsenthalpie $(-\Delta H_{R,j}) r_j$ in Gleichung (5.28) berücksichtigt, fällt demnach für diese Phase weg.

5.2.2. Parameter des TCR Regenerators

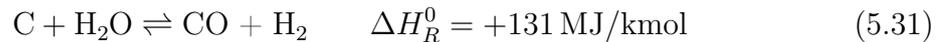
Methan ist aufgrund der starken C-H Bindung ein sehr stabiles Molekül und daher chemisch wenig reaktionsfreudig. Um die Bindungsenergie aufzubrechen muss eine Aktivierungsenergie in Höhe von rund 420 MJ/kmol zugeführt werden. Für die Pyrolyse von Methan in Ethylen und Acetylen muss für eine messbare Umsatzrate beispielsweise eine Temperatur von mindestens 1000 °C vorherrschen. [23]

Die thermische Spaltung (Cracken) von Methan bedarf daher sehr hoher Temperaturen. In der Literatur findet man hierzu mehrere Angaben. Nach *Angeli et. al.* [37] wird für die Reaktion eine Temperatur von über 1100 °C benötigt. *Eßmann* [34] und *Rostrup-Nielsen* [23] geben für die Dampfreformierung von Methan eine Mindesttemperatur von 1500 °C an.

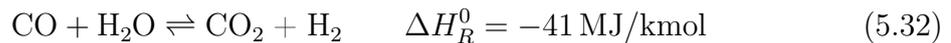
In der reinen Gasphasenreaktion zerfällt Methan in Ruß und Wasserstoff. Die Rußbildung ist dabei in erster Linie von der Temperatur abhängig. Durch Erhöhung der Temperatur, bzw. Verweilzeit nimmt die Rußbildung ab. Erst ab einer Reaktionstemperatur von 1500 °C und einer Verweildauer von 10 Sekunden kann diese vernachlässigt werden. [41]



Diese Reaktion ist dabei von erster Ordnung in Bezug auf den Brennstoff und nullter Ordnung in Bezug auf den Wasserdampf, bzw. Wasserstoff. Demzufolge hat nur die Konzentration des Brennstoffs einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Rußbildung. In einer Folgereaktion reagiert Ruß mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. [41]



Diese Reaktion ist ebenfalls von erster Ordnung. In einer weiteren Folgereaktion reagiert Kohlenstoffmonoxid mit dem Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Diese Reaktion wird auch als Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet.



Bei steigender Temperatur verschiebt sich hier das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte. Ab 700 °C verläuft die Wassergas-Shift-Reaktion nicht mehr spontan.

Bei Temperaturen von rund 1300 °C ist der Brennstoff bereits nahezu vollständig umgesetzt. Bei dieser Temperatur wird aber ebenfalls Ruß gebildet, der erst ab einer Temperatur von rund 1500 °C thermisch zersetzt wird. Kann man den gebildeten Ruß technisch handhaben, genügt daher für die Umsetzung des Brennstoffs Temperaturen von rund 1300 °C.

Industrielle Anlagen verwenden daher in der Regel Katalysatoren, um das Temperaturniveau der Reaktion auf 700 bis 900 °C zu senken. Durch Anwesenheit eines Katalysators kann die Reaktionstemperatur, sowie die Rußbildung deutlich reduziert werden. Die für die Reaktion notwendige Verweilzeit wird dadurch ebenfalls deutlich verringert. [41]

Das OPTIMELT™ Verfahren von Praxair funktioniert ohne Katalysator [12]. Hier wird das Brennstoff-Abgasgemisch im Reformier auf Temperaturen von rund 1200 °C erwärmt und zu Synthesegas umgewandelt. Die Umwandlungsrate beträgt hier in etwa 50 % und ist dementsprechend weit vom chemischen Gleichgewichtszustand entfernt.

Im Vergleich zur katalytischen Umwandlung besitzt hier das Gemisch einen geringeren Synthesegasanteil (H_2 , CO) und einen relativ hohen Anteil an Kohlenstoff.

Das OPTIMELT™ Verfahren hat den Vorteil, dass aufgrund der nicht-katalytischen Reaktion die im Abgas enthaltenen Schadstoffe keinen Einfluss auf die Reformierung nehmen. Bei der katalytischen Reaktion muss die Deaktivierung des Katalysators durch Schadstoffe wie HCl oder Schwefelverbindungen beachtet werden. Je nach Abgaszusammensetzung kann der Katalysator mit der Zeit seine Wirkung dadurch vollständig verlieren, wodurch die katalytische Reformierung nur bei Schmelzöfen mit relativ sauberen Abgasen eingesetzt werden kann.

Im industriellen Anlagen findet die Reformierung von Methan ausschließlich in Anwesenheit von Katalysatoren statt. Es liegt daher nahe, dass das TCR Verfahren ebenfalls mit Katalysatoren durchgeführt werden soll. Die Lebensdauer, bzw. Einsatzmöglichkeit hängt dabei sehr stark von der Abgaszusammensetzung aus dem Schmelzofen ab, die wiederum von der Art des Schmelzofens und der Glassorte abhängt. Befindet sich nur Wasserdampf und Kohlendioxid im Abgas, ist jedenfalls die katalytische Reformierung zu bevorzugen.

Da die nicht-katalytische Reformierung von Methan bislang keine technische Bedeutung besaß, gibt es für die dabei ablaufenden Gasphasenreaktionen in der Literatur keine nennenswerten kinetischen Reaktionsmodelle. Die Berechnung der Regenerators beschränkt sich daher nur auf die katalytische Reformierung von Methan.

Katalysator

Katalysatoren werden eingesetzt, um chemische Reaktionen, die durch hohe Aktivierungsenergien gehemmt sind, zu starten, bzw. zu beschleunigen. Katalysatoren erfahren dabei keine Umwandlung und werden bei der Reaktion nicht verbraucht. Die Lage des chemischen Gleichgewichtes wird dabei nicht verändert, bzw. beeinflusst. Katalysatoren besitzen dabei sehr häufig eine selektive Wirkung auf die Reaktionsprodukte. Die Aktivität eines Katalysators ist dabei ein Maß für die Beschleunigung der chemischen Reaktion, bezogen auf die Oberfläche oder spezifische Masse des Katalysators, die durch Schadstoffe (Katalysatorgifte) verringert, bzw. gänzlich deaktiviert werden kann. Als Maß für die Einsetzbarkeit eines Katalysators gilt daher seine Stabilität gegenüber aktivitätsmindernden Einflüssen. [8]

Für die Reformierung von Methan können unterschiedliche Katalysatoren verwendet werden, die sich dabei durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und selektive Wirkung auszeichnen und die Kohlenstoffbildung unterdrücken sollen. Dafür eignen sich besonders Metalle der Gruppe VIII, wobei sehr häufig Nickel verwendet wird. Edelmetalle wie Rhodium, Ruthenium, Platin oder Palladium zeigen eine etwas bessere Umwandlungsrate und sind widerstandsfähiger gegenüber Schwefelverbindungen und Kohlenstoffablagerungen. Edelmetalle sind aber weitaus teurer¹ und werden daher für industrielle Zwecke sehr selten eingesetzt [37].

Die Trägermaterialien für industrielle Katalysatoren sind in den meisten Fällen Oxidkeramiken, mit Zugabe von Additiven wie beispielsweise Magnesium [37]. Beispiele für Trägermaterialien sind demnach: Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 , CeZrO oder SiO_2 [42].

Bei der Zugabe von Sauerstoff (Tri-Reformierung) muss der Katalysator im Allgemeinen dahingehend abgestimmt werden [42]. Bei der Tri-Reformierung besteht das Risiko, dass der Katalysator durch den anwesenden Sauerstoff re-oxidiert und dadurch deaktiviert wird. Für die Tri-Reformierung von Methan sind daher nicht alle Trägermaterialien geeignet. *Majewski* und *Wood* [43] schlugen dahingehend beispielsweise einen Ni/SiO_2 Katalysator vor, der für die Tri-Reformierung eingesetzt werden kann.

Für die Berechnung der Reaktionskinetik wurde angenommen, dass das Abgas des Schmelzofens einen vernachlässigbaren Anteil an Schwefelverbindungen beinhaltet und daher ein kommerzieller Nickel-Katalysator ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) gewählt werden kann. Dieser Katalysator wird sehr häufig zur Reformierung von Methan eingesetzt, da dieser eine sehr hohe Aktivität und Stabilität besitzt und bei Temperaturen von bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden kann [44]. Außerdem wurde dieser Katalysator in zahlreichen Studien vermessen und getestet. Die Beschreibung der Reaktionskinetik erfolgt dabei durch das Modell von *Xu* und *Froment*. [45]

Im Fall von nicht-vernachlässigbaren Schwefelverbindungen im Abgas muss auf Edelmetallkatalysatoren, wie Rhodium zurückgegriffen werden. Diese besitzen eine etwas bessere Umwandlungsrate bei der Reformierung als Nickel-Katalysatoren. Die Ergebnisse der Parameterstudie mit einem Nickel-Katalysator können dahingehend als untere Richtgrenze aufgefasst werden.

¹Ni = 7,49 EUR/kg; Rh = 18.668,91 EUR/kg (finanzen.at Stand: 05.06.2016)

Der Katalysator soll sich dabei in den Hohlräumen der thermischen Speichermasse befinden. Um eine Überhitzung des Katalysators im oberen Bereich zu vermeiden, wurden in den Berechnungen unterschiedliche Verteilungen über der Regeneratorklänge betrachtet und dabei die Temperatur der Speichermasse als Indikator für die Katalysatortemperatur herangezogen.

Speichermasse

Die wärmeübertragende Oberfläche in Bezug auf das Volumen der Speichermasse, sowie der Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Gas und der Speichermasse sollten bei Regeneratoren möglichst groß sein. Demgegenüber steht die Forderung nach einem möglichst geringen Strömungswiderstand, bzw. Druckverlust.

Bei konventionellen Regeneratoren mit denen die Verbrennungsluft vorgewärmt wird, werden üblicherweise Formsteine aus hitzebeständigem Material in regelmäßiger Setzweise eingesetzt. Die lichte Kanalweite beträgt dabei in Abhängigkeit der Setzart zwischen 100 und 300 mm. In der Regel werden dabei kleinere Kanalweiten bevorzugt, um das Speichervolumen zu vergrößern. Werte unter 100 mm werden aber weitgehend vermieden, da dadurch der Druckverlust und die Verstopfungsgefahr durch den Staub zu stark ansteigen würden. Die Abgase müssen den Regenerator möglichst frei durchströmen können, um eine Verstopfung der Strömungskanäle zu verhindern. [1]

In Abbildung 5.1 ist der Aufbau eines kombinierten Gitterwerks mit den gebräuchlichsten Setzarten (Korbflechtpackung, bzw. Rostgitterpackung) und gleicher lichter Kanalweite dargestellt.

Zur Steigerung der spezifischen Oberfläche in Bezug auf das Volumen der Speicherelemente bieten sich Kugelschüttungen in Form eines Festbettes an. Diese haben den Vorteil, dass bei einem gegebenen Gesamtvolumen die wärmeübertragende Oberfläche bei relativ kleinen Kugeldurchmessern bereits sehr große Werte annehmen kann. Aufgrund einer möglichen Verstopfungsgefahr bei Glasschmelzöfen ist der Kugeldurchmesser d_p aber begrenzt und sollte bei einer geordneten, kubischen Kugelschüttung mindestens 100 mm betragen.

Ob der Einsatz von Kugeln möglich ist, hängt dabei in erster Linie von der Reinheit des Gemenges, sowie des Brennstoffs und der Bauart des Schmelzofens ab. Je mehr Staub und Schadstoffe im Abgas vorhanden sind, desto größer müssen die freien

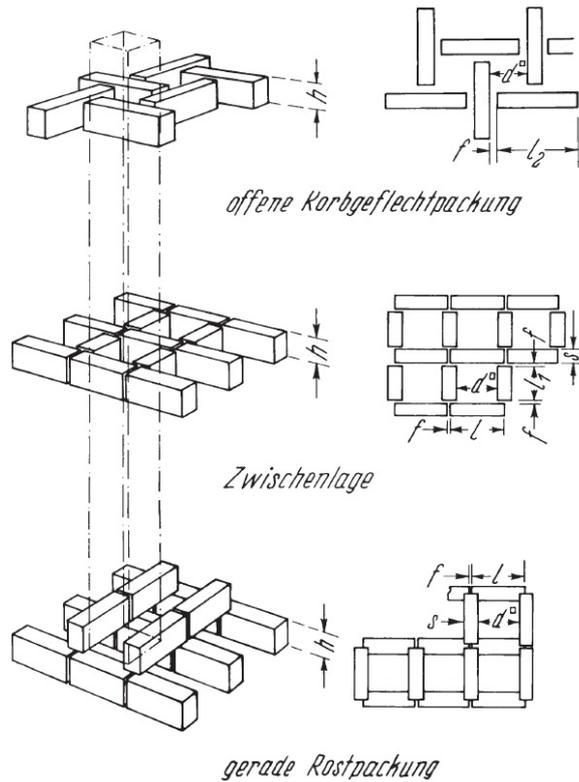


Abbildung 5.1.: Aufbau eines kombinierten Gitterwerks. [1]

Strömungskanäle ausfallen. Man verwendet in diesem Fall bevorzugt herkömmliche Formsteine.

Bei der Berechnung des TCR Verfahrens wurde ein relativ sauberes Abgas vorausgesetzt und daher als Speichermaterial des Regenerators Kugeln mit einem Durchmesser von 100 bis 200 mm betrachtet. Die Kugeln sollen dabei aus Aluminiumoxid bestehen, das eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit von rund 1700 °C, sowie eine gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweist. Demzufolge eignet sich Aluminiumoxid sehr gut als thermische Speichermasse und ist außerdem mit dem Trägermaterial des Katalysators identisch. Die Dichte von Aluminiumoxid beläuft sich dabei auf Werte zwischen 3,75 bis 3,95 g/cm³ [46]. Für die Berechnung wurde ein Wert von 3,85 g/cm³ angenommen. Zur Beschreibung der Kugelschüttung wird vielfach der Hohlraumanteil, bzw. Porosität ε angegeben. Diese Größe berechnet sich mit dem Hohlraumvolumen V_G und dem Gesamtvolumen V zu [47]

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V} \quad (5.33)$$

Das Gesamtvolumen V setzt sich dabei aus der Summe des Hohlraumvolumens V_G und dem Festkörpervolumen V_S zusammen. [47]

$$V = V_G + V_S \quad (5.34)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Festbettes in Bezug auf den Wärmeübergang ist neben dem Kugeldurchmesser d_p und dem Hohlraumanteil ε auch noch die Angabe der Packungsart, bzw. -dichte der Kugelschüttung notwendig.

