

Die Erzeugung von Endogas nach dem neuesten Stand der Technik

von **Thomas Friedhelm Kohlmeyer, Herbert Tepr**

Der Bericht zeigt die Entwicklung von Endogas-Generatoren seit der Einführung vor 70 Jahren. Eine moderne Anlage nach dem neusten Stand der Technik wird detailliert präsentiert. Der moderne Generator hat mehrere wichtige Vorzüge. So zum Beispiel die Erzeugung von praktisch rußfreiem Endogas in gleichbleibender Zusammensetzung. Der eingestellte Taupunkt wird mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C eingehalten. Das Regenerieren bzw. Ausbrennen des Nickel-Katalysators ist nicht mehr erforderlich. Automatische Kapazitätsregelung, schonende gleichmäßige Elektro-Beheizung mit einer Genauigkeit von $\leq \pm 2$ K und Erfüllung sämtlicher gesetzlicher Auflagen und Richtlinien gehören ebenfalls zu den Eigenschaften.

Production of endogas in accordance with the latest design

The report introduces the development of endogas generators since its establishment approx. 70 years ago. A high sophisticated generator built to the latest technical standards will be introduced in detail. The modern generator has several advantages: Production of practically soot less endogas with continuous composition. The adjusted dew-point will be kept with a steady accuracy of ± 0.5 °C. Regeneration and burning out of the Ni-catalyst is not required anymore. Gentle equal electrical heating with an accuracy of $\leq \pm 2$ K. Implementation of all regulatory requirements and guidelines. Implementation of all safety regulations and standards with regard to explosion protection and the actual law.

Die in diesem Bericht ausführlich erklärten Endogas-Generatoren modernster Bauart basieren auf einer Anlagentechnik zur Schutzgaserzeugung, welche vor etwa 70 Jahren erstmalig realisiert wurde. Bei dem Verfahren wird gasförmiger Kohlenwasserstoff mit Luft in einem genau dosierten Verhältnis gemischt und mit einem Gebläse durch eine von außen beheizte, mit Katalysator gefüllte Retorte gedrückt. Anschließend wird das generierte neue Gasmisch (Endogas) beim Verlassen der Retorte schnell gekühlt. Ziel ist die Herstellung eines Schutzgases mit einem möglichst hohen Kohlenstoffpegel. Dem Ausgangsgas wird deshalb nur so viel Luft zugemischt, dass bei der katalytischen Reaktion fast ausschließlich Kohlenmonoxid entsteht. Für das auf diesem Wege erzeugte endotherme Schutzgas ist eine konstante

Qualität mit relativ geringen Restmengen von CO_2 , H_2O und CH_4 von Interesse.

In Europa stand erst ab etwa 1960 industriell Erdgas zur Verfügung, sodass in den Anfangsjahren nur Propan/Butan für die Herstellung von Endogas eingesetzt wurde. Die Verwendung von Koksofengas war praktisch nicht geeignet, weil die Gasanalyse zu sehr variierte und damit eine genaue Regelung der Endogas-Generatoren nicht erreicht werden konnte. Ab 1945 wurden die ersten Endogas-Generatoren in den USA von Lindberg, Chicago entwickelt und ab Anfang der 1950er Jahre dann auch in Europa gefertigt. Für die damalige Zeit entstanden in Schweden die ersten Endogasanlagen mit fortschrittlicher Technik. Die Firma Ugnsbolaget in Västerås lieferte Generatoren im Leistungsbereich von 5–180 Nm^3/h (**Bild 1**). Sämtli-



Bild 1: Fünf Endogas-Generatoren mit einer Nennleistung von jeweils 180 Nm³/h. Vorne rechts Taupunkt-Regelausrüstung Baujahr 1961

che Anlagen waren elektrisch beheizt, die Retortenrohre mit Gasdurchfluss von unten nach oben, spannungsfrei in der Heizkammer hängend mit direkt angeschraubtem Kühler (**Bild 2**). Auf dieser Bauart basieren die ab 1970 in Deutschland weiterentwickelten Generatoren mit der Bezeichnung „Thermolen“, die nachfolgend spezifiziert dargestellt werden. Die Namensgebung Thermolen wurde von der international üblichen Bezeichnung Thermalene für Endogas abgeleitet.

In der neu entstandenen Baureihe wurden schrittweise folgende Innovationen eingeführt:

Die ölgeschmierte Gas/Luft-Mischmaschine System Selas, Pennsylvania wurde durch ein ölfreies, reines Luft-

gebläse mit konstanter Regelung des Förderdruckes ersetzt. Dazu musste das erforderliche genaue Verhältnis Gas/Luft mittels Gleichdruckregelung realisiert werden.

Die Messung und Steuerung des Taupunktes und damit der Endogas-Zusammensetzung erfolgte anfangs mittels einer Dewcel von Foxboro, Massachusetts. Das Messprinzip beruht auf der elektrischen Leitfähigkeit einer mit Lithium-Chlorid getränkten Zelle in Abhängigkeit von der Gasfeuchte. Derartige Messausrüstungen waren sehr wartungsintensiv und störanfällig. Ersatz wurde durch die Messung der Kohlendioxid-Konzentration im Endogas mit Infrarot-Analysatoren gefunden. Die Infrarot-Absorptionsanalyse ist eine optische Messmethode mit Auswertung der Strahlungsintensität von zwei nebeneinander liegenden Küvetten mit Messgas und Vergleichsgas. Die Infrarot-Messgeräte verlangen zwar auch ständige Eichung bzw. Kalibrierung, haben aber im Verhältnis zur Dewcel eine kurze Ansprechzeit mit hoher Genauigkeit.

Vor etwa 15 Jahren wurde dann zur Analysenregelung die Messung mittels beheizter Lambda-Sonde eingeführt. Die Messzelle aus der Automobiltechnik war eine besonders preiswerte Alternative. Allerdings war die Messgenauigkeit, durch Störeinflüsse bedingt, nicht zufriedenstellend. Deshalb wurde die Lambda-Sonde mit einem parallel installierten, kapazitiven Polymersensor ohne Beheizung komplettiert. Die Reaktionszeit dieses Taupunktfühlers ist etwas länger aber dafür wesentlich stabiler.

