

Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Manuel Götz
aus Rastatt

Referent: Prof. Dr. Rainer Reimert

Korreferent: Prof. Dr. Roland Dittmeyer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2014

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	V
Kennzahlen	XIII
Indizes	XIV
Abkürzungen	XVI
1. Einleitung	1
2. Methanisierung.....	4
2.1 Grundlagen und Thermodynamik	4
2.2 Reaktorkonzepte	8
2.3 Oberflächenvorgänge: Reaktionskinetik und Katalysatorstabilität	11
2.4 Schlussfolgerung	16
3. Blasensäulen-Reaktoren mit suspendiertem Feststoff	18
3.1 Vergleich von Dreiphasen-Reaktoren	18
3.2 Hydrodynamik in Blasensäulen-Reaktoren.....	20
3.2.1 Begrifflichkeiten	20
3.2.2 Stofftransport in Mehrphasensystemen	23
3.2.3 Blasenbildung, -koaleszenz und -zerfall	24
3.2.4 Einflussgrößen auf die Hydrodynamik	28
3.2.5 Fazit hinsichtlich der Dreiphasen-Methanisierung	39
4. Auswahl Suspensionsflüssigkeit	40
4.1 Anforderungen.....	40
4.2 Vorauswahl Flüssigkeitsgruppen	41
4.3 Detailbetrachtung	44
4.3.1 Stabilität und Dampfdruck.....	44
4.3.2 Stoffdaten ausgewählter Flüssigkeiten	50
4.3.3 Löslichkeit.....	54
4.3.4 Einfluss von Stoffdaten und Löslichkeit auf den Stoffübergang	59
4.4 Abschließender Vergleich und Auswahl	63
5. Hydrodynamik	65
5.1 Versuchsaufbau und -durchführung	65
5.2 Versuchsergebnisse	67
5.2.1 Einfluss von Gasgeschwindigkeit und Gasdichte	67

5.2.2	Flüssigkeitseinfluss.....	71
5.2.3	Dreiphasen-Systeme	76
5.2.4	Vergleich Lochplatten	82
5.3	Vergleich und Bewertung von Korrelationen zur Berechnung des relativen Gasgehaltes	82
5.4	Entwicklung einer Korrelation zur Berechnung des relativen Gasgehaltes im homogenen Strömungsregime	87
5.4.1	Datenbasis.....	87
5.4.2	Zweiphasige Systeme (G/L)	87
5.4.3	Dreiphasige Systeme (G/L/S).....	95
6.	Reaktormodellierung	98
6.1	Einführung und Modellaufbau.....	98
6.2	Rückvermischung in Blasensäulen-Reaktoren	100
6.3	Bilanzen.....	102
6.3.1	Bilanzraum: Gasphase	103
6.3.2	Bilanzräume: Flüssigphase und Katalysator.....	104
6.4	Zellenmodell ohne Rückströmung	105
6.4.1	Gleiche Zellenzahl in Gas- und Flüssigphase.....	105
6.4.2	Dispersionsfreie Gasphase (homogenes Regime)	105
6.5	Zellenmodell mit Rückströmung (ZMR)	107
6.5.1	Kontinuierlich betriebene Reaktoren mit und ohne Recycle	107
6.5.2	Semi-Batch Reaktoren	108
6.6	Entwicklung eines Ansatzes zur Beschreibung der Hydrodynamik für volumenändernde Reaktionen.....	109
6.7	Simulationsergebnisse	111
6.7.1	Plausibilitätsprüfung	111
6.7.2	Einflussparameter auf den Umsatz.....	114
6.7.3	Großtechnische Anlage	118
7.	Methanisierungsversuche im Blasensäulen-Reaktor	120
7.1	Versuchsaufbau und -durchführung	120
7.2	Einfluss der Reduktionsmethode auf die Katalysatoraktivität	122
7.3	CO-Methanisierung	124
7.3.1	Einflussparameter für den Umsatz	124
7.3.2	GHSV-Maximierung und Vergleich mit zweiphasigen Reaktoren.....	128

7.4	CO ₂ -Methanisierung	135
7.4.1	Vergleich mit der CO-Methanisierung	135
7.4.2	Einflussgrößen auf die Hydrodynamik und den Umsatz	136
7.4.3	GHSV-Maximierung und Vergleich mit zweiphasigen Reaktoren	142
7.5	Katalysatorstabilität	143
7.5.1	CO-Methanisierung	143
7.5.2	CO ₂ -Methanisierung	145
7.5.3	O ₂ -Einfluss auf die Katalysatorstabilität	146
7.6	Vergleich experimenteller Ergebnisse mit Simulationsergebnissen	148
8.	Prozessketten zur Erzeugung von SNG unter Verwendung der Dreiphasen-Methanisierung	153
9.	Zusammenfassung / Summary	156
9.1	Zusammenfassung	156
9.2	Summary	160
10.	Anhang	163
10.1	Versuchsaufbau	163
10.1.1	Gasversorgung Blasensäule	163
10.1.2	Gasverteiler	163
10.1.3	Reaktoren und Versuchsübersicht	164
10.1.4	Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris	171
10.1.5	Versuchsanlage Löslichkeitsversuche	172
10.2	Stoffdaten	173
10.2.1	Löslichkeit	173
10.2.2	Ergänzungen zu Oberflächenspannung und Viskosität	173
10.2.3	Stoffdaten weiterer eingesetzter Flüssigkeiten	175
10.3	Korrelationen und Berechnungsansätze	178
10.3.1	Berechnung des relativen Gasgehalts	178
10.3.2	Stoffübergangskoeffizienten und Blasengröße	180
10.3.3	Sonstige Korrelationen und Berechnungsvorschriften	183
10.4	Reaktormodellierung	184
10.4.1	Weitere Stofftransportmodelle	184
10.4.2	Blasenbildung	185
10.4.3	Modellaufbau	186

10.4.4 Bilanzgleichungen für die Reaktormodellierung.....	189
10.4.5 Modell für zwei Blasengrößen	192
10.4.6 Weitere Ergebnisse zu den Kap. 4 - 7	196
10.5 Messwerte und eigene Berechnungen	201
10.5.1 Thermische Stabilität verschiedener Flüssigkeiten.....	201
10.5.2 Hydrodynamik.....	206
10.5.3 Methanisierung im Festbettreaktor	216
10.5.4 Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor	222
11. Literaturverzeichnis	232

Symbolverzeichnis

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
A	-	m^2	Oberfläche / Fläche	$\iint dx dy$	-
A	-	Unterschiedlich	Koeffizient	-	Vorgabe
A	Nelement	-	Abschnitt A (zur Diskretisierung)	-	-
$A_{j,i}$	-	-	Ausbeute an j aus i	$\frac{n\Phi_{j,aus} - n\Phi_{j,ein}}{n\Phi_{i,ein}} \frac{v_i}{v_j}$	Siehe Definition
A_R	AR	m^2	Querschnittsfläche Reaktor	Siehe A (Fläche)	$\frac{\pi \cdot d_R^2}{4}$
a	-	m/s^2	Beschleunigung	$\frac{d^2x}{dt^2}$	-
a	-	-	Reaktionsordnung CO bzw CO ₂	$\frac{\delta r_i}{\delta p_{CO}}$ bzw. $\frac{\delta r_i}{\delta p_{CO_2}}$	Siehe Tab. 2.5
a_{frei}	afree	-	Freie Lochfläche	$\frac{N_{Loch} \cdot d_{Loch}^2}{d_R^2}$	Siehe Definition
a_{GL}	aGL	1/m	Spezifische Grenzfläche G/L	A_{GL}/V_R	$\frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B}$
a_{LS}	aLS	1/m	Spezifische Grenzfläche L/S	A_{LS}/V_R	Siehe Gl. 127
B	-	Unterschiedlich	Koeffizient	-	Vorgabe
${}^m B_{SL}$	-	-	Massenbeladung der Flüssigkeit mit Katalysator	m_{Kat}/m_L	Siehe Definition
${}^v B_{SL}$	CSL	kg/m^3	Beladung der Flüssigkeit mit Katalysator	$m_{Kat}/V_L(T)$	Siehe Definition
b	-	-	Reaktionsordnung H ₂	$\frac{\delta r_i}{\delta p_{H_2}}$	Siehe Tab. 2.5
C	-	Unterschiedlich	Koeffizient	-	Vorgabe
${}^m C_{SL}$	Cs	Ma.-%	Feststoff-Massenanteil (gasfrei)	$\frac{m_{Kat}}{m_{Kat} + m_L}$	Siehe Definition
${}^v C_{SL}$	CVLS	Vol.-%	Feststoff-Volumenanteil (gasfrei)	$\frac{m_{Kat} \rho_P^{-1}}{m_{Kat} \rho_P^{-1} + V_L(T)}$ Flüssigkeit in Poren vernachlässigt	Siehe Definition
c_{iPh}	C_iPh	mol/l	Konzentration an i in Phase Ph	$\frac{n_{iPh}}{V_{Ph}}$	-
c_W	-	-	Widerstandsbeiwert	$\frac{2 F_W}{A \rho u^2}$ A: Anströmquerschnitt	-

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
$D_{ax,G}$	Daxdis_G	m ² /s	Axialer Dispersionskoeffizient Gasphase	$\frac{n\Phi_i}{A} = -D_{ax} \cdot \frac{\delta c_i}{\delta x} \Big _{Disp}$	-
$D_{ax,L}$	Daxdis_L	m ² /s	Axialer Dispersionskoeffizient Flüssigphase	Siehe $D_{ax,G}$	-
D_{iPh}	D_H2L D_COL D_CO2L	m ² /s	Diffusionskoeffizient von i in Phase Ph	$\frac{n\Phi_i}{A} = -D_{iPh} \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \Big _{Diff}$	D_{iL} : Wilke Chang (Gl. 132) [276]
$D_{iL,eff}$	D_iL_eff	m ² /s	Effektiver Diffusionskoeffizient	$\frac{D_{iL} \cdot \epsilon_P}{\tau_P}$	Siehe Definition
d	-	m	Durchmesser	Größtmöglicher Abstand zweier Punkte eines Kreises	Vorgabe
d_B	dbubble	m	Blasendurchmesser	Siehe d	Siehe Kap. 10.3.2
$d_{B,Ref}$	dbubble_ref	m	Referenzblasendurchmesser	Siehe d	2 mm
d_{GV}	-	m	Durchmesser Gasverteiler	Siehe d	Vorgabe
d_{Loch}	dhole	m	Lochdurchmesser Gasverteiler	Siehe d	Vorgabe
d_P	dpart	M	Durchmesser Katalysatorpartikel	Siehe d	Vorgabe
d_R	dR	M	Reaktordurchmesser	Siehe d	Vorgabe
E	-	J	Energie	Verschiedene	-
E_A	eA	kJ/mol	Aktivierungsenergie	$-\frac{\Delta \ln \left[\frac{m_k}{[m_k]} \right]}{\Delta \frac{1}{T}} \cdot R$	-
F	-	N	Kraft	$m \cdot a$	-
G	-	J	Gibbs-Energie	$H - T \cdot S$	-
GV	GV	-	Gasverteiler-Koeffizient in Gl. 49	$\frac{d_B}{d_{Loch}} \cdot \frac{1}{-\ln(a_{frei})}$	Siehe Definition
g	G	m/s ²	Erdbeschleunigung	Konstante	9,81
H	-	J	Enthalpie	$U + p \cdot V$	-
H_{iL}	He_iL	Bar	Henry-Koeffizient	$\frac{p_i}{x_i}$	-

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
${}^m H_{iL}$	He_iL_m ass_mole	bar·kg/mol	Masse- bezogener Henry- Koeffizient	$\frac{p_i}{{}^m x_{iL}}$	Siehe Gl. 28
${}^m H_{i0L}$	-	bar·kg/mol	Konstante in Gl. 28	$\frac{{}^m H_{iL}}{\exp\left(\frac{\Delta_i h}{R \cdot T}\right)}$	Siehe Tab. 10.7
${}^v H_{iL}$	-	bar·l/mol	Volumen- bezogener Henry- Koeffizient	$\frac{p_i}{c_{iL}}$	Siehe Tab. 4.10
H'_{iL}	He_iL_Ra m	-	Dimensionsloser Henry- Koeffizient	$\frac{c_{iG}}{c_{iL}}$	$\frac{H_{iL} \cdot M_L}{R \cdot T \cdot \rho_L}$
h	-	M	Höhe	Siehe L	-
h_z	Lcell	M	Höhe einer Zelle	Siehe L	Siehe Gl. 70
$\Delta_B h^0_i$	-	J/mol	Standard- bildungs- enthalpie	$\Delta_R h^0$ für Bildung aus den Elementen	-
$\Delta_L h$	-	J/mol	Lösungs- enthalpie	$\frac{\Delta \ln \left[\frac{{}^m H_{iL}}{c_{iL}} \right]}{\Delta \frac{1}{T}} \cdot R$	Siehe Tab. 10.7
$\Delta_R h^0$	-	J/mol	Standard- reaktions- enthalpie	$\sum v_i \cdot \Delta_B h^0_i$	Siehe Definition
i	-	-	Summations- index	-	-
K	-	Unter- schiedlich	Koeffizient, Term	-	-
K_d	Kd	-	Koeffizient für Gasverteiler in Gl. 107	-	Für Lochplatte 1,364
${}^m k$	k_mp bzw. k_m	mol/ (s·bar·kg) bzw. m ³ /(s·kg)	Masse- bezogener Geschwindig- keitskoeffizient	1. Ordnung: ${}^m r_i = {}^m k \cdot p_i$ bzw. ${}^m r_i = {}^m k \cdot c_{iL}$	${}^m k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$
${}^m k_0$	k0_mp	Siehe ${}^m k$	Massebe- zogener Frequenzfaktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} {}^m k$	Siehe Tab. 2.5
${}^v k$	k_mp bzw. k_m	mol/ (s·bar·m ³) bzw. 1/s	Volumen- bezogener Geschwindig- keitskoeffizient	1. Ordnung: $r_i = {}^v k \cdot p_i$ bzw. $r_i = {}^v k \cdot c_{iL}$	-
$(k_{La})_i'$	betaGLa GL_i_Le moine	1/s	k_{La} bezogen auf gasfreie Suspension	$\frac{k_{iL} \cdot A_{GL}}{V_L + V_S}$	Siehe Kap. 10.3.2
k_{iL}	betaGL_i	m/s	Stoffübergangs- koeffizient	$\frac{{}^n \Phi_i}{A_{GL} \cdot (c_{iL}^* - c_{iL})}$	$\frac{k_{La}}{a_{GL}}$