In Abbildung 5.2 ist eine Kugelschüttung mit Kugeln gleicher Größe und Hohlraumanteil in geordneter, kubischer Packungsart, bzw. ungeordneter Packungsart dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Packungsarten ergeben sich zwangsläufig verschiedene Strömungszustände in der Schüttung. Bei der geordneten, kubischen Packung wird sich eine gleichmäßigere Strömung einstellen als bei der ungeordneten. Dennoch ergeben sich bei hinreichend großen Schüttungen im Mittel ähnliche Strömungszustände, die die Berechnung der Kugelschüttung allein anhand des Kugeldurchmessers und des Hohlraumanteils erlauben. [47]

Bei Kugelschüttungen ergibt sich eine spezifische Oberfläche a_p nach dem Zusammenhang

$$a_p = \frac{A_p}{V_p} (1 - \varepsilon) \quad (5.35)$$

Die Größen A_p und V_p sind hier die Oberfläche, bzw. Volumen einer Einzelkugel. Bei Kugeln gilt hier das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Wert $6/d_p$. Es gilt somit

$$a_p = \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon) \quad (5.36)$$

Der Hohlraumanteil ist dabei nur von der Packungsart der Kugelschüttung abhängig, die sich je nach Kugelanordnung zwischen 26 und 48 % bewegen kann. Für die Berechnung wurde ein Wert von 40 % angenommen. Damit ergibt sich für die spezifische Oberfläche die Beziehung $a_p = 3,6/d_p$. Bei Formsteinen ergibt sich ein typischer Werte für die spezifische Oberfläche von 10 bis 15 m²/m³ [1]. Das entspricht in etwa

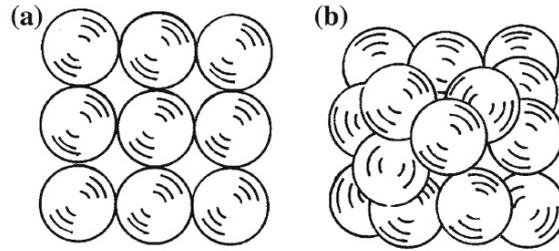


Abbildung 5.2.: Schüttungen von Kugeln gleicher Größe **a** geordnete, kubische Packung **b** ungeordnete Packung. [47]

einem äquivalenten Kugeldurchmesser von 200 mm, der eine spezifische Oberfläche von $18 \text{ m}^2/\text{m}^3$ aufweist. In Bezug auf die Wärmeübertragung ergeben sich dadurch ähnliche Ergebnisse.

Wärmeübergangskoeffizient

Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α zwischen einem Gas und einem Kugelhaufen lässt sich nach *Gnielinski* [48] über die Umströmung einer Einzelkugel (Index 0) mit Einführung eines Formfaktors f_a berechnen.

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \lambda}{d_p} \quad (5.37)$$

$$\text{Nu} = f_a \text{Nu}_0 \quad (5.38)$$

$$\text{Nu}_0 = 2 + \sqrt{\text{Nu}_{lam}^2 + \text{Nu}_{turb}^2} \quad (5.39)$$

$$\text{Nu}_{lam} = 0,664 \text{Re}_\psi^{\frac{1}{2}} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \quad (5.40)$$

$$\text{Nu}_{turb} = \frac{0,037 \text{Re}_\epsilon^{0,8} \text{Pr}}{1 + 2,443 \text{Re}_\epsilon^{-0,1} (\text{Pr}^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (5.41)$$

$$\text{Re}_\varepsilon = \frac{w_f d_p}{\nu \varepsilon} \quad (5.42)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} \quad (5.43)$$

$$\varepsilon = \frac{V - V_S}{V} \quad (5.44)$$

Die Größen d_p , w_f und ε sind dabei der Kugeldurchmesser, die Geschwindigkeit im leeren Behälter und der Hohlraumanteil, der sich aus dem Volumen des Behälters V und dem Volumen der Kugeln V_S berechnen lässt.

Für den Formfaktor f_a gilt hier die Beziehung: [48]

$$f_a = 1 + 1,5 (1 - \varepsilon) \quad (5.45)$$

Die Stoffwerte des Gases (Wärmeleitfähigkeit λ , kinematische Zähigkeit ν und Temperaturleitfähigkeit a) sind dabei bei der mittleren Temperatur einzusetzen. Vor allem für hohe Temperaturen beinhaltet der Wärmeübergangskoeffizient zusätzlich zum konvektiven Anteil auch einem Strahlungsanteil, der hier aber nicht berücksichtigt worden ist.

Wärmekapazität

Die molare Wärmekapazität C_{mp} eines Gases ist von der Temperatur abhängig und kann über die Shomate Gleichung angenähert werden. Diese hat folgende Struktur:

$$C_{mp} = A + B t + C t^2 + D t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (5.46)$$

$$t = \frac{T}{1000} \quad T \text{ in K} \quad (5.47)$$

Für die Berechnung wurden die molaren Wärmekapazitäten der Gase CH_4 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 und O_2 berücksichtigt. Die Werte der jeweiligen Konstanten A bis E wurden für die angegebenen Temperaturbereiche aus der NIST Datenbank [22] entnommen.

Die Speichermasse besteht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die molare Wärmekapazität der Speichermasse C_{mp} ist ebenfalls von der Temperatur abhängig und wurde auch anhand der Shomate Gleichung berechnet.

$$C_{mp} = A + B t + C t^2 + D t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (5.48)$$

$$t = \frac{T}{1000} \quad T \text{ in K} \quad (5.49)$$

Die Werte für die Konstanten A bis E wurden aus der NIST Datenbank [22] entnommen. Der Gültigkeitsbereich der Konstanten liegt hier zwischen 20 und 2054 °C.

Aufgrund der gleichen Trägermasse des Katalysators und der Speichermasse, besitzen diese auch die gleiche temperaturabhängige Wärmekapazität. Da die Katalysatormasse im Vergleich zur Speichermasse vernachlässigbar gering ist, wurde angenommen, dass der Katalysator nicht am Wärmeaustausch teilnimmt.

Wärmeleitfähigkeit und Viskosität der Gase

Die Wärmeleitfähigkeit, sowie die dynamische Viskosität von Gasen ist temperaturabhängig und wurde anhand folgender Korrelationsgleichungen berechnet:

$$\lambda = A_\lambda + B_\lambda T + C_\lambda T^2 + D_\lambda T^3 + E_\lambda T^4 \quad T \text{ in K} \quad (5.50)$$

$$\eta = A_\eta + B_\eta T + C_\eta T^2 + D_\eta T^3 + E_\eta T^4 \quad T \text{ in K} \quad (5.51)$$

Die Werte der Konstanten A_i bis E_i sind dabei vom jeweiligen Stoff abhängig. Die Zahlenwerte wurden aus [49] entnommen.

5.2.3. Numerisches Modell

Die Lösung der Differentialgleichungen erfolgte mit dem Programm MATLAB[®]. Da eine instationäre Wärmeübertragung vorliegt, wurde ein Berechnungsnetz in örtlicher und zeitlicher Richtung definiert, das in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Der Index j bezeichnet dabei den jeweiligen Ortsschritt entlang des Regenerators. Dieser ist dabei an die Strömungsrichtung im Regenerator gekoppelt und wechselt bei jedem Umschaltvorgang ebenfalls die positive Richtung. Der Index $j = 0$ liegt demzufolge immer am jeweiligen Strömungseintritt des Regenerators. Der Index i bezeichnet den jeweiligen Zeitschritt. Das Gitternetz in Abbildung 5.3 zeigt die beiden Phasen und die dazugehörigen Indizes im Ort, bzw. in der Zeit. Im linken Bild strömt das Abgas von links nach rechts durch den Regenerator. Der Index j steigt dabei ebenfalls von links nach rechts an. In der rechten Abbildung findet die Reformierungsphase statt, in der das Brennstoff/Abgasgemisch von rechts nach links strömt. Hier steigt der Index j demzufolge von rechts nach links an.

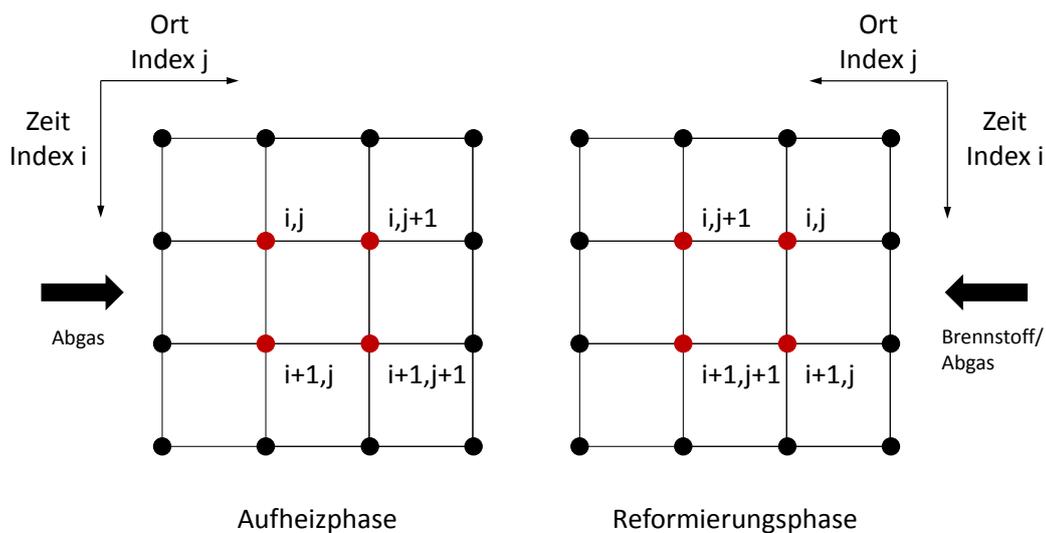


Abbildung 5.3.: Gitternetz des numerischen Berechnungsverfahrens

Die Berechnung erfolgte mit einem expliziten Einschrittverfahren. Die Differentialgleichungen wurden dabei in die folgenden Differenzgleichungen umgewandelt:

$$T(i, j + 1) = T(i, j) + \frac{\alpha \bar{A} [T_S(i, j) - T(i, j)] + \Delta \bar{H}_R(i, j)}{\dot{n}(i, j) C_{mp}(i, j)} \quad (5.52)$$

$$T_S(i + 1, j) = T_S(i, j) + \frac{\alpha A^*}{\rho_S c_{p,S}(i, j)} [T(i, j) - T_S(i, j)] \quad (5.53)$$

$$\Delta \bar{H}_R(i, j) = \sum_{j=1}^M (-\Delta H_{R,j}) r_j \quad (5.54)$$

Hierbei ist $T(i, j)$ die Temperatur der Gasmischung und $T_S(i, j)$ die Temperatur der Speichermasse am Ort j und zum Zeitpunkt i . Die Temperatur $T(i, j + 1)$ ist demnach die Gastemperatur im nächsten Knotenpunkt und die Temperatur $T_S(i + 1, j)$ ist die Temperatur der Speichermasse im darauffolgenden Zeitpunkt. α ist der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Speichermasse und dem Gas, der über die gesamte Regeneratorlänge als konstant angenommen wird und ρ_S die Dichte des Speichermaterials, die ebenfalls konstant bleiben soll. $\dot{n}(i, j)$ ist der Stoffmengenstrom, der aufgrund der chemischen Umwandlung nicht konstant ist. $c_{p,S}$ ist die spezifische Wärmekapazität der Speichermasse und $C_{mp}(i, j)$ ist die molare Wärmekapazität der Gasmischung. Beide Wärmekapazitäten sind von der Temperatur abhängig und somit ebenfalls zeit- und ortsabhängig. Die Größe \bar{A} ist die wärmeübertragende Oberfläche bezogen auf den Abstand zwischen zwei Ortsschritten. Die Größe A^* ist hier die wärmeübertragende Oberfläche bezogen auf das differentielle Volumen zwischen zwei Ortsschritten. $\Delta \bar{H}_R(i, j)$ ist die Summe der einzelnen Reaktionsenthalpien $\Delta H_{R,j}$ multipliziert mit der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit r_j . Die Berechnung umfasste dabei immer mehrere Zyklen, um den eingeschwungenen quasi-stationären Zustand zu erreichen. Die Endzustände des Regenerators waren dabei gleichzeitig die Anfangszustände im nächsten Zyklus. Der dazugehörige MATLAB[®] Code ist im Anhang ersichtlich.

Randbedingungen

Betrachtet man die Periodendauer P der Abkühl-, bzw. Aufheizphase erhält man folgende Randbedingungen:

$$T(x = 0, t) = T_{A1} \quad \dots \quad 0 < t \leq P \quad (5.55)$$

$$T(x = L, t) = T_M \quad \dots \quad P < t \leq 2P \quad (5.56)$$

$$T_S(x, t + P) = T_S(x, t) \quad \dots \quad 0 < x \leq L \quad (5.57)$$

Die Größe L ist dabei die Regeneratorlänge und die Größe T_{A1} die Abgastemperatur des Schmelzofens. Die Temperatur des Abgases T_{A1} am Eintritt in den Regenerator bleibt dabei konstant. Für die Parameterstudie wird diese zwischen 1400 und 1700 °C variiert.

Die Temperatur T_M der zu reformierenden Brennstoff/Abgasmischung stellt sich als Mischungstemperatur des kalten Brennstoffs mit dem rezirkulierten Abgas ein. Diese Mischungstemperatur ist dabei nicht konstant, da die Abgastemperatur am Austritt des Regenerators aufgrund der sich erwärmenden Speichermasse mit der Zeit zunimmt.

Die Anfangstemperatur der Speichermasse kann im Grunde beliebig gewählt werden, da sich nach genügend Iterationen immer der quasi-stationäre Zustand einstellt. Es wurde daher zum Zeitpunkt $t = 0$ eine konstante Anfangstemperatur der Speichermasse T_S in Höhe von 700 K angenommen.

Druckverlust

Der Druckverlust in einer Kugelschüttung berechnet sich mit folgender Gleichung: [50]

$$\Delta p = \xi \frac{\rho w_f^2}{2} \frac{(1 - \varepsilon) H}{\varepsilon^3 d_p} \quad (5.58)$$

ξ ... Widerstandszahl der Packung

ε ... Porosität der Packung

w_f ... Leerrohrgeschwindigkeit

ρ ... Dichte des Gases

d_p ... Kugeldurchmesser

H ... Höhe der Schüttung

Diese Gleichung ist nach *Mersmann* [50] mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, da die Porosität einer ungeordneten Kugelschüttung nicht exakt bestimmbar ist. Die Widerstandszahl ξ wird hier über die Reynolds-Zahl Re des Gases berechnet, die folgendermaßen definiert ist: [50]

$$Re = \frac{w_f d_p}{(1 - \varepsilon) \nu} \quad (5.59)$$

Die Größe ν steht hier für die kinematische Viskosität des Gases. Die Widerstandszahl ξ bei Kugeln beläuft sich bei $Re > 10^4$ auf den Wert 2 [50]. Die Stoffdaten beziehen sich dabei auf die mittlere Temperatur.