Die neueste Entwicklung ist der Einsatz eines äußerst kompakten CO₂-Sensors mit intelligenter NDIR-Technologie in Einstrahler-Technik und einer einzigen Messkammer. Die Sonde verfügt über hervorragende Zuverlässigkeit und hoher Langzeitstabilität.

Der Werkstoff für die geschweißte Retorte war aus Incoloy-Blech von Wiggin, Birmingham. Hierfür erfolgte

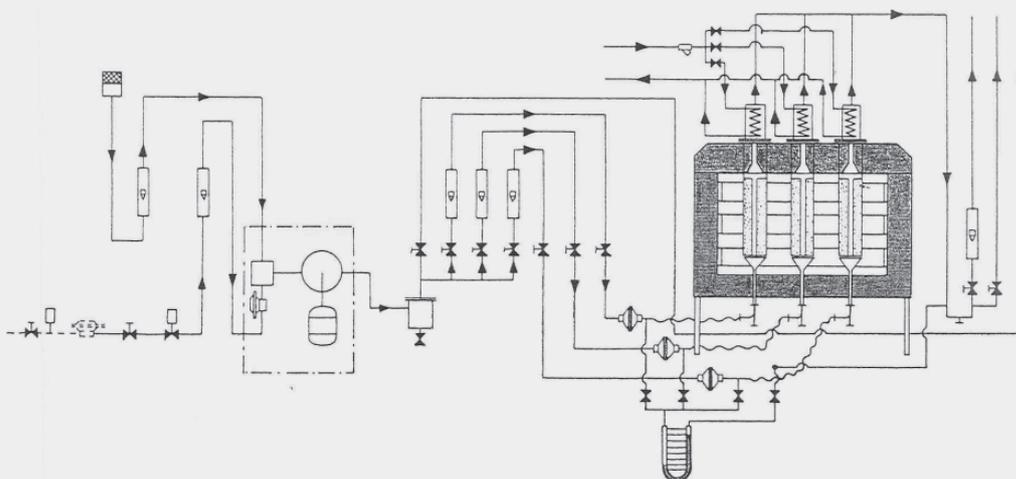


Bild 2: Schema einer Endogasanlage mit Nennleistung 180 Nm³/h – Bauart Ugnsbolaget, Schweden

später der Wechsel zu dickwandigem Schlegelguss für die Retortenrohre. Damit wurden die Standzeiten auf über 10 Jahre verlängert.

Die Heizkammern der Generatoren waren ursprünglich aus mehrschichtigem Mauerwerk mit Leichtschamotte- und Isoliersteinen sowie einer Hinterisolierung durch Mineralfaserplatten. Es resultiert aus diesem Wandaufbau eine Gesamtdicke von 350 mm. Zur elektrischen Beheizung wurden Bänder aus Widerstandsmaterial mäanderförmig gewickelt und mit Haken an den Leichtschamottesteinen der Innenwände befestigt. Diese konstruktive Ausführung wurde in einem ersten Schritt in Leichtbauweise aus vakuumgeformten Faserplatten, mit Reduzierung der Wanddicke auf insgesamt 250 mm, bei gleichzeitiger Verbesserung der Wärmedämmwerte, geändert. Durch diese Maßnahme verkürzte sich die Aufheizzeit von Raumtemperatur 20 °C auf Betriebstemperatur 1.040 °C der Generatoren von 6 h auf 1 h. Die letzte Entwicklungsstufe ist die Verwendung von keramischen Vakuummodulen mit integrierten Heizwendeln. Anlagen mit mehreren Retorten erhalten ringförmige Heizmodule um jede Retorte mit völlig autarker Temperaturregelung.

Bezüglich der Elektro-Ausrüstung ergaben sich ständig Weiterentwicklungen. Ursprünglich wurden Schaltschütze, mechanische Zeitschaltwerke, Tintenschreiber, Fallbügelregler, Signallampen und Taster verbaut.

In der heutigen Baustufe erfolgt die Steuerung durch eine SPS mit großem Farb-Touchscreen zur Visualisierung des gesamten Prozessablaufes. Software-Regler sind integriert, Messdaten werden protokolliert und ein Störmeldesystem gibt Auskunft über die Verfahrenshistorie. Elektronische Geräte wie Frequenzumformer, Drucktransmitter, Thyristor-Leistungssteller etc. sind inzwischen die Standard-Ausstattung. Optional können die neuen Endogas-Generatoren mit Remote Control zur Fernwartung und Fernbedienung ausgeführt werden.

AUFBAU DER ENDOGANANLAGE

Anhand eines R & I-Fließbildes für einen Generator zur Erzeugung von maximal 120 Nm³ Endogas je Stunde (**Bild 3**) soll die Konstruktion und das Verfahren erklärt werden. Ein Endogas-Generator mit dieser Kapazität ist mit zwei Retorten ausgestattet.

Das Erdgas wird bei Eintritt in die Anlage zuerst gefiltert und der Vordruck mittels Feindruckminderer auf 200 mbar konstant geregelt. In der Zuführungsleitung für Erdgas befinden sich außer Durchflussmesser, Druckwächter und Manometer auch zwei Magnetventile zur sicheren Absperrung bei Produktionsunterbrechungen. Mit dem