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
k_{iS}	betaLS_i	m/s	Stoffübergangs- koeffizient	$\frac{n\Phi_i}{A_{LS} \cdot (c_{iL} - c_{iS}^*)}$	$\frac{Sh \cdot D_{iL}}{d_P}$
$(k_{Pha})_i$	betaGLa GL_i betaLSaL S_i	1/s	Volumetrischer Stoffübergangs- koeffizient	$k_{iL} \cdot a_{GL}$ bzw. $k_{iS} \cdot a_{LS}$	Siehe Kap. 10.3.2
k_R	K	1/s	Koeffizient für Reaktions- geschwindigkeit für Reaktion R (volumen- bezogen)	$m_k \cdot V_{BSL} \cdot \varepsilon_L$	Siehe Definition
k_{SZ}	-	-	Stoßzahl (Restitutions- koeffizient)	$\frac{u_{K1,f} - u_{K2,f}}{u_{K2,0} - u_{K1,0}}$	Vorgabe
k_σ	-	(g/mol) ^{2/3} ·(m N/m)	Konstante in Gl. 95	-	Siehe Tab. 10.10
L	-	M	Länge	Basisgröße	Vorgabe
L_C	-	M	Charakteris- tische Länge	Siehe L	Vorgabe
M	M	-	Koeffizient in Gl. 97	Siehe Gl. 98	Siehe Definition
M_i	G: Mi L: ML	g/mol	Molare Masse	m_i/n_i	Vorgabe
m	-	Kg	Masse	Basisgröße	Vorgabe
m_{Kat}	mcat	Kg	Katalysator- masse	Siehe m	Vorgabe
m_L	mL	Kg	Masse Flüssigkeit	Siehe m	Vorgabe
m_P	-	Kg	Masse eines Katalysator- partikels	Siehe m	-
N	-	-	Anzahl	-	Vorgabe
N	-	-	Zelle N	-	Vorgabe
N_{Loch}	Nhole	-	Anzahl an Löchern im Gasverteiler	-	Vorgabe
N_Z	Ncell	-	Zellenzahl	-	Vorgabe; h_R/d_R
n	-	Mol	Stoffmenge	Basisgröße	-
OS	OS	-	Koeffizient in Gl. 49 für ober- flächenaktive Substanzen	{0, 1 1 bei Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen, sonst 0}	Siehe Definition
PD_L	-	$s^{0,9974} \cdot$ $kg^{-0,1532} \cdot$ $m^{-2,4429}$	Größe für Einfluss der Flüssigkeit auf $k_L a$ (PD = Property Data)	-	$\frac{\rho_L^{0,8442}}{\eta_L^{0,0897} \cdot \sigma_L^{0,9077}}$

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
P_{Loch}	pitchhole	M	Abstand von 2 Löchern des Gasverteilers (Pitch)	Siehe L	Vorgabe
p	P	Bar	Druck	$\left. \frac{F}{A} \right _{\perp}$	Vorgabe
Q	-	J	Wärme	Aufgrund von ΔT übertragene Energie	-
R	R	J/(mol·K)	Universelle Gaskonstante	Konstante	8,314
R_{GL}	R_GL	S	Widerstand G/L-Stoffübergangs	$\frac{1}{k_L a}$	Siehe Definition
R_{LS}	R_LS	S	Widerstand L/S-Stoffübergangs	$\frac{1}{k_S a}$	Siehe Definition
R_R	R_R	S	Widerstand Reaktion	$\frac{1}{-k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i}$	Siehe Definition
r	-	M	Radius	$d/2$	Vorgabe
r	-	M	Ortskoordinate in Zylinderkoordinaten	Siehe L	-
r_i	-	mol/ (s·m ³)	Volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\left. \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} \right _{Reaktion}$	-
$m r_i$	-	mol/ (s·kg)	Massebezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\left. \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \right _{Reaktion}$	-
$r_{i,eff}$	-	mol/ (s·m ³)	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt}$	-
S	-	J/K	Entropie	$dS = \frac{1}{T} \delta Q$	-
S_{ij}	-	-	Selektivität (Löslichkeit)	$\frac{m_{H_{jL}}}{m_{H_{iL}}}$	Siehe Definition
$S_{j,i}$	-	-	Selektivität (Reaktion)	$\frac{n_{\Phi_{j,aus}} - n_{\Phi_{j,ein}} v_i}{n_{\Phi_{i,ein}} - n_{\Phi_{i,aus}} v_j}$	$\frac{A_{j,i}}{U_i}$
T	T	K	Temperatur	Basisgröße	Vorgabe
t	-	S	Zeit	Basisgröße	-
U_i	-	-	Umsatz	$\frac{n_{\Phi_{i,ein}} - n_{\Phi_{i,aus}}}{n_{\Phi_{i,ein}}}$ (stationär)	Siehe Definition
U	-	J	innere Energie	$\sum_i E_i$	-
u	-	m/s	Geschwindigkeit	$\frac{dx}{dt}$	-

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
u_B	-	m/s	Blasenaufstiegs- geschwindigkeit	Siehe u	Homogen: $\frac{u_G}{\varepsilon_G}$
$u_{B,d}$	-	m/s	Blasenablöse- geschwindigkeit bei der Blasen- bildung	Siehe u	-
u_G	uG	cm/s	Gasleerrohr- geschwindigkeit	$\frac{v \Phi_G(p, T)}{A_R}$	Siehe Definition
u_{GC}	ugc	m/s	Koeffizient in Gl. 97	Siehe Gl. 99	Siehe Definition
$u_{G,crit}$	ucrit	m/s	Mindestgas- geschwindigkeit zur Feststoff- fluidisierung	Siehe u	Ansatz nach Koide (S. 184, Gl. 134)
$u_{G,Loch}$	-	m/s	Gasge- schwindigkeit pro Loch	Siehe u	$\frac{4 \cdot v \Phi_G(p, T)}{N_{Loch} \pi d_{Loch}^2}$
$u_{G,trans}$	-	m/s	Übergangsgas- leerrohr- geschwindigkeit für homogen \rightarrow heterogen	Siehe u	Empirische Korrelationen
u_{LB}	ug_LB	m/s	Gasleerrohr- geschwindigkeit der Großblasen	$\frac{v \Phi_{LB}(p, T)}{A_R}$	Siehe Kap. 10.4.5
$u_{p,set}$	-	m/s	Sedimentations- geschwindigkeit von Partikeln im Schwarm	Siehe u	Ansatz nach Kato (S. 184, Gl. 139)
$u_{p,set\infty}$	usetpart	m/s	Sedimentations- geschwindigkeit Einzelpartikel in ruhender Flüssigkeit	Siehe u	Stokesscher Bereich: (S. 184, Gl. 136) Übergangsbereich: (S. 184, Gl. 137)
$u_{rel,LS}$	-	m/s	Relative- geschwindigkeit L- und S-Phase	$ u_L - u_S $	Näherung: $u_{p,set}$
u_{SB}	ug_SB	m/s	Gasleerrohr- geschwindigkeit der kleinen Blasen	$\frac{v \Phi_{SB}(p, T)}{A_R}$	Siehe Kap. 10.4.5
V	-	m ³	Volumen	$\iiint dx dy dz$	-
$V_{i,A,Wilke}$	Vb_i	-	Atomspezifische Größe nach Wilke Chang, 1955 („Atom- volumen“)	-	Siehe Tab. 10.24

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
V_R	Vtotal	m ³	Reaktorvolumen; bei Blasensäule: Volumen der begasten Suspension (bis Flüssigkeits- spiegel)	$V_G + V_L + V_S$	Siehe Definition
X_W	XW	-	Gewichtsanteil Hauptkompo- nente in Flüssig- keitsmischungen in Gl. 106	-	Hier: 1
x, y, z	-	m	Ortskoordinaten	Siehe L	-
x_i	x_i	-	Stoffmengen- anteil Gas in Flüssigphase	$\frac{n_{iL}}{n_{iL} + n_L}$	Siehe Definition
$^m x_{iL}$	-	mol/kg	Modifizierte Molalität	$\frac{n_{iL}}{m_{iL} + m_L}$	Siehe Definition
Y	-	-	Feststoffeinfluss in Gl. 123 und Gl. 105	Gl. 124 für Gl. 123 Gl. 106 für Gl. 105	Siehe Definition
y_i	Yi	-	Stoffmengen- anteil Gasphase	$\frac{n_{iG}}{n_G}$	Siehe Definition
Z	Z	-	Realgasfaktor	$\frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$	Peng-Robinson
α	alpha	-	Koeffizient für Gasverteiler in Gl. 107	-	Für Gasverteiler G- 25-1 0,293
Γ	Gamma	-	Feststoffeinfluss in Gl. 122, Gl. 123 und Gl. 105	Siehe Gl. 107	Siehe Definition
δ_{Ph}	-	m	Filmdicke	Siehe L	-
ϵ_G	epsilonG	-	Relativer Gasgehalt	$\frac{V_G}{V_G + V_L + V_S}$	Siehe Kap. 5.3 und Kap. 5.4
ϵ'_G	epsilonG_ Behkish	-	Relativer Gasgehalt bezogen auf das gasfreie Suspensions- volumen	$\frac{V_G}{V_L + V_S}$	Gl. 9
$[\epsilon_{GH}]_0$	epsilonG_ H	-	Koeffizient in Gl. 97	Siehe Gl. 100	Siehe Definition
$\epsilon_{G,trans}$	-	-	Übergangsgas- gehalt homogen → heterogen	ϵ_G bei $u_{G,trans}$	-
ϵ_L	epsilonL	-	Relativer Flüssiggehalt	$\frac{V_L}{V_G + V_L + V_S}$	$1 - (\epsilon_G + \epsilon_S)$

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
ε_{LB}	epsilonG_LB	-	Relativer Gasgehalt der großen Blasen (Large Bubbles)	$\frac{V_{LB}}{V_G + V_L + V_S}$	Gl. 126 mit Gl. 9
ε'_{LB}	epsilonG_LB_Behkish	-	Analog ε'_G für große Blasen	$\frac{V_{LB}}{V_L + V_S}$	Gl. 126
ε_p	epsilonpart	-	Porosität Katalysatorpartikel	$\frac{V_H}{V_P}$	Hier: 0,6 (NiKom2)
ε_S	-	-	Relativer Feststoffgehalt	$\frac{V_S}{V_G + V_L + V_S}$	-
ε_{SB}	epsilonG_SB	-	Relativer Gasgehalt der kleinen Blasen (Small Bubbles)	$\frac{V_{SB}}{V_G + V_L + V_S}$	$\varepsilon_G - \varepsilon_{LB}$
ε'_{SB}	epsilonG_SB_Behkish	-	Analog ε'_G für kleine Blasen	$\frac{V_{SB}}{V_L + V_S}$	Analog ε_{SB}
ζ	zeta	-	Kontraktionsfaktor	$\frac{V \phi_{G,aus,U=1} - V \phi_{G,ein}}{V \phi_{G,ein}}$	Siehe Definition
η_L	etaL	Pa's	Viskosität Flüssigphase	$\frac{-\tau}{du/dy}$	Korrelation basierend auf Messdaten (Kap. 4.3.2)
η_{Kat}	etacato	-	Porennutzungsgrad	$\frac{r_{i,eff}}{r_i}$	$\frac{\tanh \phi_i}{\phi_i}$ (Reaktion 1. Ordnung, Kugeln)
θ	-	°	Kontaktwinkel	-	Young-Gleichung
ν_i	-	-	Stöchiometrischer Koeffizient	-	-
ξ	-	-	Korrekturfaktor in Gl. 118	Gl. 119	Siehe Definition
ρ_G	rhoG	kg/m ³	Dichte Gasphase	m_G/V_G	Peng Robinson oder ideales Gasgesetz
ρ_L	rhoL	kg/m ³	Dichte Flüssigphase	m_L/V_L	Korrelationen basierend auf Messdaten (Kap. 4.3.2)
ρ_P	rhopart	kg/m ³	Dichte Katalysatorpartikel	$\frac{6 \cdot m_P}{\pi \cdot d_P^3}$ (für Kugeln)	Hier: 1585 (NiKom2)
$\rho_{P,getränkt}$	-	kg/m ³	Dichte Katalysatorpartikel; Poren mit L gefüllt	$\frac{6(m_P + \rho_L V_H)}{\pi \cdot d_P^3}$ (für Kugeln)	Siehe Definition
$\rho_{skeletal}$	rhopart_skel	kg/m ³	Skelettdichte	$\rho_P/(1-\varepsilon_p)$	Siehe Definition

