

Nutzung von Wabenreaktoren zur Methanisierung bei PtG-Prozessen

Diplomarbeit

Karlsruher Institut für Technologie Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Dominik Schollenberger

Arbeitskreis: Arbeitskreis: Betreuer: Prof. Dr. Olaf Deutschmann Prof. Dr. Thomas Kolb (EBI) Dr. Siegfried Bajohr

Karlsruhe, Oktober 2013

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Karlsruhe, den 31. Oktober 2013

Dominik Schollenberger

Inhaltsverzeichnis

Er	klärung	II
Inl	haltsverzeichnis	III
Ak	bildungsverzeichnis	VI
Та	bellenverzeichnis	IX
Sy	vmbol- und Größenverzeichnis	X
1	Einleitung	1
2	Theoretische Hintergründe	3
	2.1 Hydrierung von Kohlenstoffdioxid	3
	2.2 Thermodynamik der Methanisierung	3
	2.3 Stabilitätsbetrachtungen	4
	2.4 Gleichgewichtsbetrachtungen	5
	2.5 Kinetik der Methanisierung von H ₂ /CO ₂ -Gemischen	6
	2.5.1 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen	6
	2.6 Mechanismus der Methanisierung von Kohlenstoffdioxid	7
	2.6.1 Gleichzeitige Methanisierung von CO und CO ₂	9
	2.7 Transportprozesse in der Gasphase	. 10
	2.7.1 Einfluss der Dichteänderung	. 10
	2.7.2 Einfluss der dynamischen Viskosität η	. 10
	2.7.3 Einfluss des Wärmeleitkoeffizienten λ	. 11
	2.7.4 Einfluss des Diffusionskoeffizienten <i>Di</i> , <i>j</i>	. 11
	2.7.5 Einfluss temperaturabhängiger Transportkoeffizienten auf den Stofftransport	. 11
	2.8 Katalysatoren für die Methanisierung	. 11
	2.9 Kinetische Ansätze zur Methanisierung von Kohlenstoffdioxid	. 14
3	Versuchsaufbau zur Methanisierung von Kohlenstoffdioxid	. 16
	3.1 Versuchsaufbau	. 16
	3.1.1 Gasversorgung	. 16
	3.1.2 Reaktoren & Gasnutzung	. 18
	3.1.2.1 Reaktor für Wabenmethanisierung	. 18
	3.1.2.2 Pulverreaktor	. 19
	3.2 Katalysatoren und Imprägnierung der Wabenkörper	. 20
	3.3 Versuchsdurchführung	. 21
	3.4 Versuchsauswertung	. 23

	3.5 Vergleich Festbett & Wabe	24
	3.5.1 Druckverlust	25
	3.5.2 Vergleich der Verweilzeitverteilung	26
	3.6 Bilanzkorrektur	29
	3.6.1 Sorption von CO_2 in Wasser	30
4	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	33
	4.1 Überprüfung auf systemische Einflüsse	33
	4.2 Temperatureinfluss auf die Methanisierung	35
	4.3 Einfluss von Wasserstoff auf die Methanisierung	36
	4.4 Einfluss von Kohlenstoffdioxid auf die Methanisierung	38
	4.5 Einfluss von Methan	39
	4.6 Einfluss von Wasserdampf	40
	4.7 Nebenreaktionen & Nebenprodukte	42
5	Formalkinetischer Ansatz für die Methanisierung	45
	5.1 Modellierung	45
	5.2 Erweiterung der bestehenden Ansätze	47
	5.3 Ergebnisse	49
	5.3.1 Variation des Wasserstoffpartialdrucks	50
	5.3.2 Variation des Kohlenstoffdioxidpartialdrucks	51
6	In-Situ-Messungen	52
	6.1 Beschreibung der Versuchsapparatur	52
	6.2 Probenahmetechnik	52
	6.3 Ergebnisse	53
7	Vergleich mit geltenden Normen	55
8	Zusammenfassung	57
Li	teraturverzeichnis	59
Δ,	ahang	62
	Anhang A: Technische Daten, Zeichnungen und Auslegungen	62
	Anhang R: Validiorung der getroffenen Annahmen bei den	02
	formalkinetischen Untersuchungen	63
	Anhang C: Abschätzung des inneren Stofftransports in Pulverschüttungen	66
	Anhang D: Weitere Verschaltungskonzepte für PtG-Prozesse	68
	Anhang E: weitere Versuchsergebnisse	69
	Anhang F: Berechnung des Temperaturverlaufs im Festbettreaktor	77

Anhang G: Berechnung der Stoffströme mittels internem Standard	78
Anhang H: Modellierung	79
Anhang I: Eduktgaszusammensetzungen	80

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Speicherdichten (Annahmen: $\eta_{Turbine, CAES} = 80 \%$, $\eta_{Trubine, CH4, H2} = 60 \%$, PSW = Pumpspeicherwerke, CAES = Druckluftspeicher, EDLC = Doppelschichtkondensator)	1
Abbildung 2.1	Freie Standardreaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur für die bei der Methanisierung relevanten Reaktionen Gl. 2-1 – Gl. 2-4.	4
Abbildung 2.2	Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion von Druck und Temperatur für die Methanisierung (Aspen PLUS®; Edukt: 20 Vol% CO ₂ & 80 Vol% H ₂)	5
Abbildung 2.3	Arrhenius Diagramm mit eingezeichneten Limitierungsgrenzen [12]	7
Abbildung 2.4	Auswahl katalytisch aktivre Metalle für die Methanisierung (orange) [14, 24, 25] 1	2
Abbildung 3.1	Fließschema der Versuchsanlage zur Methanisierung von CO ₂ 1	7
Abbildung 3.2	Skizze des Wabenreaktors 1	8
Abbildung 3.3	Skizze des Pulverreaktors2	20
Abbildung 3.4	Schematisches Vorgehen bei der Wabenimprägnierung	20
Abbildung 3.5	Temperaturschema zur Reduktion des Katalysators	22
Abbildung 3.6	Piktogramme zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Versuchsergebnisse und Reaktoraufbauten2	25
Abbildung 3.7	Geschwindigkeitsabhängigkeit des berechneten Druckverlusts in den verwendeten Wabenkörpern und Schüttungen	26
Abbildung 3.8	Bodensteinzahl in Abhängigkeit von Kanaldurchmesser und Verweilzeit	27
Abbildung 3.9	Bodensteinzahl in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Verweilzeit	28
Abbildung 3.1	0 Fließschema der Stoffströme im Kondensator2	29
Abbildung 3.1	1 C-Verteilung im Produktgas ohne Bilanzkorrektur (α = 3,9; p = 8 bar; τ mod= 40 kgs/mol)	32
Abbildung 3.1	2 C-Verteilung & relative Löslichkeit im Produktgas mit Bilanzkorrektur (α = 3,9; p = 8 bar; τmod = 40 kgs/mol)	32
Abbildung 4.1	Bereich der experimentell abgedeckten Versuchsbedingungen der in Tabelle 2.1 aufgeführten reaktionskinetischen Ansätze und der eigenen Messungen	33
Abbildung 4.2	Nachweis der Inertheit des Wabenreaktors für Synthesegas H ₂ /CO = 3; p = 5 bar; τ =2 s (Messungen stammt aus vorherigen Untersuchungen)	34
Abbildung 4.3	Nachweis der Inertheit des Pulverreaktors für Eduktgas $\alpha = 4$; p = 5 bar; $\tau = 2$ s	34
Abbildung 4.4	Exemplarische gemessene Edukt- & Produktgaszusammensetzung (α = 3,9; p = 8 bar; τ mod = 40 kgs/mol; T = 280 °C)	85
Abbildung 4.5	Temperaturabhängigkeit der Umsätze, Ausbeuten & radialen Temperaturmaxima von Pulver- & Wabenreaktor (α = 3,9; p = 8 bar; τ mod = 40 kgs/mol)	86

Abbildung 4.6	Einfluss von Temperatur und α auf den CO ₂ -Umsatz (Wabenreaktor; p = 8 bar; τ mod= 40 kgs/mol)	37
Abbildung 4.7	Einfluss von Temperatur und α auf den CO ₂ -Umsatz (Pulverreaktor; p = 8 bar; τ mod= 40 kgs/mol)	37
Abbildung 4.8	Einfluss von Temperatur und α auf den CO ₂ -Umsatz (Wabenreaktor für p = 8 bar; τ mod= 11 - 148 kgs/mol)	38
Abbildung 4.9	Einfluss von Temperatur und α auf den CO2-Umsatz (Pulverreaktor für $p = 8$ bar; $\tau mod= 11 - 148$ kgs/mol)	39
Abbildung 4.1	0 Einfluss von Methan auf den CO ₂ -Umsatz (Pulverreaktor für $p = 8 \text{ bar}; \tau \text{mod} = 68 \text{ kgs/mol}; y_{CO2} = 13 \text{ Vol}\%; y_{H2} = 54 \text{ Vol}\%; y_{CH4} = 14 \text{ Vol}\% = blaue Kurve;, y_{CH4} = 28 \text{ Vol}\% = orange Kurve)$, 40
Abbildung 4.1	1 Einfluss von Methan auf den CO ₂ -Umsatz (Wabenreaktor für $p = 8 \text{ bar}; \tau \text{mod} = 68 \text{ kgs/mol}; y_{CO2} = 13 \text{ Vol}\%; y_{H2} = 54 \text{ Vol}\%$ $y_{CH4} = 14 \text{ Vol}\% = \text{blaue Kurve}; y_{CH4} = 28 \text{ Vol}\% = \text{orange}$ Kurve)	; 40
Abbildung 4.12	2 Einfluss von Wasserdampf auf den CO₂-Umsatz (Pulverreakto für p = 8 bar; τmod= 68 kgs/mol)	or 41
Abbildung 4.13	3 Einfluss von Wasserdampf auf den CO₂-Umsatz (Wabenreaktor für p = 8 bar, τmod= 68 kgs/mol)	42
Abbildung 4.14	4 Exemplarische gemessene Produktgaszusammensetzung nass & trocken (α =3,9; p = 8 bar; τ mod = 40 kgs/mol; T = 280°C)	43
Abbildung 4.1	5 Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute von CH ₄ , CO & C ₂₋₃ (α = 3,9; p = 8 bar; τ mod = 40 kgs/mol)	44
Abbildung 5.1	Prinzipielle Reaktionspfade von CO2 bei der Methanisierung	45
Abbildung 5.2	Vergleich ausgewählter Ansätze aus der Literatur mit eigenen Messwerten (α = 3,9; p = 8 bar; τ mod = 40 kgs/mol)	47
Abbildung 5.3	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Methanisierung	48
Abbildung 5.4	Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der Methan-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Wasserstoffpartialdrucks	50
Abbildung 5.5	Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven)Temperaturabhängigkeit der Wasserstoff-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Partialdrucks von Wasserstoff	50
Abbildung 5.6	Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der Methan-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Kohlenstoffdioxidpartialdrucks	51
Abbildung 5.7	Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffdioxid- Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des	_ /
	Kohlenstoffdioxidpartialdrucks	51

Abbildung 6.2	Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur (p = p_{H} ; τ mod= 50 kgs/mol und v_{CO2} = 3.03 Vol%; v_{H2} = 12.7	
	Vol%; $y_{N2} = 84,2$ Vol%)	53
Abbildung 6.3	Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Wabenlänge (p = p_u ; τmod =50 kgs/mol und y_{CO2} = 3,03 Vol%; y_{H2} = 12,7 Vol%; y_{N2} = 84,2 Vol%)	54
Abbildung 7.1	Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion von Druck und Temperatur für die Methanisierung, blaue Linie = Grenzwert für Wasserstoff ($\alpha = 4,0$)	56
Abbildung A.1	Technische Zeichnung des Wabenreaktors	62
Abbildung A.2	Technische Zeichnung des Pulverreaktors	62
Abbildung A.0	.3 Paritäts-Diagramm für die CO ₂ -Methanisierung	79

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Kinetische Ansätze zur CO ₂ -Methanisierung	15
Tabelle 3.1 Kenngrößen der Waben (cpsi: cells per square inch)	18
Tabelle 3.2 Variationsbereich der reaktionstechnischen Parameter	22
Tabelle 4.1 Berechnung des Kohlenstoffgehalts im Kondensat	43
Tabelle 5.1 Kinetische Parameter und Exponenten für den Ansatz nach Schulz [40]	46
Tabelle 5.2 kinetische Parameter aus Anpassung	49
Tabelle B.1 Abschätzung der Bodensteinzahl für den Pulverreaktor	64
Tabelle C.2 Abschätzung der Weisz-Zahl für den Pulverreaktor	67

Symbol- und Größenverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
a, b	Reaktionsordnungen	_	_
A	Fläche	∬ dx·dy	m²
B _{i,j}	Beladung Kondensat	GI. 3-26	$rac{mol}{m^3}$
Ci	Konzentration des Stoffes i in Phase j	$\frac{n_i}{V_j}$	$rac{mol}{m^3}$
D _{i,j}	Diffusionskoeffizient des Stoffes i in Phase j	$\frac{{}^{n}\Phi_{i}}{A} = -D_{iL} \cdot \frac{\delta c}{\delta x}$	$\frac{m^2}{s}$
D _{ax}	Axialer Dispersionskoeffizient	GI. 3-14	$\frac{m^2}{s}$
$d_{ ho}$	Durchmesser Katalysatorpartikel	siehe L	μm
d _R	Durchmesser Reaktor	siehe L	mm
E	Energie	je nach Energie- form	J
E _A	Aktivierungsenergie	$\frac{\Delta \ln k_m}{\Delta \frac{1}{T}}$	J mol
F	Kraft	m a _{Beschleunigung}	Ν
g	Erdbeschleunigung	9,81	$\frac{m^2}{s}$
GHSV	gas hourly space velocity	$rac{v_{\Phi_{NTP}}}{V_{Katalysator}}$	$\frac{1}{h}$
h	Höhe	siehe L	m
H _{i,j}	einheitenloser Henry-Koeffizient des Stoffs i in Phase j	$\frac{c_{ig}}{c_{il}}$	_
<i>k</i> _m	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffi- zient (massenbezogen)	Gl. 2-8	variabel
<i>k</i> _{0,m}	Häufigkeitsfaktor	$\lim_{T\to\infty}\ln(k_m)$	variabel

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
К	Gleichgewichtskonstante		
L	Länge	Basisgröße	m
т	Masse	Basisgröße	kg
М	molare Masse	$\frac{m}{n}$	$\frac{g}{mol}$
n	Stoffmenge	Basisgröße	mol
p	Druck (absolut)	$\frac{F}{A}$	bar
p _i	Partialdruck	y _i ·p (ideal)	bar
p _u	Umgebungsdruck	$\frac{F}{A}$	bar
R	universelle Gaskonstante	8,314	$\frac{J}{mol \cdot K}$
r_i^m	Reaktionsgeschwindigkeit der Kom- ponente i (massenbezogen)	$\frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$	$\frac{mol}{kg \cdot s}$
r	Radius bzw. radiale Koordinate	siehe <i>L</i>	m
S _v	Spezifische Fläche	$\frac{A}{V}$	$\frac{1}{m}$
S _{i,j}	Selektivität, mit der die Komponente i aus der Komponente j gebildet wird	$\frac{{}^{n}\Phi_{i,aus}-{}^{n}\Phi_{i,ein}}{{}^{n}\Phi_{j,ein}-{}^{n}\Phi_{j,aus}}$	_
t	Zeit	Basisgröße	S
Т	Temperatur	Basisgröße	K, °C
u	Geschwindigkeit	$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t}$	$\frac{m}{s}$
Ug	Gasleerrohrgeschwindigkeit (bei Reaktionsbedingungen)	$\frac{{}^{V} \Phi_{G, R, ein}}{A_{R}}$	$\frac{m}{s}$
X _i	Umsatz der Komponente i	$\frac{{}^{n}\Phi_{i,ein}-{}^{n}\Phi_{i,aus}}{{}^{n}\Phi_{i,ein}}$	_
V	Volumen	$\iiint dx dy dz$	m³
x	Ortskoordinate	siehe L	m
Xi	Massenanteil	$\frac{m_i}{m}$	

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
x _i	Stoffmengenanteil (flüssig)	$\frac{n_i}{n}$	_
У _i	Stoffmengenanteil (gasförmig)	$rac{n_{iG}}{n_L}$	_
Y _{<i>i</i>,<i>j</i>}	Ausbeute	$X_i \cdot S_{i,j}$	_
Z	Ortskoordinate	siehe L	m

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	H ₂ /CO ₂ - Verhältnis	$\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}$	_
$oldsymbol{eta}_{i,j}$	Massenkonzentration der Kompo- nente i in der Phase j	$rac{m_i}{V_j}$	$rac{kg}{m^3}$
∆ _R H°	Standardreaktionsenthalpie bei 25 °C	Σ ν _i ·Δ _B H	J mol
$\Delta_{B}H$	Bildungsenthalpie	$\Delta_R H$ für Bildung aus Elementen	J mol
∆ _R G°	freie Reaktionsenthalpie bei 25 °C	$\Delta_R H^\circ$ -T $\Delta_R S^\circ$	J mol
∆ _R S°	Reaktionsentropie	$\Sigma v_i \cdot \Delta_B S$	J mol·K
∆ _B S	Bildungsentropie	<i>∆_RS</i> für Bildung aus Elementen	J mol · K
3	Porosität	V _{Pore, Katalysator} V _{geo,Katalysator}	_
η	dynamische Viskosität	$-\eta \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}$	$\frac{kg}{m \cdot s}$
η _{Kat}	Porennutzungsgrad des Katalysa- tors	$m_{r_{i,eff}}$ $\overline{m_{r_{i,ohnePorendiffusion}}}$	_
θ	normierte Verweilzeit	$\theta = t \frac{u}{L}$	_
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{-\phi^E}{A}\frac{1}{\frac{dT}{dx}}$	$\frac{W}{m K}$
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	$rac{kg}{m^3}$
т	Schubspannung	$\frac{F}{A}$	$\frac{N}{m^2}$
T _{Reakt.}	Verweilzeit	$\frac{V_{Reaktor}}{\phi_{ges}^{V}}$	S
T _{mod}	modifizierte Verweilzeit der Kom- ponente i	$\frac{m_{Kat}}{m_{\phi_{i,ein}}}$	$\frac{kg \cdot s}{mol}$
ϕ_i^n	Stoffmengenstrom	$\phi^n = \frac{dn}{dt}$	$\frac{mol}{s}$
Vi	Stöchiometrischer Koeffizient der	_	_

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
	Spezies i		
χ	Relative Löslichkeit	Gl. 3-29	_
ψ	Leeraumanteil	$rac{V_{Leer}}{V_{ges}}$	_

Dimensionslose Kennzahlen	
Bezeichnung	Definition
Bodensteinzahl	$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} = \frac{Konvektion}{Dispersion}$

Symbol	Bezeichnung	Position
0, ein	eingehend	tiefgestellt
aus	ausgehend	tiefgestellt
С	Kohlenstoff	tiefgestellt
-CH ₂ -	Modellkomponente -CH ₂ -	tiefgestellt
FT	Fischer-Tropsch Reaktion	tiefgestellt
Festbett	Festbett	tiefgestellt
g	Gas	tief- /hochgestellt
geo	geometrisch	tiefgestellt
ges	gesamt	tiefgestellt
i	Komponente i	tiefgestellt
innen	innen	tiefgestellt
j	Phase j	tiefgestellt
Kanal	Kanal	tiefgestellt
Kat	Katalysator	tiefgestellt
konv	Wasser-Gas-Shift Reaktion	tiefgestellt
m	Masse	tiefgestellt
max	maximal	tiefgestellt
metha	Methanisierungs Reaktion	tiefgestellt
n	Stoffmenge	hochgestellt
nass	nass	tiefgestellt
NTP	Normbedingungen (<i>T</i> = 273,15 K ; <i>p</i> = 1,013 bar)	tiefgestellt
р	Partikel	tiefgestellt
r	Radiale Richtung	tiefgestellt
S	Feststoff	tief- /hochgestellt
tr	trocken	tiefgestellt
V	Volumen	hochgestellt
Wabe	Wabe	tiefgestellt
z	Axiale Richutng	tiefgestellt
Δ	delta	tiefgestellt

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cpsi	cells per square inch
CSTR	continuous stirred tank reactor
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
EI-MS	Electron Impact Mass-Spectrometer
engl.	Englisch
FTIR	Fourier-Tranformations-Infrarotspektrometer
G	Gasphase
µ-GC	Mikro-Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
GICU	gas injection control unit
GI.	Gleichung
IMR-MS	Ion-Molecule-Reaction Mass-Spectrometer
konst.	konstant
L	Flüssigphase
Ma%	Massenprozent
MFC	engl.: mass flow controller Massendurchflussregler
mittl.	mittlere
mod.	modifizierte
mol-%	Molprozent
PFR	plug flow reactor
рН	pH-Wert
rel.	relativer
SNG	engl.: substitute natural gas Synthetisches Erdgas
ТОС	engl.: total organic carbon Gesamter organischer Kohlenstoff
TOS	Time on Stream

Abkürzung	
vgl.	vergleiche
Vol%	Volumenprozent
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Die Konvertierung überschüssiger elektrischer Energie in chemische Energieträger bietet eine attraktive Perspektive zur Lösung der Speicherproblematik von elektrischer Energie. Speziell die Synthese von Methan ist ein attraktiver Weg zur Umwandlung und Speicherung elektrischer Energie, da das in Deutschland vorhandene Verteilnetz und die dazugehörige Speicherstruktur sehr gut ausgebaut sind. Abbildung 1.1 zeigt die Speicherdichten der aktuell diskutierten Verfahren. Zusammen mit der ebenfalls in der Literatur diskutierten Erzeugung und Einspeisung von Wasserstoff, werden solche Prozesse unter dem Überbegriff "Power to Gas" oder PtG betrachtet [3].