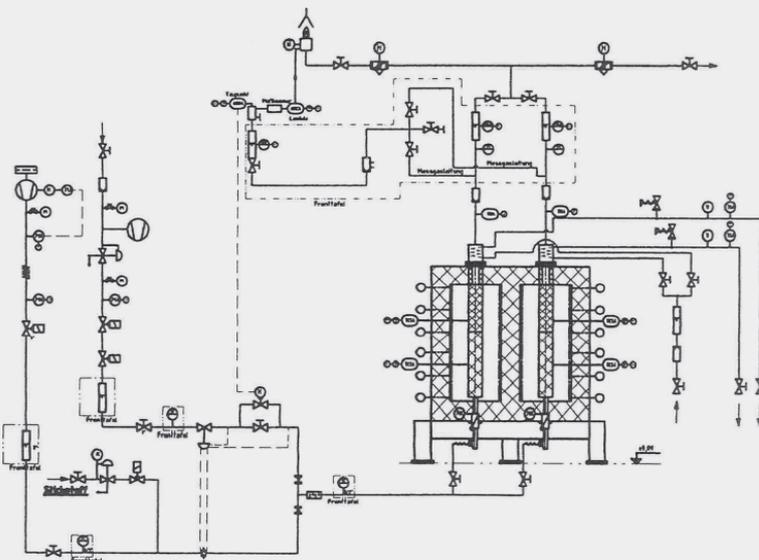


Bild 3: R&I-Fließschema eines Endogas-Generators mit Nennleistung 120 Nm³/h – Bauart Thermolen

nachgeschaltetem Gas/Luft-Differenzdruckregler wird das erforderliche Volumenverhältnis der beiden Medien bei Veränderung des Luftvolumens immer exakt eingehalten. Über ein Mikro-Regelventil mit Elektro-Stellantrieb wird das Erdgas derartig fein dosiert, dass die erzeugte Endogaszusammensetzung immer gleichbleibend ist.

Die Reaktionsluft wird durch einen Filter von dem Druckerhöhungsgebläse (Seitenkanalverdichter) angesaugt. Für die Förderung der Luft mit konstantem Druck wird die Drehzahl des Motors mittels Frequenzumformer gesteuert. Das hierfür notwendige stetige Regelsignal liefert ein elektronischer Drucktransmitter. In der Luftzuführung sind weiterhin Durchflussmengenmesser, Druckwächter, Manometer und Magnet-Absperrventil integriert. Eine variable Differenzdruckblende liefert die pneumatischen Steuerungssignale für den Verhältnisregler in der Erdgasleitung.

Unmittelbar in der Zuführungsleitung zu den Reaktionsretorten wird Erdgas und Luft über Rückschlagklappen in einer Kammer homogen vermischt. Im Eingang der Retorten ist eine Flammenrückschlag-Sicherung installiert. Die mit Nickelkatalysator gefüllten Retorten hängen spannungsfrei in den Heizkammern und werden somit nicht durch Wärmeausdehnungen beansprucht. Zur elektrischen Beheizung dient Widerstandsdraht der in vakuumgeformten Keramikmodulen fixiert ist. Jede Retorte hat eine separate Heizkammer mit unabhängiger Temperaturregelung. Thyristor-Leistungssteller sorgen für stufenlose Energiezuführung. Thermolemente direkt an den Retorten sind zur Regelung und Überwachung angeordnet. Damit sich das in den Retorten erzeugte Endogas nicht unzulässig abkühlt, ist im Ausgangsbereich eine Isolierhülle einge-



Bild 4: Endogas-Generator mit einer Nennleistung von 120 Nm³/h – Bauart Thermolen

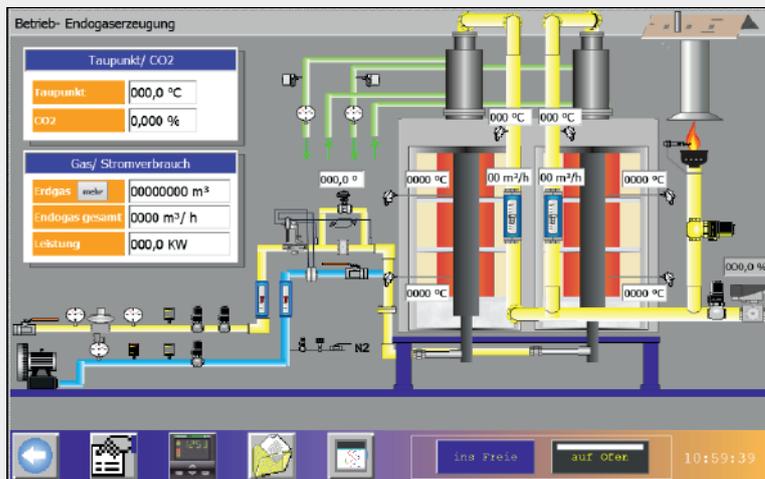


Bild 5: Prozessvisualisierung für Thermolen T 120 E

baut. Die Retorten haben mit dem Wärmetauscher mit indirekter Wasserkühlung eine direkte Flanschverbindung. Thermostate überwachen die Endogaskühlung sowie die Kühlwasserversorgung. Das erzeugte Endogas wird nach der Schnellkühlung über nachgeschaltete Feinfilter den Fertiggasmengenmessern zugeführt. In den Endogas-Filtern soll insbesondere Staub und Abrieb der Katalysatormasse zurückgehalten werden. Die Mengensmesser mit elektronischer Auswertung verfügen über Signalkontakte für Volumenstrom-Grenzwerte. Mittels Druckregler kann das Endogas mit geregelter konstantem Abgabedruck den Verbrauchsstellen zugeführt werden. Bei Bedarf, z. B. während der Inbetriebsetzung, kann durch automatische Ansteuerung von Magnetventilen das Endogas auch über eine Fackel mit überwachter Zündung abgeleitet werden.

Geregelt wird die Zusammensetzung des Endogases mit Sensoren zur kontinuierlichen Bestimmung des CO₂-Restgehaltes und des Taupunktes. Aus der redundanten Ausführung der Messverfahren resultiert optimale Sicherheit für eine gleichbleibende Qualität des Endogases. In der Messgasleitung ist ein Membranfilter und ein Mengensmesser mit Volumenstrom-Überwachung installiert. Im Normalbetrieb wird das Messgas von beiden Retorten entnommen. Es besteht aber auch die Möglichkeit für die Messung jeder einzelnen Retorte. Das Messgas wird nach der Analyse über die Fackel abgeleitet.

Besonders zu erwähnen ist noch die automatische Systemspülung mit Stickstoff. Wenn die Endogaserzeugung gestartet, unterbrochen oder abgefahren wird, werden die Rohrleitungen einschließlich Retorten, Kühler etc. ständig unter Stickstoff-Atmosphäre gehalten. Selbst bei Energieausfall wird die Spülung mit Stickstoff durch ein stromlos

öffnendes Magnetventil gewährleistet. Die Stickstoffmenge beträgt dabei lediglich 0,06 Nm³/h und wird über die Messgasleitung abgeführt. **Bild 4** und **Bild 5** sollen zur Veranschaulichung der zuvor beschriebenen Endogasanlage dienen.