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Definition	Berechnung/Wert
σ_L	sigmaL	N/m	Oberflächen- spannung Flüssigphase	$\left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{T,p}$	Korrelation basierend auf Messdaten (Kap. 4.3.2)
σ_∞	-	mN/m	σ von Polymeren bei unendlich langen Ketten	$\lim_{M_L \rightarrow \infty} \sigma_L$	-
τ	-	N/m ²	Schubspannung	$\frac{F}{A} \Big _{\parallel}$	-
τ_p	taupart	-	Tortuosität	$\left(\frac{L_{eff}}{L}\right)^2$	Annahme: 3
n_Φ	-	mol/s	Stoffmengen- strom	$\frac{dn}{dt} \Big _{Transport}$	Vorgabe
v_Φ	Vflow	m ³ /h	Normvolumen- strom	$\frac{dV^{NTP}}{dt} \Big _{Transport}$	Vorgabe
$v_\Phi(p,T)$	Vflow_rea 	m ³ /h	Volumenstrom bei T, p	$\frac{dV(p,T)}{dt} \Big _{Transport}$	Vorgabe

Kennzahlen

Symbol	Name in Modell	Einheit	Name	Bedeutung	Definition
Ar	-	-	Archimedes- Zahl	$\frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Reibungskraft}}$	$\frac{g \Delta \rho \rho_L L_C^3}{\eta_L^2}$
Eo	-	-	Eötvös-Zahl	$\frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Oberflächenkraft}}$	$\frac{\Delta \rho \cdot g \cdot L_C^2}{\sigma}$
Fr	-	-	Froude-Zahl	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Schwerkraft}}$	$\frac{u_G}{\sqrt{g \cdot L_C}}$
$GHSV$	GHSV	1/h	Gas hourly space velocity	-	$\frac{v_\Phi_{ein}}{V_R}$
K_f	K	-	Flüssigkeits- kennzahl	$\frac{\text{Oberflächenkraft}}{\text{Reibungskraft}}$	$\frac{\rho_L \sigma_L^3}{g \eta_L^4}$
MBR	-	1/h	Methan- bildungsrate	-	$\frac{v_\Phi_{CH_4,aus}}{V_R}$
Mo	-	-	Morton-Zahl	$\frac{\text{Reibungskraft}}{\text{Oberflächenkraft}}$	Hier : Gl. 118
Re	-	-	Reynoldszahl	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Zähigkeitskraft}}$	$\frac{u \cdot L_C \cdot \rho}{\eta}$
Re_p	-	-	Partikel- Reynoldszahl	Siehe Re	$\frac{u_{p,set} \cdot d_p \cdot \rho_L}{\eta_L}$

Re_{p^∞}	ReP	-	Partikel-Reynoldszahl Einzelpartikel in ruhender Flüssigkeit	Siehe Re	$\frac{u_{p,set^\infty} \cdot d_p \cdot \rho_L}{\eta_L}$
Sc	Sc_H2 Sc_CO Sc_CO2	-	Schmidt-Zahl	$\frac{\text{Impulstransp.}}{\text{Stofftransp.}} \Big _{Diff}$	$\frac{\eta}{D_{iPh} \cdot \rho}$
Sh	Sh_H2 Sh_CO Sh_CO2	-	Sherwood-Zahl	$\frac{\text{konvektiver Stofftransport}}{\text{diffusiver Stofftransport}}$	$\frac{k_{Ph} \cdot L_C}{D_{iPh}}$
St_i	St	-	Stanton-Zahl	$\frac{\text{Stoffübergang}}{\text{konvektiver Stofftransport}}$	$\frac{(k_L a)_i \cdot h_R}{u_{G,ein} \cdot H'_{iL}}$
We	-	-	Weber-Zahl	$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}}$	$\frac{u^2 \cdot L_C \cdot \rho}{\sigma}$
Φ_i	Thiele_i	-	Thiele-Modul	$\frac{\text{Reaktions- geschwindigkeit}}{\text{diffusiver Stofftransport}}$	$\frac{V_P}{A_P} \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{v_k \cdot c_{iS}^{n-1}}{D_{iL,eff}}}$
$T_{mod,i}$	Taumod	kg s/mol	Modifizierte Verweilzeit	-	$\frac{m_{Kat}}{n \Phi_{i,ein}}$

Indizes

Symbol	Bezeichnung	Position
*	im thermodynamischen GGW, an einer Grenzfläche	hinten, hochgestellt
'	- (hydrodynamische) Größen, die auf die unbegaste Suspension bezogen sind (z. B. ε'_G) - Bei Henry-Koeffizient: dimensionslose Form (siehe H'_{iL})	hinten, hochgestellt
0	zu Versuchsbeginn (instationär); bei $x = 0$ (stationär)	hinten, tiefgestellt
1	Zustand direkt nach Befüllen des Autoklavs (bei Löslichkeitsmessungen); Zelle 1	hinten, tiefgestellt
2	Zustand nach Erreichen des Gleichgewichts (bei Löslichkeitsmessungen); Zelle 2	hinten, tiefgestellt
A	Abschnitt A	hinten, tiefgestellt
A	Auftrieb (Index für Auftriebskraft)	hinten, tiefgestellt
aus	austretend	hinten, tiefgestellt
ax	axial	hinten, tiefgestellt
B	Blase	hinten, tiefgestellt
Ba	Basset (Index für Basset-Kraft)	hinten, tiefgestellt
begast	Gas-, Flüssig- + ggf. Feststoffphase	hinten, tiefgestellt
Diff	Diffusion	hinten, tiefgestellt
Disp	Dispersion	hinten, tiefgestellt
d	Ablösung (engl.: detachment); Beginn der Abhebung der Blase vom Gasverteiler	hinten, tiefgestellt
eff	effektiv	hinten, tiefgestellt
ein	eintretend	hinten, tiefgestellt

Symbol	Bezeichnung	Position
f	am Ende (engl.: final); z. B. Ende der Blasenbildung	hinten, tiefgestellt
G	Gas (Gesamtheit aller Gasblasen); Gasphase	hinten, tiefgestellt
G	Gewicht (Index für Gewichtskraft)	hinten, tiefgestellt
GL	gasförmig/flüssig	hinten, tiefgestellt
GV	Gasverteiler	hinten, tiefgestellt
ges	gesamt	hinten, tiefgestellt
H	Hohlraum im Katalysator	hinten, tiefgestellt
I	Impuls (Index für Kräfte, die durch Impulsänderung verursacht werden)	hinten, tiefgestellt
i	Komponente i	hinten, tiefgestellt
i	Messung i	hinten, tiefgestellt
i	Zählindex	hinten, tiefgestellt
j	Komponente j	hinten, tiefgestellt
K_1, K_2	Körper 1 bzw. Körper 2 (für Definition der Stoßzahl)	hinten, tiefgestellt
Kat	Katalysator	hinten, tiefgestellt
L	Flüssigkeit	hinten, tiefgestellt
LB	large bubbles (große Blasen)	hinten, tiefgestellt
Loch	einzelnes Loch in Gasverteiler (Lochplatte)	hinten, tiefgestellt
LR	Flüssigkeit rückströmend (für Zellenmodell)	hinten, tiefgestellt
LS	flüssig/fest	hinten, tiefgestellt
m	Masse	vorne, hochgestellt hinten, tiefgestellt
max	maximal	hinten, tiefgestellt
mod	modifiziert	hinten, tiefgestellt
N	Zelle N	hinten, tiefgestellt
NTP	Normbedingungen ($T = 0 \text{ °C}$; $p = 1,013 \text{ bar}$)	hinten, hochgestellt
n	Stoffmenge	vorne, hochgestellt
neu	neu berechneter Wert nach einer Iterationsschleife	hinten, tiefgestellt
P	Partikel	hinten, tiefgestellt
Ph	Phase	hinten, tiefgestellt
R	Reaktor, Reaktion	hinten, tiefgestellt
Red	Reduktion	hinten, tiefgestellt
Ref	Referenz	hinten, tiefgestellt
S	Feststoff	hinten, tiefgestellt
SB	small bubbles (kleine Blasen)	hinten, tiefgestellt
SL	Slurry	hinten, tiefgestellt
T	Trägheit (Index für Trägheitskräfte)	hinten, tiefgestellt
trans	Übergang homogen/heterogen (Transition)	hinten, tiefgestellt
$U = 1$	Wert bei Vollumsatz	hinten, tiefgestellt
unbegast	Flüssig- und ggf. Feststoffphase	hinten, tiefgestellt
V	Volumen	vorne, hochgestellt
v	Dampf (engl.: vapour); z. B. für Dampfdruck	hinten, tiefgestellt
W	Widerstand	hinten, tiefgestellt
σ	Index für oberflächenspannungsbezogene Größen	hinten, tiefgestellt
Z	Zelle	hinten, tiefgestellt

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
[BMMIM][BTA]	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[EMIM][BTA]	1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[N ₁₁₄][BTA]	Butyl-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[N ₁₁₃][BTA]	Propyl-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[OMIM][BTA]	1-Oktyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]	Trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[PMPip][BTA]	1-Methyl-1-propyl-piperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
2BM	2-Blasengrößen-Modell
3PM	Dreiphasen-Methanisierung
a	adsorbiert
ad.	Adiabat
BASIL	Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids
BtG	Biomass-to-Gas
CEM	Controlled Evaporation and Mixing
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor (idealer Rührkessel)
DBT	Dibenzyltoluol
DEA	Diethanolamin
DIN	Deutsches Institut für Normung
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
EBI	Engler-Bunte-Institut
EL	Einzelloch
FB	Festbett
FT	Fischer-Tropsch
G	Gas
G/L	gasförmig/flüssig
G/L/S	gasförmig/flüssig/fest
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
μ-GC	Mikro-Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
GICU	Gas Injection Control Unit
GUI	Graphical User Interface
GV	Gasverteiler
He	Heterogen
Ho	Homogen
HT	Hochtemperatur
IL	Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)
IWES	Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik
Kat	Katalysator
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
L	flüssig, Flüssigkeit
LP	Lochplatte
LPM	Liquid Phase Methanation
L/S	flüssig/fest
max	Maximal
MFC	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
NiKom	kommerzieller Nickel-Katalysator
OS	oberflächenaktive Substanzen

Abkürzung	Bedeutung
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEM	Proton Exchange Membrane
PF	Plug flow
PFPE	Perfluorpolyether
PFR	Plug Flow Reactor (Idealer Rohrreaktor mit Kolbenströmung)
PSI	Paul Scherrer Institut
PtG	Power-to-Gas
REPOTEC	Renewable Power Technologies
Repro	Reproduktion
RTIL	Room Temperature Ionic Liquids
rel.	Relativer
S	fest, Feststoff
SDS	Sodium dodecyl sulfate (Natriumlaurylsulfat)
S/L	fest/flüssig
SNG	Substitute Natural Gas (Erdgas-Ersatzgas)
SP	Sinterplatte
TG	Thermogravimetrie, Thermowaage
Transp.	Transport
TREMP	Topsoe's Recycle Methanation Process
WM	Well-mixed
WS	Wirbelschicht
X-BF	Handelsname für Polydimethylsiloxan mit $M \approx 3\,200$ g/mol
XHT-1000	Handelsname für Perfluorpolyether mit $M \approx 11\,590$ g/mol
ZM	Zellenmodell
ZMR	Zellenmodell mit Rückströmung
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

1. Einleitung

Die Methanisierungsreaktion wurde 1902 von dem späteren französischen Nobelpreisträger Paul Sabatier entdeckt [1]. Sie findet vor allem in der CO-Feinreinigung und der SNG-Erzeugung (Substitute Natural Gas), aber auch in der Gaschromatographie Anwendung (Tab. 1.1). Eine der wichtigsten Anwendungen hinsichtlich CO-Feinreinigung ist die Entfernung von CO bei der Ammoniak-Synthese. CO führt zu einer Desaktivierung des dabei eingesetzten Katalysators [2]. Auch für PEM-Brennstoffzellen (Proton Exchange Membrane) stellt CO ein Katalysatorgift dar, das durch die Methanisierung in unschädliches CH₄ überführt werden kann [3]. Bei den genannten CO-Feinreinigungsverfahren werden in der Regel nur geringe Anteile an CO (und CO₂) in einem wasserstoffreichen Gas umgesetzt. Die Erkenntnisse aus der Feinreinigung sind nur sehr begrenzt auf die der SNG-Erzeugung übertragbar, da diese bei etwa stöchiometrischen Bedingungen betrieben wird. Die Stöchiometrie beeinflusst neben der Thermodynamik auch die Kinetik und die Katalysatorstandzeit merklich. Zudem muss bei der SNG-Erzeugung durch die Exothermie der Reaktion viel Wärme mit Hilfe von geeigneten Reaktorkonzepten abgeführt werden (2,6 MW/m³ Katalysator bei H₂/CO = 3 und GHSV = 5000 h⁻¹).