Abbildung 1.1 Speicherdichten (Annahmen: $\eta_{Turbine, CAES} = 80$ %, $\eta_{Trubine, CH4, H2} = 60$ %, PSW = Pumpspeicherwerke, CAES = Druckluftspeicher, EDLC = Doppelschichtkondensator)

Wenn auch aus rein energetischer Sicht die Einspeisung von Wasserstoff aus der Elektrolyse zunächst als die sinnvollere Lösung erscheint, so ist diese aber für ein Gesamtsystem unter der Ausnutzung bestehender Infrastrukturen deutlich unattraktiver als die Umwandlung hin zu Methan, das volle Kompatibilität und Flexibilität zum Erdgasnetz und den anschließenden Anwendungen aufweist [4]. Abbildung 1.2 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen PtG-Prozesses. Weitere Verschaltungsvarianten finden sich in Anhang D.

Die elektrische Energie wird dabei für die Elektrolyse von Wasser (H₂O) genutzt, der entstehende Wasserstoff (H₂) wird mit Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu Methan (CH₄) und Wasser umgesetzt. Als Nebenprodukte entstehen bei der Elektrolyse Sauerstoff und bei der Methanisierung Wasser [3].



Abbildung 1.2 Verschaltungskonzept für Power-to-Gas-Prozesse

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, kann "Synthetisches Erdgas" (SNG) über den Pfad der thermodynamischen Vergasung mit anschließender katalytischer Methanisierung aus festen Brennstoffen wie Biomasse oder Kohle und dem Wasserstoff aus der Elektrolyse hergestellt werden. In allen Fällen muss das SNG jedoch zu mindestens 90 mol-% aus Methan bestehen und die Vorgaben der entsprechenden DVGW-Arbeitsblätter bezüglich der Einspeisung von Gasen in das Netz der öffentlichen Gasversorgung erfüllen[5].

Die exotherme Methanisierung kann vorteilhaft in strukturierten Katalysatorsystemen durchgeführt werden. Metallische Wabenkörper ermöglichen aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit eine effiziente Abfuhr der Reaktionswärme, zeichnen sich weiterhin durch eine große spezifische Oberfläche aus, auf die eine definierte Katalysatorschicht aufgebracht werden kann. Neben den Vorteilen einer effizienten Wärmeabfuhr und der hohen spezifischen Oberfläche sprechen auch geringe Druckverluste und die leichte Handhab- und Skalierfähigkeit für die Untersuchung von metallischen Wabenkörpern als Träger für Methanisierungskatalysatoren [2].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff untersucht. Im Fokus der Untersuchungen standen die Einflüssen der Edukte und Produkte auf die Kinetik der Reaktion. Hierzu wurden experimentelle Messungen an einer zuvor umgebauten Apparatur in zwei verschiedenen Reaktorsystemen mit einem kommerziellen Katalysator vorgenommen. Ein formalkinetisches Modell wurde für die durch Variation der reaktionstechnischen Kenngrößen gewonnenen Ergebnissen erweitert und angepasst.

2 Theoretische Hintergründe

In Kapitel 2 wird eine theoretische Basis zum technischen Prozess der Methanisierung geschaffen. Hierzu werden die Hintergründe zur Reaktionstechnik und Kinetik erläutert.

2.1 Hydrierung von Kohlenstoffdioxid

Die Methanisierung beschreibt die heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Entdeckt wurde die Reaktion vor über 100 Jahren von Sabatier und Senderes [6]. Die Methanisierung findet Anwendung bei der Synthesegasaufbereitung für die Ammoniaksynthese und bei der Produktion von Synthesegas selbst.

Beide in Gl. 2-1 und Gl. 2-2 gezeigten Methanisierungsreaktionen sind stark exotherm; die Reduktion des vollständig oxidierten Kohlenstoffdioxids zu Methan ist eine Achtelektronen-Reduktion mit entsprechender kinetischer Limitierung [7]. Daher können nur katalysiert zufriedenstellende Umsätze und Selektivitäten erreicht werden.

2.2 Thermodynamik der Methanisierung

Die Gl. 2-1 und 2-2 zeigen die zwei Hauptreaktionen der Methanisierung.

CO	+	3 H ₂	\rightarrow	CH_4	+	$H_2O_{(g)}$	$\Delta_R H^\circ$ = -206,4 kJ/mol	(2-1)
CO ₂	+	$4 H_2$	\rightleftharpoons	CH_4	+	2 H ₂ O _(g)	<i>∆_RH</i> °= -165,2 kJ/mol	(2-2)

Neben den Methanisierungsreaktionen können noch weitere Reaktionen ablaufen. Die wichtigsten (Gl. 2-3 – 2-5) sind nachfolgend aufgeführt:

СО	+	H_2O	\rightarrow	CO_2	+	H_2	$\Delta_R H^\circ$ = -41,2 kJ/mol	(2-3)
	2 CC)	\rightleftharpoons	CO_2	+	С	$\Delta_R H^\circ$ = -172,6 kJ/mol	(2-4)
n CO	+	$2n H_2$	\rightarrow	-(CH ₂) _n -	+	n H ₂ O	$\Delta_R H^\circ$ = n (-158) kJ/mol	(2-5)

Die CO₂-Methanisierung wird häufig als Kombination der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) GI. 2-3 und CO-Methanisierung GI. 2-1 betrachtet. Neben den aufgeführten Reaktionen können bei Temperaturen < 200 °C zusätzlich mit den üblich verwendeten Nickel-Katalysatoren Nickelcarbonyle gebildet werden:

 $4 \text{ CO} + \text{Ni} \implies \text{Ni}(\text{CO})_4$ (2-6)

2.3 Stabilitätsbetrachtungen

Abbildung 2.1 zeigt die freien Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_R G^0$) der Reaktionen 2-1 bis 2-4 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Betrachtung des Stabilitätsdiagramms zeigt, dass für Betriebstemperaturen von T < 450 °C die Reaktionen 2-1 bis 2-4 negativ freie Standardreaktionsenthalpien $(\Delta_R G^0)$ aufweisen. Dabei werden exergone und endergone Reaktionen unterschieden. Exergone Reaktionen können durch das Überwinden einer Energiebarriere, der Aktivierungsenergie, ablaufen. Endergone Reaktionen sind thermodynamisch gehemmt und laufen nicht ab. Des Weiteren ist basierend auf der Definition des chemischen Potentials ersichtlich, dass die Reaktionen unterschiedliche Potentialdifferenzen aufweisen und folglich eine unterschiedliche Triebkraft besitzen. Um möglichst hohe Umsätze zu erzielen, ist die Reaktionstemperatur der jeweiligen Reaktion so zu wählen, dass $-\Delta_R G^0$ maximal wird. Abb. 2.1 verdeutlicht, dass die CO₂-Methanisierung nur unterhalb von 475 °C abläuft. Die Wassergas-Shift- und Boudoard-Reaktion hingegen müssen über den gesamten Temperaturbereich berücksichtigt werden. die CO-Methanisierung nur bis ca. 600 °C. Die zugrundeliegenden Daten wurden Tabellenwerken entnommen [8, 9].



Abbildung 2.1 Freie Standardreaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur für die bei der Methanisierung relevanten Reaktionen Gl. 2-1 – Gl. 2-4.

2.4 Gleichgewichtsbetrachtungen

Die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes erfolgt aus den freien Standardreaktionsenthalpien der beteiligten Reaktionen und auf Basis ihrer Stöchiometrien.

Zur Berechnung von Gleichgewichtsumsätzen in Reaktionsnetzwerken wird die Relaxationsmethode [10] angewandt, wobei simultan ablaufende Gleichgewichtsreaktionen einzeln und voneinander unabhängig betrachtet werden. Hierbei werden die Zusammensetzungen der beteiligten Komponenten in "i" in Serie geschalteten idealen CSTR iterativ bestimmt.

Die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes der beteiligten Reaktionen erfolgte mit der Software Aspen PLUS®. Das Ergebnis dieser Berechnung ist nachfolgend in Abbildung 2.2 dargestellt, die den Temperatur- und Druckeinfluss auf die Volumenanteile der Hauptkomponenten im thermodynamischen Gleichgewicht zeigt.



Abbildung 2.2 Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion von Druck und Temperatur für die Methanisierung (Aspen PLUS®; Edukt: 20 Vol.-% CO₂ & 80 Vol.-% H₂)

Nach dem Prinzip von LeChatelier bewirken eine Temperaturerniedrigung und eine Druckerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zu den gewünschten Produkten. Bei erhöhtem Gesamtdruck lässt sich aufgrund der Volumenkontraktion der Hauptreaktion das Gleichgewicht auf die Produktseite verschieben, sodass höhere Umsätze bei gleicher Reaktionstemperatur möglich werden. Somit können gleiche Umsätze bei höheren Temperaturen erreicht werden. Unter Beachtung der geltenden Regelwerke, insbesondere DVGW-Arbeitsblatt G 260 [11] & G 262 [5], sind Methangehalte von mind. 90 bzw. 95 mol-% erforderlich. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den geltenden Regelwerken erfolgt in Kapitel 7.1.

2.5 Kinetik der Methanisierung von H₂/CO₂-Gemischen

Eine Auslegung chemischer Reaktoren kann auf Basis von Zielvorgaben bezüglich des Umsatzes oder der Reaktorselektivität erfolgen. Hierfür ist die Kenntnis der Geschwindigkeit mit der eine gewünschte Reaktion abläuft als Funktion systemspezifischer Einflussgrößen, wie der Temperatur, dem Druck oder dem Katalysator erforderlich. Allgemein wird zwischen der effektiven und der intrinsischen Reaktionskinetik unterschieden. Die intrinsische Reaktionskinetik beschreibt die Reaktionsrate, welche sich im Reaktionssystem frei von inneren und äußeren Stofftransportlimitierungen einstellt [10].

2.5.1 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

Bei heterogen katalysierten Reaktionen erfolgt die chemische Umsetzung über die Ausbildung von Adsorptionskomplexen auf Reaktionswegen, die eine niedrigere Aktivierungsenergie gegenüber nicht katalysierten Reaktionen aufweisen. In vielen Fällen reicht ein formalkinetischer Ansatz für die quantitative Beschreibung des zeitlichen Verlaufs aus. Hierbei ist das genaue Reaktionsgeschehen auf der Katalysatoroberfläche nahezu unbekannt. Eine umfassende Beschreibung der Kinetik erfordert die Kenntnis folgender Vorgänge:

- Adsorption der Reaktanden auf der Oberfläche
- Katalytische Reaktion auf der Oberfläche
- Desorption der Produkte

Des Weiteren müssen oftmals Transportvorgänge wie

- Diffusion der Reaktanden von der Gasphase zur Oberfläche
- Diffusion der desorbierten Produkte von der Oberfläche in die Gasphase

in kinetische Betrachtungen einbezogen werden.

Die intrinsische Kinetik der CO₂-Methanisierung lässt sich mit einem Potenzansatz gemäß GI. 2-7 beschreiben, wobei a und b die Reaktionsordnungen darstellen.

$$r_{Metha}^{m} = k_{m} p_{CO_{2}}^{a} p_{H_{2}}^{b}$$

$$k_{m} = k_{m,0} exp\left(\frac{E_{A}}{RT}\right)$$

$$(2-7)$$

$$(2-8)$$

Gleichung (2-8) gibt den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur in Form eines Arrhenius-Ansatzes wieder.

Die Auftragung in Abbildung 2.3 des logarithmischen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der inversen Temperatur erlaubt eine Abschätzung zur Hemmung. Wenn Stoffübergang oder Porendiffusion den Reaktionsablauf bestimmen, weicht die effektive also beobachtbare Aktivierungsenergie durch die Reaktion gekennzeichnet wird, von der Aktivierungsenergie für die katalytische Reaktion ab. Ebenso kann sich die Ordnung bei Transporteinflüssen ändern. Wird die Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten einer limitierten Reaktion entsprechend dem Arrhenius-Ansatz betrachtet, ergeben sich scheinbar niedrigere Aktivierungsenergien. Bei katalysierten Reaktionen kann die Aktivierungsenergie über 100 kJ/mol betragen, wohingegen die scheinbare Aktivierungsenergie der Diffusion etwa 5 kJ/mol beträgt [10].



Inverse der Temperatur 1/T in 1/K

Abbildung 2.3 Arrhenius Diagramm mit eingezeichneten Limitierungsgrenzen [12]

In der Vergangenheit sind bereits einige Untersuchungen zur Methanisierung durchgeführt worden. Die Beschreibung erfolgte in den meisten Fällen mit Potenzansätzen. Tabelle 2.1 zeigt eine exemplarische Zusammenstellung kinetischer Ansätze zur CO₂-Methanisierung.

2.6 Mechanismus der Methanisierung von Kohlenstoffdioxid

In den 1920er Jahren wurde erstmals ein konsekutiver Mechanismus für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid vorgeschlagen [13]. Im ersten Schritt dis-

soziiert Kohlenstoffdioxid an der Katalysatoroberfläche zu einer CO-Spezies. Im zweiten Schritt wird dann das intermediäre Kohlenstoffmonoxid analog der Methanisierung für Kohlenstoffmonoxid zu Methan hydriert. Beschrieben wird die Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid mit dem Oberflächencarbidmechanismus für die Metalle Ruthenium, Cobalt und Nickel. Der Mechanismus kann nach [14] wie folgt unterteilt werden: Dissoziative Adsorption von Kohlenstoffdioxid, Methanisierung und Reaktion des Sauerstoffs.

Wasserstoff wird an der Metalloberfläche dissoziativ chemisorbiert (Gl. 2-9) und weist eine hohe Oberflächenbeweglichkeit auf. Bei hohen Oberflächenbelegungen oder tiefen Temperaturen wird Wasserstoff auch molekular adsorbiert.

Nach der Dissoziation von Kohlenstoffdioxid (Gl. 2-10) kann Kohlenstoffmonoxid in mehreren Formen, molekular oder reversibel an die Katalysatoroberfläche gebunden sein. Die Art der Bindung hängt ab von der Aktivkomponente, dem Träger, der Vorbehandlung des Katalysators, der Dispersion, der Oberflächenbelegung, der Temperatur, dem Druck und der Gaszusammensetzung ab. Die Dissoziation (Gl. 2-12) des sorbierten Kohlenstoffmonoxids führt zu verschiedenen Oberflächenspezies des Kohlenstoffs – graphitischer oder carbidischer Kohlenstoff an der Oberfläche – sowie zu Oberflächensauerstoff. Der an der Oberfläche abgeschiedene Kohlenstoff kann durch sukzessive Anlagerung von Wasserstoff zu Methan (Gl. 2-13 – 2.17) und höheren Kohlenwasserstoffen reagieren.

Der Oberflächensauerstoff reagiert mit Wasserstoff zunächst zu einer Hydroxylspezies und dann weiter zu Wasser (Gl. 2-18 – 2-20).

$H_{2(g)} + 2Ni_{(s)} \leftrightarrows 2H_{(s)}$	(2-9)
	(2-3)

$$CO_{2(g)} + 2Ni_{(s)} \leftrightarrows CO_{(s)} + O_{(s)}$$

$$(2-10)$$

$$CO_{(s)} \leftrightarrows CO_{(g)} + Ni_{(s)}$$
(2-11)

$$CO_{(s)} + Ni_{(s)} \leftrightarrows C_{(s)} + O_{(s)}$$

$$(2-12)$$

$$C_{(s)} + H_{(s)} \leftrightarrows CH_{(s)} + Ni_{(s)}$$
(2-13)

$$CH_{(s)} + H_{(s)} \leftrightarrows CH_{2(s)} + Ni_{(s)}$$
(2-14)

 $CH_{2(s)} + H_{(s)} \leftrightarrows CH_{3(s)} + Ni_{(s)}$ (2-15)

$$CH_{3(s)} + H_{(s)} \leftrightarrows CH_{4(s)} + Ni_{(s)}$$

$$(2-16)$$

$$CH_{4(s)} \leftrightarrows CH_{4(g)} + Ni_{(s)} \tag{2-17}$$

$$O_{(s)} + H_{(s)} \leftrightarrows OH_{(s)} + Ni_{(s)}$$
(2-18)

$$OH_{(s)} + H_{(s)} \rightleftharpoons H_2 O_{(s)} + Ni_{(s)}$$

$$(2-19)$$

$$H_2 O_{(s)} \leftrightarrows H_2 O_{(g)} + Ni_{(s)} \tag{2-20}$$

Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden in der Literatur zwei Alternativen diskutiert [14, 15]. Die Dissoziation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid oder einer der Hydrierschritte zu Methan. Zur Bestimmung des Mechanismus wurden Isotopenmarkierungs-, TPR- (temperaturprogrammierte Reaktionen) und TPD-Untersuchungen sowie kinetische und spektroskopische Messungen durchgeführt[16, 17].