5.3. Regeneratordaten

Die Größe von TCR Regeneratoren ist aufgrund der geringen Abgasmenge etwas kleiner als herkömmliche Regeneratoren für die Luftvorwärmung. Als Richtwert wird dabei die Strömungsgeschwindigkeit der Abgasströmung im Regeneratoreintritt herangezogen, die üblicherweise in einem Bereich von 1 bis 3 m/s liegen soll. [1]

Der betrachtete Schmelzofen soll eine Brennstoffleistung von 8 MW und der Regenerator eine Querschnittsfläche von 10 m² besitzen. Der Brennstoff und der Sauerstoff werden dabei mit einer Temperatur von 25 °C dem Regenerator zugeführt. Der Systemdruck soll 1,013 bar betragen.

Die Speichermasse des Regenerators soll in Form von Keramikugeln aus Aluminiumoxid im Inneren des Regenerators in einer ungeordneten Schüttung vorliegen. Der Hohlraumanteil der Kugelschüttung soll dabei 40 % betragen. Die Dichte der Kugeln wird mit 385 kg/m³ angenommen und die Wärmeleitfähigkeit λ_S der Speichermasse wird über die Shomate Gleichung in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt.

Für die Reformierung wird eine ausreichend große Katalysatormasse benötigt. Bereits bei einer relativ geringen Katalysatormasse von einigen Kilogramm zeigt die Simulation bereits einigermaßen gute Umwandlungsraten des Brennstoffs. Da der Katalysator im Festbett verteilt wird und nicht konzentriert vorliegt, wird eine Katalysatormasse von 200 kg veranschlagt. Die Simulationsergebnisse der Reaktionskinetik zeigten damit

über dem gesamten Parameterbereich eine maximale Konvertierung des Brennstoffs zu Synthesegas.

Die Reformierung des Brennstoffs, sowie die Temperaturverläufe der Gasströmungen, bzw. der Speichermasse hängen von mehreren Betriebsparametern ab. Um den Einfluss dieser Parameter untersuchen zu können, wurden mehrere Berechnungsdurchläufe mit dem folgenden Parameterbereich durchgeführt.

- Rezirkulation (Rez.): 25 bis 37,5 %
- Rauchgastemperatur (T_{A1}): 1400 bis 1700 °C
- Regeneratorlänge (L): 5 bis 10 m
- Kugeldurchmesser (d_K): 100 bis 200 mm
- Periodendauer (P): 5 bis 10 min
- Sauerstoffzugabe (O_2): 0 bis 3,8 Vol.-%

Zusätzlich wird die Katalysatorverteilung variiert. Einerseits soll der Katalysator über der gesamten Länge und andererseits nur im oberen Bereich ($0,6 \leq x \leq 0,95$) des Regenerators vorkommen. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss dieser Parameter auf die Temperaturverläufe und die Reformierung im Regenerator betrachtet.

5.4. Ergebnisse der Parameterstudie

Die Ergebnisse werden in jeweils drei Diagrammen dargestellt. Dabei zeigen die oberen beiden Diagramme den örtlichen und zeitlichen Temperaturverlauf der Gasströmungen, bzw. der Speichermasse im Regenerator. Die gestrichelten Linien sind dabei die Gastemperaturen und die durchgezogene Linie die Temperatur der Speichermasse. Der örtliche Temperaturverlauf bezieht sich dabei auf den Beginn der Periode und der zeitliche Temperaturverlauf auf die Regeneratorebene bei $x = 0$, $x = 0,95$ und $x = 1$. Das untere Diagramm zeigt die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molanteilen über der Regeneratorlänge x . Der Druckverlust steigt mit kleineren Kugeldurchmessern, höheren Strömungsgeschwindigkeiten und größerer Dichte des Fluids an. Bei Kugeln mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Regeneratorlänge von 10 m ergibt sich ein Druckverlust in Höhe von 42,2 mbar. Verwendet man Kugeln mit einem Durchmesser von 200 mm bei gleicher Regeneratorlänge ergibt sich ein Druckverlust von 21,1 mbar.

Variante A

In der **Variante A** wurden die in der Tabelle 5.4 ersichtlichen Parameter verwendet. Die rezirkulierte Rauchgasmenge soll 25 % und die Abgastemperatur aus dem Schmelzofen T_{A1} 1700 °C betragen. Der Regenerator soll dabei eine Länge L von 10 m besitzen und der Kugeldurchmesser d_K 200 mm aufweisen. Die Periodendauer P soll 5 min betragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 abgebildet.

Die chemischen Reaktionen führen dazu, dass im oberen Bereich ein sehr hoher Temperaturunterschied zwischen dem einströmenden Abgas und dem Syngas vorherrscht. Die Temperaturverläufe der Speichermasse und der Gasströmungen sind im unteren Bereich des Regenerators bis ungefähr 6 m weitgehend identisch. Darüber steigen die Verläufe unterschiedlich stark an. Das Rauchgas besitzt am oberen Eintritt des Regenerators eine zeitlich konstante Temperatur von 1700 °C und verlässt den Regenerator während der gesamten Periodendauer mit rund 300 °C. Das Brennstoff-Rauchgasgemisch strömt mit einer Temperatur von rund 200 °C in den Regenerator. Das Synthesegas verlässt den Regenerator zu Beginn der Periode mit einer Temperatur von rund 950 °C und nach 5 Minuten mit rund 800 °C. Die Temperatur der Speichermasse nimmt dabei einen Mittelwert zwischen den beiden Gasströmungen an.

Die zeitlichen Änderungen der Temperaturverläufe über der Länge des Regenerators ändern sich dabei unterschiedlich stark. Im oberen Bereich des Regenerators durchläuft die Speichermasse binnen 5 Minuten eine Temperaturdifferenz von rund 200 K. Im unteren Bereich bleiben die Temperaturen über der Zeit annähernd konstant.

Die chemische Umwandlung des Brennstoff-Abgasgemisches in Synthesegas setzt verstärkt nach 6 Metern ein und erfolgt nahezu vollständig. Am Regeneratöraustritt besteht der reformierte Brennstoff aufgrund der idealen rezirkulierten Abgasmenge von 25 % fast vollständig aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators

Tabelle 5.4.: Parameter - Variante A

Rez.	T_{A1}	L	d_K	P	ξ_{KAT}	O_2	m_{KAT}
[%]	[°C]	[m]	[m]	[min]	[%]	[Mol.-%]	[kg]
25	1700	10	0,2	5	0-100	0	200

Ergebnisse:

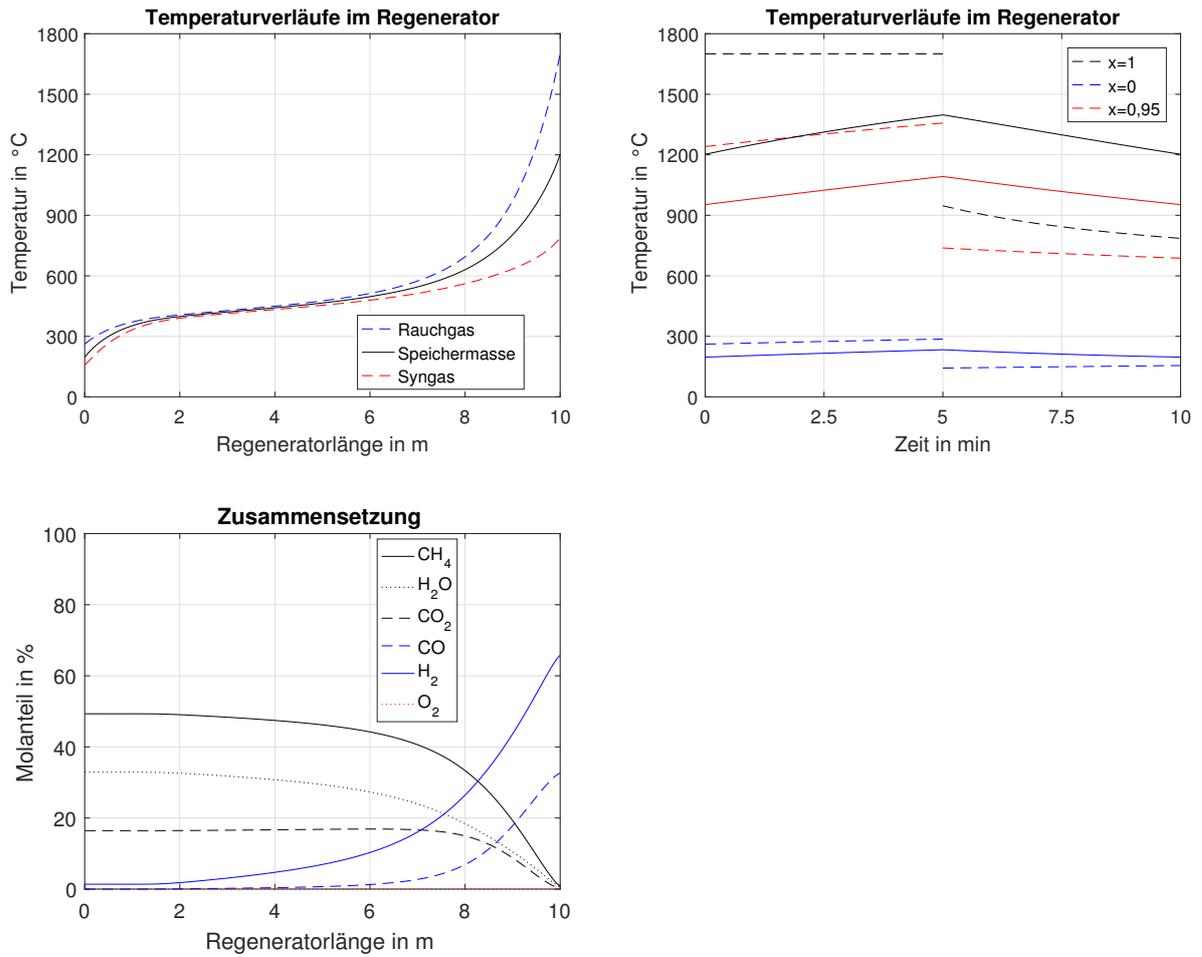


Abbildung 5.4.: Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante A

Variante B

In der **Variante B** wurden die in der Tabelle 5.5 ersichtlichen Parameter verwendet. Die rezirkulierte Rauchgasmenge soll 37,5% und die Abgastemperatur aus dem Schmelzofen T_{A1} 1400 °C betragen. Der Regenerator soll dabei eine Länge L von 10 m besitzen und der Kugeldurchmesser d_K 200 mm aufweisen. Die Periodendauer P soll 5 min betragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 abgebildet.

Durch die Erhöhung der rezirkulierten Abgasmenge von 25 auf 37,5% besitzt das Synthesegas im betrachteten Temperaturbereich keinen Kohlenstoff. Aufgrund der erhöhten Abgasmenge besteht das Synthesegas aber auch bei hohen Temperaturen nicht mehr vollständig aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Es verbleiben Mengen an nicht umgesetzten Brennstoff, bzw. Wasserdampf und Kohlendioxid im Synthesegas. Die chemische Umwandlung des Brennstoff-Abgasgemisches in Synthesegas setzt hier verstärkt erst nach 7 Metern ein.

Die Temperatur des Abgases nach dem Schmelzofen liegt mit 1400 °C im unteren Bereich der betrachteten Abgastemperatur, was sich allgemein in verringerten Temperaturverläufen darstellt.

Die Temperaturverläufe der Speichermasse und der Gasströmungen sind im unteren Bereich des Regenerators bis ungefähr 6 m weitgehend identisch. Darüber steigen die Verläufe unterschiedlich stark an. Das Rauchgas besitzt am oberen Eintritt des Regenerators eine zeitlich konstante Temperatur von 1400 °C und verlässt den Regenerator während der gesamten Periodendauer mit rund 250 °C. Das Brennstoff-Rauchgasgemisch strömt mit einer Temperatur von rund 150 °C in den Regenerator. Das Synthesegas verlässt den Regenerator zu Beginn der Periode mit einer Temperatur von rund 750 °C und nach 5 Minuten mit rund 700 °C. Die Temperatur der Speichermasse nimmt dabei einen Mittelwert zwischen den beiden Gasströmungen an.

5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators

Tabelle 5.5.: Parameter - Variante B

Rez.	T_{A1}	L	d_K	P	ξ_{KAT}	O_2	m_{KAT}
[%]	[°C]	[m]	[m]	[min]	[%]	[Mol.-%]	[kg]
37,5	1400	10	0,2	5	0-100	0	200

Ergebnisse:

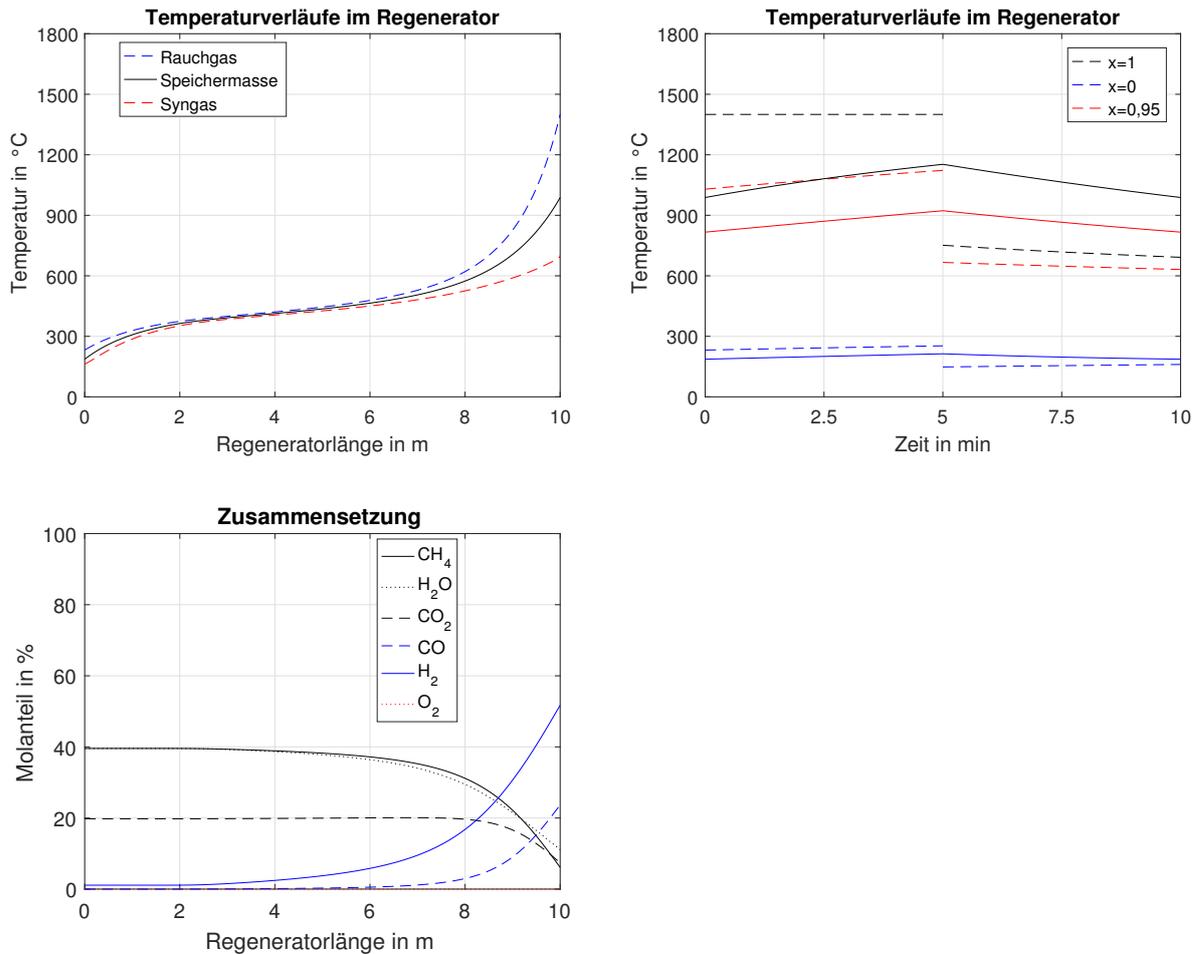


Abbildung 5.5.: Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante B

Variante C

In der **Variante C** wurden die in der Tabelle 5.6 ersichtlichen Parameter verwendet. Die rezirkulierte Rauchgasmenge soll 37,5% und die Abgastemperatur aus dem Schmelzofen T_{A1} 1400 °C betragen. Der Regenerator soll dabei eine Länge L von 5 m besitzen und der Kugeldurchmesser d_K 200 mm aufweisen. Die Periodendauer P soll 5 min betragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 abgebildet.