Tab. 1.1: Anwendungsgebiete der Methanisierungsreaktion

Anwendung	Beispiele	Ziel	Besonderheit
CO-Feinreinigung	Ammoniak-Synthese, Brennstoffzellen	Entfernung von CO (und CO ₂) auf sehr geringe Restgehalte	H ₂ -reiche Gase
SNG-Erzeugung	Coal-to-Gas Biomass-to-Gas Power-to-Gas	Erzeugung Erdgas-substitut	Etwa stöchiometrische Gaszugabe, hohe Wärmefreisetzung
Gaschromatographie	“Methanizer” mit Flammen-ionisationsdetektor	Nachweis von CO/CO ₂ bis zum ppb-Bereich	Sehr geringe CO/CO ₂ -Gehalte

In den 60ern bis 80ern des letzten Jahrhunderts wurde die Weiterentwicklung der Methanisierung zur SNG-Erzeugung aus Kohlevergasungsgas, verstärkt durch die Ölkrise, stark intensiviert. Dabei wurden zahlreiche Methanisierungskonzepte entwickelt sowie mehrere Pilotanlagen errichtet. Ab 1984 war in North Dakota, USA die erste kommerzielle SNG-Anlage, Great Plains, in Betrieb [4]. Der Betrieb wurde zwischenzeitlich im Zuge des Schiefergasbooms und der damit sinkenden Erdgaspreise in den USA eingestellt.

Vor allem in China erfährt die kohlebasierte SNG-Erzeugung einen Aufschwung. Stand 2013 sind neun SNG-Anlagen zur Produktion von insgesamt 37,1 10⁹ m³/a SNG genehmigt, wobei jede dieser Anlagen größer als die Great Plains Anlage in North Dakota ist [5]. In Europa ist in den letzten 10 Jahren im Zuge der Energiewende das Interesse an der SNG-Erzeugung aus Biomasse gewachsen. Seitdem beschäftigen sich zahlreiche Forschungseinrichtungen mit technischen und wirtschaftlichen Fragestellungen der BtG (Biomass-to-Gas) Prozesskette [6-12].

Seit wenigen Jahren wächst in Deutschland zudem das Interesse an der SNG-Erzeugung im Rahmen der Power-to-Gas (PtG)-Prozesskette [13-17] (Abb. 1.1). Dabei soll zukünftig nicht anderweitig speicherbare elektrische Energie zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse eingesetzt werden. Der erzeugte Wasserstoff kann, beispielsweise mit CO₂ aus einer Biogasanlage, in Methan umgewandelt und in der Erdgasinfrastruktur verteilt und gespeichert werden.

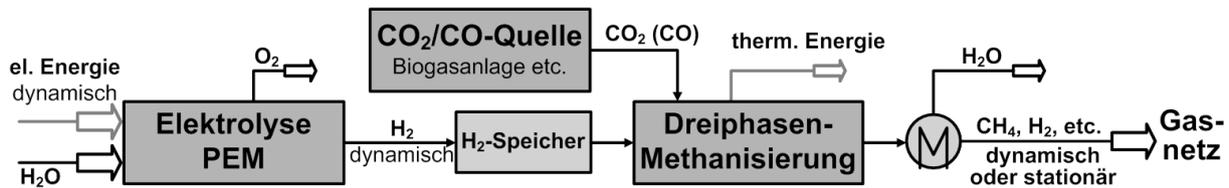


Abb. 1.1: Power-to-Gas Prozesskette zur Erzeugung von SNG mit Hilfe von elektrischer Energie

Damit das erzeugte SNG als Austauschgas in das deutsche Erdgasnetz eingespeist werden kann, muss es Anforderungen erfüllen, die in Arbeitsblättern des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches (DVGW) festgelegt sind (Tab. 1.2). Falls sich im Netzgebiet Erdgastankstellen befinden, ist zudem die DIN Norm 51624 zu beachten. Der Optimalfall bei der SNG-Erzeugung wäre eine Synthese von einspeisefähigem Gas in einer Methanisierungsstufe ohne nachgeschaltete Gasreinigung (außer Trocknung). Der Mindestanteil an Methan von 95 % für H-Gas-Netze verlangt dann jedoch eine hohe Selektivität des Methanisierungsreaktors. Bei einem maximalen H₂-Gehalt von 2 % wird zudem aufgrund der volumenmindernden Reaktion und der Entfernung des Wassers aus dem Produkt ein nahezu vollständiger Wasserstoffumsatz verlangt.

Tab. 1.2: Auswahl einiger Grenzwerte bei der Einspeisung von biogenem SNG in das deutsche Erdgasnetz [18-20]

	Grenzwert	Arbeitsblatt/Norm
Brennwert in kWh/m³	8,4 – 13,1	G 260
Wobbe-Index in kWh/m³	15 (Nennwert H-Gas) 12,4 (Nennwert L-Gas)	G 260
Relative Dichte	0,55 – 0,75	G 260
Methananteil in mol-%	95 (H-Gas) 90 (L-Gas)	G 262
Sauerstoffanteil in mol-%	3 (< 16 bar Netz)	G 260
Wassergehalt in mg/m³	200 (< 10 bar Netz) 50 (> 10 bar Netz)	G 260
Gesamtschwefel in mg/m³	6 (ohne Odorierung)	G 260
Wasserstoff in Vol.-%	2	DIN 51624 (Erdgasfahrzeuge)

Die SNG-Erzeugung auf Basis erneuerbarer Ressourcen erfordert kleine Anlagengrößen, wodurch die ursprünglich für die Kohlevergasung entwickelten Konzepte nicht wirtschaftlich einsetzbar sind. In Kombination mit den Anforderungen bei der Einspeisung sind neue Methanisierungskonzepte notwendig. Die mehrstufige adiabate Festbettmethanisierung, die bei der Kohlevergasung zum Einsatz kommt,

zielt darauf ab, hochwertigen Prozessdampf zu erzeugen. Für BtG- und PtG-Prozesse hingegen sollten aus wirtschaftlichen Gründen möglichst einfache, einstufige Reaktorkonzepte eingesetzt werden. Aufgrund thermodynamischer Limitierungen müssen dann isotherme Reaktoren verwendet werden. Diese umfassen Rohrbündel- sowie Wirbelschicht-Reaktoren. Erstere sind teuer, zweitere hingegen sind problematisch hinsichtlich Katalysatorabrieb und -austrag.

Ein weiteres isothermes Verfahren, welches bereits in den 70er Jahren entwickelt wurde, ist das auf einer dreiphasigen Wirbelschicht basierende LPM-Konzept (Liquid Phase Methanation) von Chem. Systems [21]. Hierbei wird der Katalysator in einem mineralischen Öl suspendiert. Es ist das einzige bis zur industriellen Reife entwickelte dreiphasige Methanisierungskonzept. Es wurde u. a. eine Pilotanlage zur Produktion von ca. 2000 m³/h SNG betrieben. Das Projekt wurde jedoch wie fast alle SNG-Projekte aufgrund sinkender Erdgaspreise eingestellt. Zudem sind Probleme mit der Temperaturstabilität der verwendeten Öle aufgetreten. Der Vorteil des Dreiphasen-Reaktors ist eine gute Wärmeabfuhr durch den mit Flüssigkeit gefüllten Reaktionsraum. Des Weiteren ermöglicht die hohe Wärmekapazität der Flüssigkeit in Kombination mit der guten Wärmeleitfähigkeit einen nahezu isothermen Betrieb des Reaktors. Durch die dämpfende Wirkung der Flüssigkeit ist jedoch der Katalysatorabrieb und -austrag deutlich vermindert. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Katalysator während des Betriebs ausgetauscht werden kann.

Neben der beim LPM-Konzept verwendeten dreiphasigen Wirbelschicht wäre auch eine Dreiphasen-Methanisierung auf Basis einer Blasensäule mit suspendiertem Feststoff denkbar (Abgrenzung siehe Kap. 3.1). Der Vorteil der Blasensäule ist, dass die Slurryphase als Batch-Phase vorliegen kann. Das Konzept der Methanisierung im Blasensäulenreaktor wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht und weiterentwickelt. Damit ein dreiphasiges Methanisierungskonzept konkurrenzfähig sein kann, muss ein besonderes Augenmerk auf die folgenden Aspekte gelegt werden:

- Auswahl einer geeigneten Suspensionsflüssigkeit
- Minimierung der Stofftransporthemmungen durch die flüssige Phase
- Einfluss der Flüssigkeit und der Reaktionsbedingungen auf die Katalysatorstandzeit

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist, die Eignung der dreiphasigen Methanisierung in der Blasensäule für die SNG-Erzeugung zu untersuchen, zu bewerten und sie mit dem Stand der Technik zu vergleichen.

2. Methanisierung

2.1 Grundlagen und Thermodynamik

Grundlagen

Die Methanisierung (Gl. 1 und Gl. 3) ist eine stark exotherme Reaktion von H₂ mit CO und/oder CO₂. Sie wird heterogen, meist mit Nickel als Aktivkomponente, katalysiert. Neben Nickel zeigen u. a. Ruthenium, Eisen und Cobalt eine katalytische Aktivität zur Methanbildung [22, 23]. Das häufigste Trägermaterial ist Al₂O₃, darüber hinaus werden die Katalysatoren häufig mit Promotoren versehen.

CO-Methanisierung:



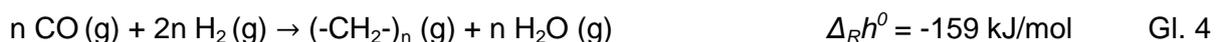
CO-Konvertierung:



CO₂-Methanisierung:



Fischer-Tropsch Reaktion:



Boudouard-Reaktion:



Die Selektivität der CO-Methanisierung (Gl. 1) liegt bei stöchiometrischem H₂/CO-Verhältnis in der Regel merklich unter 100 % [10, 22, 24-26]. Die wichtigsten Nebenreaktionen sind die CO-Konvertierung entsprechend Gl. 2 sowie die Bildung von kurzkettigen Alkanen und Alkenen durch die Fischer-Tropsch Synthese nach Gl. 4. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Selektivität zu CO₂ zu, die zu höheren Kohlenwasserstoffen ab [26]. Eine Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses erhöht die CH₄-Selektivität [25]. Eine weitere Nebenreaktion der CO-Methanisierung ist die Boudouard-Reaktion (Gl. 5). Da der dabei entstehende feste Kohlenstoff zur Katalysatordesaktivierung führen kann, sollte diese Reaktion unterdrückt werden. Auf die Desaktivierung wird detailliert in Kap. 2.3 eingegangen.

Die CO₂-Methanisierung ist im Gegensatz zur CO-Methanisierung eine hochselektive Reaktion ($S_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} > 98 \%$) [22, 24, 26-28]. Ein Nebenprodukt ist, abgesehen von Spuren von Alkanen, vor allem CO. Die CO₂-Methanisierung wird jedoch unterdrückt, sobald der Anteil an CO einen gewissen Grenzwert überschreitet (Grenzwert < 1 %) [22, 27]. Wahrscheinlich ist die CO₂-Methanisierung (für gängige Methanisierungskatalysatoren und -bedingungen) eine Kombination aus der Rückreaktion der CO-Konvertierung (Gl. 2) und der CO-Methanisierung (Gl. 1) [27, 29].

Thermodynamik CO-Methanisierung

Der Gleichgewichtsumsatz der Methanisierung von CO und CO₂ nimmt mit steigender Temperatur und sinkendem Druck ab. Im Folgenden sollen die durch das Gleichgewicht vorgegebenen Grenzen für die Produktgaszusammensetzung hinsichtlich der in Kap. 1 angegebenen Grenzwerte für verschiedene Fälle diskutiert werden. Die Berechnungen wurden mit der Software Aspen Plus (V8.2) durchgeführt. Zunächst soll das Gleichgewicht der Methanisierung in der Prozesskette mit einer Wirbelschicht-Vergasung nach Abb. 2.1 betrachtet werden. Die in der Abbildung angegebene Gaszusammensetzung am Eingang der Methanisierung wurde [30] entnommen und basiert auf Angaben der REPOTEC GmbH.