BESONDERE KONSTRUKTIONSMERKMALE

Die Qualität von Endogas wird nach den Restgehalten von CO₂ und H₂O beurteilt. Um eine gute und konstante Zusammensetzung des Schutzgases zu erzielen, wurde den folgenden Anlagenteilen besondere Beachtung geschenkt. Die Ausrüstung muss deshalb so konzipiert sein, dass unabhängig von den üblichen Schwankungen in der Zusammensetzung des Erdgases sowie den wechselnden Konditionen der zugeführten Luft und bei unterschiedlichen Fertigungsmengen, ein Mengenverhältnis von Erdgas und Luft so eingestellt wird, dass auf jedes Atom Kohlenstoff ein Atom Sauerstoff trifft. Somit wird die möglichst vollständige Reaktion zur Bildung von CO ermöglicht. Schon ein geringer Luftmangel bei der endothermen Umsetzung würde bedeuten, dass Kohlenstoffatome ohne Sauerstoff verbleiben, was eine Rußbildung bewirkt. Deshalb muss ein geringer Sauerstoffüberschuss zugelassen werden, der dann zur Bildung von CO₂ und H₂O führt. Allerdings darf der Überschuss an Luft nur so groß sein, dass der zulässige CO₂ und H₂O-Gehalt nicht überschritten wird.

Zur Realisierung dieser Forderungen ist eine äußerst exakt wirkende Regelausrüstung erforderlich. Besondere Bedeutung hat hierbei der Gas/Luft-Verhältnisregler, der den Differenzdruck in der Erdgasleitung in Abhängigkeit zum Differenzdruck in der Luftleitung so steuert,

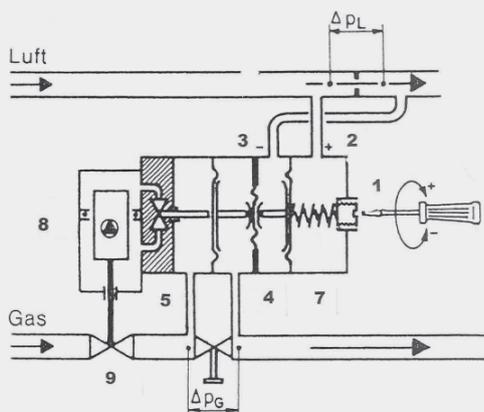


Bild 6: Differenzdruckregler – Aufbau und Wirkungsweise

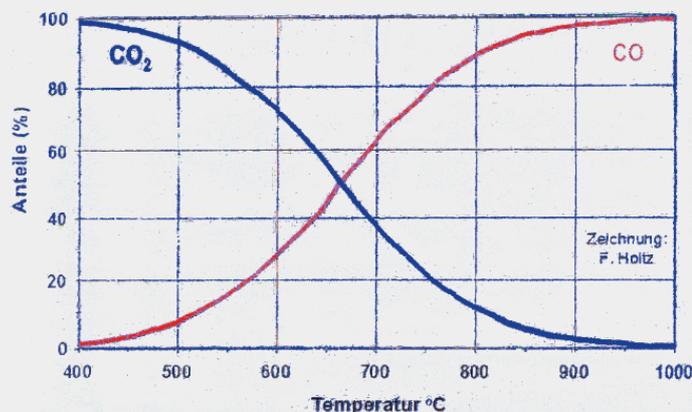


Bild 7: Boudouard-Gleichgewicht bei 1 bar (a)

dass das Volumenverhältnis Gas/Luft bei Veränderung der Luftmenge über den ganzen Lastbereich immer konstant bleibt. In dem Regelventil ist ein ölhdraulisches Antriebssystem mit einer elektrischen Schwingankerpumpe integriert. Luftänderungen ergeben sich aus der Herstellung unterschiedlicher Endogasmengen sowie durch variierende Widerstände im gesamten Rohrleitungssystem. Die Wirkungsweise des Differenzdruckreglers ist schematisch in **Bild 6** dargestellt.

Ein weiterer Punkt zur Erzielung einer einwandfreien Reaktion im Katalysator der Retorte ist die präzise Temperaturregelung sowie die gleichmäßige Wärmeübertragung. Deshalb erfolgt die Beheizung mit Elektro-Heizmodulen, die ringförmig die Retorten umschließen. Die Temperaturmessung mittels Thermoelementen wird unmittelbar an den Retorten vorgenommen. Durch die stufenlose Energiezufuhr über Thyristorleistungssteller wird damit die Temperatur in der Heizkammer mit einer Genauigkeit von ± 2 K eingehalten.

Wichtig ist auch die Konzeption für die Kühlung des Endogases beim Verlassen der Retorte sowie die Gestaltung des Überganges zwischen Katalysator und Kühler. Das Endogas muss sehr schnell von ungefähr 1.000 °C auf unter 400 °C abgekühlt werden. Gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht (**Bild 7**) zerfallen mit fallender Temperatur die Kohlenmonoxid-Moleküle unter Abgabe von festem Kohlenstoff zu Kohlendioxid. Es bildet sich also Ruß, wenn das Endogas nicht schnell genug gekühlt wird. Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom Einfrieren des Endogases, damit die gleiche Zusammensetzung beim Abkühlen erhalten bleibt. Die Bildung von Ruß kann nur verhindert werden, wenn die Kühlung schneller verläuft als die Kinetik für die Rückreaktion $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$.

Das Gleichgewicht ist abhängig von der Temperatur, da die Reaktion zwischen C und CO₂ endotherm ist. Es ergibt

sich daraus die typische sigmoidale Wendepunktkurve. Bei 400 °C liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des CO₂ und oberhalb von 1.000 °C auf der Seite von CO. Unterhalb von 400 °C bleibt das CO stabil, weil zur Umwandlung in CO₂ und C eine beträchtliche Aktivierungsenergie erforderlich wäre. CO ist in diesem Temperaturbereich metastabil.