Durch die Verringerung der Regeneratorlänge von 10 auf 5 Meter wird die Speichermasse und damit auch die Baugröße des Regenerators halbiert. Die Umwandlung des Brennstoffs in Synthesegas wird dadurch aber nur geringfügig reduziert.

Die Reduzierung der Speichermasse führt dazu, dass sich der Temperaturunterschied zwischen den beiden Gasströmungen im Regenerator vergrößert. Außerdem werden die Temperaturgradienten entlang der Regeneratorlänge vergleichmäßigt.

Das Rauchgas verlässt den Regenerator dadurch mit einer etwas erhöhten Temperatur von rund 300 °C. Die Temperatur des Synthesegases am Austritt des Regenerators wird dadurch nur minimal beeinflusst.

Die chemische Umwandlung startet bereits nach 3 Metern und verläuft ebenfalls gleichmäßiger. Die Verringerung der Regeneratorlänge hat dabei keinen Einfluss auf die Zusammensetzung und Temperatur des Synthesegases am Austritt des Regenerators. Die Umwandlung startet etwas früher, wodurch die Speichermasse gleichmäßiger belastet wird.

5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators

Tabelle 5.6.: Parameter - Variante C

Rez.	T_{A1}	L	d_K	P	ξ_{KAT}	O_2	m_{KAT}
[%]	[°C]	[m]	[m]	[min]	[%]	[Mol.-%]	[kg]
37,5	1400	5	0,2	5	0-100	0	200

Ergebnisse:

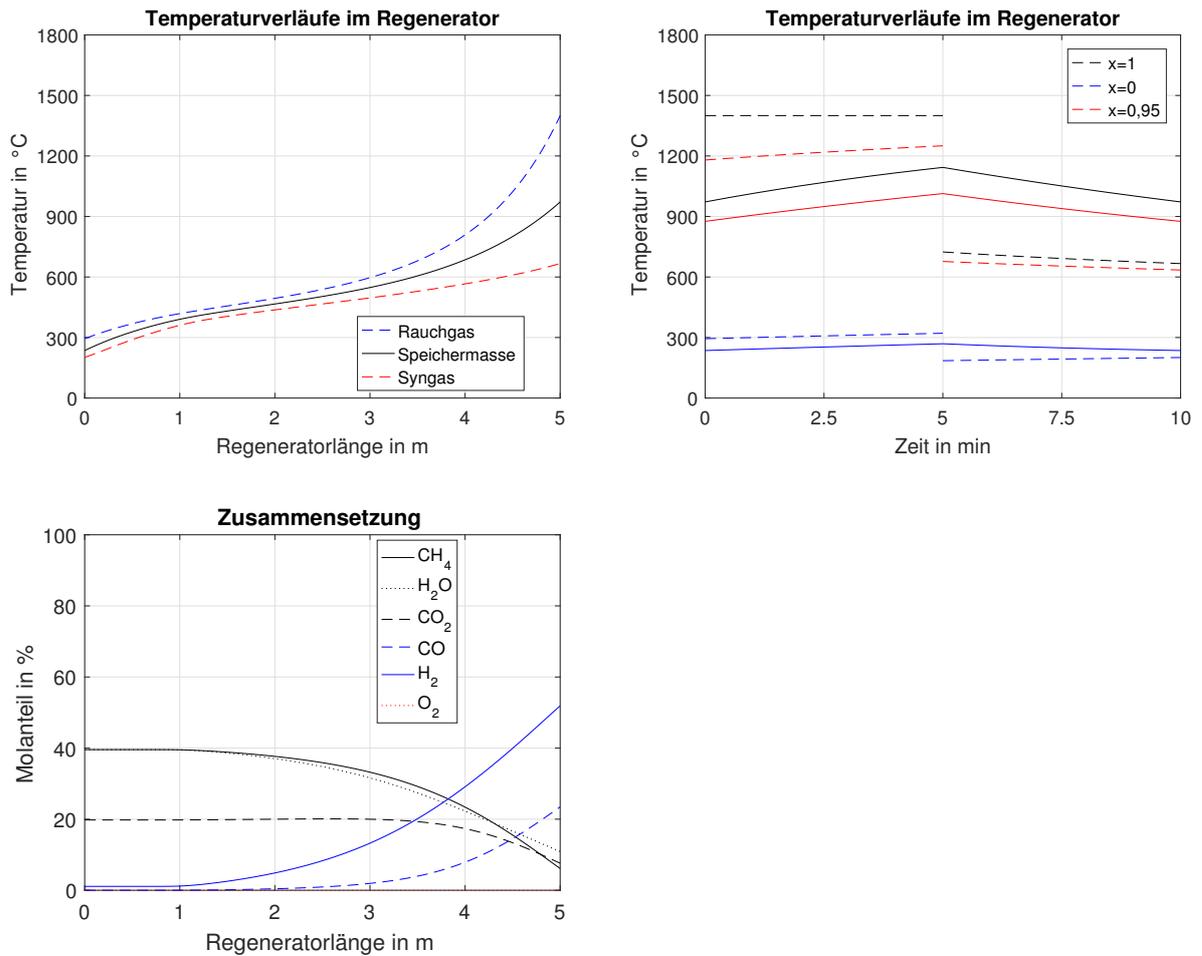


Abbildung 5.6.: Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante C

Variante D

In der **Variante D** wurden die in der Tabelle 5.7 ersichtlichen Parameter verwendet. Die rezirkulierte Rauchgasmenge soll 37,5% und die Abgastemperatur aus dem Schmelzofen T_{A1} 1400 °C betragen. Der Regenerator soll dabei eine Länge L von 5 m besitzen und der Kugeldurchmesser d_K 100 mm aufweisen. Die Periodendauer P soll 10 min betragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 abgebildet.

Durch Reduzierung der Kugeldurchmesser von 200 auf 100 mm wird die wärmeübertragende Oberfläche im Regenerator deutlich erhöht. Die konvektive Wärmeübertragung wird dadurch wesentlich verbessert.

Zusätzlich wird die Periodendauer auf 10 min erhöht, was zu geringeren Umschaltverlusten führt. Die obersten Speicherelemente erfahren dadurch während einer Periodendauer von 10 Minuten eine überaus große Temperaturdifferenz von rund 600 K. In Hinblick auf die Temperaturwechselbeständigkeit der keramischen Speichermasse ist daher eine kürzere Periodendauer zu bevorzugen.

Die Temperaturverläufe der Speichermasse und der Gasströmungen sind im unteren Bereich des Regenerators bis ungefähr 4 m weitgehend identisch. Darüber steigen die Verläufe unterschiedlich stark an. Das Rauchgas besitzt am oberen Eintritt des Regenerators eine zeitlich konstante Temperatur von 1400 °C und verlässt den Regenerator während der gesamten Periodendauer mit rund 150 °C. Das Brennstoff-Rauchgasgemisch strömt mit einer Temperatur von rund 150 °C in den Regenerator. Das Synthesegas verlässt den Regenerator zu Beginn der Periode mit einer Temperatur von rund 750 °C und nach 5 Minuten mit rund 600 °C. Die Temperatur der Speichermasse nimmt dabei einen Mittelwert zwischen den beiden Gasströmungen an.

5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators

Tabelle 5.7.: Parameter - Variante D

Rez.	T_{A1}	L	d_K	P	ξ_{KAT}	O_2	m_{KAT}
[%]	[°C]	[m]	[m]	[min]	[%]	[Mol.-%]	[kg]
37,5	1400	5	0,1	10	0-100	0	200

Ergebnisse:

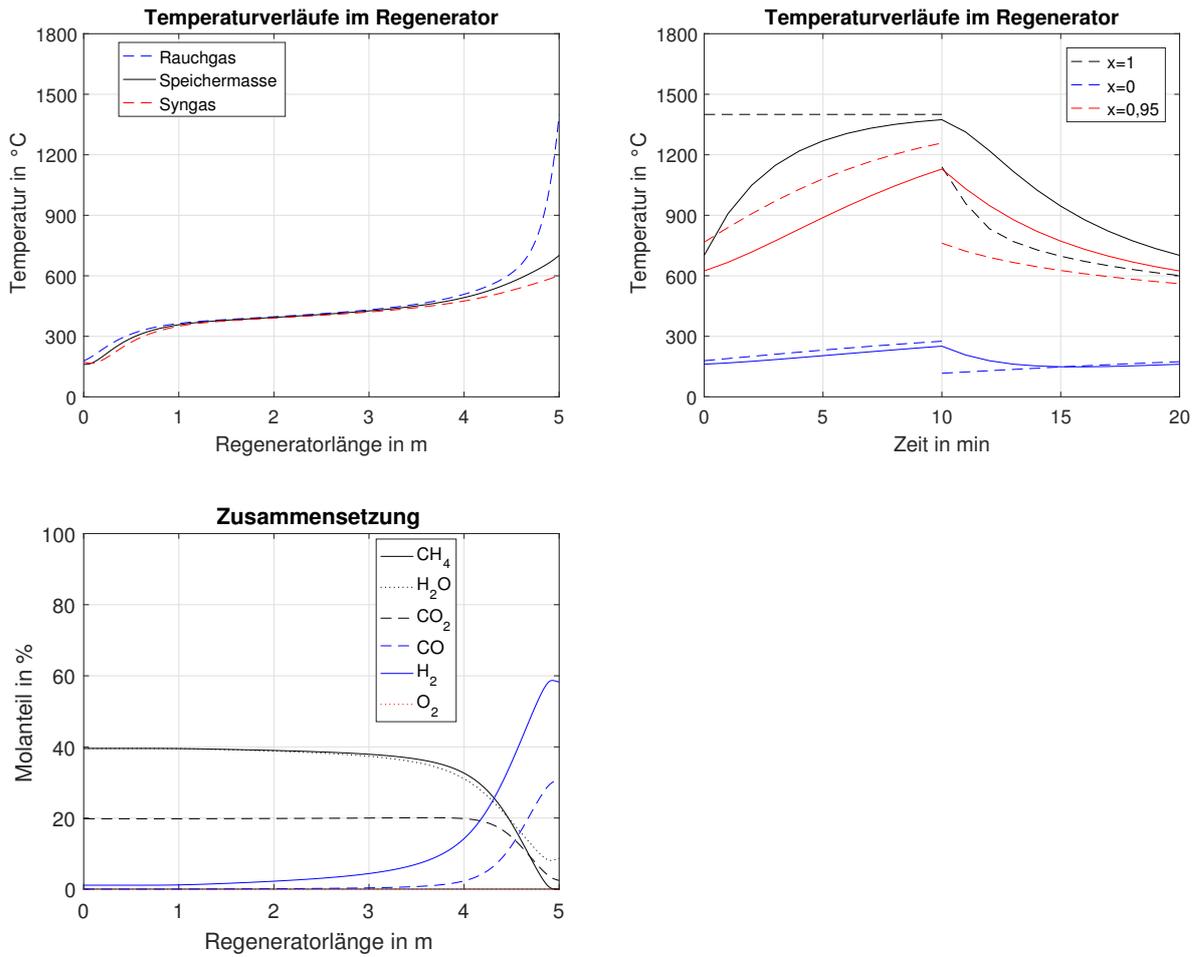


Abbildung 5.7.: Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante D

Variante E

In der **Variante E** wurden die in der Tabelle 5.8 ersichtlichen Parameter verwendet. Die rezirkulierte Rauchgasmenge soll 37,5% und die Abgastemperatur aus dem Schmelzofen T_{A1} 1400 °C betragen. Der Regenerator soll dabei eine Länge L von 5 m besitzen und der Kugeldurchmesser d_K 100 mm aufweisen. Die Periodendauer P soll 10 min betragen. Im unteren Bereich des Regenerators ist der Einsatz eines Katalysators aufgrund der geringen Temperatur nicht sinnvoll und im obersten Bereich des Regenerators ist die Temperatur bereits sehr hoch und es besteht die Gefahr der Überhitzung. Bei einer Regeneratorlänge von 5 m reicht es deshalb aus, den Katalysator erst ab einer Länge von 3 m (60%) anzuordnen. Um zu hohe Temperaturen zu vermeiden, wird der Katalysator bis zu einer Länge von 4,75 m (95%) angeordnet. Die Zugabe von Sauerstoff verringert einerseits die Kohlenstoffbildung und erhöht andererseits die interne Energiezufuhr durch die ablaufende partielle Oxidation. In dieser Variante wurde daher dem Brennstoffgemisch eine Sauerstoffmenge in Höhe von 3,8 Mol.-% beigemischt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 abgebildet.

Die chemische Reaktion setzt im Bereich des Katalysators aufgrund der bereits erhöhten Temperatur sehr sprunghaft ein. Vor und nach dem Katalysator bleiben die Molanteile der betrachteten Komponenten konstant. Das Synthesegas besitzt am Ende der Katalysatorschüttung ($x = 0,95$) zu Beginn der Periode eine Temperatur von rund 900 °C und am Ende der Periode eine Temperatur von rund 600 °C. Das Synthesegas erfährt im obersten Bereich aber noch eine Temperaturzunahme und es verlässt den Regenerator zu Beginn der Periode mit einer Temperatur von rund 1300 °C und am Ende der Periode mit einer Temperatur von rund 900 °C.