Für kleine Temperaturen ist der CO-Umsatz nahezu 1, und es wird etwas CO₂ umgesetzt (Abb. 2.2). Für 20 bar wird bis zu 350 °C CO₂ umgesetzt, danach wird CO₂ über die CO-Konvertierung erzeugt. Der Methanisierung muss eine CO₂-Entfernung nachgeschaltet werden, um einspeisefähiges Gas zu erzeugen. Unter der Annahme, dass das vollständig getrocknete Gas nach der CO₂-Entfernung noch 3 % CO₂ enthält, sind folgende Maximaltemperaturen möglich, bei denen $y_{CH_4} > 95 \%$ ist:

- 220 °C bei 1 bar
- 280 °C bei 10 bar
- 305 °C bei 20 bar

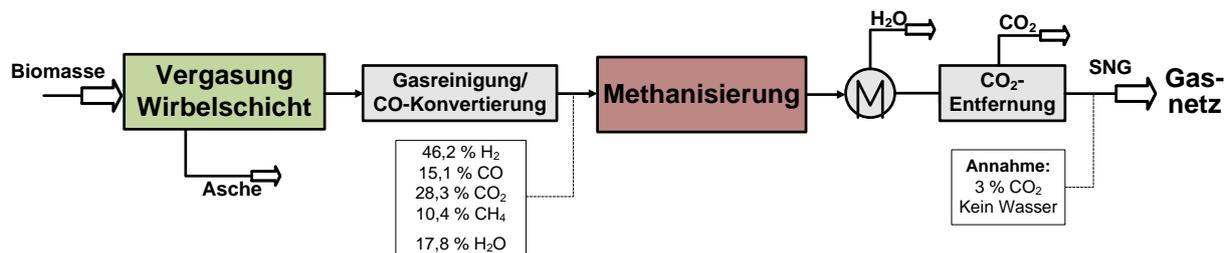


Abb. 2.1: Vereinfachte Darstellung einer BtG Prozesskette (alle Angaben in Vol.-%)

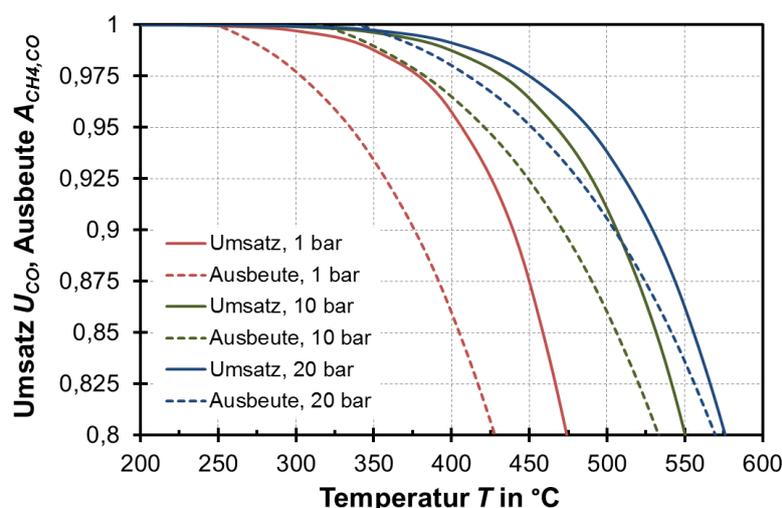


Abb. 2.2: Gleichgewichtsumsatz und -ausbeute für die Prozesskette aus Abb. 2.1

Bereits bei Betrachtung des Gleichgewichtes zeigt sich, dass die Grenzwerte aus dem G 262 [19] und der DIN 51624 [20] nur für hohe Drücke und niedrige

Temperaturen erfüllbar sind. Außerdem ist zu beachten, dass durch die als Nebenreaktion ablaufende CO-Konvertierung bzw. das dabei entstehende H₂ eine H₂-Entfernung notwendig werden kann, was eine wirtschaftliche SNG-Erzeugung weiter erschwert.

Thermodynamik CO₂-Methanisierung

Bei der CO-Methanisierung ist also die Selektivität der Reaktion ein Problem hinsichtlich der Erzeugung von einspeisefähigem Gas. Bei CO₂ hingegen ist die Selektivität nahezu 1, allerdings sind die sich aus dem Gleichgewicht ergebenden Restriktionen kritischer. Daher werden sich die weiteren Gleichgewichtsbetrachtungen mit der CO₂-Methanisierung bzw. der PtG-Prozesskette beschäftigen.

Der erste betrachtete PtG-Fall ist die stöchiometrische Zugabe von H₂ und CO₂, wobei Biogas mit einer Zusammensetzung von 50 % CH₄ und 50 % CO₂ als CO₂-Quelle dient. Der Grenzwert von max. 2 % für H₂ erlaubt eine maximale Temperatur von knapp 260 °C bei 20 bar (Abb. 2.3). In diesem Temperaturbereich ist die CO₂-Methanisierung sehr langsam. Wird der wichtigere Grenzwert von 95 % CH₄ betrachtet (da dieser Grenzwert nicht für das Netzgebiet, sondern für das eingespeiste Gas gilt), so ist zumindest eine Temperatur von knapp über 300 °C möglich. Die Betrachtungen zeigen, dass ein Betrieb bei weniger als 20 bar nicht sinnvoll ist, wenn auf eine anschließende Gasaufbereitung verzichtet werden soll.

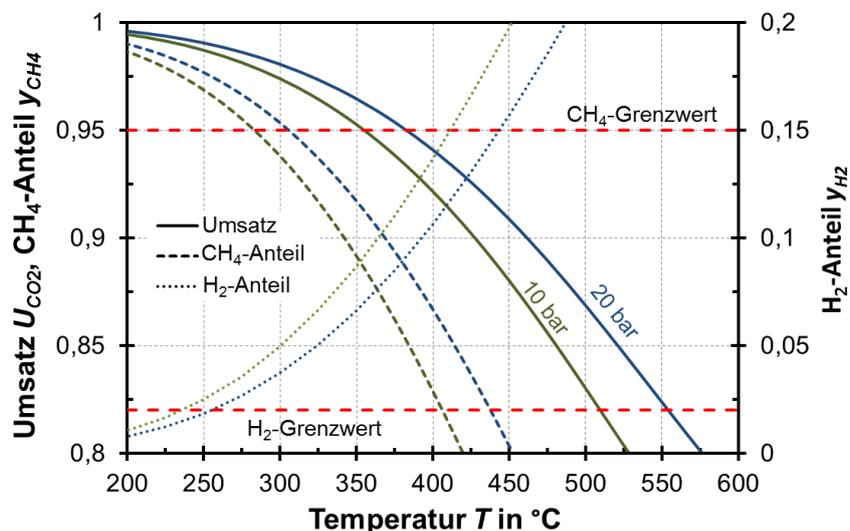


Abb. 2.3: Gleichgewichtsbetrachtungen für die Power-to-Gas Prozesskette mit CO₂ aus Biogas (H₂/CO₂/CH₄ = 4/1/1); Gaszusammensetzung bezieht sich auf trockenes Produktgas

Zweitens wäre eine unterstöchiometrische Fahrweise entsprechend Abb. 2.4 möglich, um bei Einhaltung von 2 % H₂ im eingespeisten Gas höhere Temperaturen zu ermöglichen. Die Katalysator-Desaktivierung bei einer solchen Betriebsweise ist bei der CO₂-Methanisierung wesentlich unkritischer, da keine hohen CO-Partialdrücke vorliegen. Allerdings ist dieser Fall nicht direkt mit dem vorherigen vergleichbar, da nur noch ca. 33 % des CH₄ im Produktgas aus der Methanisierung stammen (Rest aus Biogas), während es bei dem Fall aus Abb. 2.3 ca. 50 % wären. Es wären aber 325 °C bei 20 bar möglich, bevor der H₂-Grenzwert überschritten wird.

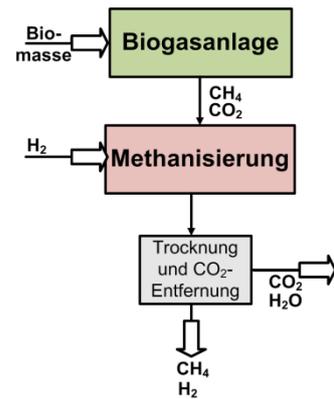
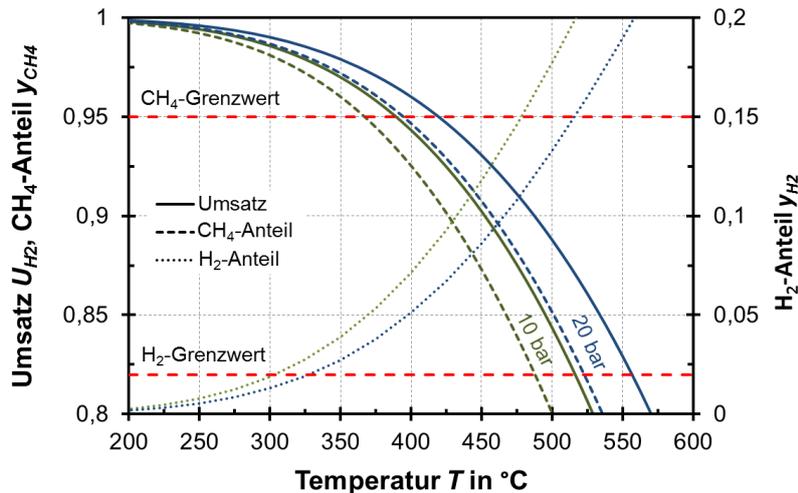


Abb. 2.4: H_2 -Gleichgewichtsumsatz und Produktgaskonzentrationen bei unterstöchiometrischer CO_2 -Methanisierung ($H_2/CO_2/CH_4 = 2/1/1$) eines Biogases mit anschließender, vollständiger CO_2 -Entfernung entsprechend dem rechts angegebenen Fließbild

Eine dritte mögliche Fahrweise wäre der überstöchiometrische Betrieb mit H_2 -Abtrennung und Rückführung entsprechend Abb. 2.5 rechts. Dazu soll beispielhaft die Zugabe von CO_2 ohne CH_4 bei einem H_2/CO_2 -Verhältnis von 6 untersucht werden. Bei den Betrachtungen wird vernachlässigt, dass im rückgeführten Gas neben H_2 auch CH_4 enthalten sein kann. Wie Abb. 2.5 links zeigt, ist für verhältnismäßig hohe Temperaturen Vollumsatz an CO_2 möglich, vor allem bei Betrieb ab ca. 10 bar. Die Gleichgewichtsselektivität ist für 1 bar bis 450 °C und für die anderen Drücke im kompletten gezeigten Temperaturbereich über 99 % und wird daher nicht im Diagramm dargestellt. Die Produktgaszusammensetzung hängt im Wesentlichen von der Güte der H_2 -Abtrennung ab. Wird H_2 beispielsweise auf 1,5 % abgetrennt, so kann für 20 bar selbst bei 500 °C nach den DVGW-Arbeitsblätter einspeisefähiges Gas erzeugt werden. Problematisch ist natürlich der energetische und finanzielle Aufwand einer H_2 -Abtrennung.

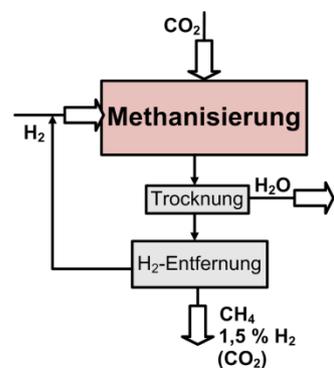
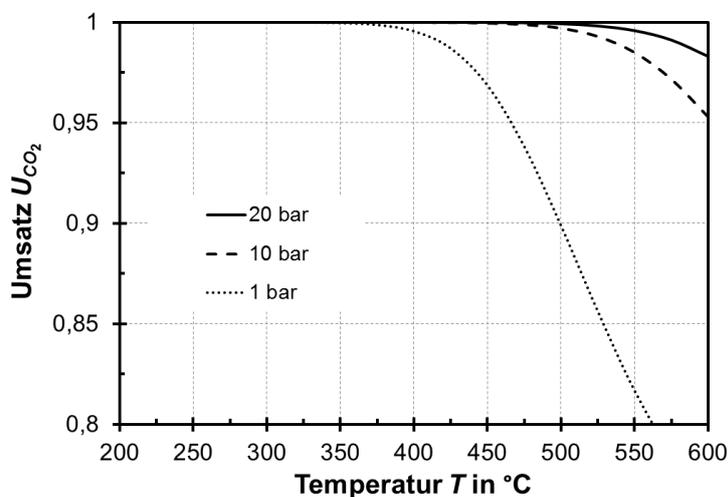


Abb. 2.5: CO_2 -Gleichgewichtsumsatz bei überstöchiometrischer CO_2 -Methanisierung ($H_2/CO_2 = 6/1$) entsprechend dem rechts angegebenen Fließbild

Es könnten noch zahlreiche weitere mögliche Prozessvarianten untersucht werden, beispielsweise die Abtrennung von CO₂ aus dem Biogas mit einer Zumischung des CH₄ aus dem Biogas zum SNG nach der Methanisierung. Die Ergebnisse sind denen aus Abb. 2.3 sehr ähnlich, die Kurven sind lediglich zu etwas höheren Temperaturen hin verschoben.