Aus der Gleichgewichtskurve ist ersichtlich, dass eine Abkühlung des Endogases unter 1.000 °C vor der Schnellkühlung möglichst verhindert werden muss. Dazu wurde eine spezielle Isolierdüse für den Übergangsbereich innerhalb der Retorte entwickelt. Diese Isolierdüse bewirkt eine sehr hohe Strömungsgeschwindigkeit des Endogases vom Verlassen des Katalysators bis zum Eintritt in den Kühler. Dabei kommt das Gas mit dem Retortenmantel in der Durchführung der Heizkammerwandung nicht in Kontakt.

Die Regelung der geforderten Endogaszusammensetzung erfolgt mit einer Kohlendioxidsonde für eine Messung im Bereich von 0–10.000 ppm – entsprechend 0–1,0 Vol.-% CO₂. Der NDIR-Sensor (nicht dispersives Infrarot) arbeitet mit Einstrahl-Bifrequenztechnik. Die intelligente Sonde zeichnet sich durch hohe Langzeitstabilität (Drift $< \pm 0,006$ Vol.-% CO₂/Jahr) aus und besitzt vollständige Temperatur- und Druckkompensation. Durch den beheizten Sondenkopf wird die Kondensatbildung verhindert. Der robuste Sensor ist mit $\varnothing 25 \times 130$ mm sehr kompakt und verfügt über analoge Strom- und Spannungsausgänge und einen Digital-Ausgang. Mittels Software-Regelmodul (PID-Funktion) in der SPS wird der Stellmotor des Mikroregelventils in der Erdgas-Zuleitung gesteuert. Damit kann der CO₂-Anteil im Endogas mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ Vol.-% eingehalten werden. Dieses entspricht einer eingestellten Taupunkt-Temperatur von $\pm 0,5$ °C. Wie aus **Tabelle 1** ersichtlich hat das Mischungsverhältnis von

Tabelle 1: Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Endogas aus Erdgas H, Temperatur 1.000 °C, 1,013 bar

| Luftzahl λ (Lambda) | Luft/Erdgas-Verhältnis L (m ³ Luft je m ³ Erdgas) | CO ₂ Vol.-% | H ₂ O Vol.-% | Taupunkt °C |
|-----------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------|
| 0,262 | 2,51 | 0,19 | 0,61 | 0,0 |
| 0,261 | 2,52 | 0,21 | 0,66 | 1,2 |
| 0,264 | 2,53 | 0,23 | 0,72 | 2,5 |
| 0,265 | 2,54 | 0,25 | 0,78 | 3,1 |
| 0,266 | 2,5 | 0,27 | 0,84 | 4,7 |
| 0,267 | 2,565 | 0,29 | 0,90 | 5,7 |
| 0,268 | 2,57 | 0,30 | 0,96 | 6,6 |
| 0,269 | 2,58 | 0,32 | 1,02 | 7,4 |
| 0,270 | 2,59 | 0,34 | 1,08 | 8,2 |
| 0,271 | 2,60 | 0,36 | 1,14 | 9,0 |
| 0,272 | 2,61 | 0,38 | 1,19 | 9,8 |
| 0,274 | 2,62 | 0,40 | 1,25 | 10,6 |

Erdgas und Luft großen Einfluss auf die Zusammensetzung von Endogas. Kleinste Regelfehler bewirken bereits starke Abweichungen von der geforderten Qualität des Schutzgases. Die Werte in Tabelle 1 zeigen, dass der CO₂-Restgehalt in bestimmter Abhängigkeit zum H₂O-Anteil, also dem Taupunkt, des Endogases steht. Weil in der Praxis die Beurteilung des Endogases weiterhin üblich nach dem Taupunkt erfolgt, werden in der Visualisierung an der Endogasanlage sowohl der CO₂-Gehalt wie auch die dazugehörige Taupunkt-Temperatur angezeigt und registriert.

Parallel zur CO₂-NDIR-Sonde wird gleichzeitig und kontinuierlich auch der Taupunkt gemessen. Der Taupunktfühler besteht aus einem kapazitiven Dünnschicht-Polymersensor ohne Beheizung, der zum Schutz mit einem porösen Metallfilm versehen ist. Die Dielektrizität des feuchte-sensitiven Polymerfilms ist vom Wassergehalt des Messgases abhängig. Die Elektronik der Sonde misst die Veränderungen der Kapazität des Sensors und wandelt diese in einen Feuchtewert um. Besonders erwähnenswert ist die hohe Genauigkeit von +/-0,5 °C Taupunkt im Messbereich sowie die vernachlässigbare Hysterese bei ausgezeichneter Langzeitstabilität mit empfohlenem Kalibrierintervall von 2 Jahren.

Die Anströmgeschwindigkeit und Temperatur des Messgases haben keinen nennenswerten Einfluss auf den Messwert. Die redundante Messung der Endogas-Zusammensetzung gibt optimale Betriebssicherheit, da die Messwerte ständig elektronisch auf gegenseitige Abweichungen geprüft werden.

SICHERHEITSBETRACHTUNG

Sicherheitsaspekte beim Betrieb von Endogas-Generatoren sollten regelmäßig geprüft werden. Bestehende Anlagen müssen so weit angepasst werden, dass in vollem Umfang sämtliche rechtlichen Auflagen und die aktuellen Europäischen Gesetzesvorgaben zum Explosionsschutz wie ATEX 95 und ATEX 137 erfüllt sind.

Die Endogasanlagen der Baureihe Thermolen sind ab Baustand Jahr 2002 mit sämtlichen Forderungen ohne

Nachrüstungen oder Zusatzmaßnahmen konform. Schon bei der Markteinführung im Jahre 1975 entsprachen diese Endogas-Generatoren höchsten Sicherheitsstandards. Grundsätzlich wird in diesen Generatoren das Erdgas/Luft-Gemisch nicht in einem Verdichter hergestellt und komprimiert, sondern nur die für die Reaktion erforderliche Luft mit einem Seitenkanalverdichter auf einen bestimmten, konstanten Förderdruck gebracht und das Erdgas erst unmittelbar vor dem Eingang in die Retorten eingespeist. Rückschlagklappen mit elastischen Dichtflächen in der Erdgas- und Luftleitung sichern die Strömungsrichtung. Bei diesem Konzept sind also weder gasdichte Kompressoren noch Schutzmaßnahmen gegen Explosionen am Verdichter-Aggregat erforderlich.