Der Sauerstoff reagiert sehr schnell und setzt daher zu Beginn der Katalysatorschüttung aufgrund der ablaufenden Oxidation Wärme frei. Das äußert sich in einem örtlichen Temperaturanstieg von rund 50 K. Der Katalysator durchläuft im obersten Bereich einen Temperaturbereich von rund 700 bis 1200 °C. Die Speichermasse erwärmt sich dabei am Regeneratöraustritt von 1000 auf 1400 °C.

5. Thermodynamisches Modell eines TCR Regenerators

Tabelle 5.8.: Parameter - Variante E

Rez.	T_{A1}	L	d_K	P	ξ_{KAT}	O_2	m_{KAT}
[%]	[°C]	[m]	[m]	[min]	[%]	[Mol.-%]	[kg]
37,5	1400	5	0,1	10	60-95	3,8	200

Ergebnisse:

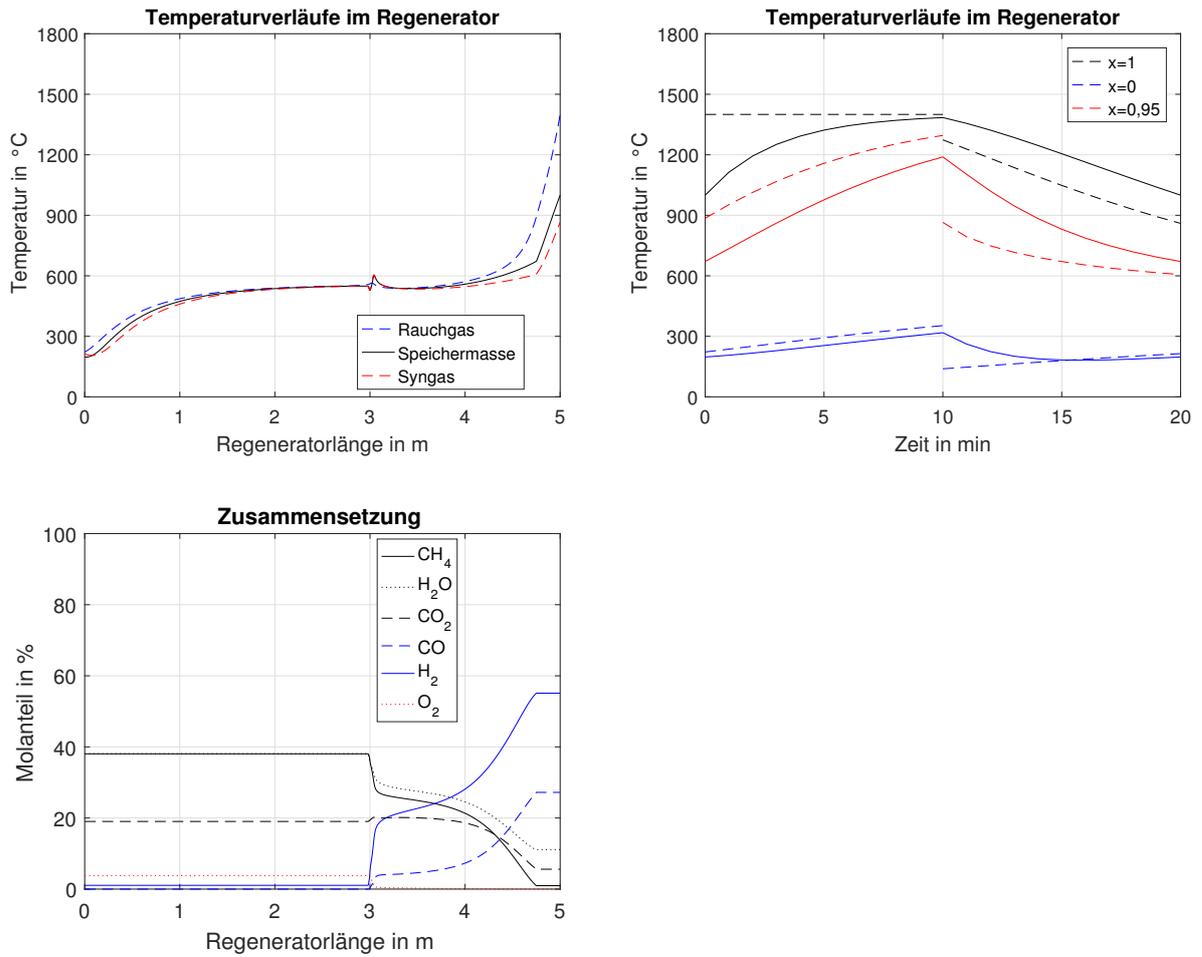


Abbildung 5.8.: Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante E

6. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Anwendung der TCR (Thermochemical Regeneration) Technologie bei der Wärmerückgewinnung von Oxy-Fuel betriebenen Glasschmelzöfen sind nennenswerte Steigerungen des feuerungstechnischen Wirkungsgrades möglich. Dieser kann in Abhängigkeit der Ofenabgastemperatur im Vergleich zur regenerativen Luftvorwärmung um bis zu 30 % und im Vergleich zu Oxy-Fuel Anlagen um bis zu 25 % gesteigert werden. Damit ist sowohl eine Reduzierung der benötigten Brennstoff-, bzw. Sauerstoffmenge als auch eine Verminderung der Emissionen verbunden. Die Brenner müssen an die Verbrennung von Synthesegas angepasst werden. Die adiabate Verbrennungstemperatur wird durch die Verbrennung des reformierten Brennstoffes im Vergleich zur Oxy-Fuel Verbrennung geringfügig reduziert.

Die Baugröße der TCR Regeneratoren ist aufgrund des reduzierten Volumenstroms im Vergleich zu herkömmlichen Wärmeregeneratoren etwas kleiner. Die Temperaturverläufe in einem TCR Regenerator können durch Variation der Speichermassenelemente, bzw. der Periodendauer beeinflusst werden. Durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Speichermasse (z. B. Kugeln) kann das notwendige Speichervolumen verkleinert, sowie die Periodendauer verkürzt werden und umgekehrt. Bei Verwendung von Kugelschüttungen wird die Verstopfungsgefahr durch Staub aus dem Abgas etwas erhöht. Durch den zyklischen Wechsel der Strömungsrichtung wird im Regenerator aber ein Spüleffekt eingeleitet, der den Ablagerungen entgegenwirkt.

Aufgrund von stöchiometrischen Bedingungen muss zur vollständigen Reformierung des Brennstoffs in Synthesegas eine Abgasmenge in Höhe von 25 % rezirkuliert werden. Die im Abgas enthaltene Energie reicht aber auch bei Abgastemperaturen von 1700 °C nicht aus, um eine vollständige chemische Umwandlung des Brennstoffs in Synthesegas sicherzustellen.

Berechnungen des chemischen Gleichgewichtszustandes haben ergeben, dass bei der Reformierung aufgrund des relativ geringen Wasserdampfgehalts eine Kohlenstoffbildung zu erwarten ist. Um sicherzustellen, dass das Synthesegas keinen festen Kohlenstoff beinhaltet, muss der rezirkulierte Rauchgasstrom dahingehend erhöht werden. Für den betrachteten Temperaturbereich des Abgases von 1400 bis 1700 °C reicht dafür eine rezirkulierte Abgasmenge in Höhe von 37,5 % aus. Die Zugabe von rund 4 Mol.-% Sauerstoff zur Brennstoff/Abgasmischung führt zu einer zusätzlichen Absenkung der Kohlenstoffbildungsgrenze. Die Erhöhung der Abgasmenge und die Zugabe von Sauerstoff führen aber auch unweigerlich dazu, dass eine Restmenge an Wasserdampf und Kohlendioxid im Synthesegas verbleibt.

Die Reformierung kann dabei mit oder ohne Katalysator erfolgen. Aufgrund der hohen Temperaturen im Regenerator ist der Einsatz eines Katalysators nicht zwingend erforderlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber in diesem Fall relativ gering, wodurch Umsatzraten von maximal 50 % zu erwarten sind. Außerdem kommt es bei der reinen Gasphasenreaktion zu einer verstärkten Kohlenstoffbildung.

Der Einsatz eines Katalysators erhöht dabei die Reaktionsgeschwindigkeit, senkt die notwendige Reaktionstemperatur und in weiterer Folge die Temperatur des reformierten Brennstoffs. Außerdem kann mit dem Einsatz eines Katalysators die Kohlenstoffbildung reduziert und die erzielbare Produktmenge erhöht werden. Die katalytische Reaktion ist daher wesentlich effizienter und kann besser kontrolliert werden. Nachteilig ist aber vor allem eine mögliche Deaktivierung des Katalysators durch Schwefel- und Halogenverbindungen aus dem Abgas des Schmelzofens.

Bei der Reformierung von Methan werden vorwiegend kommerzielle Nickelkatalysatoren eingesetzt. Im Vergleich dazu besitzen Edelmetallkatalysatoren eine höhere Stabilität und Aktivität. Bei stark schadstoffbelasteten Ofenabgasen muss daher auf Edelmetallkatalysatoren (z. B. Rhodium) zurückgegriffen werden.

Mit einem numerischen Modell eines TCR Regenerators konnte gezeigt werden, dass sich das Verhalten von einem herkömmlichen Regenerator stark unterscheidet. Durch den Ablauf der endothermen Reaktionen bei der chemischen Umwandlung des Brennstoffs liegt im oberen Bereich des Regenerators ein starker Temperaturgradient vor. Durch Variation der Betriebsparameter kann dieser Effekt etwas verringert werden. Der Temperaturanstieg der Speichermasse während der Aufheizphase kann dadurch ebenfalls beeinflusst und reduziert werden.

Ausblick

In Bezug auf den Einsatz der TCR Technologie bei Glasschmelzöfen wurden bis dato noch keine Langzeitstudien veröffentlicht. Es können daher noch keine Aussagen über den Dauereinsatz der internen Reformierung des Brennstoffs bei einem Glasofen getroffen werden.

Der einsetzbare Katalysator hängt dabei sehr stark von der Abgaszusammensetzung des Schmelzofens ab. Der Katalysator muss bei den unterschiedlichen Glasschmelzöfen in Hinblick auf die Zusammensetzung des jeweiligen Ofenabgases abgestimmt werden. Im Idealfall wird ein kommerzieller und kostengünstiger Nickel-Katalysator mit Aluminiumoxid als Trägermaterial verwendet. Es können aber auch teure, dafür aber stabilere Edelmetallkatalysatoren verwendet werden.

Ein wesentlicher Aspekt der weiterführenden Untersuchungen der TCR Technologie sollte daher auf die Lebensdauer und Stabilität des Katalysators gelegt werden. Bei Verfahren ohne Katalysator gilt es die Kohlenstoffbildung zu untersuchen, da v. a. in der Gasphase verstärkt Kohlenstoff gebildet wird.

Die interne Reformierung eignet sich besonders gut bei Verfahren, die mit hohen Rauchgastemperaturen arbeiten. Die TCR Technologie kann daher grundsätzlich auch in anderen Bereichen, wie der Stahl- oder Zementindustrie zum Einsatz kommen.

Literatur

- [1] Wolfgang Trier. *Glasschmelzöfen: Konstruktion und Betriebsverhalten*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. DOI: [10.1007/978-3-642-82067-0](https://doi.org/10.1007/978-3-642-82067-0).
- [2] C. Philip Ross und G. Lincher Tincher. *Glass Melting Technology: A Technical and Economic Assessment*. Hrsg. von Margaret Rasmussen. Glass Manufacturing Industry Council, 2004.
- [3] Hisashi Kobayashi. »Thermochemical regenerative heat recovery process«. Patent EP 0953543A2. Praxair Technology Inc. 1999.
- [4] Steve Sikirica u. a. »Thermochemical Recuperation«. In: *Heat Treating Progress* (Aug. 2007), S. 28–31.
- [5] Helmut A. Schaeffer und Roland Langfeld. *Werkstoff Glas: Alter Werkstoff mit großer Zukunft*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. DOI: [10.1007/978-3-642-37231-5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37231-5).
- [6] Bianca Maria Scalet u. a. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU*. Techn. Ber. Luxembourg: European IPPC Bureau, 2013. DOI: [10.2791/69502](https://doi.org/10.2791/69502).
- [7] E. Specht und F. H. Becker. »Industrieöfen«. In: *Dubbel*. Hrsg. von Karl-Heinrich Grote und Jörg Feldhusen. 24. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014, K2–K7. DOI: [10.1007/978-3-642-38891-0_64](https://doi.org/10.1007/978-3-642-38891-0_64).
- [8] Hans Günther Hirschberg. *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*. Springer-Verlag, 1999.
- [9] Wolfgang Bender und Helmuth Hausen. »Wärmeübertragung in Regeneratoren«. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von VDI. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 1589–1603. DOI: [10.1007/978-3-642-19981-3_106](https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3_106).

- [10] Davide Basso u. a. »CFD Analysis of Regenerative Chambers for Energy Efficiency Improvement in Glass Production Plants«. In: *Energies* 8.8 (Aug. 2015), S. 8945–8961. DOI: [10.3390/en8088945](https://doi.org/10.3390/en8088945).
- [11] Ilse Schindler und Christoph Ronner. *Stand der Technik bei der Glasherstellung*. Techn. Ber. Wien: Umweltbundesamt, 1999.
- [12] A. Gonzalez u. a. »Optimelt™ Regenerative Thermo-Chemical Heat Recovery for Oxy-Fuel Glass Furnaces«. In: *75th Conference on Glass Problems: A Collection of Papers Presented at the 75th Conference on Glass Problems, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, November 3-6, 2014*. Hrsg. von S. K. Sundaram. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, S. 113–120. DOI: [10.1002/9781119117490.ch10](https://doi.org/10.1002/9781119117490.ch10).
- [13] Air Liquide. *Eco-Heatox*. 2016. URL: <http://www.ecoheatox.com/>.
- [14] Y. Joumani u. a. »Alglass Heat recovery: an advanced Oxy-combustion technology with heat recovery for glass furnaces makes sustainable performances«. In: *Verre* 16.5 (2010), S. 19–24. DOI: [10.1017/CB09781107415324.004](https://doi.org/10.1017/CB09781107415324.004).
- [15] Maximilian Ledinegg. *Dampferzeugung Dampfkessel, Feuerungen: einschließlich Atomreaktoren*. 2. Ausgabe. Springer-Verlag, 2013.
- [16] »Oxygen Pipeline and Piping Systems«. In: *EIGA IGC Doc 13/12/E* (2012).
- [17] Youssef Joumani u. a. »Oxygen and natural gas preheating for oxy-float glass«. In: *Glass International* (2010), S. 32–34.
- [18] Nobuhiro Maruoka u. a. »Feasibility Study for Recovering Waste Heat in the Steelmaking Industry Using a Chemical Recuperator«. In: *ISIJ International* 44.2 (2004), S. 257–262.
- [19] Anton Dick Liefink u. a. *Thermo Chemical Recuperator: Energy-Efficient Glass Melting*. 2015. URL: <http://www.industrialheating.com/articles/92281-thermo-chemical-recuperator-energy-efficient-glass-melting>.
- [20] Business Wire. *Praxair Signs Contracts to Install OPTIMELT and Oxygen Supply Systems with Leading Glassmaker*. 2016. URL: <http://www.businesswire.com/news/home/20160412006010/en/Praxair-Signs-Contracts-Install-OPTIMELT%C3%A2%C2%84%C2%A2-Oxygen-Supply>.