Die Ergebnisse verschiedener experimenteller Untersuchungen zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Fischer-Tropsch Produkten zeigen, dass die Selektivität bezüglich der organischen Produkte nahezu gegen den Wert Null strebt [18]. Folglich läuft die Bildung hauptsächlich über Kohlenstoffmonoxid ab. Die direkte Hydrierung von Kohlenstoffdioxid kann aber nicht komplett ausgeschlossen werden.

Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion wandelt Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser um. Diese Reaktion drängt bei steigender Temperatur die Methanisierung immer weiter zurück und muss deshalb beachtet werden. Die Beschreibung erfolgt mit einem kinetischen Ansatz nach Moe [42], dieser berücksichtigt die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht.

2.6.1 Gleichzeitige Methanisierung von CO und CO₂

Die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid ist in Anwesenheit geringer Mengen an Kohlenstoffmonoxid gehemmt oder komplett unterdrückt. Erst bei Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen im Bereich einiger hundert ppm kann die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid merklich beobachtet werden [19, 20]. Begründet wird dies mit der stärkeren Bindung des Kohlenstoffmonoxids auf der Katalysatoroberfläche im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid. Kohlenstoffmonoxid adsorbiert stärker als Wasserstoff, Wasserstoff wiederum stärker als Kohlenstoffdioxid [21].

Kohlenstoffdioxid wird erst nach vollständiger Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid an den gängigen Katalysatoren hydriert. Eine simultane Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid an Metallen der achten Nebengruppe wurde aber bereits experimentell nachgewiesen [22].

2.7 Transportprozesse in der Gasphase

Die eingesetzten Wabenreaktoren stellen ein laminar durchströmtes Rohr dar. In Kanalströmungen sind diffusive Transportprozesse von konvektiven Strömungsprozessen überlagert, ein durchströmtes Rohr stellt somit keinen idealen Reaktor dar. Für die Reaktormodellierung eines katalysatorbeschichteten Strömungskanals ist es notwendig die Stoff- und Wärmetransportprozesse innerhalb der Gasphase zu betrachten, gerade wenn es zu Limitierungen bei der Bildungsgeschwindigkeit durch den äußeren Stofftransport kommt. Nachfolgend werden die Einflussgrößen für eine stationär ablaufende Reaktion bei isothermen und nicht-isothermen Bedingungen im Wabenkanal diskutiert [23].

2.7.1 Einfluss der Dichteänderung

Eine Temperaturänderung führt zu einer Änderung der Dichte des Fluids und damit zu einer Verlängerung oder Verkürzung der Verweilzeit des Reaktionsmediums im Reaktionssystem und stellt somit einen entscheidenden Parameter für die Reaktorgröße dar. Eine Kühlung führt somit zu einer längeren Verweilzeit und damit zu einer Verbesserung des Stoffumsatzes.

Bei nicht isotherm geführten Prozessen muss berücksichtigt werden, dass Stoffund Wärmeübergang nicht zwangsläufig synchron im gleichen Teil des Reaktors ablaufen. Hemmt der innere Stofftransport, findet der Wärmeübergang schneller als der Stoffübergang statt. Folglich ist die von der Temperatur beeinflusste mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone eine andere als bei einem isothermen Reaktor bei vergleichbaren Bedingungen.

In Bereichen, in denen die Reaktion durch die intrinsische Kinetik bestimmt ist, wird das Strömungsprofil durch das Verhältnis von Wärme- und Stofftransport beeinflusst. Findet der Wärmetransport im Reaktor nicht schnell genug statt, können Temperaturgradienten auftreten; z.B. in den Bereichen hoher Stoffumsätze. Die damit verbundene Dichteänderung kann eine Verformung des Geschwindigkeitsprofils verursachen, wodurch wiederum der Stofftransport beeinflusst wird [23].

2.7.2 Einfluss der dynamischen Viskosität η

Die dynamische Viskosität von Gasen steigt mit zunehmender Temperatur an. Aus dem Newtonschen Schubspannungsansatz (Gl. 2-21) lässt sich ableiten, dass Änderungen in der dynamischen Viskosität zu Veränderungen des Geschwindigkeitsprofils führen. Dieser Einfluss ist im Allgemeinen äußerst gering und vernachlässigbar [23].

$$\tau_{z,r} = -\eta \frac{du_z}{dr} \tag{2-21}$$

2.7.3 Einfluss des Wärmeleitkoeffizienten λ

Über das erste Fouriersche Gesetz (Gl. 2-22) lassen sich Wärmetransportvorgänge im Gas beschreiben, das Gesetz wird durch die Größe des Wärmeleitkoeffizienten bestimmt.

$$\phi_r^q = \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \tag{2-22}$$

Sein Wert steigt für viele Gase proportional zur Temperatur und unterstützt somit eine bessere Wärmeübertragung im Falle einer Temperaturerhöhung. Der Wärmeleitkoeffizient hat einen indirekten Einfluss auf die Stoffübertragung, da er die Ausprägung eines stationären Temperaturprofils mitbestimmt [23].

2.7.4 Einfluss des Diffusionskoeffizienten D_{i,j}

Maßgeblich bestimmend für den Stofftransport ist die Größe des Diffusionskoeffizienten. Er weist in der Regel die stärkste Temperaturabhängigkeit von allen Transportkoeffizienten auf. Ein Einfluss auf den Stoffumsatz kommt nur in Bereichen der Stofftransportlimitierung zum Tragen [23].

2.7.5 Einfluss temperaturabhängiger Transportkoeffizienten auf den Stofftransport

Nach der kinetischen Gastheorie sind die Transportkoeffizienten sind von der Temperatur wie folgt abhängig:

$$\eta_i \approx T^{0,8} \tag{2-23}$$

$$\lambda_i \approx T^{1,0} \tag{2-24}$$

$$D_{i,i} \approx T^{1,75}$$
 (2-25)

Die Abhängigkeit beeinflusst den Stoffumsatz im nichtisothermen System wesentlich [23].

2.8 Katalysatoren für die Methanisierung

Die Aktivität eines Katalysators wird wesentlich davon bestimmt, wie viele aktive Zentren an seinen inneren und äußeren Oberflächen für die Reaktanden zugänglich sind. Diese Eigenschaft wird wiederum davon beeinflusst, wie die Geometrie des zugänglichen Katalysatorvolumens aufgebaut ist und wie die aktiven Zentren verteilt sind. Technisch relevant sind die Aktivität, die Selektivität und die Standzeit. Ferner führt eine hohe Aktivität zu kleineren Reaktoren und moderaten Bedingungen, aber auch eine hohe Selektivität zu den gewünschten Produkten ist notwendig. Die in der Literatur zur Katalyse der Methanisierung diskutierten Metalle sind nachfolgend im Periodensystem der Elemente in Abbildung 2.4 orange unterlegt.

ΙA																	IA
н	II A	_										III A	IV A	V A	VI A	VII A	He
Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	1	VIII B 2	3	l B	II B	AI	Si	Ρ	S	CI	Ar
к	Са	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	Ι	Xe
Cs	Ва	La	Hf	Та	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	ΤI	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Abbildung 2.4Auswahl katalytisch aktivre Metalle für die Methanisierung (orange) [14, 24, 25]

Aktivität und Selektivität von Edelmetallkatalysatoren sind abhängig von dem Metallanteil, der Größe der verteilten Partikel, der Interaktion Metall – Support und der Art des Binders.

Geeignete Metalle zur Methanisierungskatalyse entstammen der VIII. Gruppe des Periodensystems. Vannice [26] hat Metalle die zur Hydrierung von Kohlenstoffoxiden geeignet sind nach ihrer massenbezogenen Aktivität geordnet:

Folglich ist Ruthenium das Metall mit der höchsten massenbezogenen Aktivität; der hohe Rohstoffpreis macht dieses Metall jedoch unwirtschaftlich für große Anwendungen mit einem hohen Massenbedarf. Eisen- und Kobaltkatalysatoren sind wenig selektiv zu Methan, produzieren höhere Kohlenwasserstoffe und eignen sich daher als Katalysatoren für Fischer-Tropsch Prozesse. Nickel wurde in zahlreichen Studien als zuverlässiger Methanisierungskontakt vorgeschlagen [6]. Nickel weist eine äußerst hohe Methanisierungsaktivität, eine hohe Selektivität zu Methan und einen im Vergleich zu den Alternativen niedrigen · /··

Preis auf. Allerdings zeigen nickelbasierte Katalysatoren bei hohen Temperaturen eine Neigung zur Sinterung, Verkokung und sie sind im Allgemeinen sehr schwefelempfindlich [7].

Mitunter wird die Aktivität durch das Trägermaterial beeinflusst [27]. Bei der Betrachtung von Aktivitätsreihen verschiedener Trägermaterialien unterscheiden sich die Aktivitäten zwischen den Trägern um bis zu eine Größenordnung. Es wurde folgende Reihenfolge gefunden:

> $Al_2O_3 > SiO_2 > Aktivkohle$ hohe \leftarrow niedrige Aktivität

Der Zusammenhang zwischen Adsorptionsenthalpie und Umsatzgeschwindigkeit kann in einem Vulkandiagramm gezeigt werden. Hierbei wird die logarithmische Reaktionsgeschwindigkeit über die Adsorptionsenthalpie aufgetragen. Aus der Vulkankurve ist die optimale Adsorptionsenthalpie bei der die höchste Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist ersichtlich [2]. Die Vulkankurve kann



zur Auswahl von Katalysatoren verwendet werden. Die in Abbildung 2.5 gezeigte Vulkankurve ist für CO, der Trend für CO₂ ist ähnlich, jedoch liegen die Adsorptionsenthalpien bei niedrigeren Werten. Metalle, die CO nur schwach binden, besitzen eine geringe Aktivität. Die Anzahl der CO-Metall-Bindungen an der Oberfläche ist gering. Metalle, die CO sehr stark an der Oberfläche binden besitzen ebenfalls eine geringe

Abbildung 2.5 Vulkandiagramm für die CO-Methanisierung [2]

Aktivität. Folglich gibt es ein Optimum der Bindungsstärke des Oberflächenintermediats. Diese muss groß genug sein, um eine genügend große Intermediatkonzentration zu bilden. Die Stabilität darf aber auch nicht zu groß sein, so dass es schnell genug zu den Produkten abreagieren kann. Die Metalle Palladium und Iridium binden CO zu stark an der Oberfläche, Kupfer hingegen zu schwach. Für die vorliegende Arbeit wurde ein kommerzieller Nickelkatalysator verwendet, dieser stellt einen sinnvollen Kompromiss der genannten Punkte dar.

2.9 Kinetische Ansätze zur Methanisierung von Kohlenstoffdioxid

In der Vergangenheit sind bereits einige Untersuchungen zur Methanisierung durchgeführt worden. Tabelle 2.1 zeigt einen Auszug der wichtigsten Veröffentlichungen hierzu. Ganz allgemein können kinetische Ansätze zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs einer Reaktion vereinfachend in die zwei folgenden Typen (Gl. 2-26 – 2-27) unterteilt werden:

Potenzansatz

$$r = k \sum_{i} c_i^{n_i} \tag{2-26}$$

Ansatz mit Hemmterm

$$r = \frac{k \sum_{i} c_{i}^{n_{i}}}{\left(1 + \sum_{i} K_{i} c_{i}^{n_{i}}\right)^{m}}$$
(2-27)

Neben den vom Aufbau her einfachen Potenzansätzen finden sich auch aus Adsorptionsisothermen abgeleitete Modelle nach Hougen-Watson (z.B. Gl. 2-34) und Langmuir-Hinshelwood (z. B. Gl. 2-30).

Die Reaktionskinetiken der Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zeigen einige charakteristische Unterschiede. Oftmals wird von Kohlenstoffmonoxid eine (selbst-)hemmende Wirkung auf seine katalytische Umsetzung zugeschrieben. Dies zeigt sich vor allem in der Reaktionsordnung des Kohlenstoffmonoxids in Potenzansätzen, wo der Wert für die Reaktionsordnung oft Null oder sogar negativ ist. Kohlenstoffdioxid weist hingegen meist eine positive Reaktionsordnung auf. Die Reaktionsordnungen von Wasserstoff liegen bei der Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid im Bereich von 1 bis 2. Kohlenstoffdioxid weist kleinere Werte für die Reaktionsordnung von Wasserstoff auf. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei den Aktivierungsenergien; Kohlenstoffdioxid weist am gleichen Kontakt geringere Aktivierungsenergien auf. Methan hat keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Autor	Reaktionsbedin- gungen	Reaktoren/ Katalysatoren	Kinetische Ansätze	
G.C. Binder (1950)	T = 260 – 400 ° p = 1 bar	Festbett mit Ni / Kieselgur	$r_{CH_4} = rac{C_1 p_{CO_2} p_{H_2}^4}{\left(p_{H_2}^{1/2} + C_{P_{CO_2}} + C_3 ight)}$	(2-28)
J. N. Dew (1955) [28]	T = 280 – 400 °C p = 6 – 18 bar	Festbett mit Ni / Kieselgur	$r_{CH_4} = \frac{Kp_{CO_2}p_{H_2}^4}{\left(1 + K_1p_{H_2} + K_2p_{CO_2}\right)^5}$	(2-29)
Bartholomew (1982) [14]	T = 227 – 327 °C p = 1,4 – 1,75 bar	Festbett mit Ni / SiO ₂	$r_{CH_4} = \frac{\left(\frac{K_1K_2K_{10}k_4k_{11}}{2}\right)^{1/2} L^2 p_{CO_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}}{\left(1 + \left(\frac{2K_2k_4}{K_1K_{10}K_{11}}\right)^{1/2} \frac{p_{CO_2}^{1/2}}{p_{H_2}^{1/2}} + \left(\frac{K_1K_2K_{10}K_{11}}{2k_4}\right)^{1/2} p_{CO_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} + \frac{p_{CO}}{K_3}\right)^2}$	(2-30)
Chiang (1983) [29]	T = 210 – 315 °C p = 1 bar	Festbett mit NiO / Al ₂ O ₃	$r_{CH_{4}}=rac{kp_{H_{2}}p_{CO_{2}}}{\left(1+K_{H_{2}}+K_{CO_{2}}p_{CO_{2}} ight)}$	(2-31)
Kaltenmaier (1988) [30]	T = 360 – 520 °C p = 1 - 65 bar	Ringspaltreaktor mit Ni	$r_{CH_4} = 3,5 * 10^5 e^{\frac{-90^{k/l}}{RT}} p_{CO_2}^{0,7} p_{H_2}^0$	(2-32)
lbraeva (1991) [31]	T = 220 – 270 °C p = 1 bar	Festbett mit Ni	$r_{CH_4} = rac{k_1 P_{CO_2} p_{H_2}^{0,5}}{\left(P_{H_2}^{0,5} + k_2 p_{CO_2} ight)}$	(2-33)
Weitkamp (1998) [32]	T = 153 – 210 °C p = 1 bar	Festbett mit Ru / TiO ₂	$-r_{CO_2} = \frac{a p_{CO_2}^{1/2} p_{H_2}^{-1/2} a p_{H_2}^{3/2}}{\left(1 + b p_{H_2}^{1/2} + c p_{CO_2}^{1/2} p_{H_2}^{-1/2} p_{H_2}^{1/2}\right)^3}$	(2-34)
Lapidus (2006) [33]	T = 360 – 420 °C p = 1 bar	Festbett mit Ni / Carbonfaser	$r_{CH_4} = k_1 \frac{p_{CO_2} p_{H_2} Y}{p_{H_2}^{0.5} + k_2 p_{CO_2} + k_3 p_{H_2} o}$	(2-35)

Tabelle 2.1 Kinetische Ansätze zur CO₂-Methanisierung

3 Versuchsaufbau zur Methanisierung von Kohlenstoffdioxid

Eine bestehende Versuchsapparatur zur Methanisierung von CO wurde für die Anforderungen der CO₂-Methanisierung modifiziert. Die bestehende Apparatur war für einen maximalen Druck von 5 bar ausgelegt, die CO₂-Methanisierung erfordert für Umsätze welche zum Erreichen der Spezifikationen der geltenden DVGW-Regelwerke notwendig sind, höhere Drücke. Das Anlagensetup wurde für einen maximalen Druck von 40 bar ausgelegt und gebaut. Des Weiteren erfolgte die Parallelisierung von zwei Reaktorsystemen.

3.1 Versuchsaufbau

Es werden drei Anlagenteile unterschieden: Gasversorgung mit Wasserdampferzeugung, Reaktionssysteme und Gasaufbereitung. Alle drei Anlagenteile sind doppelt vorhanden, sodass zwei Reaktoren parallel betrieben werden können. Abbildung 3.1 zeigt das Fließschema der Versuchsapparatur.

3.1.1 Gasversorgung

Die verwendeten Gase unterschiedlicher Reinheit werden aus handelsüblichen Druckgasflaschen entnommen. Eine Versorgung ist für die Gase CO (Air Liquide, 1.8), CO₂ (BASI, 4.5), H₂ (BASI, 5.0), CH₄ (BASI xx), N₂ (Air Liquide, 5.0) vorhanden. Jedes Gas kann über eine Mengenstromreglung (Mass-Flow-Controller) der Firma Bronkhorst dosiert werden. Diese Einheit ist jeweils für beide Reaktoren R100 und R200 vorhanden. Die Dampferzeugung ist aktuell nur für einen Reaktor realisiert, beide Reaktoren können jedoch in dieses Setup eingebaut werden.

Der zur Dampferzeugung erforderliche Wasserstrom wird durch die Membranpumpe P100 (ProMinent) in den Wasservorlagebehälter B100 gefördert. B100 ist mit Stickstoff druckbeaufschlagt und fördert das Wasser über eine Steigleitung mit der Mengenmessung F105 zum Verdampfer D100. Die Füllstandsmessung in B100 erfolgt über eine symmetrische Schwinggabel (Vibrocont Sensor Firma A.C.S.), durch Eintauchen in eine Flüssigkeit ändert diese auf eine Resonanzfrequenz angeregte Schwinggabel ihre Frequenz und löst durch die Auswerteschaltung einen elektrischen Schalter aus. In D100 wird das Wasser mit dem Gas in einer Zweistoffdüse zerstäubt und verdampft. Das Gasgemisch kann wahlweise über den Verdampfer oder über einen Bypass am Verdampfer vorbei geleitet werden. Um das Kondensieren des Wassers in den



Abbildung 3.1 Fließschema der Versuchsanlage zur Methanisierung von CO2

Rohrleitungen zu verhindern sowie um das Eduktgemisch vorzuwärmen, werden alle Rohrleitungen ab dem Verdampfer D100 elektrisch auf 250°C beheizt.