Fazit

Sowohl für die CO- als auch für die CO₂-Methanisierung ist es kaum möglich, ohne eine H₂- und/oder CO₂-Abtrennung ein einspeisefähiges H-Gas entsprechend der DVGW-Arbeitsblätter zu erzeugen. Ein limitierender Grenzwert ist der Anteil an CH₄ von > 95 %. Noch kritischer ist der Grenzwert von < 2 % H₂. Der H₂-Grenzwert muss jedoch nicht für das eingespeiste Gas gelten. Relevant ist diesbezüglich, wie stark das eingespeiste SNG im Netzgebiet verdünnt wird und ob sich Erdgastankstellen im Netzgebiet befinden. Zudem laufen derzeit Studien und Forschungsprojekte, in wieweit ein höherer H₂-Anteil im Erdgasnetz toleriert werden kann [31, 32].

2.2 Reaktorkonzepte

Zahlreiche Reaktorkonzepte wurden/werden für die SNG-Erzeugung untersucht. Das Augenmerk liegt dabei vor allem darauf, die hohe Wärmeentwicklung bei der Reaktion zu beherrschen. Einige Konzepte sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Es gibt viele weitere Konzepte (z. B. Bi-Gas, HiCOM), auf die hier nicht eingegangen wird. Eine Übersicht über Methanisierungskonzepte ist in [33] zu finden.

Tab. 2.1: Übersicht über einige Konzepte zur Methanisierung [4, 21, 33-35]

Name	TREMP	Lurgi/Sasol	Comflux	LPM
Entwickler	Haldor Topsøe	Lurgi	Thyssengas/EBI (PSI)	Chem. Systems
Reaktortyp	ad. FB	ad. FB	WS	3PM
Stufen	3	2	1	1
p in bar	30	18	20 – 60	70
T in °C	300 – 700	bis 450	bis 550	340
Jahr	1979	1974	1980 (2004)	1976

Adiabate Festbettreaktoren (ad. FB)

Bei adiabaten Festbettreaktoren bilden Katalysatorpartikel mit einer Größe von Millimetern eine Schüttung, die vom Eduktgas durchströmt wird. Vorteile sind eine geringe mechanische Belastung des Katalysators, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der hohen Temperaturen, sowie ein einfaches Scale-up. Es bilden sich jedoch Hot-Spots aus, die zu einer Beschädigung des Katalysators führen können (siehe Sintern in Kap. 2.3). Da, wie in Kap. 2.1 gezeigt, bei Temperaturen ab ca. 300 °C (je nach Druck und Eduktgasen) Umsatz und Selektivität aus thermodynamischen Gründen begrenzt sind, werden mehrere adiabate Reaktoren hintereinander geschaltet und das Reaktionsgas zwischen den Reaktoren gekühlt. Abhängig vom Verfahren gibt es 2 – 6 Stufen mit teilweise komplizierter Anlagenverschaltung. Bei Verfahren mit wenigen Stufen wird zusätzlich ein Recycle-

Verdichter benötigt. Dies kann bei den kleinen Anlagen im Zusammenhang mit der Nutzung erneuerbarer Energiequellen spezifisch hohe Investitionen verursachen. Die Temperatur in den Reaktoren wird zusätzlich durch Zugabe von Dampf vermindert. Dies hat den Nachteil der Eduktgasverdünnung, was ein Absenken der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

Kommerziell eingesetzte Konzepte basieren in der Regel auf adiabaten Festbettreaktoren. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise der Lurgi-Prozess zu erwähnen, der bei der ersten kommerziellen SNG-Anlage (North Dakota, USA) verwendet wurde [4]. Ein weiteres erwähnenswertes Konzept ist das über 30 Jahre alte TREMP-Verfahren von Haldor Topsøe (Abb. 2.6). Anfang 2012 hat Haldor Topsøe den Zuschlag für das Engineering von 6 SNG-Anlagen in China und Korea erhalten [36], außerdem werden Anlagen in der USA und in Schweden gebaut [37]. Als Eduktgase kommen Kokereigase zum Einsatz, die mit CO_2 aus anderen Quellen angereichert werden [36]. Ein Vorteil der ad. FB-Methanisierung ist, dass Dampf mit einer hohen Temperatur für die Stromerzeugung bereitgestellt werden kann [34]. Dies macht diese Konzepte zu den wirtschaftlichsten für große Anlagen.

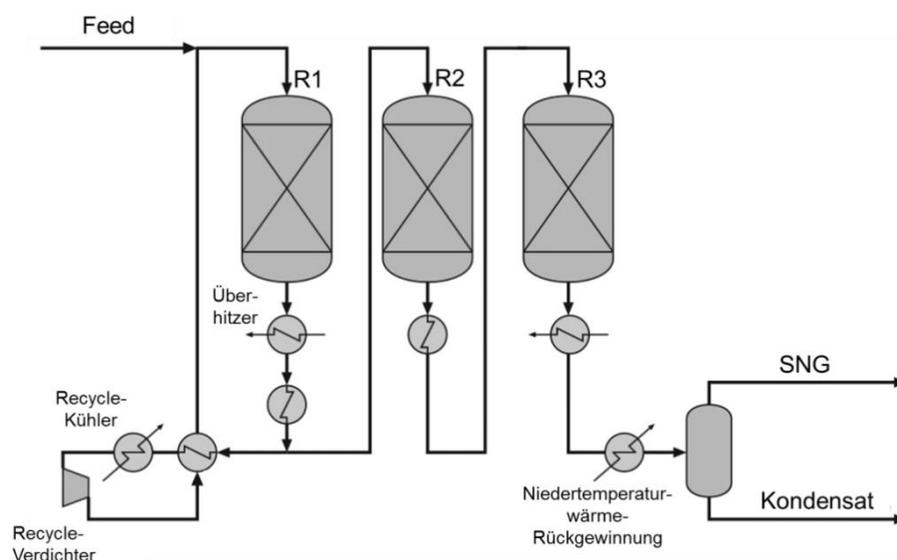


Abb. 2.6: TREMP-Prozess von Haldor Topsøe zur Erzeugung von SNG im Rahmen der Coal-to-Gas Prozesskette; bearbeitet nach [34]

Isotherme Festbettreaktoren

Isotherme Festbettreaktoren werden großtechnisch häufig als Rohrbündelreaktoren ausgeführt. Eine Abwandlung des Rohrbündelreaktors ist der Plattenreaktor [38]. Da die Fertigung solcher isothermer Festbettreaktoren verhältnismäßig aufwändig ist, werden diese jedoch seltener für die SNG-Erzeugung vorgeschlagen. Zudem ist der Austausch des Katalysators nicht ohne Abschaltung der Anlage möglich. Bei der mit 6 MW bisher einzigen industriellen PtG-Anlage wird jedoch ein isothermer Festbettreaktor verwendet [39, 40].

Wirbelschichtreaktoren (WS)

Des Weiteren sind Wirbelschichtverfahren wie der Comflux-Prozess entwickelt worden. Die im Vergleich zum Festbett kleineren Katalysatorpartikel werden durch das Einsatzgas fluidisiert. Der Gasstrom muss so eingestellt werden, dass die Partikel aufgewirbelt, aber nicht ausgetragen werden. Vorteile des Wirbelschichtreaktors sind eine gute Wärmeabfuhr, geringe Stofftransporteinflüsse durch die geringe Partikelgröße und ein einfacher Aufbau des Reaktionssystems mit nur einem Reaktor. Allerdings wirken auf die Katalysatorpartikel beim Wirbelschichtverfahren hohe mechanische Beanspruchungen, was zu Abrieb und zur Zerstörung sowie zum Austrag des Katalysators führt (siehe Kap. 2.3). Wirbelschichtverfahren zählen zu den isothermen Methanisierungsverfahren, wobei Kopyscinski et al. [10] in einem solchen Reaktor mit $d_R = 52$ mm Hot-Spots von bis zu 80 °C beobachtet haben.

Am Engler-Bunte-Institut (EBI) wurde zusammen mit der Thyssengas GmbH der Comflux-Prozess entwickelt [35]. Dabei wurde auch eine Demonstrationsanlage zur Erzeugung von 2000 m³/h SNG betrieben. Das Konzept wurde ca. 20 Jahre später vom Paul-Scherrer Institut (PSI) in der Schweiz aufgegriffen. Dabei wurden verschiedene WS-Methanisierungsanlagen, darunter eine 1 MW Anlage, an eine Biomasse-Vergasung in Güssing, Österreich angeschlossen und betrieben [33, 41].

Dreiphasen-Methanisierung (3PM)

Das erste für den kommerziellen Betrieb gedachte dreiphasige Methanisierungskonzept wurde ab 1972 von Chem. Systems entwickelt und basiert auf einer dreiphasigen Wirbelschicht. Allerdings wurden zuvor schon wissenschaftliche Untersuchungen zur Dreiphasen-Methanisierung von Hammer durchgeführt [42].

Als Flüssigkeit dient beim LPM-Konzept ein Mineralöl. Die Reaktionswärme wird über ein Umpumpen der Flüssigkeit abgeführt. Als *GHSV* wurden 4000 h⁻¹ angestrebt. Diese für ein dreiphasiges Konzept hohe *GHSV* ist vor allem durch den hohen Druck von ca. 70 bar möglich. Neben kleineren Anlagen wurde eine Demonstrationsanlage zur Produktion von ca. 2000 m³/h SNG gebaut und betrieben. [21, 33, 43, 44]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Blasensäulen-Reaktor mit innenliegenden Wärmeübertragern betrachtet (Abb. 2.7). Die Triebkraft zur Fluidisierung des Katalysators entsteht durch die aufsteigenden Gasblasen. Daher wird, anders als beim LPM-Konzept, kein Flüssigkeitsumlauf benötigt. Zudem sind die Katalysatorpartikel kleiner, was Porendiffusionshemmungen vermindert. Die Vor- und Nachteile gegenüber den anderen Konzepten sind in Tab. 2.2 zusammengefasst.

Blasensäulen-Reaktoren mit inerter Wärmeträgerflüssigkeit werden darüber hinaus auch für die Methanolsynthese vorgeschlagen [45-47].

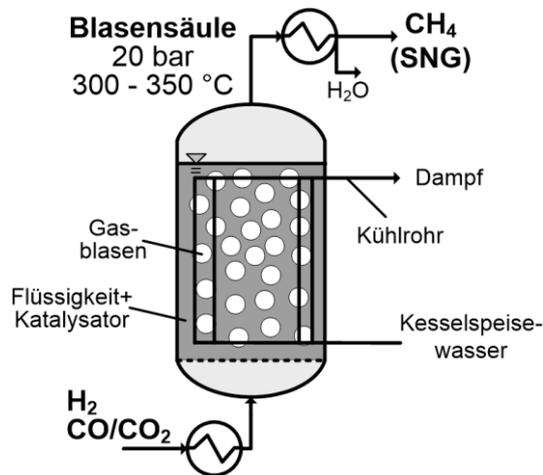


Abb. 2.7: Vereinfachtes Fließschema der Methanisierung im Blasensäulen-Reaktor

Sonstige Reaktorkonzepte

Darüber hinaus gibt es weitere Verfahren, beispielsweise die am EBI untersuchte Waben-Methanisierung sowie die in [48, 49] beschriebenen Konzepte, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen wird.

Tab. 2.2: Vor- und Nachteile der gängigsten Methanisierungskonzepte

	Festbett (adiabat)	Wirbelschicht	Blasensäule
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Reaktionsgeschwindigkeit • Geringe mechanische Belastung des Katalysators • Weiter Betriebsbereich (T, ρ) • Einfache Katalysatorhandhabung • Einfachere Auslegung und einfaches Scale-up 	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Wärmeabfuhr • Moderate Temperaturgradienten • Guter Stofftransport • Nur 1 Reaktor notwendig • Katalysatoraus-tausch im Betrieb möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Einfache Wärmeabfuhr • Isotherm • Gutes Speicher- vermögen für thermische Energie bei Lastwechseln • Optimaler Weise nur 1 Reaktor notwendig • Katalysatoraus-tausch im Betrieb möglich
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe thermische Belastung des Katalysators • Viele Apparate und Maschinen • Verdünnung der Eduktgase • Katalysatoraus-tausch nur bei Stillstand möglich • Stofftransportlimitierung durch große Katalysator-partikel 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe mechanische Belastung des Katalysators (Abrieb) • Katalysatoraus-tausch • Umsatzminderung durch Blasenbildung • Dynamischer Betrieb nur begrenzt möglich (Fluidisierungs-, Austragspunkt) 	<ul style="list-style-type: none"> • Flüssigseitige Stofftransport-limitierung • Verdampfen/Zersetzen der Flüssigkeit • Rückvermischung

2.3 Oberflächenvorgänge: Reaktionskinetik und Katalysatorstabilität

Übersicht Reaktionskinetiken

Nach der 2010 veröffentlichten Arbeit von Kopyscinski et al. [50] gibt es über 45 Kinetiken für die CO- und CO₂-Methanisierung. Häufig werden einfache Potenzansätze nach Gl. 6 verwendet, vor allem neuere Arbeiten verwenden jedoch auch komplexere Langmuir–Hinshelwood Ansätze. Für die CO-Methanisierung wird

auf der rechten Seite von Gl. 6 p_{CO} verwendet, für die CO_2 -Methanisierung p_{CO_2} (daher als $p_{CO(2)}$ geschrieben).

$${}^m r_{CO(2)} = -{}^m k \cdot p_{CO(2)}^a \cdot p_{H_2}^b \quad \text{Gl. 6}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten ${}^m k$ wird dabei mit einem Arrhenius-Ansatz berechnet (Gl. 7).

$${}^m k = {}^m k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 7}$$

Bei Potenzansätzen weist CO fast immer eine negative Reaktionsordnung (Tab. 2.3) auf, während die Reaktionsgeschwindigkeit immer mit dem H_2 -Partialdruck zunimmt. Klose und Baerns [51], Kopyscinski et al. [50] sowie Zhang et al. [52] haben Ansätze mit Hemmtermen verwendet und zudem die CO-Konvertierung berücksichtigt. Weitere CO-Kinetiken sind u. a. in [22, 23] zu finden.