Eine Rückzündung aus den Retorten in die Gemischzuführung verhindert die im Retorteneingang integrierte Flammensperre. Prinzipiell ist die Funktion der Flammensperre identisch mit den herkömmlichen Erdgasbrennern mit Mündungsmischung und erfüllt somit die Sicherheitsanforderung von Brennstoffzuführungssystemen an industriellen Thermprozessanlagen gemäß DIN EN 746, Teil 2.

Das Verfahrenskonzept moderner Endogas-Generatoren sollte in der Normalausführung auch noch folgende Ausstattungen aufweisen:

- Automatische Spülung der Retorten mit Stickstoff bei jeder In- bzw. Außerbetriebnahme sowie Störabschaltung mittels einem stromlos offenem Magnetventil bei gleichzeitiger Sicherung der ausreichenden Stickstoffmenge.
- Schnellschließende Magnetventile in der Zuführungsstrecke für Erdgas und Luft, sodass bei eventuellen Störabschaltungen nicht durch den Nachlauf des Luftverdichters unzulässige Gemische entstehen können und Luftsauerstoff in die Retorten gelangen kann.
- Überwachung der Mindestmengen für Endogas, damit die für den Prozess zulässigen Strömungsgeschwindigkeiten nicht unterschritten werden.

- Flanschverbindung ohne Zwischenstück für den Übergang von Retorte zum Wärmetauscher mit indirekter Wasserkühlung. Somit bleiben die Dichtflächen <math><100\text{ }^\circ\text{C}</math>. Die Dichtung zwischen den Flanschen ist für wechselnde thermische Belastungen bis - Endogas-Fackel mit Sicherheitszündvorrichtung und automatischer Flammenüberwachung sowie stromlos offenes Magnetventil in der Rohrleitung zur Fackel.
- Permanente Messung der Zusammensetzung des Endogases und damit zwangsläufig Überwachung des Erdgas/Luft-Gemisches mittels zwei parallel wirkenden unabhängigen Messmethoden. Bei unzulässigen Abweichungen vom Sollwert oder auch bei Drift eines Messgerätes erfolgt durch die Steuerung ein entsprechender Eingriff und Signalgebung. Die Endogas-Regelung ist hiermit redundant. Außerdem wird die Messgasmenge elektronisch kontrolliert.

VORZÜGE MIT MODERNEM GENERATOR

Zielsetzung für neuzeitliche Endogasanlagen ist die Herstellung eines praktisch rußfreien Schutzgases mit konstanter Zusammensetzung bei großem Regelbereich der Produktionsmenge. Diese Forderungen stellen hohe Ansprüche an die Verfahrenstechnik. Der präsentierte und in seinen wesentlichen Bauteilen spezifizierte Generator erfüllt die geforderten Eigenschaften mit großer Betriebssicherheit. Hierfür ist folgende Anlagentechnik von besonderer Bedeutung:

Die Zusammensetzung des Endogases muss exakt und zuverlässig mittels CO_2 -Analysator und kapazitivem Taupunkt-Sensor bestimmt werden. Die weitverbreitete kostengünstige Beurteilung des Taupunktes mittels einer Lambda-Sonde aus der Automobiltechnik ist nicht zu empfehlen. Bei dieser Messmethode wird mit dem Zirkondioxid-Fühlerelement der Sauerstoffpartialdruck im Endogas erfasst und aus dem EMK-Wert die korrespondierende Taupunkt-Temperatur elektronisch umgerechnet. Lambda-Sonden haben ein integriertes Heizelement mit PTC-Charakteristik, sodass die Arbeitstemperatur des Sensors nicht exakt geregelt ist. Schwankungen der Umgebungsbedingungen sowie der Messgasmenge stören den EMK-Wert und damit die Taupunkt-Bestimmung. Die Lambda-Sonde muss deshalb während des Betriebes oft geeicht werden. Bei der Inbetriebnahme ist auch die Kalibrierung mit einem Referenzgerät erforderlich.

Das Erdgas/Luft-Mischungsverhältnis muss besonders genau, auch bei wechselnder Bedarfsmenge an Endogas, geregelt werden. Eine einfache Gleichdruckregelung ist hierfür nicht ausreichend. Gut bewährt hat sich die Dif-

ferenzdruckregelung mit Erfassung von Erdgas und Luft sowie ölhydraulischem Elektro-Hilfsantrieb. Diese schnellwirkende Verhältnisregelung wird ergänzt mit einem Mikro-Regelventil mit Stellmotor zur exakten Anpassung der erforderlichen Erdgasmenge. Die üblichen Variationen der Erdgasanalyse und die schwankenden Konditionen der zugeführten Reaktionsluft werden mit dem System ausgeglichen.

Die gleichmäßige und definierte Temperatur in der Heizkammer und damit in der Retorte mit dem Nickel-Katalysator ist auch wichtig für eine konstante Endogasqualität. Vorteilhaft erfolgt die Realisierung mit elektrischen Heizelementen, die gleichmäßig und ringförmig um die einzelnen Retortenrohre installiert sind. Mit einer Gasbeheizung ist eine Genauigkeit der Regeltemperatur von $\pm 2\text{ K}$ nicht zu erzielen. Der typische Temperaturverlauf innerhalb der Retorte ist in **Bild 8** dargestellt. Drei verschiedene Reaktionsphasen verursachen diesen ungewöhnlichen Temperaturverlauf. In der ersten kurzen Phase bei Eintritt des Erdgas/Luft-Gemisches in den Katalysator erfolgt eine Verbrennung (exotherme Reaktion) der Kohlenwasserstoffe mit der Luft. Aufgrund des vorhandenen Luftmangels im Gasegemisch ist die Oxidation nur partiell. Der steile Anstieg der Temperatur wird gestoppt, wenn die Reaktion mit dem freien Sauerstoff beendet ist. Die anschließende zweite Phase verläuft mit einer endothermen Reaktion. In dem Bereich des Katalysators reagiert das in der ersten Phase nicht gespaltene Methan mit Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Enthalpie für diese Reaktion ist endotherm, sodass hierdurch ein Absinken der Temperatur innerhalb der Retorte bewirkt wird. In der darauf folgenden dritten Reaktionsphase werden die Gasgleichgewichte nach der Boudouard-Reaktion und dem homogenen Wassergasgleichgewicht eingestellt. Durch die Beheizung resultiert nun ein langsamer Temperaturanstieg bis annähernd der vorgegebenen Solltemperatur, obwohl die Reaktionen leicht endotherm sind. **Bild 9** zeigt einige Gaskomponenten beim Ablauf der beschriebenen chemischen Reaktionsphasen.