3.1.2 Reaktoren & Gasnutzung

3.1.2.1 Reaktor für Wabenmethanisierung

Die Wabenkonfiguration dient als Modell für den realen technischen Einsatz. Sie besitzt den Vorteil des in dieser Anlage nicht feststellbaren Strömungswiderstands.

Der Reaktor besteht aus einem doppelwandigen Rohr, welches im Gegenstrom mit Wärmeträgeröl (Marlotherm SH Firma Sasol) temperiert wird. Somit kann die gewünschte Wandtemperatur eingestellt werden und es können Rampen für eine langsame Temperaturänderung programmiert werden. Das Öl wird in einem Hochtemperaturthermostat der Firma Huber auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Es werden sowohl die Ausgangstemperatur, die Rücklauftemperatur und die Öltemperatur im Doppelmantel überwacht.

Im inneren Reaktorrohr sind bis zu sechs 50 mm lange mit Katalysator beschichtete Wabenkörper in Reihe geschaltet (Abbildung 3.2). Die Kenngrößen der Waben können Tabelle 3.1 entnommen werden.

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Durchmesser	d	35	mm
Länge	L	50	mm
Kanaldichte		200	cpsi
Foliendicke	S_F	110	μm
Spez. Oberfläche	S_V	1465	m^{2}/m^{3}
Leeraumanteil	ψ	0,65	_





Abbildung 3.2 Skizze des Wabenreaktors
Temperaturprofile können axial und radial aufgelöst aufgenommen werden. Im Reaktor sind hierzu drei Lanzen in verschiedenen Wabenkanälen positioniert. Die Lanzen befinden sich an den Positionen $r_1 = 0 \text{ mm } r_2 = 8 \text{ mm und } r_3 = 16 \text{ mm}$ in Bezug auf die Wabenachse. In den Lanzen befinden sich Thermoelemente (Typ K) die axial verschoben werden können.

3.1.2.2 Pulverreaktor

Die verdünnte Pulverschüttung ist in einem Druckrohr eingebaut, dieses wird über einen elektrischen Heizmantel erwärmt, eine aktive Kühlung ist nicht möglich. Temperatur und Heizraten werden über Regler der Firma Eurotherm geregelt. Das Reaktorrohr kann wahlweise mit Wabenkörpern oder einem Glasrohr mit Pulverschüttung gefüllt werden. Die Reaktorgeometrie verfügt analog über eine mittig positionierte Lanze, manuell kann ein axiales Temperaturprofil aufgenommen werden. Ziel der Pulverschüttung ist die Abbildung eines idealen Reaktors, im Experiment also eine propfenförmige Durchströmung und keinen Temperaturgradienten auszubilden.

Die Pulverschüttung wird in einem Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm gepackt (Abbildung 3.3). Auf einer Einschnürung des Rohres liegt eine Glasfritte als Tragboden. Hierauf wird als Schutz gegen den Austrag des Feinanteils der Schüttung Glaswolle gepackt, hierauf wird mittig ein einseitig verschlossenes Glasrohr als Thermoelementführungslanze positioniert. Die eigentliche Schüttung besteht aus einer Schicht von 10 mm inertem Siliziumcarbid der FEPA-Körnung F70 (d_p = 180 – 250 µm), darauf folgt die aktive Schüttung bestehend aus 2 g des vermahlenen Katalysators (verwendete Partikelfraktion d_p = 180 – 250 µm) verdünnt mit 40 g Siliziumcarbid F70. Die Höhe der aktiven Schüttung beträgt 180 mm. Weitere 10 mm des Siliziumcarbids F70 und eine Einlaufschüttung von 20 mm mit Siliciumcarbid F36 (d_p = 425 – 600 µm) folgen.

Die so gewonnene Schüttung wird abschließend komprimiert um mögliche Kanäle zu verfüllen und einer Wanderung des Bettes im Betrieb vorzugreifen. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau schematisch.

Die Positionierung der aktiven Schüttung innerhalb der Versuchsanlage ist so bemessen, dass sie sich auf gleicher Höhe mit der mittleren Heizzone befindet. Der Einbau in das Reaktorrohr aus Edelstahl erfolgt mit einem zylindrischen Adapterteil aus Aluminium, welches den Außendurchmesser des Glasrohres koaxial auf den Außendurchmesser der Wabenanordnung angleicht. Die Abdichtung erfolgt durch verspannen mit einer Feder von oben herab auf eine Graphitflachdichtung. Der Reaktor kann bis zu einer Temperatur von 550°C und einem Druck von 20 bar betrieben werden, das Dichtungskonzept ist jedoch stets zu überprüfen um etwaige Bypässe ausfindig zu machen.



Abbildung 3.3 Skizze des Pulverreaktors

3.2 Katalysatoren und Imprägnierung der Wabenkörper

Für die vorliegende Arbeit wurde ein kommerzieller auf Nickel basierender Katalysator verwendet. Der Vollkatalysator wurde von Hand gemörsert und klassiert. Die Pulverversuche wurden mit Partikeln der Fraktion von 180 – 250 µm Durchmesser durchgeführt. Die Imprägnierung der Wabe erfolgte mit Partikeln der Größe d_p < 100 µm.



Abbildung 3.4 Schematisches Vorgehen bei der Wabenimprägnierung

Das Vorgehen bei der Imprägnierung ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Dazu wird ein Washcoat als Dispersion von 22 g Katalysatorpulver in 34 mL Binder (kolloidaldisperses Aluminiumoxid 20 Ma.-% in Wasser, Fa. Alfa Aesar) und 81 mL Wasser hergestellt. Die Benetzbarkeit ist wesentlich vom pH-Wert der Suspension abhängig. Die Einstellung des pH-Wertes auf 3 - 4 mit konzentrierter Salpetersäure wurde in vorangegangenen Arbeiten als optimal bewertet. Die Suspension wurde im Bedarfsfall nach der gleichen Zusammensetzung erweitert oder nach Trocknungsverlusten während längerer Standzeit mit Wasser verdünnt. Die Herausforderung bestand in der Findung des Kompromisses zwischen hoher Benetzbarkeit und Partikelkonzentration einerseits und dem Abfließverhalten aus den Wabenkanälen andererseits. Der Washcoat wurde durch beidseitiges eintauchen der nummerierten Waben in die Suspension und Auslaufenlassen auf der gegenüberliegenden Seite aufgebracht. Einer Verstopfung der Kanäle wurde vorgebeugt, indem die Waben vorsichtig mit Druckluft ausgeblasen wurden. Die mit Suspension beladenen Waben wurden im Ofen getrocknet, programmiert war folgendes Profil: Aufheizen von 50 auf 450 °C mit 5 K/min, danach halten der Temperatur von 450°C für mindestens 3 h. Die Waben wurden an der Luft abgekühlt und die Masse des oxidierten Katalysators bestimmt. Eine Beladung von 1 g/Wabe war angestrebt, dies konnte in einem Imprägnierungsschritt erreicht werden.

3.3 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuchskampagnen muss der Katalysator reduziert werden, da er nur in der reduzierten Form aktiv ist. Nachdem Einbau des Katalysators, sowohl als Pulverschüttung oder imprägniert auf den Waben, wird die Anlage auf Druckdichtigkeit getestet, mit Stickstoff durchströmt und der Reaktor mit einer Heizrate von 2 K/min auf 300 °C erwärmt. Anschließend wird ein Gasstrom bestehend aus 33 Vol.-% Wasserstoff und 67 Vol.-% Stickstoff für 15 Stunden dosiert. Die Reduktion erfolgt ohne Druckbeaufschlagung des Systems. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Temperaturverlauf bei der Reduktion.

Im Fokus der Arbeit steht der Einsatz des Katalysators unter typischen Reaktionsbedingungen, dies umfasst die Eduktgaszusammensetzung, Verweilzeit und Reaktionstemperatur.

Die Eduktgase sollen für die verschiedenen PtG-Szenarien nachgebildet werden. Jedoch wurde die Umsetzung eines Synthesegases bestehend aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Wasserdampf nicht untersucht. Bedingt durch die Volumenkontraktion der Methanisierung im Verlauf der Reaktion ist zur Analyse ein interner Standard notwendig, für die Untersuchungen im Labor wurde Stickstoff verwendet. Tabelle 3.2 zeigt den Variationsbereich der reaktionstechnischen Parameter. Das H₂/CO₂-Verhältnis, nachfolgend mit α bezeichnet, wurde im Bereich von 1,2 bis 15 variiert und der Einfluss von Methan und Wasserdampf auf die Reaktion untersucht.

Der Druck wurde für beide Systeme während allen Kampagnen auf p = 8 bar geregelt. Probleme bezüglich der chemischen Beständigkeit der Flachdichtungen, wie sie bei den Pulverversuchen in Vorgängerarbeiten auftraten, wurden durch Verwendung von Graphitdichtungen behoben [34].



Abbildung 3.5 Temperaturschema zur Reduktion des Katalysators

Tabelle 3.2 Variationsbereich der reaktionstechnischen Parameter						
Größe	Symbol	Einheit	Variationsbereich			
Modifizierte Verweilzeit	$ au_{mod}$	kg · s/ _{mol}	11 - 148			
H ₂ /CO ₂ -Verhältnis	α	_	1 - 15			
Temperatur	Т	°C	220 – 300			
Druck	p	bar	8			
Volumenanteil H ₂	$y_{H_2,tr}$	Vol%	43,7 – 83,9			
Volumenanteil CO ₂	Усо ₂ ,tr	Vol%	3,66 – 45,5			
Volumenanteil CH ₄	$y_{CH_4,tr}$	Vol%	14,4 - 28,6			
Volumenanteil H ₂ O	$y_{H_20,nass}$	Vol%	10 - 30			

Die Temperatur stellt den wichtigsten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit dar, folglich wurde diese auch am meisten variiert. Die Fähigkeit von Nickel mit Kohlenstoffmonoxid giftige leichtflüchtige Carbonbylkomplexe zu bilden ist zu beachten und Temperaturen von weniger als 200°C sind zu vermeiden. Für beide Systeme wurden die Temperaturen von 220 °C bis 300 °C variiert.

Die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid verläuft exotherm, bildet also einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Hotspot. Eine nicht ausreichende Wärmeabführung führt zu einer Selbstaktivierung der Reaktion, die ab einem gewissen Punkt instabil wird. Dann erhitzen sich die Reaktionszonen, der Hotspot prägt sich zunehmend aus und wandert im Reaktor nach oben, um sich beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts wieder zu stabilisieren.

Die Aktivität des Katalysators wurde durch anfahren von "Repropunkte" mit festen Reaktionsparametern in jeder Kampagne überprüft. So konnte die Reproduzierbarkeit der Messwerte gewährleistet werden.

3.4 Versuchsauswertung

Die Gasanalysen erfolgten online durch einen Mikro-Gaschromatographen (Agilent 3000A). Die Auftrennung erfolgte an zwei Säulen, eine Molsieb- und eine Plot-U-Säule, die anschließende quantifizierende Messung an Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Die Molsieb-Säule mit Argon als Trägergas trennt H₂, N₂, O₂, CO und CH₄. Die Plot-U-Säule trennt mit Helium als Trägergas CO₂, sowie C₂ und C₃-Moleküle. Für jede Eduktgaszusammensetzung wurden Feedmessungen im Bypass durchgeführt.

Die aus den Messwerten berechneten Stoffströme sind bedingt durch die Sorption von CO₂ in Wasser verfälscht und führen zu scheinbaren Umsätzen, Ausbeuten und Selektivitäten. Daher muss eine Korrektur, wie nachfolgend in Kapitel 3.6 gezeigt vorgenommen werden. Die Berechnung der Stoffströme ist in Anhang F gezeigt.

Der Umsatz an Kohlenstoffdioxid X_{CO_2} berechnet sich aus dem Verhältnis des umgesetzten Stoffmengenstroms zum eintretenden Stoffmengenstrom des Eduktes. Im stationären Fall folgt:

$$X_{CO_2} = \frac{\phi_{CO_2,ein}^n - \phi_{CO_2,aus}^n}{\phi_{CO_2,ein}^n}$$
(3-1)

Analog kann der Wasserstoffumsatz X_{H_2} berechnet werden zu:

$$X_{H_2} = \frac{\phi_{H_2,ein}^n - \phi_{H_2,aus}^n}{\phi_{H_2,ein}^n}$$
(3-2)

Für die entstehenden Produkte wird die Ausbeute wie folgt definiert:

$$Y_{CH_4} = \frac{\phi_{CH_4,ein}^n - \phi_{CH_4,aus}^n}{\phi_{CO_2,ein}^n}$$
(3-3)

$$Y_{CO_2} = \frac{\phi_{CO_2,aus}^n - \phi_{CO_2,ein}^n}{\phi_{CO_2,ein}^n}$$
(3-4)

$$Y_{C_2} = 2 \frac{\phi_{C_2,aus}^n - \phi_{C_2,ein}^n}{\phi_{CO_2,ein}^n}$$
(3-5)

Die integrale Reaktorselektivität setzt den gebildeten Stoffmengenstrom einer produzierten Substanz ins Verhältnis zu dem im Reaktor umgesetzten Stoffstrom des Eduktes. Die Selektivität S_i kann somit im stationären Fall wie folgt berechnet werden:

$$S_{CH_4} = \frac{Y_{CH_4}}{X_{CO_2}} = \frac{\phi_{CH_4,aus}^n - \phi_{CH_4,ein}^n}{\phi_{CO_2,aus}^n - \phi_{CO_2,ein}^n}$$
(3-6)

$$S_{C_2} = \frac{Y_{C_2}}{X_{CO_2}} = \frac{2(\phi_{C_2,aus}^n - \phi_{C_2,ein}^n)}{\phi_{CO_2,ein}^n - \phi_{CO_2,aus}^n}$$
(3-7)

Die Raumgeschwindigkeit des Gases GHSV ist eine praxisrelevante Reaktorkenngröße, die aus dem Verhältnis von Normvolumenstrom des trockenen Gases im Reaktoreintritt und dem Katalysatorvolumen gebildet wird.

$$GHSV = \frac{\phi_{ein}^n}{V_{Katalysator}}$$
(3-8)

Die modifizierte Verweilzeit beschreibt die Dauer, die der Gasstrom benötigt um den Katalysator zu durchströmen. Diese Größe dient als Maß für die Katalysatorbelastung und ist zur Katalysatorbelastung umgekehrt proportional. Es muss beachtet werden, dass sich die Belastung normalerweise auf die gesamte durchgesetzte Gasmenge bezieht. Die modifizierte Verweilzeit berücksichtigt hingegen nur den CO₂-Anteil. Gebildet wird sie aus dem Quotient von Katalysatormasse und Stoffstrom an Kohlenstoffdioxid.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Katalysator}}{\phi_{CO_2}^n} \tag{3-9}$$

3.5 Vergleich Festbett & Wabe

Die experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik erfolgte in einem isothermen Festbettreaktor. Die Übertragbarkeit und Vergleichbarkeit von Pulver und Wabensystem ist unter den nachfolgenden Voraussetzungen möglich. Wabenreaktoren können als Mikrostrukturierte Reaktoren betrachtet werden, somit erfolgt die Auslegung analog. Nach [35] werden Design-Parameter festgelegt.

3.5.1 Druckverlust

Zum Vergleich des Druckverlustes wird davon ausgegangen, dass die Länge L und der äußere Durchmesser d der Wabe gleich denen der Festbettschüttung sind. Beide Reaktoren sollen den gleichen Leerraumanteil besitzen. Im weiteren Verlauf werden die in Abbildung 3.6 gezeigten Piktogramme zur Kennzeichnung des jeweiligen Systems verwendet.





Festbett

Wabe

Abbildung 3.6 Piktogramme zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Versuchsergebnisse und Reaktoraufbauten

Beide Systeme weisen die gleiche Verweilzeit und geometrische Oberfläche auf, wenn folgende Beziehung (Gl. 3-10) eingehalten wird.

$$d_p = 1.5 \, \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} d_{Kanal} \tag{3-10}$$

Zur Berechnung des Druckverlustes wird als durchströmendes Fluid Stickstoff bei einer Temperatur von 300 °C und einem Druck von 8 bar betrachtet. Der Kanaldurchmesser beträgt 1,6 mm. Die Betrachtung erfolgt bis zu einer maximalen Leerrohrgeschwindigkeit von 1 m/s. Unter diesen Bedingungen liegt ein laminares Strömungsprofil vor. Folglich kann der Druckverlust für Kanäle mit Gl. 3-11 abgeschätzt werden [9].

$$\Delta p = \phi \ 32 \frac{\eta \ u}{d_{Kanal}^2} L_{Kanal} \tag{3-11}$$

Die Abschätzung des Druckverlusts einer Festbettschüttung erfolgt mit der von Brauer an experimentelle Daten angepassten Ergun-Gleichung 3-12 [9].

$$\Delta p = 160 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta \, u}{d_p^2} + 3.1 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g u_2}{d_p} \left(\frac{\eta(1-\varepsilon)}{\rho_g u d_p}\right)^{0,1} L_{Festbett}$$
(3-12)

Die Gleichung gilt für monodisperse Kugelschüttungen, bestehend aus gleich großen kugelförmigen Partikeln, was für die vorliegende Arbeit näherungsweise zutrifft. Die in Abbildung 3.2 gezeigten Ergebnisse der Druckverlustberechnung, dass der Druckverlust der Katalysatorschüttung im Vergleich zu dem der Waben um etwa ein bis zwei Größenordnungen höher liegt. Bei dieser Abschätzung kann die Rauigkeit der Partikeln bzw. Kanalwände kann vernachlässigt



werden, da nach den in [9] gezeigten Abschätzungen eine laminare Strömung vorliegt.

Abbildung 3.7 Geschwindigkeitsabhängigkeit des berechneten Druckverlusts in den verwendeten Wabenkörpern und Schüttungen

3.5.2 Vergleich der Verweilzeitverteilung

Breite Verweilzeitverteilungen der Gasmoleküle im Reaktionsstrom wirken sich negativ auf den Umsatz aus. Eine hohe Reaktoreffizienz erfordert eine schmale Verweilzeitverteilung. In einem idealen Strömungsrohr liegt eine Kolbenströmung vor, die Verweilzeitverteilung ist infinitesimal schmal und jedes eintretende Gasmolekül verlässt den Reaktor nach derselben Zeit. Folglich ist die Reaktion in jedem den Reaktor verlassenden Volumenelement gleich weit fortgeschritten. Abweichungen von der idealen Kolbenströmung von Zonen in denen das Reaktionsmedium stagniert. Eine Abschätzung in wie weit es zu einer Abweichung von der idealen Kolbenströmung in der Bodensteinzahl (Gl. 3-13).

$$Bo = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \tag{3-13}$$

Für Werte von Bo > 100 kann von einem idealen Strömungsrohreaktor ausgegangen werden. Im Falle der Wabenreaktoren muss die Bodensteinzahl sowohl für einzelne Kanäle als auch für den gesamten Reaktor betrachtet werden.