Tab. 2.3: Reaktionskinetische Ansätze aus der Literatur für die CO-Methanisierung

Potenzansätze nach Gl. 6				
Autor	Katalysator	Bedingungen	Reaktionsordnung	E_A in kJ/mol
Hammer, 1968 [42]	Ni/MgO	230 °C 1 – 10 bar	a = -0,25 b = 0,66	108
Vannice, 1975 [23, 53]	5 % Ni/Al ₂ O ₃	250 – 300 °C ≈ 1 bar	a = -0,31 b = 0,77	104,7
Inui, 1978 [26]	5 % Ni/SiO ₂	203 °C ≈ 1 bar	a = -0,48 b = 0,85	93,4
Becker, 1982 [25]	Ni-haltig (kommerziell)	400 – 520 °C 30 – 90 bar	a = 0 b = 0,56	108
Becker, 1982	Ni-Mo-haltig (kommerziell)	400 – 520 °C 30 – 90 bar	a = -0,46 b = 1,41	105
Weitere Ansätze (z. B. Langmuir-Hinshelwood)				
Autor	Katalysator	Bedingungen Parameter / Ansatz	Hemmterme	E_A in kJ/mol
Klose und Baerns, 1984 [51]	Ni/Al ₂ O ₃	180 – 284 °C 1 – 25 bar	CO, H ₂	103
Kopyscinski, 2010 [50]	50 % Ni/Al ₂ O ₃	280 – 360 °C ≤ 2 bar	CO, H ₂ O	74,1
Zhang, 2013 [52]	50 % Ni (kommerziell)	250 – 360 °C 1 – 5 bar	CO, H ₂	103

Bei der CO_2 -Methanisierung ergeben sich deutlich andere Abhängigkeiten. Nach den Ansätzen aus der Literatur (Tab. 2.4) ist die Reaktionsgeschwindigkeit weniger oder nicht vom H_2 -Partialdruck abhängig. Dagegen ist die Kinetik der CO_2 -Methanisierung stark von p_{CO_2} abhängig, wobei die Reaktionsordnung immer positiv ist. Die

Aktivierungsenergien sind tendenziell geringer als bei CO. Somit ist die Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung geringer.

Tab. 2.4: Kinetische Ansätze aus der Literatur für die CO₂-Methanisierung

Potenzansätze nach Gl. 6				
Autor	Katalysator	Bedingungen	Reaktionsordnung	E _A in kJ/mol
Inui, 1978 [26]	5 % Ni/SiO ₂	203 °C ≈ 1 bar	a = 0,58 b = 0	82,1
Chiang und Hopper, 1983 [54]	58 % Ni/ Kieselgur	277 – 318 °C 7 – 17 bar	a = 0,66 b = 0,21	61
Kaltenmaier, 1988 [29]	38,1 % Ni (kommerziell)	400 – 520 °C ≤ 65 bar	a = 0,7 b = 0	90
Weitere Ansätze				
Autor	Katalysator	Bedingungen	Anmerkung	E _A in kJ/mol
Weatherbee und Bartholomew, 1982 [27]	3 % Ni/SiO ₂	227 – 327 °C 1,4 bar	Hemmterme: CO, H ₂ , CO ₂	94
Traa und Weitkamp, 1998 [55]	3,8 % Ru/TiO ₂	153 – 210 °C	Hemmterme: CO ₂ , H ₂ , H ₂ O	-
Brooks, 2006 [49]	3 % Ru/TiO ₂	250 – 400 °C 1 bar	Mit Gleichgewichts- limitierung	69

Am EBI gemessene Reaktionskinetiken

Für den im Dreiphasen-System verwendeten Katalysator NiKom2 (wegen Geheimhaltungsvereinbarung können keine weiteren Angaben gemacht werden) wurde am EBI die Mikrokinetik von A. Baudry für die CO- und von D. Schollenberger für die CO₂-Methanisierung in einem G/S-System (verdünntes Festbett) ermittelt (Tab. 2.5). Dabei wurde jeweils ein Potenzansatz nach Gl. 6 verwendet. Die Kinetik für die CO₂-Methanisierung wurde bei unterstöchiometrischem H₂/CO₂-Verhältnis gemessen, da dies den Bedingungen bei der Dreiphasen-Methanisierung bedingt durch die hohe CO₂-Löslichkeit entspricht (siehe Kap. 4.3.4, Abb. 4.20). Dadurch unterscheidet sich die Reaktionsordnung von denen aus der Literatur, während die Aktivierungsenergie im zu erwartenden Bereich liegt. Problematisch ist die Übertragbarkeit der im G/S-System gemessenen Kinetik auf das dreiphasige System. Im Dreiphasen-System erfolgt die Adsorption aus der Flüssigphase. Wird angenommen, dass die Adsorption schnell im Vergleich zu den auf der Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktionen ist, so kann die im Zweiphasensystem gemessene Kinetik für den Dreiphasenreaktor verwendet werden. Diese Annahme ist dahingehend gerechtfertigt, dass die CO-Dissoziation als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird [56]. Zukünftig sollte jedoch eine im dreiphasigen System ermittelte Kinetik verwendet werden.

Tab. 2.5: Am EBI im G/S-System gemessene Kinetiken für den in dieser Arbeit verwendeten Nickel-basierten Katalysator NiKom2

	a	b	^m k ₀ in mol/(kg·s·bar)	E _A in kJ/mol	Temperaturbereich in °C
CO-Methanisierung	1	0	7,96 · 10 ¹³	156,59	226 - 288
CO₂-Methanisierung	0	1	2,162 · 10 ⁶	88,31	220 - 300

Desaktivierung

Die Katalysatordesaktivierung ist bei der CO-Methanisierung ein in zahlreichen Arbeiten untersuchtes und bis heute nicht gelöstes Problem [52, 57-59]. Nach Bartholomew [60] können die unterschiedlichen Desaktivierungsmechanismen in 6 Gruppen eingeteilt werden (Tab. 2.6). Alle diese Mechanismen sind bei der Methanisierung möglich und werden nachfolgend beschrieben, wobei die Mechanismen 1 und 4 nur für CO-Methanisierung relevant sind.

Tab. 2.6: Mechanismen zur Desaktivierung von Katalysatoren nach [60, 61] sowie Angabe, bei welchen Methanisierungsverfahren die Mechanismen kritisch sein können

Mechanismus	Engl. Bezeichnung	Reversibel	Einteilung	Kritisch bei...
(1) Fouling	Fouling	Meistens	Mechanisch	allen
(2) thermisch induzierte Desaktivierung	Thermal degradation	Nein	Thermisch	ad. FB
(3) Abrieb/Zerkleinerung	Attrition/crushing	Nein	Mechanisch	WS
(4) Bildung gasförmiger Komponenten mit Austrag	Vapor compound formation accompanied by transport	Nein	Chemisch	keinem (beherrschbar)
(5) G/S und/oder S/S-Reaktionen	Vapor-solid and/or solid-solid reactions	Manchmal	Chemisch	keinem (beherrschbar)
(6) Vergiftung	Poisoning	Manchmal	Chemisch	Je nach L-Phase bei 3PM

1. Fouling

Die physikalische Ablagerung von Stoffen aus der Gas- und/oder Flüssigphase auf der Katalysatoroberfläche sowie die Verstopfung der Poren wird als Fouling bezeichnet. Die Ablagerungen blockieren dabei aktive Zentren. Fouling ist vermutlich die Hauptursache für den Aktivitätsverlust bei der Methanisierung und tritt in Form von Kohlenstoff- sowie Koksablagerungen auf. Kohlenstoffablagerungen sind ein Produkt der Dissoziation von CO, während Koks durch Zersetzung oder Kondensation von Kohlenwasserstoffen entsteht und überwiegend aus polymerisierten höheren Kohlenwasserstoffen bis hin zu einfacheren Strukturen wie Graphit besteht [59]. Die Bildung von Koks findet bei erhöhter Temperatur statt (Richtwert 500 – 600 °C) [59]. Solche Temperaturen sind bei adiabaten Festbettreaktoren zu erwarten. In diesen Fällen sollten höhere Kohlenwasserstoffe im Rohgas vermieden werden.

Für die isothermen Methanisierungsverfahren ist vor allem die Disproportionierung von CO problematisch. Manche Autoren nennen in diesem Zusammenhang die Boudouard-Reaktion nach Gl. 5 [57, 62]. Nach [60] dissoziiert CO zu atomarem, adsorbiertem C („C_α“). Dieses kann weiter zu polymerem Kohlenstoff („C_β“) und dann zu Graphit reagieren oder wieder vergast werden (Abb. 2.8).

Die Kohlenstoffablagerung nimmt mit erhöhtem p_{CO} zu und mit erhöhtem H_2/CO sowie durch Wasserdampfzugabe ab [57, 59]. H_2 und H_2O reagieren mit dem adsorbierten C und verhindern so die Umwandlung zu stabilen Formen. Einen ähnlichen Effekt kann nach Hennings [63] verfügbarer Sauerstoff im Trägermaterial

haben (z. B. in Form von CeO_2). Nach [62] vermindert des Weiteren CO_2 die Desaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen.

Bei der Dreiphasen-Methanisierung ist ein Fouling durch die Suspensionsflüssigkeit vorstellbar. So könnten Silikonöle, die sich während der Methanisierung neu verzweigen, Poren verstopfen.

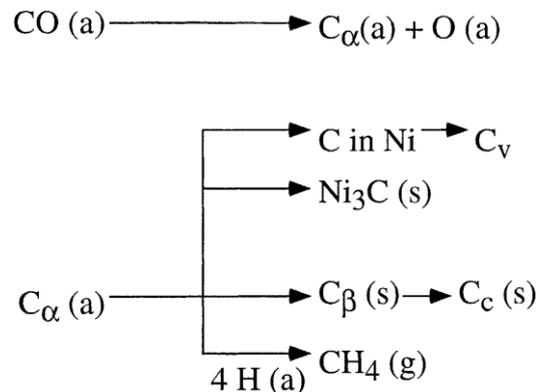


Abb. 2.8: Bildung, Umwandlung und Vergasung von Kohlenstoff auf Nickel (a = adsorbiert, g = gasförmig, s = fest) [59]

2. thermisch induzierte Desaktivierung

Die thermisch induzierte Desaktivierung umfasst im Wesentlichen das Sintern. Beim Sintern der Aktivkomponente des Katalysators auf dem Trägermaterial findet eine Verkleinerung der aktiven Oberfläche statt [64]. Atome der Aktivkomponente lösen sich aus ihren Kristallen und bewegen sich auf der Oberfläche des Trägermaterials. Bei der Methanisierung können sich beispielsweise lokal Nickelcarbonyle bilden (siehe 4.), die bei hohen Temperaturen schnell wieder zerfallen und so eine „Wanderung“ von Nickel verursachen [58]. Treffen sie dabei auf einen weiteren Kristall, agglomerieren beide und verkleinern dabei die aktive Oberfläche. Auch ganze Kristalle sind in der Lage, sich auf dem Trägermaterial zu bewegen und beim Aufeinandertreffen zu größeren Kristalliten zu agglomerieren [60].

Ein Sintern des Katalysators wird durch hohe Temperaturen sowie die Anwesenheit von Wasserdampf begünstigt und setzt nach [60] ab etwa 550 °C ein. Nach [61] setzt die Migration kleiner Atome für reines Nickel bereits bei etwa 245 °C ein. Bei kommerziellen Nickel-basierten Katalysatoren wird die Sinterung jedoch durch den Träger (Al_2O_3) und durch Promotoren deutlich reduziert.

Bei der Methanisierung ist das Sintern lediglich bei adiabaten Festbett-Reaktoren zu beachten, da hier Hot-Spots mit $500 - 600\text{ °C}$ auftreten.

3. Abrieb/Zerkleinerung

Die mechanische Katalysatorzerstörung kann auf zwei Arten erfolgen, die Abtragung kleiner Partikel von der Katalysatoroberfläche sowie das Zerbrechen der Teilchen. Während ersteres durch mechanische Ursachen hervorgerufen wird, kann das Zerbrechen der Teilchen mechanische, thermische sowie chemische Gründe haben. Mechanische Beanspruchung durch Kollisionen einzelner Teilchen miteinander oder mit Wänden ist das Hauptproblem bei der Wirbelschicht-Methanisierung [10, 35, 61].