- [21] Andreas Seidel-Morgenstern. »Chemische Verfahrenstechnik«. In: *Dubbel*. Hrsg. von Karl-Heinrich Grote und Jörg Feldhusen. 24. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014, N20–N27. DOI: [10.1007/978-3-642-38891-0_88](https://doi.org/10.1007/978-3-642-38891-0_88).
- [22] National Institute of Standards und Technology. *NIST Chemistry WebBook*. 2016. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [23] Jens R. Rostrup-Nielsen. »Catalytic Steam Reforming«. In: *Catalysis: Science and Technology*. Hrsg. von John R Anderson und Michel Boudart. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, S. 1–117. DOI: [10.1007/978-3-642-93247-2_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-93247-2_1).
- [24] L.S. Neiva und L. Gama. »A Study on the Characteristics of the Reforming of Methane: A Review«. In: *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 4.3 (2010), S. 119–127. DOI: [10.5419/bjpg2010-0013](https://doi.org/10.5419/bjpg2010-0013).
- [25] Devendra Pakhare und James Spivey. »A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts«. In: *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), S. 7813–7837. DOI: [10.1039/c3cs60395d](https://doi.org/10.1039/c3cs60395d).
- [26] George A. Olah u. a. »Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO-2H₂) for methanol and hydrocarbon synthesis«. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.2 (2013), S. 648–650. DOI: [10.1021/ja311796n](https://doi.org/10.1021/ja311796n).
- [27] J H Lee und D L Trimm. »Catalytic Combustion of Methane«. In: *Fuel Processing Technology* 42.2-3 (1995), S. 339–359. DOI: [Doi10.1016/0378-3820\(94\)00091-7](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00091-7).
- [28] Chunshan Song und Wei Pan. »Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios«. In: *Catalysis Today* 98.4 (2004), S. 463–484. DOI: [10.1016/j.cattod.2004.09.054](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.054).
- [29] Helmuth Hausen. »Über die Theorie des Wärmeaustausches in Regeneratoren«. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik* 9 (1929), S. 173–200.
- [30] A.J. Willmott. »Digital computer simulation of a thermal regenerator«. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 7.11 (Nov. 1964), S. 1291–1302. DOI: [10.1016/0017-9310\(64\)90069-9](https://doi.org/10.1016/0017-9310(64)90069-9).
- [31] Mehdi Farniaei u. a. »Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of tri-reforming process for energy supplying: Modeling and simulation«. In: 20 (2014), S. 132–146. DOI: [10.1016/j.jngse.2014.06.010](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.06.010).

- [32] Nazim Muradov u. a. »Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions«. In: *Catalysis Today* 116.3 (2006), S. 281–288. DOI: [10.1016/j.cattod.2006.05.070](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.070).
- [33] Benjamin Tilo Schädel. »Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung«. Dissertation. Universität Karlsruhe, 2008.
- [34] Claudia Eßmann. »Untersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren während der Wasserdampfreformierung von Erdgas«. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [35] Dorit Wolf, Markus Höhenberger und Manfred Baerns. »External Mass and Heat Transfer Limitations of the Partial Oxidation of Methane over a Pt/MgO Catalyst«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36.8 (1997), S. 3345–3353. DOI: [10.1021/ie960739a](https://doi.org/10.1021/ie960739a).
- [36] Kaihu Hou und Ronald Hughes. »The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst«. In: *Chem. Eng. J.* 82.1-3 (2001), S. 311–328. DOI: [10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3).
- [37] Sofia D. Angeli u. a. »State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature«. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.5 (2014), S. 1979–1997. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.12.001](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.001).
- [38] Jianguo Xu und Gilbert F. Froment. »Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics«. In: *AIChE Journal* 35.1 (1989), S. 88–96. DOI: [10.1002/aic.690350109](https://doi.org/10.1002/aic.690350109).
- [39] Thoharudin, Arif Setyo Nugroho und Edy Suryono. »Computational Fluid Dynamics Simulation: Hydrogen Production from Biogas Autothermal in Monolithic Catalyst Reactor«. In: *Energy Procedia* 65 (2015), S. 352–361. DOI: [10.1016/j.egypro.2015.01.064](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.01.064).
- [40] R. K. Sahoo und S. Sarangi. »Effect of temperature-dependent specific heat of the working fluid on the performance of cryogenic regenerators«. In: *Cryogenics* 25.10 (1985), S. 583–590. DOI: [10.1016/0011-2275\(85\)90180-8](https://doi.org/10.1016/0011-2275(85)90180-8).
- [41] RAG, Ruhrkohle und Herne. *Reaktionsgrundlage für die Hochtemperaturcrackung von teerhaltigen Rohgasen der Kokerei*. Luxemburg: Europäische Kommission, 1999. ISBN: 9282863484.

- [42] Mohamad Hassan Amin u. a. »Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalyst and kinetic mechanism«. In: *APCChE 2015 Congress Incorporating Chemeca* (2015).
- [43] Artur J. Majewski und Joseph Wood. »Tri-reforming of methane over Ni@SiO₂ catalyst«. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.24 (2014), S. 12578–12585. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.06.071](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.071).
- [44] Ali Ashour AL-Dhfeery und Ala'a Abdulrazaq Jassem. »Modeling and simulation of an industrial secondary reformer reactor in the fertilizer plants«. In: *International Journal of Industrial Chemistry* 3.1 (2012), S. 14. DOI: [10.1186/2228-5547-3-14](https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-14).
- [45] M. E E Abashar. »Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors«. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 29.8 (2004), S. 799–808. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2003.09.010](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.09.010).
- [46] Verband der Keramischen Industrie e.V. *Brevier: Technische Keramik*. Lauf: Fahner Verlag, 2003. ISBN: 3924158770.
- [47] Hans Dieter Baehr und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. 8. Auflage. Springer-Verlag, 2009. DOI: [10.1007/978-3-642-36558-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36558-4).
- [48] Volker Gnielinski. »Wärmeübertragung Partikel – Fluid in durchströmten Haufwerken«. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von VDI. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 839–840. DOI: [10.1007/978-3-642-19981-3_50](https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3_50).
- [49] Michael Kleiber und Ralph Joh. »Flüssigkeiten und Gase«. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von VDI e.V. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 357–488. DOI: [10.1007/978-3-642-19981-3_20](https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3_20).
- [50] Alfons Mersmann. »Druckverlust und Flutgrenze in berieselten Packungen«. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von VDI e.V. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 1346–1353. DOI: [10.1007/978-3-642-19981-3_81](https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3_81).

Abbildungsverzeichnis

2.1. Querbeheizte Durchflusswanne mit regenerativer Luftvorwärmung	8
2.2. Wannenofen für Behälterglas mit querseitiger Brenneranordnung	9
2.3. Grundriss und Längsschnitt einer Flachglaswanne	10
2.4. Flammenlage bei einer Querbrennerwanne	12
2.5. Flammenlage bei einer U-Flamme	13
2.6. Feuerungsanlage mit Wärmerückgewinnung aus dem Ofenabgas	15
2.7. Hochgezogene Kammer eines Regenerators	17
2.8. Regenerator mit U-Flammenanordnung	18
2.9. Speichersteine für große Regeneratoren	19
3.1. TCR Konzept bei Glasschmelzöfen	25
3.2. TCR System mit Angabe der stöchiometrischen Gleichungen bei einer vollständigen Reformierung und stöchiometrischer Verbrennung bezogen auf 1 mol CH ₄	33
3.3. Reaktionsenthalpie für die vollständige und unvollständige Reformierung von Methan mit Wasserdampf und Kohlendioxid in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur	35
3.4. Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichts- zustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan ohne Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktion- stemperatur bei einem Eduktverhältnis von CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ = 3 : 2 : 1	38
3.5. Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ = 3 : 2 : 1 ohne Berücksichti- gung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung	39

3.6.	Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$	40
3.7.	Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 3 : 2 : 1$ mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung	41
3.8.	Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 2 : 2 : 1$	42
3.9.	Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 2 : 2 : 1$ mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung	43
3.10.	Berechnungsmodell zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustandes des Synthesegases bei der Reformierung von Methan mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 10 : 10 : 5 : 1$	44
3.11.	Zusammensetzung im chemischen Gleichgewichtszustand bei einem Eduktverhältnis von $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 10 : 10 : 5 : 1$ mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Angabe des Temperaturbereichs der Synthesegasmischung	45
4.1.	Modell der Verbrennung mit Luft	49
4.2.	Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$	50
4.3.	Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$ mit einer Abgastemperatur von 1400 und 1700 °C	51
4.4.	Adiabate Verbrennungstemperatur bei der Verbrennung von Methan mit Luft bei einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,05$	52
4.5.	Modell der Verbrennung von Erdgas mit Sauerstoff inkl. Sauerstoffvorbereitung	53

4.6. Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$	54
4.7. Abgastemperaturen T_{A2} bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$	55
4.8. Modell der Verbrennung von Synthesegas mit Sauerstoff durch die interne Reformierung von Erdgas	56
4.9. Feuerungstechnischer Wirkungsgrad bei der Verbrennung von Synthesegas mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$ durch eine interne Reformierung des Brennstoffs	57
4.10. Adiabate Verbrennungstemperatur bei der Verbrennung von Synthesegas mit Sauerstoff bei einem Sauerstoffüberschuss von $\lambda = 1,05$	58
4.11. Synthesegastemperatur T_{Syn} bei der internen Reformierung des Brennstoffs in Abhängigkeit der Abgastemperatur T_{A1}	59
5.1. Aufbau eines kombinierten Gitterwerks	76
5.2. Schüttungen von Kugeln gleicher Größe	78
5.3. Gitternetz des numerischen Berechnungsverfahrens	81
5.4. Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante A	87
5.5. Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante B	89
5.6. Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante C	91
5.7. Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante D	93
5.8. Temperaturverläufe und Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Regenerator - Variante E	95

Tabellenverzeichnis

5.1. Reaktionen bei der Reformierung von Methan	65
5.2. Parameter der Reaktionskinetik	67
5.3. Van't Hoff Parameter für die Adsorption	67
5.4. Parameter - Variante A	87
5.5. Parameter - Variante B	89
5.6. Parameter - Variante C	91
5.7. Parameter - Variante D	93
5.8. Parameter - Variante E	95

Anhang A.

Matlab Code

```

1  %%% MASTERARBEIT
2  %%% Optimierung eines Glasofens durch interne Reformierung von Erdgas
3  %%% TU Graz, Institut für Wärmetechnik, 2016
4  %%% Autor: Christian Gaber
5
6  clear; close all;
7
8  %% Thermodynamische Basisdaten
9
10 R = 8.314;      % J/(mol*K) % Allgemeine Gaskonstante
11 pges = 1.01325; % bar      % Gesamtdruck
12
13 % Standardbildungenthalpien (Quelle: NIST)
14 DB_Hm0_H2O = -241830; % J/mol % Wasserdampf
15 DB_Hm0_CO = -110530; % J/mol % Kohlenmonoxid
16 DB_Hm0_CO2 = -393510; % J/mol % Kohlendioxid
17 DB_Hm0_CH4 = -74870; % J/mol % Methan
18 DB_Hm0_H2 = 0; % J/mol % Wasserstoff
19 DB_Hm0_O2 = 0; % J/mol % Sauerstoff
20
21 %% Regeneratordaten
22
23 tU = 10*60; % s % Umschaltzeit %%% 5 - 20 min
24 LR = 05; % m % Regeneratorlänge %%% 5 - 10 m
25 AR = 10; % m^2 % Querschnittsfläche %%% 10 - 20 m^2
26 VR = LR*AR; % m^3 % Regeneratorvolumen
27
28 %% Speichermasse
29 % Al2O3 Keramikkkugeln
30
31 DK = 0.10; % m % Kugeldurchmesser %%% 0.03 - 0.4 m
32 eK = 0.4; % - % Hohlraumanteil %%% 0.26 - 0.48
33 rhoK = 385; % kg/m^3 % Dichte der Kugeln
34 TK = 700; % K % Anfangstemperatur der Speichermasse
35
36 VKi = DK^3*pi/6; % m^3 % Kugelvolumen
37 AKi = DK^2*pi; % m^2 % Kugeloberfläche
38
39 VK = (1 - eK)*VR; % m^3 % Volumen der Speichermasse
40 AK = AKi/VKi*VK; % m^2 % Wärmeübertragende Oberfläche
41 mK = rhoK*VK; % kg % Masse des Speichermaterials
42 nK = VK/VKi; % - % Anzahl der Kugeln
43
44 %% Stoffströme [CH4, H2O, CO2, CO, H2, O2]
45
46 r = 0.375; % - % Rezirkulationsanteil des Rauchgases %%% 0.25 - 0.375
47
48 % Teilstrom {CH4 + O2} Regeneratoreintritt
49 TBO = 25 + 273.15; % K % Brennstofftemperatur
50 nB = 36; % kmol/h % Methan
51 nO2 = 3.6; % kmol/h % Sauerstoff %%% 0 - 3.6
52 nBO = [nB 0 0 0 0 nO2]; % kmol/h
53
54 % Vollständige Reformierung: CH4 + 2/3 H2O + 1/3 CO2 => 4/3 CO + 8/3 H2
55 % Verbrennung: 4/3 CO + 8/3 H2 + 2 O2 => 8/3 H2O + 4/3 CO2
56
57 % Rauchgas
58 TRG_0 = 1400 + 273.15; % K % Abgastemperatur %%% 1400 - 1700°C
59 TRG = 1200; % K % Mittlere Abgastemperatur
60 nRG_H2O = 8/3*nB; % kmol/h % Wasserdampf