Der axiale Dispersionskoeffizient kann für eine laminare Strömung im kreisförmigen Kanal wie in Gl. 3-14 gezeigt berechnet werden [2]:

$$D_{axial} = D_{i,j} + \frac{u^2 d_{Kanal}^2}{192 D_{i,j}}$$
(3-14)

Aus GI. 3-13 und GI. 3-14 ergibt sich mit der Verweilzeit $\tau = \frac{L_{Kanal}}{u}$ die Bodensteinzahl für einen Kanal wie folgt:

$$\frac{1}{Bo_{Kanal}} = \frac{D_{i,j}\tau}{L_{Kanal}^2} + \frac{d_{Kanal}^2}{192 D_{i,j}\tau}$$
(3-15)

Abbildung 3.8 zeigt die Abschätzung der Bodensteinzahl für verschiedene Verweilzeiten in Abhängigkeit des Kanaldurchmessers. Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

$$10^2 d_{Kanal} = L_{Kanal} \quad D_{i,i} = 3 \cdot 10^5 \, m^2 /_S \tag{3-16}$$

Außerdem gilt, dass die Länge der Kanäle eines Wabenreaktors in der Regel um zwei Größenordnungen größer ist als deren Durchmesser. Diese Annahme traf bei allen in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen zu.



Abbildung 3.8 Bodensteinzahl in Abhängigkeit von Kanaldurchmesser und Verweilzeit

Abbildung 3.9 zeigt analog die Abschätzung der Bodensteinzahl für verschiedene Verweilzeiten in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. Für den betrachteten Bereich liegt die Bodensteinzahl immer über 200, die axiale Dispersion kann im Pulverreaktor somit vernachlässigt werden. Die Berechnung der Bodensteinzahl ist im Anhang B gezeigt.



Abbildung 3.9 Bodensteinzahl in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Verweilzeit

Die Berechnung der Bodensteinzahl des gesamten Wabenreaktors erfordert die Kenntnis der Kanaldurchmesserverteilung. Diese hat Einfluss auf Selektivität und Umsatz im Wabenreaktor. Ziel ist es, dass das Reaktionsmedium mit gleicher Geschwindigkeit durch alle Kanäle strömt.

Im realen System sind die Kanäle normal verteilt. Mit der relativen Standardabweichung $\hat{\sigma}_{d,Kanal} = \sigma_{d,Kanal}/\bar{d}_{Kanal}$ kann der Einfluss der Verteilung der Kanaldurchmesser auf den Gesamtdruckverlust der Wabe mit Gl. 3-17 abgeschätzt werden [35].

$$\Delta p = \frac{128\eta^V \phi L_{Wabe}}{\pi N \bar{d}_{Kanal}^4 \left(1 + 6\hat{\sigma}_{d,Kanal}^2\right)}$$
(3-17)

Eine Verbreiterung der Kanaldurchmesserverteilung führt zu einer Abnahme des Druckverlustes. Ist der Druckverlust über die Wabe für alle Kanäle gleich groß, führt dies zwischen Kanälen unterschiedlichen Durchmessers zu unterschiedlichen Verweilzeiten. Nach [35] kann die Bodensteinzahl der Wabe aus Gl. 3-18 und Gl. 3-19 wie folgt berechnet werden:

$$\hat{\sigma}_{\tau}^2 = \frac{2}{Bo} \tag{3-18}$$

$$\hat{\sigma}_{\tau}^2 \cong 2\hat{\sigma}_{d,Kanal} \tag{3-19}$$

Wenn für die relative Standardabweichung gilt: $\hat{\sigma}_{d,Kanal} \leq 0,07$ kann die Bodensteinzahl für die gesamte Wabe mit Gl. 3-20 abgeschätzt werden:

$$Bo_{Wabe} \cong \frac{d_{Kanal}^2}{2\sigma_{d,Kanal}^2}$$
 (3-20)

3.6 Bilanzkorrektur

Komponenten mit mehr als vier Kohlenstoffatomen werden bereits vor dem GC in einer Kühlfalle ($T = 5^{\circ}C$, p = 8 bar) weitestgehend auskondensiert und folglich im μ -GC nicht erfasst. Ebenso nicht berücksichtigt werden Kohlenstoffablagerungen o. ä. feste Produkte im Reaktionssystem. Diese Tatsache erfordert eine Bilanzierung um den Reaktor. Hierfür werden die Kohlenstoffströme nach Gl.- 3-21 aufsummiert:

$$\phi_{C}^{n} = \phi_{CO}^{n} + \phi_{CO_{2}}^{n} + \phi_{CH_{4}}^{n} + 2\phi_{C_{2}}^{n} + 3\phi_{C_{3}}^{n}$$
(3-21)

Der Quotient der ein- und austretenden Ströme ergibt unter den getroffenen Annahmen die Kohlenstoffbilanz (Gl. 3-22).



$$C - Bilanz = \frac{\phi_{C,Aus}^n}{\phi_{C,Ein}^n}$$
(3-22)

Abbildung 3.10 Fließschema der Stoffströme im Kondensator

Eine Besonderheit bei der Bilanzierung ergibt sich aus der guten Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser. Da dieses bei der Methanisierung gebildet und teilweise sogar dem Einsatzgas zugegeben wird, liegt in der Kühlfalle stets flüssiger Wasser vor, in dem sich zumindest Teile des Kohlenstoffdioxids physikalisch lösen können, speziell bei erhöhtem Druck. Die ebenfalls gegebene chemische Löslichkeit des Kohlenstoffdioxids kann durch ständiges Ansäuern des Kondensats zurückgedrängt und somit vernachlässigt werden, die physikalische Löslichkeit ist jedoch nicht vernachlässigbar. Somit verbleibt ein Teil des Kohlenstoffdioxids im Kondensat und kann durch die nachfolgende Gasanalytik (µ-GC) nicht erfasst werden. Dieser Verlust an Kohlenstoffdioxid durch Lösen im Kondensat der Kühlfalle würde bei Nichtbeachtung zu scheinbar höheren CO₂-Umsätzen führen, als den tatsächlich im Reaktor erzielten.

Die Bilanz kann durch die Elementarbilanzen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff korrigiert werden. Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, werden Teile der Stoffströme im Kondensator abgeführt und gelangen nicht zur Analyse. Die eintretenden Ströme sind durch Eduktgasmessungen und die austretenden Ströme durch Produktgasmessungen bekannt. Folglich können durch Bilanzierung die im Kondensator abgeschiedenen Elementströme mit Gl. 3-23 berechnet werden.

$$\phi_{i,\Delta}^n = \phi_{i,Ein}^n - \phi_{i,GC}^n \tag{3-23}$$

Unter der Annahme, dass in der Kühlfalle nur CO₂, H₂O und die Modellkomponente $-CH_2$ –, welche annähernd dem C/H-Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe entspricht, verbleiben lässt sich das in Gl. 3-24 gezeigte Gleichungssystem aufstellen:

$$\begin{aligned}
\phi_{C,\Delta}^{n} &= \phi_{CO_{2,\Delta}}^{n} &+ \phi_{-CH_{2}-,\Delta}^{n} \\
\phi_{H,\Delta}^{n} &= 2\phi_{H_{2}O,\Delta}^{n} &+ 2\phi_{-CH_{2}-,\Delta}^{n} \\
\phi_{O,\Delta}^{n} &= 2\phi_{CO_{2,\Delta}}^{n} &+ 2\phi_{H_{2}O,\Delta}^{n}
\end{aligned}$$
(3-24)

Das Gleichungssystem kann eindeutig gelöst werden und liefert somit die Stoffströme der im Kondensator abgeschiedenen Komponenten. Mit dem sich zusätzlich zur Messung ergebenden CO₂-Stoffmengenstrom wird der Messwert Gl. 3-25 folgend korrigiert.

$$\phi_{CO_2,Aus}^n = \phi_{CO_2,GC}^n + \phi_{CO_2,\Delta}^n$$
(3-25)

Die Auswirkung dieser Form der Bilanzkorrektur auf die für die weitere Auswertung verwendeten Gaszusammensetzungen ist im nachfolgenden Kapitel gezeigt.

3.6.1 Sorption von CO₂ in Wasser

Zur Beurteilung der in der Bilanzkorrektur errechneten Differenz des Kohlenstoffdioxidstroms wurde die Sorptionskapazität von Wasser für Kohlenstoffdioxid betrachtet. Die Sorptionskapazität eines Lösungsmittels kann durch die Beladung (Gl. 3-26) beschrieben werden.

$$B_{i,j}(T,p) = \frac{n_i}{V_k} \tag{3-26}$$

Im angesäuerten Kondensat wird nur die Physisorption berücksichtigt. Die Absorption kann bei niedrigen Partialdrücken ($p_i < 10bar$) und unter Annahme einer idealen Verdünnung ($x_i \ll 1$) des Sorptivs mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden [36].

$$p_i = x_i H_{i,j}(T)$$
 (3-27)

Gl. 3-27 stellt einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck und dem resultierenden Stoffmengenanteil im Sorbens dar. Der Henry-Koeffizient ist eine Druck und Temperaturabhängige Proportionalitätskonstante. Mit steigender Temperatur nimmt die Sorptionskapazität von Wasser ab, der Henry-Koeffizient wird kleiner. Durch Einsetzen des Henry-Gesetzes (Gl. 3-27) in die Gleichung zur Beschreibung der Beladung (Gl. 3-26) folgt die die Bestimmungsgleichung (Gl. 3-28) für die Beladung:

$$B_{i,k} = \frac{p_i}{H_{i,k}(T)} \frac{\rho_k}{M_k}$$
(3-28)

Unter der Kenntnis des Partialdrucks kann mit dem Henrykoeffizient eine Stoffmenge für Kohlenstoffdioxid errechnet werden, die maximal im Kondensat sorbiert sein kann. Diese wird ins Verhältnis gesetzt mit dem aus Gleichungssystem 3-24 berechneten Stoffmengenstrom für Kohlenstoffdioxid und ergibt die als relative Löslichkeit bezeichnete Größe. Als Kondensatmenge wird der über den Bilanzierungszeitraum gebildete Stoffmengenstrom an Wasser angesetzt.

$$\chi_{CO_2} = \frac{B_{CO_2, H_2O, aus Bilanzkorrektur}}{B_{CO_2, H_2O, maximal nach Henry}}$$
(3-29)

Abbildung 3.11 zeigt die Kohlenstoffverteilung und den Bilanzfehler ("delta C") im Produktgas in Abhängigkeit der Temperatur ohne Korrektur. Der Bilanzfehler nimmt mit steigender Temperatur zu. In Abbildung 3.12 ist die Kohlenstoffverteilung nach der Bilanzkorrektur dargestellt. Nach Gleichungssystem 3-24 wurde der Bilanzfehler für Kohlenstoff in Abhängigkeit der Wasserstoff- und Sauerstoffbilanz und entsprechend der Stöchiometrie für die möglichen Komponenten CO_2 , H_2O und $-CH_2$ – aufgelöst und die Stoffmengenströme entsprechend korrigiert. Mit steigender Temperatur und steigendem Umsatz an CO_2 steigt der Anteil an Wasserdampf im Produktgas stetig an, bis zu einem Wert von maximal 67 Vol.-% aus der Reaktion ohne Zugabe von Wasserdampf im Eduktgas. Mit steigendem Wasserdampfanteil und fallendem CO_2 -Anteil steigt die relative Löslichkeit von CO_2 stetig an. Wie aus Abb. 3.12 ersichtlich erreicht die relative Löslichkeit bei einem CO_2 -Umsatz von größer 90 %, gerade einen Wert von unter 50 %. Somit ist die Annahme aus der Bilanzkorrektur gerechtfertigt. Das CO₂ kann tatsächlich komplett im Kondensat der Kühlfalle gelöst sein.



Abbildung 3.11 C-Verteilung im Produktgas ohne Bilanzkorrektur ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40$ kgs/mol)



Abbildung 3.12 C-Verteilung & relative Löslichkeit im Produktgas mit Bilanzkorrektur ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40 \text{ kgs/mol}$)

4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Alle gezeigten Messwerte wurden entsprechend der in Kapitel 3.6 gezeigten Bilanzkorrektur korrigiert. Die Ergebnisse zeigen die Einflüsse der an der Reaktion beteiligten Verbindungen auf die reaktionstechnisch relevanten Größen wie z.B. den Umsatz der Edukte. Nachdem die in Kapitel 3.1 beschriebene Versuchsapparatur umgebaut und modifiziert wurde, wurden experimentelle Messreihen mit den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Reaktoren (Wabenreaktor und Pulverreaktor) durchgeführt. Insgesamt wurden in jedem Reaktionssystem 15 Messkampagnen durchgeführt jeweils mit einer Dauer von 6 Tagen zuzüglich der Rüstzeit. Abbildung 4.1 stellt graphisch dar, in welchem Feld aus Temperatur und H₂/CO₂ Verhältnis α die experimentellen Arbeiten durchgeführt wurden. Zu Vergleichszwecken sind auch die Bereiche der experimentellen Untersuchungen der bereits in Tabelle 2.1 zusammengefassten Literaturquellen eingezeichnet.



Abbildung 4.1 Bereich der experimentell abgedeckten Versuchsbedingungen der in Tabelle 2.1 aufgeführten reaktionskinetischen Ansätze und der eigenen Messungen

4.1 Überprüfung auf systemische Einflüsse

Vor Beginn der Messungen wurde der experimentelle Aufbau auf Inertheit überprüft. Hierzu wurden beide Reaktoren ohne Katalysatorschüttung (aber mit einer Schüttung aus Siliziumcarbid) bzw. ohne katalytische Beschichtung auf den verwendeten Wabenkörpern in die Versuchsapparatur eingebaut. Die Abbildung 4.2 zeigt, dass es bei dem Wabenreaktor zu keinen merklichen Umsätzen ohne Katalysator kommt. Der geringe CO-Umsatz kann der homogenen Gasphasenreaktion zugerechnet werden.



Abbildung 4.2 Nachweis der Inertheit des Wabenreaktors für Synthesegas $H_2/CO = 3$; p = 5 bar; $\tau = 2$ s (Messungen stammt aus vorherigen Untersuchungen)

Abbildung 4.3 zeigt analog, dass auch im Pulverreaktor ohne Katalysator keine merklichen Umsätzen erreicht werden. Das verwendete Siliziumcarbid und der Reaktor selbst können als inert betrachtet werden.



Abbildung 4.3 Nachweis der Inertheit des Pulverreaktors für Eduktgas $\alpha = 4$; p = 5 bar; $\tau = 2$ s

Beide Reaktorsysteme zeigen nur sehr geringe Einflüsse des Versuchsaufbaus auf die Umsätze der für die Untersuchungen relevanten Komponenten. Das Inlay des Wabenreaktors aus Aluminium kann ebenfalls als inert betrachtet werden. Alle beobachteten Umsätze in den nachfolgend gezeigten Untersuchungen werden daher ausschließlich dem Katalysator zugeschrieben.

4.2 Temperatureinfluss auf die Methanisierung

Als Indikator für die Katalysatoraktivität wurde in den experimentellen Untersuchungen vor allem der CO₂-Umsatz verwendet. Dieser ist vor allem von der Temperatur, dem Verhältnis an Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid und von der modifizierten Verweilzeit abhängig. Die Versuche wurden im Temperaturbereich von 220 – 300 °C durchgeführt. Bei steigender Temperatur steigt der Umsatz stetig an. Dabei hängt die beobachtbare Umsatzgeschwindigkeit vom Verhältnis der Hin- und Rückreaktion ab. Je stärker sich das System von der Gleichgewichtszusammensetzung unterscheidet, desto dominierender ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion. Zudem kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Je weiter die Reaktion fortschreitet, desto mehr nähert sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht an, somit wird die Rückreaktion dominierend und die beobachtbare Umsatzgeschwindigkeit nimmt ab. Folglich ergibt sich ein Maximum, an dem bei der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit der maximale Umsatzgrad erreicht wird [2]. Durch das Verbinden der Maxima der jeweiligen Kurven resultiert eine Kurve mit der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute. Für die CO2-Methanisierung kann im stöchiometrischen Fall bei Temperaturen von mehr als 230°C und Drücken von weniger als 40 bar CO₂ nicht vollständig umgesetzt



Abbildung 4.4 Exemplarische gemessene Edukt- & Produktgaszusammensetzung ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40$ kgs/mol; T = 280 °C)

werden. Abbildung 4.4 zeigt eine typische gemessene Produktgaszusammensetzung für einen Umsatz nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, sowie eine Eduktgaszusammensetzung für den technisch relevanten Fall von α = 3,9. Des Weiteren ist ersichtlich, dass hauptsächlich die Produkte Methan und Wasser gebildet werden und der Anteil an Nebenprodukten gering ist. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf des Umsatzes und der Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur an der Außenseite der Reaktorwand auf Höhe der katalytisch aktiven Zone. Es zeigt sich, dass der Umsatz und die Ausbeute für das jeweilige System sehr nahe beieinander liegen und somit die Reaktion mit einer Selektivität von nahezu 1 verläuft. Mit steigender Temperatur laufen die Umsätze der beiden Systeme auseinander, dies erscheint bei der Betrachtung der maximalen Gastemperaturen in der Mitte des jeweiligen Reaktors plausibel. Im Wabenreaktor werden leicht höhere Umsatz erreicht. Außerdem ist die Gastemperatur in der Wabenmitte höher als im Pulverreaktor, da der Wärmeabtransport im Vergleich zur stark verdünnten Schüttung deutlich schlechter ist [37]. Ansonsten zeigen beide Systeme ein annähernd gleiches Umsatzverhalten und liefern vergleichbare Ergebnisse. Weitere Ergebnisse der Gegenüberstellung finden sich in Anhang E. Nachfolgend werden beide Systeme bei der Betrachtung der Einflüsse der an der Reaktion beteiligten Komponenten vergleichend gegenüber gestellt.



Abbildung 4.5 Temperaturabhängigkeit der Umsätze, Ausbeuten & radialen Temperaturmaxima von Pulver- & Wabenreaktor ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40$ kgs/mol)

4.3 Einfluss von Wasserstoff auf die Methanisierung

Im Folgenden wird der Einfluss von Wasserstoff auf den CO₂-Umsatz dargestellt. Die Konzentration von Wasserstoff als Hauptreagenz variiert entlang des Reaktorprofils stark. Am Reaktoreintritt ist ausreichend Wasserstoff vorhanden, im weiteren Verlauf nimmt die Konzentration wie in Kapitel 6 gezeigt, stetig ab. Abbildung 4.6 zeigt die CO₂-Umsätze in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffpartialdrucks für den Wabenreaktor. Die modifizierte Verweilzeit wurde Definitionsbedingt konstant gehalten und somit auch die Katalysatorbelastung. Abbildung 4.7 zeigt analog den CO₂-Umsatz für den Pulverreaktor. Die explizite Darstellung für jeden α -Wert findet sich in Anhang E.



Abbildung 4.6 Einfluss von Temperatur und α auf den CO₂-Umsatz (Wabenreaktor; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40$ kgs/mol)



Abbildung 4.7 Einfluss von Temperatur und α auf den CO₂-Umsatz (Pulverreaktor; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40$ kgs/mol)

Die hydrodynamische Verweilzeit τ des Gases in der Reaktionszone wurde bei der Variation konstant gehalten. Der variierte Wasserstoffstrom wurde mit Stickstoff ausgeglichen, welcher gleichzeitig als interner Standard bei der Auswertung dient. Beide Systeme zeigen für einen steigenden Wasserstoffanteil im Eduktgas einen steigenden Umsatz an CO₂. Jedoch ist selbst bei überstöchiometrischer Wasserstoffzugabe ($\alpha = 6,2$) thermodynamisch kein vollständiger CO₂-Umsatz möglich, was auch die experimentellen Ergebnisse zeigen.