Es ist noch zu bemerken, dass bei Änderungen der erzeugten Endogasmenge der charakteristische Temperaturverlauf in der Retorte verschoben wird. So bewirken größere Produktionsmengen eine heftigere exotherme Reaktion in der ersten Phase mit höheren maximalen Temperaturen.

Für Anwender mit wechselndem Endogasbedarf hat die Leistungsregelung der Generatoren große Bedeutung, da die Abfackelung äußerst kostenintensiv und umweltschädlich ist. Endogas-Generatoren mit moderner Anlagentechnik können mit einer automatischen Mengenregelung von einer Nennleistung von beispielsweise $120\text{ Nm}^3/\text{h}$ bis auf $15\text{ Nm}^3/\text{h}$ Endogas gedrosselt werden. Ein derartiger Regelbereich kann aber nur dann verwirklicht werden, wenn

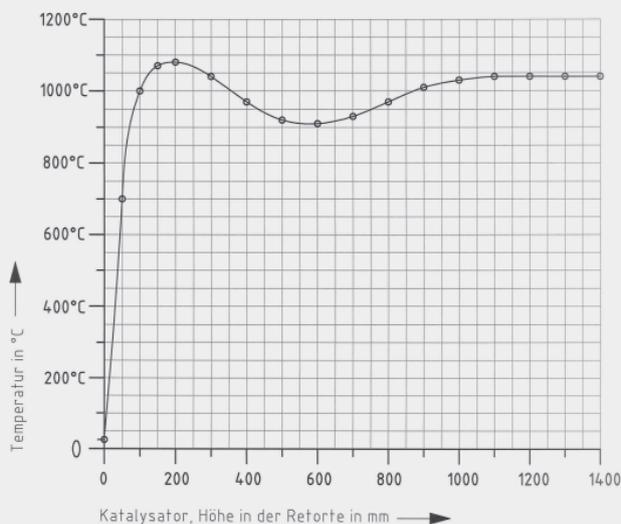


Bild 8: Temperaturverlauf in der Retorte bei Regeltemperatur 1.040 °C

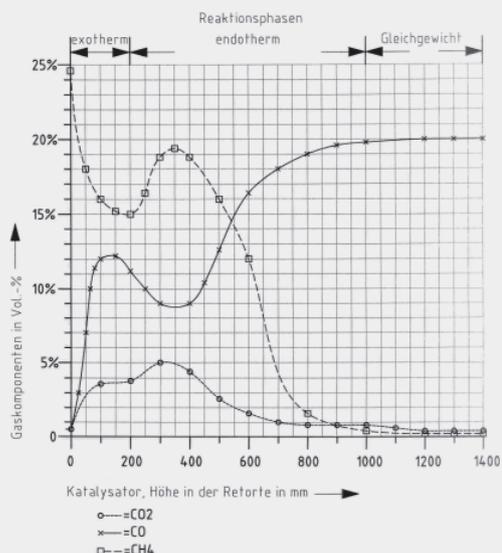


Bild 9: Gaskomponenten in den verschiedenen Reaktionsphasen im Katalysator für Erdgas H

der Generator mit zwei völlig autarken Retorten bestückt ist und insbesondere eine unzulässige Abkühlung des Endogases zwischen Katalysator-Ausgang und Schnellkühler verhindert wird.

Bei der automatischen Mengenregelung wird der Schutzgasbedarf der elektronischen Steuerung vorgegeben. Das Stellsignal für die angeforderte Endogasmenge wirkt auf ein Motor-Regelventil in der Fertiggasleitung. Mit der Volumenstrommessung in dem Durchflussmengenmesser für Endogas wird die Produktionsmenge abgeglichen. Ein Druckregler in der Schutzgas-Rohrleitung sorgt dafür, dass die Druckverhältnisse an der Abgabestelle, unabhängig vom Volumenstrom, immer konstant gehalten werden.

BETRIEBSSICHERHEIT UND EFFIZIENZ

Die Zuverlässigkeit bei der Erzeugung von Endogas, die Haltbarkeit sämtlicher Bauteile des Generators und die Wirtschaftlichkeit sind natürlich auch bei modernster Verfahrenstechnik die entscheidenden Kriterien für eine Beurteilung.

Bei einer Endogas-Qualität mit einem Rußgehalt von deutlich unterhalb der Rußzahl 1 ist der Wartungsintervall von einmal pro Jahr ausreichend. Ausbrennen oder Regenerieren des Katalysators ist überhaupt nicht mehr erforderlich. Kommt es zu regelmäßigem Rußanfall, der eine Regenerierung erforderlich macht, ist die Anlagentechnik nicht mehr zeitgemäß. Eine Verrußung der Retorte zeigt sich durch Verschlechterung der Endogas-Qualität. Der Ruß lagert sich an der Oberfläche des Katalysators ab und verringert damit die Aktivität. Es steigt im Endogas der Gehalt