```

```

61 nRG_CO2 = 4/3*nB;          % kmol/h % Kohlendioxid
62
63 nRG = [0 nRG_H2O nRG_CO2 0 0 0]; % kmol/h
64 nRGges = sum(nRG);        % kmol/h
65 VRG = nRGges/3.6*R*TRG/pges/1e5; % m^3/s % Mittlerer Volumenstrom
66
67 % Syngas
68 TRZ = 1000;              % K      % Mittlere Temperatur
69 nCH4_0 = nB;             % kmol/h % Methan
70 nH2O_0 = r*nRG_H2O;     % kmol/h % Rez. Wasserdampf
71 nCO2_0 = r*nRG_CO2;    % kmol/h % Rez. Kohlendioxid
72 nCO_0 = 0;              % kmol/h % Kohlenmonoxid
73 nH2_0 = 1.0;           % kmol/h % Wasserstoff          %%%> !0 Numerik
74 nO2_0 = nO2;          % kmol/h % Sauerstoff
75
76 nRZ_0 = [nCH4_0 nH2O_0 nCO2_0 nCO_0 nH2_0 nO2_0]; % kmol/h
77 nRZges_0 = sum(nRZ_0); % kmol/h
78 VRZ = nRZges_0/3.6*R*TRZ/pges/1e5; % m^3/s % Mittlerer Volumenstrom
79
80 % Partialdrücke Syngas
81 pCH4_0 = pges*nCH4_0/nRZges_0; % bar
82 pH2O_0 = pges*nH2O_0/nRZges_0; % bar
83 pCO2_0 = pges*nCO2_0/nRZges_0; % bar
84 pCO_0 = pges*nCO_0/nRZges_0; % bar
85 pH2_0 = pges*nH2_0/nRZges_0; % bar
86 pO2_0 = pges*nO2_0/nRZges_0; % bar
87
88 %% Wärmeübergangskoeffizient (Berechnet nach VDI)
89
90 psi = eK;                % -      % Hohlraumanteil
91 A_f = AR;                % m^2    % Gesamte Querschnittsfläche
92 w_f_1 = VRG/A_f;        % m/s    % Strömungsgeschwindigkeit (Leerrohr) Aufheizphase
93 w_f_2 = VRZ/A_f;        % m/s    % Strömungsgeschwindigkeit (Leerrohr) Reformierung
94
95 f_a = 1 + 1.5*(1 - psi); % -      % Formfaktor für Kugeln
96
97 % Rauchgas (Werte bei der mittleren Temperatur)
98 [eta,lambda,M] = GAS2(TRZ); % Stoffwerte bei der mittleren Temperatur
99 ETA1 = eta*nRG'/nRGges; % Dyn. Viskosität in Pa*s
100 LAMBDA1 = lambda*nRG'/nRGges; % Wärmeleitfähigkeit in W/(m*K)
101 [~,cp,~] = GAS(TRZ);
102 cp1 = cp./M*nRG'/nRGges; % Wärmekapazität in kJ/(kg*K)
103 Pr1 = ETA1/LAMBDA1*cp1*1000; % Prandtl Zahl
104
105 rho1 = pges*1e5/R/1e3/TRZ*M*nRG'/nRGges; % Dichte in kg/m^3
106 nuel = ETA1/rho1; % Kin. Viskosität in m^2/s
107 Re1 = w_f_1*DK/nuel/psi; % Reynolds Zahl
108
109 Nu_lam1 = 0.664*Re1^(1/2)*Pr1^(1/3);
110 Nu_tur1 = 0.037*Re1^(0.8)*Pr1/(1 + 2.443*Re1^(-0.1))*(Pr1^(2/3) - 1);
111 Nu_Einzell = 2 + (Nu_lam1^2 + Nu_tur1^2)^(1/2);
112 Nu1 = f_a*Nu_Einzell; % Nusselt Zahl
113
114 a1 = Nu1*LAMBDA1/DK; % W/(m^2*K) % Wärmeübergangskoeffizient
115
116 % Syngas (Werte bei der mittleren Temperatur ohne chem. Reaktion)
117 [eta,lambda,M] = GAS2(TRZ); % Stoffwerte bei der mittleren Temperatur
118 ETA2 = eta*nRZ_0'/nRZges_0; % Dyn. Viskosität in Pa*s
119 LAMBDA2 = lambda*nRZ_0'/nRZges_0; % Wärmeleitfähigkeit in W/(m*K)
120 [~,cp,~] = GAS(TRZ);

```

```

121 cp2 = cp./M*nRZ_0'/nRZges_0;      % Wärmekapazität in kJ/(kg*K)
122 Pr2 = ETA2/LAMBDA2*cp2*1000;      % Prandtl Zahl
123
124 rho2 = pges*1e5/R/1e3/TRZ*M*nRZ_0'/nRZges_0; % Dichte in kg/m^3
125 nue2 = ETA2/rho2;                  % Kin. Viskosität in m^2/s
126 Re2 = w_f_2*DK/nue2/psi;          % Reynolds Zahl
127
128 Nu_lam2 = 0.664*Re2^(1/2)*Pr2^(1/3);
129 Nu_tur2 = 0.037*Re2^(0.8)*Pr2/(1 + 2.443*Re2^(-0.1)*(Pr2^(2/3) - 1));
130 Nu_Einzel2 = 2 + (Nu_lam2^2 + Nu_tur2^2)^(1/2);
131 Nu2 = f_a*Nu_Einzel2;              % Nusselt Zahl
132
133 a2 = Nu2*LAMBDA2/DK; % W/(m^2*K) % Wärmeübergangskoeffizient
134
135 %% Druckverlust über dem Festbett (Berechnet nach VDI)
136
137 Dp1 = 2 * rho1 * (w_f_1^2)/2 * (1 - psi)/(psi^3*DK)*LR; % Pa
138
139 %% Berechnungsnetz
140
141 % Schrittweite in z (Ort)
142 zi = 1000; % - % Anzahl der Ortsschritte
143 dz = LR/zi; % m % Schrittweite
144 z = 0:dz:LR;
145
146 % Schrittweite in t (Zeit)
147 ti = 1000; % - % Anzahl der Zeitschritte
148 dt = tU/ti; % s % Schrittweite
149 t = 0:dt:tU;
150
151 %% Berechnungsmatrizen
152
153 % Temperaturen
154 T = zeros(length(t),length(z));
155 Ts = zeros(length(t),length(z));
156
157 % Stoffmengen
158 nCH4 = zeros(length(t),length(z));
159 nH2O = zeros(length(t),length(z));
160 nCO2 = zeros(length(t),length(z));
161 nCO = zeros(length(t),length(z));
162 nH2 = zeros(length(t),length(z));
163 nO2 = zeros(length(t),length(z));
164
165 nCO(:,1) = nCO_0;
166 nH2O(:,1) = nH2O_0;
167 nCO2(:,1) = nCO2_0;
168 nH2(:,1) = nH2_0;
169 nO2(:,1) = nO2_0;
170 nCH4(:,1) = nCH4_0;
171
172 % Partialdrücke
173 pCH4 = zeros(length(t),length(z));
174 pH2O = zeros(length(t),length(z));
175 pCO2 = zeros(length(t),length(z));
176 pCO = zeros(length(t),length(z));
177 pH2 = zeros(length(t),length(z));
178 pO2 = zeros(length(t),length(z));
179
180 pCO(:,1) = pCO_0;

```

```

181 pH2O(:,1) = pH2O_0;
182 pCO2(:,1) = pCO2_0;
183 pH2(:,1) = pH2_0;
184 pO2(:,1) = pO2_0;
185 pCH4(:,1) = pCH4_0;
186
187 % Anfangstemperatur des Katalysators
188 Ts(1,:) = TK; % K
189
190 % Anfangstemperatur des Rauchgases
191 T(:,1) = TRG_0; % K
192
193 %% Katalysator
194 % Ni/Al2O3
195
196 mKAT = 20; % kg % Katalysatormasse %%% 20 - 200
197 dmKAT = mKAT/LR; % kg/m % Gewichtete Katalysatormasse
198
199 % Effektivitätsfaktoren der Reaktionen
200 e1 = 0.07; % - % CH4 + H2O <-> CO + 3H2
201 e2 = 0.7; % - % CO + H2O <-> CO2 + H2
202 e3 = 0.06; % - % CH4 + 2 H2O <-> CO2 + 4 H2
203 e4 = 0.05; % - % CH4 + 2 O2 -> CO2 + 2 H2O
204
205 % KAT - Verteilung
206 s = 600; %%% 600
207 p = 950; %%% 950
208 vx = zeros(length(z),1);
209 vx(s-3:s-3,1) = 0.01;
210 vx(s-2:s-2,1) = 0.05;
211 vx(s-1:s-1,1) = 0.1;
212 vx(s:s,1) = 0.5;
213 vx(s+1:p,1) = 1;
214
215 %% Berechnungsvorschrift
216
217 k = 500; % Anzahl der Aufheizphasen (quasi-stationärer Zustand)
218
219 for n = 1:k
220
221 % Aufheizvorgang
222
223 for i = 1:length(t) % Zeit
224
225 for j = 1:length(z) % Ort
226
227 [%~,cmp,~] = GAS(T(i,j)); % in J/(mol*K)
228 H = cmp*nRG'/3.6; % in W/K
229
230 Q = a1*AK*(T(i,j) - Ts(i,j)); % in W
231 T(i,j+1) = T(i,j) - Q/LR/H*dz;
232 Ts(i+1,j) = Ts(i,j) + Q/VK/rhoK/cpK(Ts(i,j))*dt;
233
234 end
235 end
236
237 T_x = T;
238 Ts_x = Ts;
239
240 T(:,1) = tMIX( nRG, nBO, T_x, TBO, z, t, r );

```

```

241     Ts(1,:) = fliplr(Ts_x(length(t),:));
242
243     % Abkühlvorgang mit interner Reformierung
244
245     for i = 1 : length(t) % Zeit
246
247         for j = 1 : length(z) % Weg
248             %
249             [~,cmp,~] = GAS(T(i,j)); % in J/(mol*K)
250             H = cmp*[nCH4(i,j) nH2O(i,j) nCO2(i,j) nCO(i,j) ...
251                 nH2(i,j) nO2(i,j)]'/3.6; % in W/K
252
253             Q = a2*AK*(T(i,j) - Ts(i,j)); % in W
254             %
255             K1 = exp(30.420 - 27106/T(i,j));
256             K2 = exp(-3.798 + 4160/T(i,j));
257             K3 = exp(34.218 - 31266/T(i,j));
258             %
259             KCH4 = 6.65e-4*exp(38280/R/T(i,j));
260             KCO = 8.23e-5*exp(70650/R/T(i,j));
261             KH2 = 6.12e-9*exp(82900/R/T(i,j));
262             KH2O = 1.77e5*exp(-88680/R/T(i,j));
263             K_C_CH4 = 4.02e5*exp(-103500/R/T(i,j));
264             K_C_O2 = 5.08e4*exp(-66200/R/T(i,j));
265             %
266             kin1 = 4.2248e15*exp(-240100/R/T(i,j));
267             kin2 = 1.955e06*exp(-67130/R/T(i,j));
268             kin3 = 1.0202e15*exp(-243900/R/T(i,j));
269             kin4 = 5.852e17*exp(-204000/R/T(i,j));
270             %
271             DEN = 1 + KCH4*pCH4(i,j) + KCO*pCO2(i,j) + KH2*pH2(i,j) + ...
272                 KH2O*pH2O(i,j)/pH2(i,j);
273             DEC = (1 + K_C_CH4*pCH4(i,j) + K_C_O2*pO2(i,j));
274             %
275             r1 = e1*kin1/pH2(i,j)^2.5/DEN^2*(pCH4(i,j)*pH2O(i,j) - ...
276                 pH2(i,j)^3*pCO(i,j)/K1);
277             r2 = e2*kin2/pH2(i,j)/DEN^2*(pCO(i,j)*pH2O(i,j) - ...
278                 pH2(i,j)*pCO2(i,j)/K2);
279             r3 = e3*kin3/pH2(i,j)^3.5/DEN^2*(pCH4(i,j)*pH2O(i,j)^2 - ...
280                 pH2(i,j)^4*pCO2(i,j)/K3);
281             r4 = e4*kin4*pCH4(i,j)*pO2(i,j)^2/DEC^2;
282             %
283             nCH4(i,j+1) = nCH4(i,j) - (r1 + r3 + r4)*dmKAT*dz*vx(j);
284             nH2O(i,j+1) = nH2O(i,j) - (r1 + r2 + 2*r3 - 2*r4)*dmKAT*dz*vx(j);
285             nCO2(i,j+1) = nCO2(i,j) + (r2 + r3 + r4)*dmKAT*dz*vx(j);
286             nCO(i,j+1) = nCO(i,j) + (r1 - r2)*dmKAT*dz*vx(j);
287             nH2(i,j+1) = nH2(i,j) + (3*r1 + r2 + 4*r3)*dmKAT*dz*vx(j);
288             nO2(i,j+1) = nO2(i,j) - (2*r4)*dmKAT*dz*vx(j);
289             %
290             nges = nCO(i,j+1) + nH2O(i,j+1) + nCO2(i,j+1) + ...
291                 nH2(i,j+1) + nO2(i,j+1) + nCH4(i,j+1);
292             %
293             pCO(i,j+1) = pges*nCO(i,j+1)/nges;
294             pH2O(i,j+1) = pges*nH2O(i,j+1)/nges;
295             pCO2(i,j+1) = pges*nCO2(i,j+1)/nges;
296             pH2(i,j+1) = pges*nH2(i,j+1)/nges;
297             pO2(i,j+1) = pges*nO2(i,j+1)/nges;
298             pCH4(i,j+1) = pges*nCH4(i,j+1)/nges;
299             %
300             Hf = (DB_Hm0_CH4*(r1 + r3 + r4)*(-1) + ...