4.4 Einfluss von Kohlenstoffdioxid auf die Methanisierung

Die Variation des Kohlenstoffdioxidpartialdrucks erfolgte für einen α -Wert von 1,2 bis 15 unter konstantem Wasserstoffpartialdruck. Analog wurde auch hier der variierende Kohlenstoffdioxidstrom mit dem Stickstoffstrom entsprechend substituiert. Entsprechend der Definition der modifizierten Verweilzeit wurde bei dieser Untersuchung τ_{mod} variiert von 11 kg s/mol bis 148 kg s/mol. Abbildung 4.8 zeigt den Einfluss des CO₂-Partialdrucks für den Wabenreaktor. Es zeigt sich, dass mit steigendem CO₂-Anteil die Umsatzgeschwindigkeit abnimmt. So ist bereits bei 220°C eine deutliche Abhängigkeit vom CO₂-Partialdruck zu erkennen. Die Variation des H₂-Partialdrucks zeigte erst ab 240°C eine Abhängigkeit in der Umsatzgeschwindigkeit. Zudem wurde kein Aktivitätsverlust des



Abbildung 4.8 Einfluss von Temperatur und α auf den CO₂-Umsatz (Wabenreaktor für p = 8 bar; $\tau_{mod} = 11 - 148 \text{ kgs/mol}$)

Katalysators festgestellt, nachdem die Messreihen mit einem α -Wert von kleiner 4 durchgeführt wurden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bei

den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen (Time-on-Stream > 1800 h) keine Desaktivierung des Katalysators auftrat.

Abbildung 4.9 zeigt analog den CO₂-Umsatz für den Pulverreaktor. Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus beiden Systemen ist auch hier ersichtlich.



Abbildung 4.9 Einfluss von Temperatur und α auf den CO2-Umsatz (Pulverreaktor für p = 8 bar; $\tau_{mod} = 11 - 148 \text{ kgs/mol}$)

4.5 Einfluss von Methan

In der gesichteten Literatur [29, 32, 38] wurde kein Hinweis auf die Beeinflussung der CO₂-Umsetzung durch die Zugabe von Methan zum Eduktgas gefunden. Technisch relevant ist dies vor allem dann, wenn das Einsatzgas bereits merkliche Anteile an Methan enthält (z.B. bei der Methanisierung von Biogas, siehe Anhang D) oder mit fortschreitendem Reaktionsverlauf und somit steigendem Methananteil. Die folgende Abbildung 4.10 zeigt die experimentell ermittelten Umsatzkurven in der Pulverschüttung für drei betrachtete Fälle. Die grüne Kurve stellt den Referenzfall ohne Zusatz von Methan dar, für die blaue Kurve wurde ein "Modellbiogas" eingesetzt und die orange Kurve ist ein Extremfall mit deutlichem Methanüberschuss. Alle drei CO₂-Umsatzkurven liegen nahezu deckungsgleich übereinander. Das gleiche zeigt sich auch bei der Umsetzung von CO₂ unter Zugabe von Methan im Wabenreaktor (Abbildung 4.11). Die von [38] getroffenen Annahmen gelten auch für die vorliegende Arbeit.



Abbildung 4.10 Einfluss von Methan auf den CO₂-Umsatz (Pulverreaktor für p = 8 bar; $\tau_{mod} = 68$ kgs/mol; $y_{CO2} = 13$ Vol.-%; $y_{H2} = 54$ Vol.-%; $y_{CH4} = 14$ Vol.-% = blaue Kurve;, $y_{CH4} = 28$ Vol.-% = orange Kurve)



Abbildung 4.11 Einfluss von Methan auf den CO₂-Umsatz (Wabenreaktor für p = 8 bar; $\tau_{mod} = 68$ kgs/mol; $y_{CO2} = 13$ Vol.-%; $y_{H2} = 54$ Vol.-%; $y_{CH4} = 14$ Vol.-% = blaue Kurve; $y_{CH4} = 28$ Vol.-% = orange Kurve)

4.6 Einfluss von Wasserdampf

Wie bereits in Kapitel 4.4 gezeigt, besteht das nasse Produktgas bei hohen Umsätzen zu mehr als 60 Vol.-% aus Wasserdampf. Auch ist es bei der technischen Anwendung denkbar, dass abhängig von der Bereitstellung und Vorbereitung der Eduktgase Wasserdampf im Bereich mehrerer Volumenprozent bereits beim Eintritt in den Reaktor vorliegt [4]. Die Untersuchung des Einflusses von Wasserdampf auf die CO₂-Methanisierung ist daher ein wesentlicher Bestandteil der reaktionstechnischen Betrachtungen. Bei der Zugabe von Wasserdampf kann es nach [33] zu einer leichten Hemmung der Reaktion kommen. Anderen Quellen berichten von keiner Beeinflussung durch Wasserdampf. Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 zeigen die Messreihen unter Zugabe von 10 bis 30 Vol.-% Wasserdampf zum Eduktgas. Eine merkliche Veränderung bei der Umsatzgeschwindigkeit durch Variation des Wasserdampfanteils ist nicht zu beobachten, jedoch bewirkt die Zugabe von 10 Vol.-% Wasserdampf zum Eduktgas eine Verringerung der beobachtbaren Umsatzgeschwindigkeit bei steigender Temperatur. Eine Quantifizierung dieser Beobachtung wurde nicht vorgenommen. Die maximalen Temperaturen in der Reaktormitte liegen um ca. 7 °C niedriger für die Waben und um 2 °C niedriger für den Pulverreaktor. Ein Erklärungsansatz liefert die Wärmeleitfähigkeit des Gases. Durch Zugabe von Wasserdampf wird die Wärmeleitfähigkeit des Eduktgases erhöht. Die Ausbildung eines Hotspots ist gehemmt und somit kann die beobachtbare Umsatzgeschwindigkeit nicht merklich ansteigen. Des Weiteren zeigt sich mit steigendem Wasserdampfanteil ein Einfluss auf die Produktverteilung. Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe wird durch die Erhöhung des Wasserdampfanteils begünstigt [39]. Folglich nimmt die Methanselektivität mit steigendem Wasserdampfanteil leicht ab. Da die Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich liegen, erfolgte keine Quantifizierung.



Abbildung 4.12 Einfluss von Wasserdampf auf den CO₂-Umsatz (Pulverreaktor für p = 8 bar; $\tau_{mod} = 68$ kgs/mol)



Abbildung 4.13 Einfluss von Wasserdampf auf den CO₂-Umsatz (Wabenreaktor für p = 8 bar, $\tau_{mod} = 68$ kgs/mol)

Die Darstellung der einzelnen Messreihen mit Umsatz, Ausbeute und Selektivität finden sich in Anhang E.

4.7 Nebenreaktionen & Nebenprodukte

Selbst reines Methan erfüllt normalerweise nicht die Anforderungen an den Brennwert eines in Deutschland verteilten Erdgases. Vor der Einspeisung von "synthetischem Erdgas" aus der Methanisierung muss dieses daher gegeben falls durch Zugabe höherer Kohlenwasserstoffe an den Brennwert des lokal verteilten Erdgases angepasst werden [11]. Im Fall der heute bereits praktizierten Einspeisung von aufbereitetem Biogas wird dies meist durch Zugabe von Propan oder von Flüssiggas (LPG) erreicht [5]. Für die Methanisierung ist es daher von Vorteil, wenn bereits bei der Methansynthese geringe Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen entstehen, da dies den technischen und finanziellen Aufwand bei der anschließenden Konditionierung senken würde. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Kohlenwasserstoffe größer als C_4H_{10} bei der Einspeisung in das Gasnetz unerwünscht sind, da diese zu unerwünschten Kondensationseffekten führen können. Im Folgenden soll daher Augenmerk auf die als Nebenprodukte gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe gelegt werden. Abbildung 4.14 zeigt eine typische Zusammensetzung des Produktgases nach der Trocknung. Komponenten mit mehr als drei C-Atomen wurden nicht explizit bestimmt, da diese bei der Trocknung zumindest teilweise mit abgeschieden werden und ihre Quantifizierung mit dem derzeit verwendeten Messaufbau daher nicht möglich ist. Die rechnerische Quantifizierung erfolgte mit der in Kapitel 3.6 gezeigten Bilanzkorrektur über den Anteil der Modellkomponente $-CH_2$ –. Der Anteil an Verbindungen mit mehr als zwei C-Atomen liegt im trockenen Gas bei 0,41 Vol.-% und ist wesentlich geringer als bei der Methanisierung von CO.



Abbildung 4.14 Exemplarische gemessene Produktgaszusammensetzung nass & trocken ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40$ kgs/mol; T = 280°C)

Eine Validierung der in Kapitel 3.6 getroffenen Annahmen erfolgte durch die Bestimmung des TOC-Gehaltes im Kondensat. Hierfür wurde bei einem stationären Betriebspunkt ausreichend Kondensat erzeugt und untersucht. Tabelle 4.1 und Gl. 4-1 zeigt die Berechnung des $-CH_2$ —Anteils im Kondensat.

$$\beta_C = c_{-CH_2-} M_C = \frac{\phi_{-CH_2-}^n \rho_{H_2O} M_C}{\phi_{H_2O}^n M_{H_2O}}$$
(4-1)

Größe	Symbol	Einheit	Berechneter Wert
Gebildete Wassermenge pro Stunde	$\phi^n_{H_2O}$	mol/h	0,9821
Gebildete $-CH_2$ –Menge pro Stunde	$\phi^n_{-CH_2-}$	mmol/h	0,0199
$-CH_2$ –Konzentration im Kondensat	<i>C</i> _{-<i>CH</i>₂-}	mmol/L	1,1257
Massenkonzentration Kohlenstoff	β_{c}	mg/L	13,508

Tabelle 4.1 Berechnung des Kohlenstoffgehalts im Kondensat

Die experimentelle Bestimmung des TOC-Gehalts ergab einen Wert von 13,2 mg/L, somit können die Annahmen der Bilanzkorrektur gerechtfertigt werden.

Abbildung 4.15 zeigt neben der Kohlenstoffmonoxid- und Methan-Ausbeute auch die Ausbeute an C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffen als Funktion der Temperatur. Mit dem verwendeten μ -GC können die detektierten Kohlenwasserstoffe nicht weiter in Alkane, Alkene oder Alkine unterschieden werden, weswegen sie nur als Summe erfasst sind. Es ist ersichtlich, dass die Bildung der C₂₋₃-Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur und damit verbundenem CO₂-Umsatz zunächst bis zu einer Temperatur von 260 °C ansteigt und anschließend wieder stark abfällt. Gleichzeitig nimmt die Bildung von CO stetig zu, durchläuft im untersuchten Temperaturbereich aber kein Maximum. Die beobachtbare CO-Konzentration ist durch die Methanisierung limitiert, da das in situ gebildete Kohlenstoffmonoxid bevorzugt mit dem Wasserstoff abreagiert und daher sehr schnell wieder verbraucht wird.



Abbildung 4.15 Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute von CH_4 , $CO \& C_{2-3}$ ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40 \text{ kgs/mol}$)

5 Formalkinetischer Ansatz für die Methanisierung

5.1 Modellierung

Bei der Auslegung eines technischen Reaktors zur Methanisierung von CO₂ ist die Kenntnis der Reaktionskinetik der Hauptreaktionen ein unerlässliches Hilfsmittel. Normalerweise reicht hierfür eine Formalkinetik aus, die das Umsatzverhalten in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit, der Eduktgaszusammensetzung und der Temperatur wieder gibt. Voraussetzung hierbei ist jedoch, dass das Betriebsfeld des technischen Prozesses innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Formalkinetik liegt oder deren Extrapolation auf die spätere Anwendung zumindest durch einige aussagekräftige Messungen im Vorfeld bestätigt werden kann.

Zur Beschreibung der bei der Methanisierung von CO₂ ablaufenden Reaktionen muss zunächst Klarheit über die dabei ablaufenden Reaktionen herrschen. Abbildung 5.1 zeigt die prinzipiell möglichen Reaktionspfade ohne Wertung ihrer Wichtigkeit. Mit den in Kapitel 4 gezeigten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, dass die Reaktion zu Methan im untersuchten Parameterfeld bestimmend ist.



Abbildung 5.1 Prinzipielle Reaktionspfade von CO2 bei der Methanisierung

Wie in Kapitel 2.9 gezeigt gibt es bereits einige Untersuchungen zur Methanisierung von CO₂. Es ist daher naheliegend, dass zunächst die veröffentlichen reaktionskinetischen Ansätze miteinander und mit den eigenen Versuchsergebnissen verglichen werden. In der folgenden Abbildung 5.2 wurden hierzu die berechneten temperaturabhängigen CO₂-Umsätze mit den zuvor in Kapitel 4 gezeigten eigenen Messwerten verglichen. Weiterhin wurde die berechnete Kurve für die Limitierung durch das thermodynamische Gleichgewicht mit in die Abbildung übernommen. Die ausgewählten Ansätze konnten mit den vorhandenen Daten für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysator nachgerechnet werden. Alle der in Abbildung 5.2 gezeigten Ansätze haben eine positive Reaktionsordnung für CO₂ im Bereich von 0,7 bis 1, für Wasserstoff im Bereich von 0 bis 4 (siehe hierzu Tabelle 2.1). Einige Ansätze nutzen auch Hemmterme zur Beschreibung der Abhängigkeit des CO₂-Umsatzes von den Edukten CO₂ und H₂. Der Vergleich mit den eigenen Messergebnissen zeigt jedoch, dass mit keinem der verwendeten Ansätze die in Kapitel 4 gezeigten Messdaten abgebildet werden können. Mechanistische Ansätze aus der Literatur nach Bartholomew [24] konnten aufgrund aktuell noch fehlender Angaben zum Katalysator nicht nachgerechnet werden. In vorangegangenen Arbeiten zur Methanbildung in CO- und CO₂-haltigen Gasgemischen wurden bereits kinetische Ansätze zur Methanisierung von CO₂ bestimmt. Der Ansatz von Schulz [40] wurde für ähnliche Eduktgaszusammensetzungen, wie in Anhang I gezeigt, bestimmt. Der Einfluss von Wasserstoff war vernachlässigbar, da dieser in diesen Untersuchungen immer sehr stark im Überschuss vorlag. Der Einfluss von Methan und Wasser wurde ebenfalls nicht näher betrachtet.

Aus den in Kapitel 4 gezeigten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der Einfluss von Wasserstoff auf die Reaktion berücksichtigt werden muss. Die Anforderung, dass CO₂ möglichst vollständig umzusetzen, macht es erforderlich, bei der mathematischen Beschreibung die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht zu berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Auswertung der Ergebnisse der Einfachheit wegen mit der Differentialmethode, welche sehr gut in [41] beschrieben wird.

$r_{Metha}^{m} = k_{0,Metha} exp\left(\frac{-E_{A}}{RT}\right) p_{CO_{2}}^{0,14} p_{H_{2}}^{0}$				
Parameter	Wert	Einheit		
а	0,14	_		
b	0	_		
k _{0,Metha}	$2,7 \cdot 10^{7}$	$mol/g \cdot s \cdot bar^{0,14}$		
E_A	86	kJ/mol		

abelie 5.1 Kinelische 1 arameler und Exponenten für den Ansalz nach Schulz [40]

Der Ansatz von Schulz [40], welcher wie in Kapitel 5.2 gezeigt erweitert wurde, ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Die Tabelle fasst die kinetischen Parameter und Exponenten für den Arrhenius-Ansatz nach Gleichung 2-26 zusammen. Der Ansatz von Schulz kann durch andere Literaturangaben nicht bestätigt werden. Meist wurde eine kleinere Aktivierungsenergie bestimmt. Generell gilt jedoch,

dass der Vergleich von Potenzansätzen meist mit einer gewissen Unsicherheit verbunden ist und nur selten zufriedenstellend gelingt.



Abbildung 5.2 Vergleich ausgewählter Ansätze aus der Literatur mit eigenen Messwerten ($\alpha = 3,9$; p = 8 bar; $\tau_{mod} = 40 \text{ kgs/mol}$)

5.2 Erweiterung der bestehenden Ansätze

Die Methanisierung von CO₂ ist im untersuchten Temperaturbereich durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert. Die Limitierung ist für den stöchiometrischen Fall in Abbildung 5.2 dargestellt. Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Ansätze weisen jedoch keinen Term zur Gleichgewichtslimitierung auf und ergeben somit theoretisch Umsätze von 100 %. Bei den in Kapitel 4 gezeigten Messergebnissen konnte CO₂ nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung nie vollständig umgesetzt werden. Auch wurde bei der Annäherung an das Gleichgewicht eine Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit beobachtet. Folglich muss zur zufriedenstellenden Abbildung der Messergebnisse mit einem formalkinetischen Ansatz die Gleichgewichtslimitierung Berücksichtigung finden.

Analog dem Ansatz von Moe [42] für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion wurde ein Term zur Berücksichtigung der Gleichgewichtslimitierung für die Methanisierung eingeführt. Abhängig ist die Limitierung von Druck und Temperatur; die beschreibende Gleichgewichtskonstante kann im relevanten Parameterbereich durch eine Flächenfunktion dargestellt werden. Abbildung 5.3 zeigt diese Fläche, auf der jeder Punkt eine Gleichgewichtskonstante jeweils in Abhängigkeit von Druck und Temperatur darstellt.



Abbildung 5.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Methanisierung Nachfolgend sind die Gleichungen (Gl. 5-1 bis 5-7) zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten zu den jeweiligen Produkten dargestellt.

$$r_{Metha}^{m} = k_{Metha} p_{CO_2}^{a} p_{H_2}^{b} \cdot \left(1 - \frac{Q_{Metha}}{K_{Metha}}\right)$$
(5-1)

$$Q_{Metha} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{H_2}^4}$$
(5-2)

$$K_{Metha} = f(p, T) \tag{5-3}$$

$$r_{Konv}^{m} = k_{Konv} p_{CO} p_{H_2O} \left(1 - \frac{Q_{Konv}}{K_{Konv}} \right)$$
(5-4)

$$K_{Konv} = exp\left(\frac{4577,8 K}{T} - 4,33\right)$$
(5-5)

$$Q_{Konv} = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}$$
(5-6)

$$r_{FT}^m = k_{FT} p_{CO} \tag{5-7}$$

Ferner werden bei der Anpassung der kinetischen Parameter an die Messergebnisse die Temperaturverläufe im Pulverreaktor berücksichtigt, Anhang F zeigt die Bestimmung der Anpassungsfunktion. Unter Berücksichtigung der Temperaturverläufe im Wabenreaktor können die kinetischen Parameter auch hierfür angepasst werden.