an ungespaltenem Methan und verursacht damit die Erhöhung des Strömungswiderstandes. Selbst vorsichtige Regeneration durch kontrolliertes Ausbrennen bei abgesenkter Betriebstemperatur mit geringer Verbrennungsluftmenge führt immer zu einer Schädigung des Katalysators und der Retorte. Bei Rußbildung diffundiert nämlich Kohlenstoff in die Oberfläche des Katalysator ein, sodass beim Ausbrennen die oberste Schicht durch eine gewisse Sprengwirkung teilweise abplatzt. Der Nickel-Katalysator verbraucht sich normalerweise nicht und löst sich auch nicht auf. Trotzdem wird bei einwandfreiem Betrieb ein Gewichtsverlust von etwa 3 % pro Betriebsjahr durch Abrieb und Staub ermittelt. Dieser Zerfall der Katalysatormasse wird durch Aufheizen und Abkühlen der Retorte bei Betriebsruhe verursacht. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des keramischen Katalysators und der metallischen Retorte sind sehr unterschiedlich. Wenn die Retorte abgekühlt ist, wird der Rohrdurchmesser kleiner und presst die Katalysatormasse zusammen. Durch den Wechselvorgang beim Aufheizen rutscht der Katalysator weiter nach unten. Die Katalysatorkörper werden so allmählich zermalmt. Feiner Staub wird im Endogasfilter in der Fertiggasleitung zurückgehalten. Gröberer Abrieb wird bei der jährlichen Wartung des Katalysators ausgesiebt. Je nach Betriebsweise wird eine Katalysatorfüllung in ungefähr 5 Jahren verbraucht.

Die Standzeit der Retorten ist üblich über 10 Jahre. Diese Lebenserwartung für das Herzstück des Endogas-Generators erfordert einige besondere Bedingungen. Dickwandige Retortenrohre aus einer hochhitzebeständigen CrNi-Legierung, im Schleudergussverfahren hergestellt, haben sich gut bewährt. Weiterhin müssen die Retorten in

der Heizkammer spannungsfrei hängen und mit Elektro-Beheizung gleichmäßig sowie mit exakter Temperaturgenauigkeit schonend beaufschlagt werden. Der übliche Korrosionsangriff mit Metall-Dusting innerhalb der Retorte kann mit einer isolierten Strömungsdüse im Bereich zwischen Katalysator und Kühler verhindert werden.

Für eine Wirtschaftsbetrachtung werden oft lediglich die Energiekosten für die Beheizung des Generators mit Erdgas und Strom gegenübergestellt. Der Reaktionsprozess im Katalysator erfordert pro Nm^3 Endogas 0,96 MJ Energie. Dieser Wärmebedarf gilt für die Erzeugung aus Erdgas H und einem Taupunkt im Endogas von 8 °C. Eine Endogasanlage mit der Kapazität von 100 Nm^3/h hat bei elektrischer Beheizung und effektiver Wärmedämmung mittels keramischer Vakuum-Formteile einen Energiebedarf von ca. 32 kW/h entsprechend 115 MJ. Generatoren mit herkömmlicher Erdgasheizung haben bei identischer Schutzgas-Kapazität einen Wärmebedarf von ca. 68 kW/h, da die Abgase die Heizkammer mit einer Temperatur von über 1.000 °C verlassen. Deshalb ist der Wirkungsgrad nur etwa 50 %. Durch neue rekuperative Beheizungssysteme kann zwar der Wirkungsgrad erheblich verbessert werden, aber die Verbrauchswerte betragen dann immerhin noch ca. 41 kW/h.

Zwischen beiden Energieträgern sollten aber nicht alleine die Kosten aus den Verbrauchszahlen betrachtet werden, sondern es sind noch bedeutende Unterschiede gegenüberzustellen. Gasheizsysteme erfordern einen erheblichen Aufwand bezüglich Wartung und Instandhaltung. Dieses betrifft die Zündeinrichtung, Flammenüberwachung, Brennerdüsen, Flammrohre und Verbrennungsluftfilter. Das Gebläse für Verbrennungsluft hat Energiebedarf und die Abgasleitungen verursachen Beeinträchtigungen durch Wärmeabstrahlung. Noch wichtiger ist die Verringerung der Lebensdauer von Retorten und Katalysator um durchschnittlich 50 % gegenüber der elektrischen Beheizung. Hinzu kommt noch die geringere Endogas-Qualität mit erhöhtem Risiko für Rußbildung und die damit verminderte Versorgungssicherheit.

FAZIT

Nachdem seit einigen Jahren praktisch rußfreies Endogas mit modernen Generatoren hergestellt werden kann, ist eine nachgeschaltete Reinigung problemlos realisierbar. Mit einer Molekularsieb-Adsorptionsanlage (**Bild 10**) können in einem Verfahrensschritt die Restgehalte an CO_2 und H_2O weitestgehend entfernt werden. Bei einem Restgehalt von 0,33 Vol.-% CO_2 und 1,06 Vol.-% H_2O (Taupunkt +8 °C) hat das Endogas einen Kohlenstoffpegel von $C_p=0,20$ Gew.-% C. Der Kohlenstoffpegel wird ausschlaggebend vom CO_2 und H_2O -Gehalt bestimmt. Die störenden Gaskomponenten CO_2 und H_2O sollten deshalb möglichst gering sein. Im gereinigten Endogas ist der CO_2 -Gehalt < 0,01 Vol.-%



Bild 10: Adsorptionsanlage mit Molekularsieb zur Reinigung von 60 Nm^3/h Endogas

und der H_2O -Gehalt < 0,001 Vol.-%, entsprechend einem Taupunkt < -60° C. Der hieraus ermittelte Kohlenstoffpegel für das behandelte Endogas beträgt dann 1,20 Gew.-% C. Gereinigtes Endogas als Ofenatmosphäre eröffnet neue Anwendungsperspektiven für die kohlungneutrale Wärmebehandlung. In kontinuierlichen Rollenherdöfen konnten Stähle mit bis zu 0,6 % C ohne Randentkohlung gegläht werden. Dabei erfolgte die Wärmebehandlung ohne Zugabe von Kohlungsmitteln (Methan/Propan).

Positive Betriebserfahrungen ohne Beanstandungen wurden in mehreren Testanlagen zur Reinigung von Endogas seit etwa 5 Jahren gesammelt.

AUTOREN



Thomas Friedhelm Kohlmeyer

FK Industrieofenbau + Schutzgastechnik
GmbH
Hagen
Tel.: 02331 / 5709-3
kohlmeier@industriefen-schutzgas.de



Herbert Tepr

FK Industrieofenbau + Schutzgastechnik
GmbH
Hagen
Tel.: 02331 / 5709-4
h.tepr@industriefen-schutzgas.de