```

```

301         DB_Hm0_H2O*(r1 + r2 + 2*r3 - 2*r4)*(-1) + ...
302         DB_Hm0_CO2*(r2 + r3 + r4) + ...
303         DB_Hm0_CO*(r1 - r2) + ...
304         DB_Hm0_H2*(3*r1 + r2 + 4*r3) + ...
305         DB_Hm0_O2*(2*r4)*(-1))/3.6*mKAT*vX(j);
306     T(i,j+1) = T(i,j) - (Q + Hf)/LR/H*dz;
307     Ts(i+1,j) = Ts(i,j) + Q/VK/rhoK/cpK(Ts(i,j))*dt;
308     end
309 end
310
311 T_y = T;
312 Ts_y = Ts;
313
314 T(:,1) = TRG_0;
315 Ts(1,:) = fliplr(Ts(length(t),:));
316
317 end
318
319 %% Diagramme
320
321 figure(1)
322 NGES = nCH4(1,1:length(z)) + nH2O(1,1:length(z)) + nCO2(1,1:length(z)) + ...
323     nCO(1,1:length(z)) + nH2(1,1:length(z)) + nO2(1,1:length(z));
324 plot(z,nCH4(1,1:length(z))./NGES*100,'k'); hold;
325 plot(z,nH2O(1,1:length(z))./NGES*100,'k');
326 plot(z,nCO2(1,1:length(z))./NGES*100,'k--');
327 plot(z,nCO(1,1:length(z))./NGES*100,'b--');
328 plot(z,nH2(1,1:length(z))./NGES*100,'b');
329 plot(z,nO2(1,1:length(z))./NGES*100,'r');
330 set(gca,'fontsize',14)
331 axis([-inf inf 0 100])
332 grid;
333 title('Zusammensetzung');
334 xlabel('Regeneratorlänge in m');
335 ylabel('Molanteil in %');
336 legend('CH_4','H_2O','CO_2','CO','H_2','O_2','location','best');
337
338 %%
339 figure(2)
340 plot(t/60,T_x(:,1)-273.15,'k--'); hold;
341 plot(t/60,T_x(:,length(z))-273.15,'b--');
342 plot(t/60,T_x(:,52)-273.15,'r--');
343
344 plot(t/60+tU/60,T_y(:,length(z))-273.15,'k--');
345 plot(t/60+tU/60,T_y(:,1)-273.15,'b--');
346 plot(t/60+tU/60,T_y(:,950)-273.15,'r--');
347
348 plot(t/60,Ts_x(1:length(t),1)-273.15,'k');
349 plot(t/60,Ts_x(1:length(t),length(z))-273.15,'b');
350 plot(t/60,Ts_x(1:length(t),(52))-273.15,'r');
351
352 plot(t/60+tU/60,Ts_y(1:length(t),length(z))-273.15,'k');
353 plot(t/60+tU/60,Ts_y(1:length(t),1)-273.15,'b');
354 plot(t/60+tU/60,Ts_y(1:length(t),(950))-273.15,'r');
355
356 set(gca,'fontsize',13,'xtick',0:5:20,'ytick',0:300:1800)
357 axis([-inf inf 0 1800]);
358 grid;
359 xlabel('Zeit in min');
360 ylabel('Temperatur in °C');

```

```
361 legend('x=1','x=0','x=0,95');
362 title('Temperaturverläufe im Regenerator');
363
364 %%
365 figure(3)
366 plot(z,fliplr(T_x(1,1:length(z)))-273.15,'b--'); hold;
367 plot(z,fliplr(Ts_x(1,1:length(z)))-273.15,'k');
368
369 T_y_neu = fliplr(T_y);
370 plot(z,fliplr(T_y_neu(length(t),1:length(z)))-273.15,'r--');
371
372 set(gca,'fontsize',13,'ytick',0:300:1800)
373 xlabel('Regeneratorlänge in m');
374 ylabel('Temperatur in °C');
375 axis([-inf inf 0 1800]);
376 grid;
377 title('Temperaturverläufe im Regenerator');
378 legend('Rauchgas','Speichermasse','Syngas','location','best');
379
380
```

```
1 function [ Cp1 ] = cpK( T )
2 % Berechnung der Wärmekapazität der Speichermasse
3 % bei Standardbedingung p0 = 1.01325 bar und T = var.
4
5 % spezifische Wärmekapazität in J/(kg*K)
6
7 % Al2O3 alpha phase
8 % Daten aus NIST
9
10 t = T/1000; % T in Kelvin
11 m = 101.96; % Molmasse von Al2O3 in g/mol
12
13 if (298 <= T)&&(T <= 2327) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 2327 K
14     A1 = 102.4290; B1 = 38.74980; C1 = -15.91090; D1 = 2.628181;
15     E1 = -3.007551;
16 else A1 = 'not defined';
17 end
18 Cp0 = A1 + B1*t + C1*t^2 + D1*t^3 + E1/t^2; % in J/(mol*K)
19 Cp1 = Cp0*1000/m; % in J/(kg*K)
20
21 end
22
23
```

```

1 function [H0, Cp0, S0] = GAS(T)
2 % Berechnung von Stoffdaten idealer Gase
3 % bei Standardbedingung p0 = 1.01325 bar und T = var.
4
5 % Molare Standardbildungsenthalpie(differenz) in kJ/mol
6 % Molare Wärmekapazität in J/(mol*K)
7 % Molare Standardbildungsentropie in J/(mol*K)
8 %
9 % Enthalpiedifferenz zwischen T und T0 = 298.15 K
10 %
11 % i = [CH4, H2O, CO2, CO, H2, O2]
12
13 % Berechnung nach NIST
14
15 t = T/1000; % T in Kelvin
16
17 % Methan CH4
18
19 if (298 <= T)&&(T <= 1300) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 1300 K
20     A1 = -0.703029; B1 = 108.4773; C1 = -42.52157; D1 = 5.862788;
21     E1 = 0.678565; F1 = -76.84376; G1 = 158.7163; H1 = -74.8731;
22 elseif (1300 < T)&&(T <= 6000) % Gültigkeitsbereich: 1300 bis 6000 K
23     A1 = 85.81217; B1 = 11.26467; C1 = -2.114146; D1 = 0.138190;
24     E1 = -26.42221; F1 = -153.5327; G1 = 224.4143; H1 = -74.87310;
25 else A1 = 'not defined';
26 end
27 H0_CH4 = A1*t + B1*t^2/2 + C1*t^3/3 + D1*t^4/4 - E1/t + F1 - H1;
28 Cp0_CH4 = A1 + B1*t + C1*t^2 + D1*t^3 + E1/t^2;
29 S0_CH4 = A1*log(t) + B1*t + C1*t^2/2 + D1*t^3/3 - E1/(2*t^2) + G1;
30
31 % Wasser H2O
32
33 %if (298 <= T)&&(T <= 500) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 500 K
34 %     A2 = -203.6060; B2 = 1523.290; C2 = -3196.413; D2 = 2474.455;
35 %     E2 = 3.855326; F2 = -256.5478; H2 = -285.8304;
36 if (298 <= T)&&(T <= 1700) % Gültigkeitsbereich: 500 bis 1700 K
37     A2 = 30.092; B2 = 6.832514; C2 = 6.793435; D2 = -2.53448;
38     E2 = 0.082139; F2 = -250.881; G2 = 223.3967; H2 = -241.8264;
39 elseif (1700 < T)&&(T <= 6000) % Gültigkeitsbereich: 1700 bis 6000 K
40     A2 = 41.96426; B2 = 8.622053; C2 = -1.499780; D2 = 0.098119;
41     E2 = -11.15764; F2 = -272.1797; G2 = 219.7809; H2 = -241.8264;
42 else A2 = 'not defined';
43 end
44 H0_H2O = A2*t + B2*t^2/2 + C2*t^3/3 + D2*t^4/4 - E2/t + F2 - H2;
45 Cp0_H2O = A2 + B2*t + C2*t^2 + D2*t^3 + E2/t^2;
46 S0_H2O = A2*log(t) + B2*t + C2*t^2/2 + D2*t^3/3 - E2/(2*t^2) + G2;
47
48 % Kohlendioxid CO2
49
50 if (298 <= T)&&(T <= 1200) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 1200 K
51     A3 = 24.99735; B3 = 55.18696; C3 = -33.69137; D3 = 7.948387;
52     E3 = -0.136638; F3 = -403.6075; G3 = 228.2431; H3 = -393.5224;
53 elseif (1200 < T)&&(T <= 6000) % Gültigkeitsbereich: 1200 bis 6000 K
54     A3 = 58.16639; B3 = 2.720074; C3 = -0.492289; D3 = 0.038844;
55     E3 = -6.447293; F3 = -425.9186; G3 = 263.6125; H3 = -393.5224;
56 else A3 = 'not defined';
57 end
58 H0_CO2 = A3*t + B3*t^2/2 + C3*t^3/3 + D3*t^4/4 - E3/t + F3 - H3;
59 Cp0_CO2 = A3 + B3*t + C3*t^2 + D3*t^3 + E3/t^2;
60 S0_CO2 = A3*log(t) + B3*t + C3*t^2/2 + D3*t^3/3 - E3/(2*t^2) + G3;

```

```

61
62 % Kohlenmonoxid CO
63
64 if (298 <= T)&&(T <= 1300) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 1300 K
65     A4 = 25.56759; B4 = 6.09613; C4 = 4.054656; D4 = -2.671301;
66     E4 = 0.131021; F4 = -118.0089; G4 = 227.3665; H4 = -110.5271;
67 elseif (1300 < T)&&(T <= 6000) % Gültigkeitsbereich: 1300 bis 6000 K
68     A4 = 35.15070; B4 = 1.300095; C4 = -0.205921; D4 = 0.013550;
69     E4 = -3.282780; F4 = -127.8375; G4 = 231.7120; H4 = -110.5271;
70 else A4 = 'not defined';
71 end
72 H0_CO = A4*t + B4*t^2/2 + C4*t^3/3 + D4*t^4/4 - E4/t + F4 - H4;
73 Cp0_CO = A4 + B4*t + C4*t^2 + D4*t^3 + E4/t^2;
74 S0_CO = A4*log(t) + B4*t + C4*t^2/2 + D4*t^3/3 - E4/(2*t^2) + G4;
75
76 % Wasserstoff H2
77
78 if (298 <= T)&&(T <= 1000) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 1000 K
79     A5 = 33.066178; B5 = -11.363417; C5 = 11.432816; D5 = -2.772874;
80     E5 = -0.158558; F5 = -9.980797; G5 = 172.707974; H5 = 0;
81 elseif (1000 < T)&&(T <= 2500) % Gültigkeitsbereich: 1000 bis 2500 K
82     A5 = 18.563083; B5 = 12.257357; C5 = -2.859786; D5 = 0.268238;
83     E5 = 1.977990; F5 = -1.147438; G5 = 156.288133; H5 = 0;
84 elseif (2500 < T)&&(T <= 6000) % Gültigkeitsbereich: 2500 bis 6000 K
85     A5 = 43.413560; B5 = -4.293079; C5 = 1.272428; D5 = -0.096876;
86     E5 = -20.533862; F5 = -38.515158; G5 = 162.081354; H5 = 0;
87 else A5 = 'not defined';
88 end
89 H0_H2 = A5*t + B5*t^2/2 + C5*t^3/3 + D5*t^4/4 - E5/t + F5 - H5;
90 Cp0_H2 = A5 + B5*t + C5*t^2 + D5*t^3 + E5/t^2;
91 S0_H2 = A5*log(t) + B5*t + C5*t^2/2 + D5*t^3/3 - E5/(2*t^2) + G5;
92
93 % Sauerstoff O2
94
95 if (100 <= T)&&(T <= 700) % Gültigkeitsbereich: 298 bis 1000 K
96     A6 = 31.32234; B6 = -20.23531; C6 = 57.86644; D6 = -36.50624;
97     E6 = -0.007374; F6 = -8.903471; G6 = 246.7945; H6 = 0;
98 elseif (700 < T)&&(T <= 2000) % Gültigkeitsbereich: 700 bis 2000 K
99     A6 = 30.03235; B6 = 8.772972; C6 = -3.988133; D6 = 0.788313;
100    E6 = -0.741599; F6 = -11.32468; G6 = 236.1663; H6 = 0;
101 elseif (2000 < T)&&(T <= 6000) % Gültigkeitsbereich: 2000 bis 6000 K
102    A6 = 20.91111; B6 = 10.72071; C6 = -2.020498; D6 = 0.146449;
103    E6 = 9.245722; F6 = 5.337651; G6 = 237.6185; H6 = 0;
104 else A6 = 'not defined';
105 end
106 H0_O2 = A6*t + B6*t^2/2 + C6*t^3/3 + D6*t^4/4 - E6/t + F6 - H6;
107 Cp0_O2 = A6 + B6*t + C6*t^2 + D6*t^3 + E6/t^2;
108 S0_O2 = A6*log(t) + B6*t + C6*t^2/2 + D6*t^3/3 - E6/(2*t^2) + G6;
109
110 %
111
112 H0 = [H0_CH4 H0_H2O H0_CO2 H0_CO H0_H2 H0_O2];
113 Cp0 = [Cp0_CH4 Cp0_H2O Cp0_CO2 Cp0_CO Cp0_H2 Cp0_O2];
114 S0 = [S0_CH4 S0_H2O S0_CO2 S0_CO S0_H2 S0_O2];
115
116

```

```
1 function [ eta, lambda, M ] = GAS2( T )
2 % Berechnung von Stoffdaten von Gasen
3 % T in Kelvin
4
5 % i = [CH4, H2O, CO2, CO, H2, O2]
6
7 %% Dynamische Viskosität von Gasen in Pas
8
9 % Stoffdaten nach VDI D3.1 Tabelle 8
10 CH4 = [-0.07759 0.50484 -0.43101 0.03118 -0.00981];
11 H2O = [0.64966 -0.15102 1.15935 -0.10080 0.03100];
12 CO2 = [-0.18024 0.65989 -0.37108 0.01586 -0.00300];
13 CO = [0.01384 0.74306 -0.62996 0.03948 -0.01032];
14 H2 = [0.18024 0.27174 -0.13395 0.00585 -0.00104];
15 O2 = [-0.10257 0.92625 -0.80657 0.05113 -0.01295];
16
17 x = [1e-5 1e-7*T 1e-10*T^2 1e-12*T^3 1e-15*T^4];
18
19 eta = [CH4*x' H2O*x' CO2*x' CO*x' H2*x' O2*x'];
20
21 %% Wärmeleitfähigkeit von Gasen in W/(m*K)
22
23 % Stoffdaten nach VDI D3.1 Tabelle 10
24 CH4 = [8.154 0.00811 0.351530 -0.338650 0.140920];
25 H2O = [13.918 -0.04699 0.258066 -0.183149 0.055092];
26 CO2 = [-3.882 0.05283 0.071460 -0.070310 0.018090];
27 CO = [-0.783 0.10317 -0.067590 0.039450 -0.009470];
28 H2 = [0.651 0.76730 -0.687050 0.506510 -0.138540];
29 O2 = [-1.285 0.10655 -0.052630 0.025680 -0.005040];
30
31 y = [1e-3 1e-3*T 1e-6*T^2 1e-9*T^3 1e-12*T^4];
32
33 lambda = [CH4*y' H2O*y' CO2*y' CO*y' H2*y' O2*y'];
34
35 %% Molare Masse in kg/kmol
36
37 % Stoffdaten nach Skriptum Thermodynamik TU Graz
38 CH4 = 16.042;
39 H2O = 18.015;
40 CO2 = 44.010;
41 CO = 28.011;
42 H2 = 2.016;
43 O2 = 31.999;
44
45 M = [CH4 H2O CO2 CO H2 O2];
46
47 end
48
49
```

```
1 function [ T3 ] = tMIX( n1, n2, T1, T2, z, t, r )
2 % Berechnung der Mischungstemperatur am Eintritt in den
3 % Reformier/Regenerator
4 %
5 % Mischungstemperatur bei konstantem Druck
6
7 for i = 1:length(t)
8
9     t1 = T1(i,length(z)); % Temperatur des Rauchgases in K
10    t2 = T2; % Temperatur des Brennstoffes in K
11
12    n3 = r*n1 + n2;
13
14    [a1,~,~] = GAS(t1);
15    [b1,~,~] = GAS(t2);
16    %[c1,~,~] = GAS(x);
17
18    H1 = a1*r*n1';
19    H2 = b1*n2';
20    H3 = H1 + H2;
21
22    t3 = fminbnd(@(x) abs(GAS(x)*n3' - H3),t2,t1); % in Kelvin
23
24    T3(i,:) = t3; % Mischungstemperatur in K
25
26 end
27
28
29 end
30
31
```