5.3 Ergebnisse

Das beschreibende Differentialgleichungssystem für die Methanisierung kann nur mit numerischen Methoden gelöst werden. Mit den vorgegebenen Startwerten für die kinetischen Koeffizienten werden zunächst die Stoffmengenströme in Abhängigkeit von der Katalysatormasse pro Volumen mit dem expliziten Runge-Kutta-Verfahren für verschiedene Temperaturen bestimmt. Das Maß für die Güte der Anpassung gibt die Summe der Fehlerquadrate wieder. Die Iteration wird so oft wiederholt bis die Quadratsumme der Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Werten minimal wird. Die Berechnung erfolgte mit der Mathematiksoftware Matlab® (Version R2013a). Tabelle 5.2 zeigt die ermittelten Werte für den Ansatz nach Gl. 5-1.

Parameter	Wert	Einheit
а	0,47	-
b	0,54	_
$k_{0,Metha}$	9,98 · 10 ⁵	$mol/kg \cdot s \cdot bar^{1,01}$
E_A	84,0	kJ/mol

Tabelle 5.2 kinetische Parameter aus Anpassung

Die experimentell ermittelten Werte können mit dem aufgestellten Modell gut abgebildet werden, die Abbildungen 5.4 bis 5.7 zeigen die mit dem Modell berechneten Stoffströme für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff.



5.3.1Variation des Wasserstoffpartialdrucks

Abbildung 5.4 Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der Methan-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Wasserstoffpartialdrucks



Abbildung 5.5 Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven)Temperaturabhängigkeit der Wasserstoff-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Partialdrucks von Wasserstoff

5.3.2Variation des Kohlenstoffdioxidpartialdrucks



Abbildung 5.6 Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der Methan-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Kohlenstoffdioxidpartialdrucks



Abbildung 5.7 Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffdioxid-Stoffströme am Reaktoraustritt unter Variation des Kohlenstoffdioxidpartialdrucks

Mit dem in diesem Kapitel gezeigten Modell kann die CO_2 -Methanisierung im Temperaturbereich von 220 – 300 °C, bei einer modifizierten Verweilzeit von 11 bis 148 kg s/mol und bei einem Druck von 8 bar zufriedenstellend abgebildet werden.

6 In-Situ-Messungen

6.1 Beschreibung der Versuchsapparatur

Die im Folgenden gezeigte Messung des Konzentrationsprofils entlang eines Wabenkanals erfolgte in einer am ITCP des KIT vorhandenen Laborapparatur. Für die Versuche wurden Cordierit-Waben mit einer Zelldichte von 400 cpsi und 19 mm Durchmesser verwendet.

Zur Durchführung der Messungen werden in einem elektrisch beheizten Quarzrohr die Waben positioniert. Um Bypässe zwischen dem Quarzrohr und den darin befindlichen Waben zu minimieren, werden die Waben zuvor mit Quarzwolle eingewickelt. Die Einsatzgase werden über ein Gasdosiersystem, bestehend aus Mass-Flow-Controllern der Firma Bronkhorst, dosiert, gemischt und in das Quarzrohr geleitet. Die Analyse des Produktgases erfolgt über einen Online IR-Detektor.



Abbildung 6.1 Skizze des Versuchsaufbaus am ITCP des KIT [1]

6.2 Probenahmetechnik

Im verwendeten Versuchsaufbau können entlang eines Wabenkanals Temperatur- und Konzentrationsprofile mit einer Ortsauflösung von 0,25 mm vermessen werden. Die Probenahme der Gase erfolgt mit einer Kapillare aus Quarzglas mit einem äußeren Durchmesser von 170 µm. Die Dimensionierung der Lanze ist ein Kompromiss zwischen Handhabbarkeit und Störung der Strömung im Kanal. Eine Pumpe saugt ein definiertes Gasvolumen ab. Die Absaugrate ist so zu wählen, dass die Kontaktzeit des Gases mit dem Katalysator nahezu gleich der in einem Kanal ohne Kapillare ist. Bei einem Eingangsvolumenstrom von 120 L/h (NTP) ist eine Absaugrate von 0,5 bis 1 mL/min anzustreben. Die verwendete Analytik besteht aus einem FTIR-Spektrometer (MKS Multigas 2030), einem IMR-MS (V&F, Airsense 500) und einem EI-MS (V&F, Hsense). Für die vorliegende Arbeit wurden an jeder axialen Position drei Messungen durchgeführt. Aufgrund des fehlenden internen Standards wurde keine Bilanzierung vorgenommen. Erfahrungsgemäß können die Bilanzen in diesem System zu 95 % geschlossen werden [1].

6.3 Ergebnisse

Abbildung 6.2 zeigt die Produktgaszusammensetzung als Funktion der Temperatur für ein stöchiometrisches Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Anlagenbedingt konnten die Versuche nur ohne Druckbeaufschlagung des Reaktionssystems durchgeführt werden. Ab einer Temperatur von 280 °C kommt es zu einer geringen Methanbildung. Bei einer Temperatur von 320 °C konnte ein Methangehalt von 2 Vol.-% detektiert werden. Bedingt durch die starke Verdünnung des Reaktionsgases mit Stickstoff im Verhältnis von 1 zu 5 und auf Grund des niedrigen Gesamtdrucks konnten nur geringe Methangehalte bzw. Kohlenstoffdioxidumsätze beobachtet werden.



Abbildung 6.2 Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur ($p = p_u$; $\tau_{mod} = 50$ kgs/mol und $y_{CO2} = 3,03$ Vol.-%; $y_{H2} = 12,7$ Vol.-%; $y_{N2} = 84,2$ Vol.-%)

Basierend auf den Ergebnissen wurde eine Reaktortemperatur von 320 °C für die Aufnahme des Konzentrationsprofils ausgewählt, welches in der folgenden Abbildung 6.3 gezeigt ist. Die Abbildung zeigt den Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten entlang eines Wabenkanals. Für Wasserstoff zeigte sich ein starker Abfall der Konzentration auf den ersten 15 mm, danach wird Wasserstoff nur noch moderat umgesetzt. Die Schwankungen bei den Messwerten für Kohlenstoffdioxid, Methan und Wasserdampf sind auf ein zum Zeitpunkt der Messung defektes IR zurückzuführen. Leider war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich diese Messungen zu wiederholen. Die experimentellen Untersuchungen werden aber nach der Reparatur des IRs weiter fortgesetzt.



Abbildung 6.3 Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Wabenlänge ($p = p_u$; $\tau_{mod} = 50 \text{ kgs/mol und } y_{CO2} = 3,03 \text{ Vol.-\%}$; $y_{H2} = 12,7 \text{ Vol.-\%}$; $y_{N2} = 84,2 \text{ Vol.-\%}$)
Das DVGW Arbeitsblatt G262 "Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung" [5] beinhaltet die Anforderungen, die ein Gas bei der Einspeisung in das öffentliche Erdgasnetz in Deutschland erfüllen muss. Die darin aufgeführten Kennwerte werden vor allem im DVGW Arbeitsblatt G260 "Gasbeschaffenheit" [11] definiert und beschrieben. Soll das in einem thermochemischen Prozess wie der Methanisierung erzeugte Produktgas als SNG in das deutsche Erdgasnetz eingespeist werden, so muss zum Erreichen der H-Gas-Qualität einen Methangehalt von \geq 95 mol-% erreicht werden. Der Wasserstoffgehalt darf nach den Anforderungen des Arbeitsblatts G 262 bzw. DIN 51624 [43] den Grenzwert von 2 mol-% nicht überschreiten. Abbildung 7.1 zeigt die thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen (berechnet mit AspenPLUS®) als Funktion des Gesamtdrucks für ein stöchiometrisches Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Besonderes Augenmerk muss bei der Beurteilung der Ergebnisse auf die horizontale blaue Linie bei 2 Vol.-% Wasserstoff gelegt werden, welche den maximal zulässigen Wert der zuvor genannten Normen vorgibt. Dies bedeutet, dass Gase nur dann zur Einspeisung in das Gasnetz geeignet sind, wenn ihr Wasserstoffgehalt unter dieser Linie bleibt. Beispielsweise müsste bei einem Gesamtdruck von 10 bar bereits bei einer Temperatur von 210 °C das thermodynamische Gleichgewicht vollständig erreicht werden, um diese Grenzen nicht zu verletzen. Bei einem Gesamtdruck von 40 bar würde diese Maximaltemperatur auf 240 °C ansteigen. Wie die experimentellen Ergebnisse in den vorangegangenen Kapiteln und der gesichteten Literatur zeigen, ist dies mit dem gegenwärtigen Stand der Technik in einem einstufigen Prozess nicht möglich, da die Reaktionskinetik der Methanisierungsreaktion von Kohlenstoffdioxid unter diesen Bedingungen zu langsam abläuft. Die Abtrennung von Wasserstoff nach der Methanisierung stellt keine gangbare Alternative dar, da diese mit erheblichem apparativem und finanziellem Aufwand verbunden wäre.

Eine denkbare Lösung wäre z.B. die überstöchiometrische Zugabe von CO_2 um einen nahezu vollständigen H₂-Umsatz währen der Methanisierung zu erreichen. Das überschüssige CO_2 könnte anschließend durch die etablierten Technologien zur Gasaufbereitung, z.B. für die Aufbereitung von Erdgas oder auch von Biogas, mit vertretbarem Aufwand abgetrennt werden.



Abbildung 7.1 Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion von Druck und Temperatur für die Methanisierung, blaue Linie = Grenzwert für Wasserstoff ($\alpha = 4,0$)

8 Zusammenfassung

Zu Beginn der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine bereits vorhandene Versuchsapparatur zur Methanisierung in metallischen Wabenkörpern umgebaut und mit einem parallel betreibbaren katalytischen Pulverreaktor erweitert.

Anschließend wurden 15 Messkampagnen erfolgreich durchgeführt, die experimentelle Daten zur reaktionstechnischen Modellierung eines Wabenreaktors von Kohlenstoffdioxid lieferten. Verwendet wurde ein kommerzieller nickelbasierter Methanisierungskatalysator, der in beiden Reaktorsystemen - Pulverund Wabenreaktor- untersucht wurde. Beide Reaktorsysteme zeigten unter den gewählten Reaktionsbedingungen (T = 220 bis 300 °C; p = 8 bar; τ_{mod} = 11 bis 148) ein annähernd gleiches Umsatzverhalten und eine hohe Selektivität von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff hin zum Produkt Methan. Fischer-Tropsch-Produkte, die bei der Hydrierung von CO unter vergleichbaren Bedingungen in merklichen Ausbeuten gebildet werden können, wurden nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen detektiert. Eine in Vorgängerarbeiten zur Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid beobachtete Desaktivierung des Katalysators wurde über den gesamten Versuchszeitraum von 4 Monaten (TOS = 1800 h, ohne Regenerationszyklen) nicht beobachtet. Der Bilanzfehler unter Verwendung der primären Versuchsergebnisse lag bei maximal fünf Prozent. Zur Verbesserung speziell der C-Bilanz und zur Berücksichtigung der relativ hohen CO₂-Löslichkeit im Kondensat wurden die Stoffströme mittels einer Bilanzkorrektur korrigiert.

Eine im Vergleich zu Vorgängerarbeiten reduzierte Katalysatormasse auf den Wabenkörpern und eine größere Folienstärke zeigten eine verbesserte axiale und radiale Temperaturverteilung. Die Gastemperatur bei nahezu Vollumsatz des CO₂ zeigte eine Differenz von maximal +40 °C zur gemessenen Temperatur der Reaktorwand. Bei der CO-Methanisierung wurden Differenztemperaturen von mehr als 150 °C zwischen Gas- und Wandtemperatur am Wabeneintritt gemessen.

Eine Hemmung der Methanisierungsreaktion durch das Edukte Methan wurde nicht beobachtet. Der Einfluss von Wasserdampf auf die Reaktion konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wurde festgestellt, dass ab einem Wasserdampfanteil von mind. 10 Vol.-% im Eduktgas keine weitere Beeinflussung der Reaktionskinetik erfolgt. Mit einem trocknen Eduktgas wurden leicht höhere Umsätze bei Temperaturen von mehr als 260 °C erzielt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt liefert die sich bei Erhöhung des Wasserdampfanteils verändernde Wärmeleitfähigkeit des Gases und eine damit einhergehende Beeinflussung der für die Umsetzung maßgeblichen Temperatur auf der Katalysatoroberfläche. Aus den experimentellen Daten folgt eine Bestätigung der Arbeitshypothese, dass sich die experimentellen Ergebnisse beider Systeme (Pulver- und Wabenreaktor) im untersuchten Parameterbereich ineinander übertragen lassen. Diese Erkenntnis vereinfacht das zukünftige experimentelle Vorgehen und die reaktionstechnischen Modellierung deutlich. Im weiteren Verlauf der Diplomarbeit, speziell für die Modellierung, wurden daher vor allem die Ergebnisse des Pulverreaktors verwendet. Diese wurden zunächst mit Ergebnissen aus der Literatur und den daraus abgeleiteten kinetischen Ansätzen verglichen. Es zeigte sich, dass mit keinem der Ansätze die Messergebnisse zufriedenstellend abgebildet werden können. Folglich wurde ein eigener formalkinetischer Ansatz gewählt und die darin enthaltenen reaktionskinetischen Parameter an die Messwerte angepasst. Zudem wurde der reaktionskinetischen Ansatz um einen Term zur Berücksichtigung der Gleichgewichtslimitierung erweitert, da keiner der gezeigten Literaturansätze eine Gleichgewichtslimitierung berücksichtigt.

Anschließend erfolgte der Vergleich der eigenen experimentellen Ergebnisse und der Ergebnisse der theoretischen Gleichgewichtsbetrachtungen mit den aktuell geltenden DVGW-Regelwerken. Hierbei zeigte sich, dass das Produktgas einer einstufigen CO₂-Methanisierung die Anforderungen an ein einspeisefähiges H-Gas nicht erfüllen kann. Zum Erreichen der Anforderungen der Gasnetzes scheint eine an die Methanisierung anschließende CO₂-Abtrennung die sinnvollste Alternative zu sein, da es sich hierbei um eine etablierte Technologie handelt.

Ausblick

Wabenreaktoren für die Methanisierung haben das Potential eine wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Festbettreaktoren zu werden. Im Vergleich zu diesen liegt der Druckverlust in Wabenreaktoren um ein bis zwei Größenordnungen niedriger bei gleicher Schüttungshöhe und gleichem Oberfläche- zu Volumenverhältnis. Ein Hauptvorteil metallischer Wabenreaktoren liegt in ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit. In der vorliegenden Diplomarbeit konnten leider nur Edelstahlwaben mit einer relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit eingesetzt werden. Ebenso kann die Geometrie der Wabenkörper weiter für den Anwendungsfall Methanisierung optimiert werden. Zur Verbesserung der Modellierung und des reaktionskinetischen Verständnisses wäre die Verwendung elementarkinetischer Ansätze sinnvoll. Erste Ansätze zur Beschreibung der CO₂-Methanisierung mit dem Programm Detchem® lieferten vielversprechende Ergebnisse. Weitere wichtige Erkenntnisse könnten auch aus den laufenden insitu-Messungen von Konzentrationsprofilen innerhalb einzelner Wabenkanäle gewonnen werden. Wünschenswert wäre hier speziell die Erweiterung und Ertüchtigung des experimentellen Aufbaus für Druckversuche.

Literaturverzeichnis

- 1. D. Livio, C.Diehm, A. Donazzi, O. Deutschmann; Catalytic partial oxidation of ethanol over Rh/Al2O3: Spatially resolved temperature and concentration profiles. Appl. Catal., 2013. 467: p. 530 541.
- 2. Wolf, M.P.; *Minimierung des Druckverlusts durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für ein stationäres PEM-Brennstoffzellenheizgerät, Engler-Bunte-Institut.* Dissertation 2011, KIT.
- 3. M. Götz, S. Bajohr, D. Buchholz, R. Reimert; *Neuartiges Methanisierungs- verfahren für die Erzeugung von SNG aus regenerativen Quellen* Konversion von Biomassen ("Velen X"), DGMK, Rotenburg a.d. Fulda, 2012: p. 159 - 168.
- M. Götz S. Bajohr, F. Graf, T. Kolb; Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette. gwf-Gas/Erdgas. 153 (2012)(5): p. 328 - 335.
- 5. DVGW-Arbeitsblatt G 262 "*Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung.* September 2011.
- 6. Mills, A., and F Steffgen., *Catalytic Methanation.* Catalysis Reviews: Science and Engineering I, 1974. 8 p. 159-210.
- Hu, D., et al., Enhanced Investigation of CO Methanation over Ni/Al2O3 Catalsyt for Synthetic Natural Gas Production. Industrial & Engineering Research, 2012. 51(13): p. 4875–4886.
- 8. Perry, R.; *Perry's chemical engineers' handbook*. Vol. 6. 1983, Kansas: McGraw Hill.
- 9. *VDI Wärmeatlas*. 2006: Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC).
- 10. Baerns, M.; *Technische Chemie*. Vol. 6. 2006, Weinheim: WILEY-VCH.
- 11. DVGW-Arbeitsblatt G 260 A "Gasbeschaffenheit". März 2013.
- 12. Dittmeyer, R.; *Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction*. Handbook of Heterogeneous Catalysis 3. Vol. 2. 2008, Weinheim: Wiley-VCH.
- 13. Bahr, H.A.; *Die Reduktion der Kohlensäure*. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle Vol. 8. 1924, Mühlheim an der Ruhr: Gebrüder Borntraeger. 219-224.
- 14. Weatherbee, G.; *Hydrogenation of CO2 on group VIII metals II. Kinetics and mechanism of CO2 hydrogenation on nickel.* Journal of Catalysis, 1982. 77(2): p. 460-472.
- 15. Barbarossa, V. and G. Vanga; *Methanation of Carbon Dioxide.* C.R. "Casaccia" ENEA, 2011: p. 1-6.
- 16. Kester, K.B.Z., A. E.; Falconer, J. L.; *Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on Ni/Al2O3: effects on nickel loading* Applied Catalysis 1986. 22: p. 311-319.

- 17. Falconer, J.L. and A.E. Zagli; *Adsorption and Methanation of Carbon-Dioxide on a Nickel-Silica Catalyst.* Journal of Catalysis, 1980. 62(2): p. 280-285.
- 18. Riedel, T.; *Reaktionen von CO2 bei der Fischer-Tropsch-Synthese Kinetik und Selektivität* 2003, Dissertation Universität Karlsruhe 2003.
- 19. Twigg, M.V.; *Catalyst handbook*. 1989, London 1989: Wolfe Scientific Books. 349-350.
- 20. Van Herwijnen, T.; *Kinetics of the methanation of CO an CO2 on a nickel-catalyst.* Journal of Catalysis 1973. 28: p. 391-402.
- 21. Bond, G.C.; Catalysis by metals. 1962, London: Academic Press Inc. Ltd.
- 22. Schuster, F.P., G.; Büloe, H.; *Die Methanbildung in CO-und CO2haltigen Gasgemischen an verschiedenen Ni-Katalysatoren* Brennstoff-Chemie, 1935. 16: p. 368-369.
- 23. Quest, S.; *Stoffaustausch in Rohrreaktoren*. 1986, Dissertation Universität Hannover.
- 24. Weatherbee; *Hydrogenation of CO2 on group VIII metals* Journal of Catalysis 1981. 68: p. 67-76.
- 25. Weatherbee; *Hydrogenation of CO2 on group VIII metals.* Journal of Catalysis, 1984. 87: p. 352-362.
- 26. Vannice, M.A.; *The Catalytic Synthesis of Hydrocarbon from Carbon Monoxide and Hydrogen.* Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1976. 14(2): p. 153-191.
- 27. Grenoble, D.; *The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction.* Journal of Catalysis, 1981. 67: p. 90-102.
- 28. Dew, J.N., R.R. White, and C.M. Sliepcevich; *Hydrogenation of Carbon Dioxide on Nickel-Kieselguhr Catalyst.* Industrial and Engineering Chemistry, 1955. 47(1): p. 140-146.
- 29. Chiang, J.H. and J.R. Hopper; *Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel.* Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1983. 22(2): p. 225-228.
- 30. Kaltenmeier, K.; Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO2-reichen Gasen bei höheren Drücken, in Engler-Bunte-Institut. 1988, Dissertation Universität Karlsruhe (TH).
- 31. Ibraeva, Z.A., et al.; *Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst.* Theoretical and Experimental Chemistry, 1991. 26(5): p. 584-588.
- 32. Weitkamp, J.; *Kinetik der Methanisierung von Kohlendioxid an Ruthenium auf Titandioxid.* Chemie Ingenieur Technik, 1998. 70(11): p. 1428 1430.
- 33. Lapidus, A.L., et al.; *The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts.* Petroleum Chemistry, 2007. 47(2): p. 75-82.
- 34. Moeller, R.S.; *Untersuchung von Katalysatoren zur SNG-Produktion*, in *Engler-Bunte-Institut*. 2011, Studienarbeit KIT.

- 35. Kiwi-Minsker, L.R., A.; *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Micorstructured Reaktors. Vol. 4. 2008, Weinheim: Wiley-VCH.
- 36. Wedler, G.; *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Vol. 5. 2007, Weinheim: WILEY-VCH.
- 37. Toensmann, M.; *Modellierung der Wärmefreisetzung und des Wärmetransportes bei der Methanisierung in einem Wabenreaktor*, in *Engler-Bunte-Institut*. 2012, Studienarbeit KIT.
- 38. Wei, W. and G. Jinlong; *Methanation of carbon dioxide: an overview.* Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2011. 5(1): p. 2-10.
- 39. Claeys, M.; Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierung bei der Fischer-Tropsch-Sythese in Engler-Bunte-Institut. 1997, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.
- 40. Schulz, A.; Selektive Methanisierung von CO in Anwesenheit von CO2 zur Reinigung von Wasserstoff unter den Bedingungen einer PEM-Brennstoffzelle, in Engler-Bunte-Institut. 2005, Dissertation Universität Karlsruhe (TH).
- 41. Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering*. Vol. 3. 1999, New York: John Wiley & Sons.
- 42. Moe, J.M.; *Design of water-gas shift reactors.* Chemical Engineering Progress, 1962. 58(3): p. 33 36.
- 43. Deutsches Institut für Normung e.V.; *DIN 51624 "Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge-Erdgas Anforderungen und Prüfverfahren".* 2008.

Anhang





Abbildung A.1 Technische Zeichnung des Wabenreaktors



Abbildung A.2 Technische Zeichnung des Pulverreaktors

Anhang B: Validierung der getroffenen Annahmen bei den formalkinetischen Untersuchungen

Axiale Dispersion

Das Verweilzeitverhalten eines realen Reaktors liegt zwischen dem eines idealen Rührkessels und dem des idealen Strömungsrohrs. Mit der Bodensteinzahl, welche das Verhältnis aus Konvektion und Diffusion darstellt, kann der Einfluss der axialen Dispersion auf das Verweilzeitverhalten im Reaktor abgeschätzt werden. Für Bodensteinzahlen > 100 kann zur Beschreibung des Umsatzverhaltens ein idealer Strömungsrohrreaktor angenommen werden.

$$Bo = \frac{u_0 L}{D_{ax}}$$

Zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten muss zwischen Rohrreaktor und Festbettreaktor unterschieden werden. Die Berechnung erfolgt nach VDI-Wärmeatlas xx wie folgt:

$$\frac{D_{ax}}{D_{i,j}} = \frac{D_{Sch\ddot{u}tt}}{D_{i,j}} + \frac{Pe_0}{K_{ax}}$$

mit : D_{i,j} mittlerer molekularer Diffusionskoeffizient des

Reaktionsgases im Leerrohr in m²/s

D_{Schütt} Diffusionskoeffizient der Schüttung

Pe₀ Péclet-Zahl für Stofftransport

Kax Konstante

Für Schüttungen aus gleich großen Kugeln wird für K_{ax} = 2 festgelegt. Das Verhältnis $\frac{D_{Schütt}}{D_{i,i}}$ kann mit nachfolgender Gleichung xx bestimmt werden:

$$\frac{D_{Schütt}}{D_{i,j}} = 1 - \sqrt{1 - \psi}$$

mit: ψ Schüttungsporosität

Die Péclet-Zahl wird mit dem Partikeldurchmesser berechnet:

$$Pe_0 = \frac{u_0 d_p}{D_{i,j}}$$

Der Diffusionskoeffizient im Leerraum entspricht dem binären Diffusionskoeffizienten. Er kann bei Drücken von weniger als 10 bar mit folgender Gleich nach Fuller, Schettler und Giddings berechnet werden:

$$D_{i,j} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{M_i + M_j}{M_i M_j}\right)^{0.5} 1,013}{p \left[(\sum v_i)^{1/3} + \left(\sum v_j \right)^{1/3} \right]^2}$$

mit: D_{i,j} binärer Diffusionskoeffizient in m²/s

M_i, M_j Molare Masse der Komponenten i, j in g/mol

 v_i, v_j Diffusionsvolumen der Komponenten i,j

Die Bodensteinzahl wurde für die bei der experimentellen Untersuchung des Umsatzverhaltens im Pulverreaktor vorliegenden Bedingungen abgeschätzt. In Tabelle A.1 sind die zur Abschätzung verwendeten Parameter zusammengefasst.

Größe	Symbol	Einheit	Wert
Druck	p	bar	8
Schüttungshöhe	h	m	0,155
Normvolumenstrom	$\phi^V_{\scriptscriptstyle NTP}$	L/h	50
Temperatur	Т	°C	300
Partikeldurchmesser	d_p	μm	250
Leerrohrquerschnittsfläche	A	m^2	1,77E-04
Leerrohrgeschwindigkeit	<i>u</i> ₀	m/s	7,86E-02
Schüttungsporosität	ψ	_	0,42
Molekulare Masse H ₂	М	g/mol	2
Molekulare Masse H ₂ O	М	g/mol	18
Molekulare Masse CO ₂	М	g/mol	44
Diffusionsvolumen H ₂	ν_{H2}	_	7,07
Diffusionsvolumen H ₂ O	ν _{H20}	_	1,27
Diffusionsvolumen CO ₂	ν _{CO2}	_	18,9
Binärer Diffusionskoeffizient	D _{i,j}	m^2/s	2,63E-05
Molekulare Peclet-Zahl	Pe ₀	_	0,746055118
Konstante	K _{ax}	_	2
Diffusionskoeffizientenverhältnis	$\left. D_{Schütt} \right D_{i,j}$	_	0,238422689
Axialer Dispersionskoeffizient	D _{ax}	m^2/s	1,61037E-05
Bodenstein	Konvek	tion/Diffusion	756,487015

Tabelle B.1 Abschätzung der Bodensteinzahl für den Pulverreaktor

Die axiale Dispersion kann vernachlässigt werden, da für die Bodensteinzahl einen Wert >100 abgeschätzt wurde. Die Annahme eines idealen Strömungsrohrreaktors ist somit gerechtfertigt.

Randgängigkeit

Das Verhältnis zwischen Reaktorinnendurchmesser d_i zu Partikeldurchmesser d_p hat einen entscheidenden Einfluss auf das Verweilzeitverhalten eines Reaktors. Da die Schüttungsporosität einer Kugelschüttung in Wandnähe höher ist als im Innern der Schüttung, ist auch die lokale Geschwindigkeit, bedingt durch den geringeren Strömungswiderstand, in Wandnähe geringer. Radiale Dispersionen kompensieren dabei zum Teil die Geschwindigkeitsdifferenzen. Forschungen belegen, dass Randgängigkeitseffekte bei einer Schüttung gleich großer Kugeln bei einem Verhältnis von Reaktorinnendurchmessers zu Partikeldurchmesser >20 vernachlässigt werden können. Dieser Einfluss ist bei nichtkugelförmigen Partikeln um ein Vielfaches geringer, sodass bei der vorliegenden Katalysatorschüttung kleinere Verhältnisse gewählt werden können.

Der Reaktordurchmesser für die Pulverschüttung beträgt 15 mm, der Partikeldurchmesser 250 µm. Somit ist die genannte Bedingung erfüllt.

Anhang C: Abschätzung des inneren Stofftransports in Pulverschüttungen

Nachfolgende Abschätzung soll zeigen, ob die im Pulverreaktor ermittelten kinetischen Parameter der CO_2 -Methanisierung durch den inneren Stofftransport beeinflusst wurden. Mit der dimensionslosen Weisz-Zahl kann dies abgeschätzt werden. Bei einem Wert < 0,15 der Weisz-Zahl kann der diffusive Einfluss im Katalysatorpartikel auf die beobachtbare Kinetik vernachlässigt werden.

$$Wz = L_c^2 \frac{-r_{eff}}{D_{eff}c_i} < 0.15$$

mit: r_{eff} beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit in mol/(s m³)

D_{eff} effektiver Diffusionskoeffizient in m²/s

c_{i,s} beobachtbare Konzentration in mol/m³

L_c charakteristische Länge in m

Die charakteristische Länge L_c ist definiert als der Quotient aus Volumen des Katalysatorkorns V_{Kat} und seiner äußeren geometrischen Oberfläche A_{geo}. In der vorliegenden Arbeit wurden kugelförmige Partikeln mit einem Durchmesser d_p von 250 µm verwendet.

$$L_{c} = \frac{V_{Kat}}{A_{geo}} = \frac{\pi/6}{\pi d_{p}^{2}} = \frac{d_{p}}{6}$$

Der effektive Diffusionskoeffizient kann mithilfe des Porendiffusionskoeffizienten und der Porosität des Katalysatorpartikels abgeschätzt werden.

$$D_{eff} = D_{Pore} \frac{\varepsilon_P^{1,5}}{\tau}$$

Die Tortusität τ gibt als dimensionsloses Maß die Abweichung der realen Pore von einer geraden, zylindrischen Pore an. Normalerweise wird ein Wert zwischen 3 und 4 angenommen.

Die Porosität des Katalysatorpartikels ε_P liegt bei einem Wert von ca. 0,4. Der Porendiffusionskoeffizient D_{Pore} setzt sich zusammen aus dem binären und dem Knudsendiffusionskoeffizient.

$$D_{Pore} = \left(\frac{1}{D_{i,j}} + \frac{1}{D_{Knudsen}}\right)^{-1}$$

Der binäre Diffusionskoeffizient wird nach GI. Xx berechnet. Bei kleinen Gasrücken oder kleinen Porenradien stoßen die diffundieren Moleküle weitaus weniger gegen die Porenwand, als das sie mit anderen Molekülen zusammentreffen. Der Knudsendiffusionskoeffizient drückt diese Hemmung aus.

$$D_{Knudsen} = 97 r_{Pore} \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

Der Porenradius wurde mit der Quecksilberporosimetrie bestimmt und beträgt 6 nm für den verwendeten Katalysator. Nachfolgende Tabelle xx zeigt die zur Abschätzung verwendeten Parameter für zwei Grenzfälle.

			Wert		
Größe	Symbol	Einheit	Min	Max	
Druck	p	bar	1	8	
Temperatur	Т	°C	250	350	
Partikeldurchmesser	d_p	μm	160	250	
Porenradius	r _{Pore}	nm	6	12	
Charakteristische Länge	L _c	т	2,66667E-05	4,16667E-05	
Tortusität	τ	_	4	4	
Kornporosität	ε _P	_	0,4	0,4	
Diffusionsvolumen H ₂	v_{H2}	_	7,07	7,07	
Diffusionsvolumen CO ₂	ν _{CO2}	_	18,9	18,9	
Molmasse H ₂	M _{H2}	g/mol	2	2	
Molmasse CO ₂	M _{CO2}	g/mol	44	44	
Bin. Diffusionskoeffizient	D _{i,j}	m^2/s	2,24E-05	2,24E-05	
Knudsen-Diffusionskoeffizient	D _{Knudsen}	m^2/s	2,00654E-06	1,8823E-05	
Poren-Diffusionskoeffizient	D _{Pore}	m^2/s	1,8419E-06	1,02381E-05	
Effektiver Diffusionskoeffizient	D _{eff}	m^2/s	1,62802E-07	1,62802E-07	
Weisz-Zahl			0,002752994	0,006721178	

Tabelle C.2 Abschätzung der Weisz-Zahl für den Pulverreaktor

Die Weisz-Zahl liegt im gesamten Bereich der experimentellen Untersuchungen unter 0,15. Daher kann der Einfluss des inneren Stofftransports bei der bestimmung der kinetischen Parameter für die CO₂-Methanisierung ausgeschlossen werden.





Abbildung D.1 PtG-Prozesskette mit Brennwertanpassung



Abbildung D.2 PtG-Prozesskette mit einer Biogasanlage als CO₂-Quelle

Anhang E: weitere Versuchsergebnisse



Variation Wasserstoff

Abbildung E.1 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 3.5 p = 8bar \tau_{mod} = 40 kgs/mol$



Abbildung E.2 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für $\alpha = 3.5 p = 8bar \tau_{mod} = 40 kgs/mol$



Abbildung E.3 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für α =3,9 p=8bar τ_{mod} =40 kgs/mol



Abbildung E.4 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für α =3,9 p=8bar τ_{mod} =40 kgs/mol



Abbildung E.5 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 4,5 p = 8bar \tau_{mod} = 40 kgs/mol$



Abbildung E.6 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für $\alpha = 4,6 \ p = 8bar \tau_{mod} = 40 \ kgs/mol$



Abbildung E.7 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 6,2 p = 8bar \tau_{mod} = 40 kgs/mol$



Abbildung E.8 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 6,2 p = 8bar \tau_{mod} = 40 kgs/mol$





Abbildung E.9 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 1, 2 p = 8bar \tau_{mod} = 11 kgs/mol$



Abbildung E.10 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für $\alpha = 1,2 p = 8bar \tau_{mod} = 11 kgs/mol$



Abbildung E.11 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 2,0 p = 8bar \tau_{mod} = 20 kgs/mol$



Abbildung E.12 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für $\alpha = 2,0$ p=8bar $\tau_{mod} = 20$ kgs/mol



Abbildung E.13 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für α =7,0 p=8bar τ_{mod} =68 kgs/mol



Abbildung E.14 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für $\alpha = 7,0 p = 8bar \tau_{mod} = 68 kgs/mol$



Abbildung E.15 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Pulverreaktors für $\alpha = 15 p = 8bar \tau_{mod} = 148 \text{ kgs/mol}$



Abbildung E.16 Temperaturabhängigkeit von Umsatz, Ausbeute & Selektivität des Wabenreaktors für $\alpha = 15 p = 8bar \tau_{mod} = 148 \text{ kgs/mol}$

Anhang F: Berechnung des Temperaturverlaufs im Festbettreaktor

Eine isotherme Reaktionsführung kann trotz der Verdünnung des Katalyssators für den Festbettreaktor nicht erreicht werden. Es findet sich für jede Temperatur ein ausgeprägtes Temperaturprofil.

Um in Hinblick auf die durchgeführte mathematische Modellierung der in dem Reaktor ablaufenden Vorgänge eine Abbildung des Temperaturverlaufs zu ermöglichen, wurden die Temperaturprofile durch Anpassung der Parameter einer Bigaussian-Funktion abgebildet. Abbildung F.1 zeigt die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Temperaturprofilen.



Abbildung F.1

Die Gleichungen F-1 und F-2 beschreiben den Kurvenverlauf.

$$T_{Reaktor}(x) = T_{soll} + H * exp\left(-\frac{(x - x_{Tmax})^2}{2 \cdot w_1^2}\right) f \ddot{u}r \, x < x_{Tmax}$$
(F-1)

$$T_{Reaktor}(x) = T_{soll} + H * exp\left(-\frac{(x - x_{Tmax})^2}{2 \cdot w_2^2}\right) f \ddot{u}r \, x > x_{Tmax}$$
(F-2)

Die Parameter sind alle temperaturabhängig und können durch lineare Regression abgebildet werden.

$$H = 0,0875 \cdot T_{soll} - 14,486 \tag{F-3}$$

$$x_{Tmax} = -0,1126 \cdot T_{soll} + 35,617 \tag{F-4}$$

- $w_1 = 0.0151 \cdot T_{soll} 1.9364 \tag{F-5}$
 - $w_2 = 0.037 \cdot T_{soll} 5.3732 \tag{F-6}$

Anhang G: Berechnung der Stoffströme mittels internem Standard

Durch Zugabe eines internen Standards, einer Komponente die an den ablaufenden Reaktionen völlig unbeteiligt ist, können Volumenänderungen des Reaktionsgases quantifiziert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde je Messreihe ein konstanter Stickstoffstrom zugegeben. Über den Volumenanteil im Eduktund Produktgas kann der Gesamtstoffstrom berechnet werden:

$$\phi_{Gesamt}^n = \frac{\phi_{N_2}^n}{y_{N_2}} \tag{0-7}$$

Entsprechend können mit dem Gesamtstoffstrom die Stoffströme der einzelnen Komponenten berechnet werden:

$$\phi_i^n = \phi_{Gesamt}^n y_i \tag{0-8}$$

Anhang H: Modellierung

Paritäts-Diagramm

Um eine Aussage über die Güte der ermittelten kinetischen Parameter zu bekommen, wurden Paritäts-Diagramme erstellt.



Abbildung A.0.3 Paritäts-Diagramm für die CO₂-Methanisierung

Feed	α	У СО2	У Н2	y _{N2}	У СН4	У н20
1	6,2	13,5	83,9	2,59	-	-
2	4,6	13,1	60,9	26,0	-	-
3	3,0	14,1	43,7	42,2	-	-
4	3,9	13,3	51,6	35,1	-	-
5	1,2	45,5	52,1	2,39	-	-
6	2,0	25,9	52,4	21,7	-	-
7	4,5	12,3	53,5	34,2	-	-
8	7,0	7,49	53,0	39,5	-	-
9	15,0	3,66	54,2	42,1	-	-
10	4,2	12,6	52,8	20,2	14,4	-
11	4,2	13,4	56,6	1,51	28,6	-
12	3,9	19,4	75,4	5,19	-	30
13	3,9	16,5	66,0	17,5	-	20
14	3,9	12,7	53,1	34,2	-	10

Anhang I: Eduktgaszusammensetzungen