Abrieb führt zum Katalysatoraustrag, der Katalysator muss nachfolgend abgetrennt werden. Bei der Methanisierung in Blasensäulen dämpft die Flüssigkeit die mechanische Beanspruchung der Partikel. Abrieb führt zudem nicht zum Austrag. Thermische Belastung wird durch schnelles Aufheizen oder Abkühlen des Katalysators hervorgerufen oder wenn der Katalysator hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Besonders bei aus verschiedenen Materialien aufgebauten Katalysatoren ist dies von Bedeutung. Solche Effekte sind bei der Festbett-Methanisierung nicht auszuschließen, z. B. bei An- und Abfahrprozessen [61].

4. und 5. Bildung gasförmiger Komponenten mit und ohne Austrag

Bildet der Katalysator mit den Reaktanten flüchtige Verbindungen, können diese über die Gasphase ausgetragen werden. Flüchtige Metallverbindungen umfassen Carbonyle, Sulfide, Oxide (z. B. RuO_4) und Halogenide. Bei niedrigen Temperaturen und hohen CO-Partialdrücken entstehen flüchtige Carbonylverbindungen [60]. Für die Methanisierung ist das in Abb. 2.9 gezeigte Nickeltetracarbonyl von Bedeutung [58, 60]. Um dessen Entstehung zu verhindern, sollte der Katalysator nicht bei Temperaturen unter 200 °C mit CO beaufschlagt werden.

Eine Gas-Feststoff-Reaktion ohne Austrag kann die Oxidation von Nickel sein.

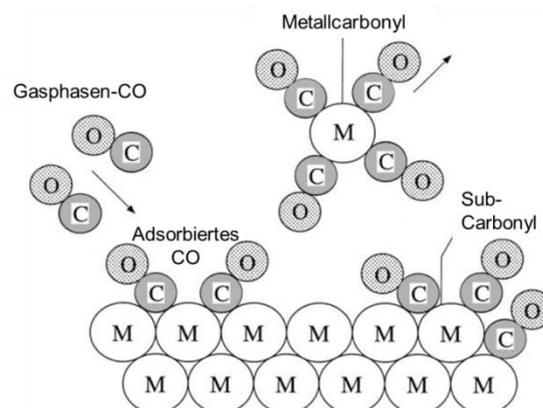


Abb. 2.9: Mechanismus der Nickelcarbonylbildung, bearbeitet nach [60]

6. Vergiftung

Bei einer Vergiftung des Katalysators werden dessen aktive Zentren durch starke Chemiesorption der sogenannten Katalysatorgifte blockiert. Gelangt das Katalysatorgift als Verunreinigung der Edukte in das Reaktionssystem, wird dies als Fremdvergiftung bezeichnet. Bei der SNG-Erzeugung ist vor allem H_2S aus der Vergasung oder aus Biogas als Katalysatorgift zu beachten. Entsteht das Katalysatorgift aus Nebenreaktionen im System, handelt es sich um Eigenvergiftung. Bei der Methanisierung betrifft die Eigenvergiftung vor allem die Dreiphasen-Methanisierung. So können Zersetzungsprodukte der Flüssigkeit, z. B. einer ionischen Flüssigkeit, den Katalysator desaktivieren (siehe Anhang, Kap. 10.5.1).

2.4 Schlussfolgerung

Die adiabate Festbett-Methanisierung ist für große Anlagen (z. B. Synthesegas aus Kohlevergasung oder Kokerei) das wirtschaftlichste Verfahren. Bei kleineren Anlagen

(500 – 10 000 m³/h SNG im Rahmen der BtG- und der PtG-Prozesskette) ist bisher unklar, welches Verfahren am besten geeignet ist. Wie in Kap. 2.2 gezeigt, haben alle Verfahren Vor- und Nachteile. Bei kleinen Anlagen ist es vor allem notwendig, das spezifische Investment gering zu halten. Neben der Reaktorgröße, bestimmt durch die *GHSV*, ist in diesem Zusammenhang auch die Anzahl an Verdichtern und Wärmeübertragern von Bedeutung. Alle Verfahren benötigen eine Eduktgasvorwärmung sowie eine Verdichtung. Zudem muss das Produktgas gekühlt und getrocknet werden. Bei der CO-Methanisierung wird darüber hinaus in der Regel eine CO₂-Abtrennung benötigt (siehe Kap. 2.1). Schließlich benötigen alle Verfahren einen Kühlkreislauf für das Kühlmedium.

Die adiabaten Verfahren benötigen mehrere Reaktoren, mehrere Wärmeübertrager (z. B. 5 zusätzliche für den TREMP-Prozess nach Abb. 2.6) sowie ggf. einen Verdichter für das rückgeführte Gas. Die isothermen Festbettreaktoren und die Wirbelschichtreaktoren sind zwar hinsichtlich des Anlagenaufbaus (Recycle, Verdichter, Anzahl an Wärmeübertragern und Reaktoren) verhältnismäßig einfach. Erstere sind jedoch in der Fertigung teuer, während bei letzteren der Katalysatorabrieb problematisch ist.

Im Optimalfall wären bei der Dreiphasen-Methanisierung lediglich ein Reaktor und keine zusätzlichen Wärmeübertrager notwendig (Abb. 2.7). Allerdings sollten folgende Bedingungen erfüllt sein, damit die Dreiphasen-Methanisierung den Prozess der SNG-Erzeugung vereinfacht:

- Die Flüssigphase muss ausreichend thermisch und chemisch stabil sein, eventuelle Zersetzungsprodukte dürfen die Katalysatorlebensdauer sowie nachgeschaltete Prozesse nicht beeinträchtigen
- Die Flüssigkeit sollte den Stoffübergang G/L möglichst wenig behindern, damit das benötigte Reaktorvolumen nicht zu groß wird
 - ⇒ In Kap. 4 wird untersucht, in wieweit eine solche Flüssigkeit verfügbar ist
- Die Hydrodynamik und der Stofftransport müssen für die Prozessoptimierung sowie für die Reaktormodellierung beschrieben werden können
 - ⇒ Kap. 3.2 und Kap. 5 befassen sich daher mit dem Strömungsregime, dem relativen Gasgehalt ε_G sowie der Blasengröße d_B
- Da das Upscaling von Blasensäulen schwierig ist, ist ein geeignetes Reaktormodell notwendig, welches die Stofftransportschritte, die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Rückvermischung von G- und L-Phase verknüpft (Kap. 5.4, Kap. 6 und Kap. 10.4)
 - ⇒ Die Validierung des Modells erfolgt in Kap. 7.6
- Nach Auswahl eines Katalysators sowie einer Flüssigkeit können unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus Kap. 5 Methanisierungsversuche im Blasensäulen-Reaktor durchgeführt werden (Kap. 7)
 - ⇒ Die Versuche zeigen schließlich, ob die Dreiphasen-Methanisierung den Prozess gegenüber 2-phasigen Konzepten vereinfachen kann (siehe Kap. 8)

3. Blasensäulen-Reaktoren mit suspendiertem Feststoff

3.1 Vergleich von Dreiphasen-Reaktoren

Dreiphasen-Reaktoren können u. a. nach dem Bewegungszustand des Feststoffes in Festbettreaktoren, Wirbelschichtreaktoren und Suspensionsreaktoren unterteilt werden (Abb. 3.1). Sie werden in biologischen Prozessen (Abwasserreinigung, Biogaserzeugung), zur Gasreinigung (SO₂-Entfernung) und bei Synthesen (Fischer-Tropsch Synthese, Methanolsynthese) eingesetzt. Auch die Hydrierung von ungesättigten Fetten oder von Benzol zu Cyclohexan wird in dreiphasigen Reaktoren durchgeführt. Häufig sind die Gas- und die Flüssigphase Reaktanten, während es sich bei dem Feststoff um einen Katalysator handelt. Es gibt zudem dreiphasige Reaktionen, in denen der Feststoff Reaktant ist (z. B. Verflüssigung von Kohle).

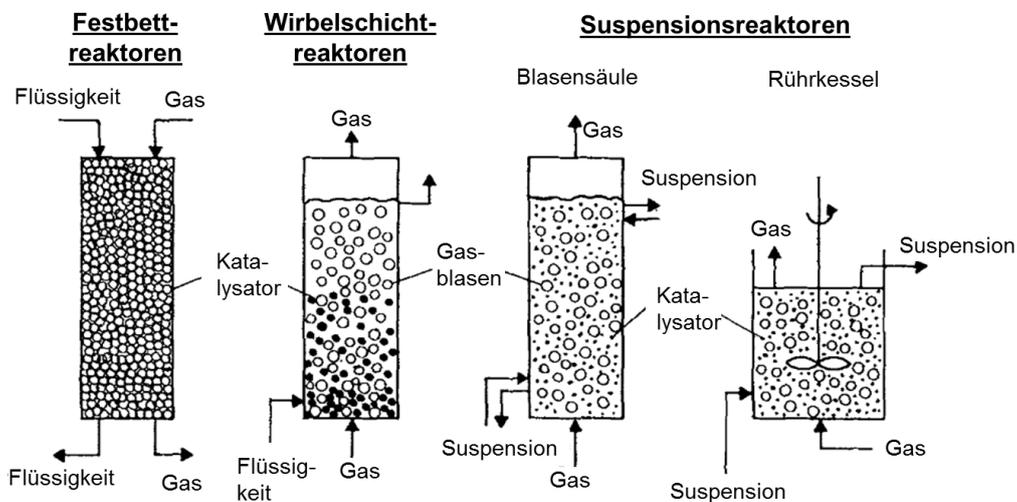


Abb. 3.1: Ausführungsformen für Dreiphasen-Reaktoren [65]

Dreiphasige Festbettreaktoren

Bei dreiphasigen Festbettreaktoren ist der Feststoff fixiert, die Partikelgröße liegt im Millimeterbereich [66]. Der Feststoffanteil kann 50 Vol.-% betragen [67]. Die Flüssigkeit durchströmt den Reaktor in der Regel von oben nach unten. Dreiphasige Festbettreaktoren unterteilen sich weiter in geflutete Festbettreaktoren und Rieselreaktoren. Letztere weisen den geringsten Flüssiganteil der betrachteten Reaktoren auf, wobei in diesem Fall die Gasphase die kontinuierliche Phase ist. Vorteile von dreiphasigen Festbettreaktoren sind eine geringe Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase [67, 68], kein Katalysatorabrieb sowie mitunter eine gute Ausnutzung des Reaktorvolumens. Nachteilig kann dabei sein, dass es bei exo- und endothermen Reaktionen zu Temperaturgradienten kommen kann und dass ein Austausch des Feststoffes schwer möglich ist. Zudem kommt es bei kleinen Partikeln zu großen Druckverlusten, bei großen Partikeln kann Porendiffusionshemmung auftreten.

Dreiphasige Wirbelschichtreaktoren und Suspensionsreaktoren

Bei dreiphasigen Wirbelschichtreaktoren und Suspensionsreaktoren ist der Katalysator in der Flüssigkeit verteilt. Der Flüssiganteil ist wesentlich höher als bei

den Festbettreaktoren, wodurch die Temperaturgradienten verringert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktoren ist, dass der Katalysator während des Betriebs ausgetauscht werden kann. Nachteilig kann eine erhöhte Rückvermischung in der Gas- und vor allem in der Flüssigphase sein.

Dreiphasigen Wirbelschichtreaktoren unterscheiden sich in folgenden Punkten von Suspensionsreaktoren:

- Die Partikel sind kleiner als beim Festbettreaktor, aber größer als bei Suspensionsreaktoren, um zwar eine Fluidisierung zu ermöglichen, aber einen Austrag zu verhindern
- Triebkraft für die Fluidisierung des Katalysators: Bei Wirbelschichten wird der Katalysator durch die aufwärts strömende Flüssigkeit suspendiert, bei Suspensionsreaktoren - indirekt - über die Gasblasen oder über einen Rührer

Bei Suspensionsreaktoren werden meist Partikel mit $d_p < 100 \mu\text{m}$ verwendet. Die Flüssigkeit kann auch als Batchphase vorliegen. Nach [65] sind Suspensionsreaktoren in der Regel so ausgelegt, dass die Katalysatorausnutzung ≈ 1 beträgt, während die Ausnutzung bei Festbettreaktoren gering ist. Allerdings ist die Ausnutzung des Behältervolumens bei Suspensionsreaktoren schlechter.

Fazit

Von den Dreiphasen-Reaktoren erscheint die Blasensäule für die Methanisierung am geeignetsten. Neben der guten Temperaturkontrolle wird durch die kleinen Partikel die Porendiffusionshemmung vermindert. Da die Flüssigkeit für diese Anwendung als Batch-Phase vorliegen kann, muss sie nicht vom Katalysator abgetrennt werden.

Es existieren verschiedene Bauformen von Blasensäulen-Reaktoren (Abb. 3.2). Häufig werden Einbauten wie beispielsweise Siebböden verwendet. Diese verringern den Großblasenanteil, intensivieren den Stoffaustausch und verringern die Rückvermischung in den Phasen [68]. Neben den in Abb. 3.2 gezeigten Bauformen existieren weitere (siehe [68, 69]). Im Rahmen dieser Arbeit wird die einfache Blasensäule verwendet.

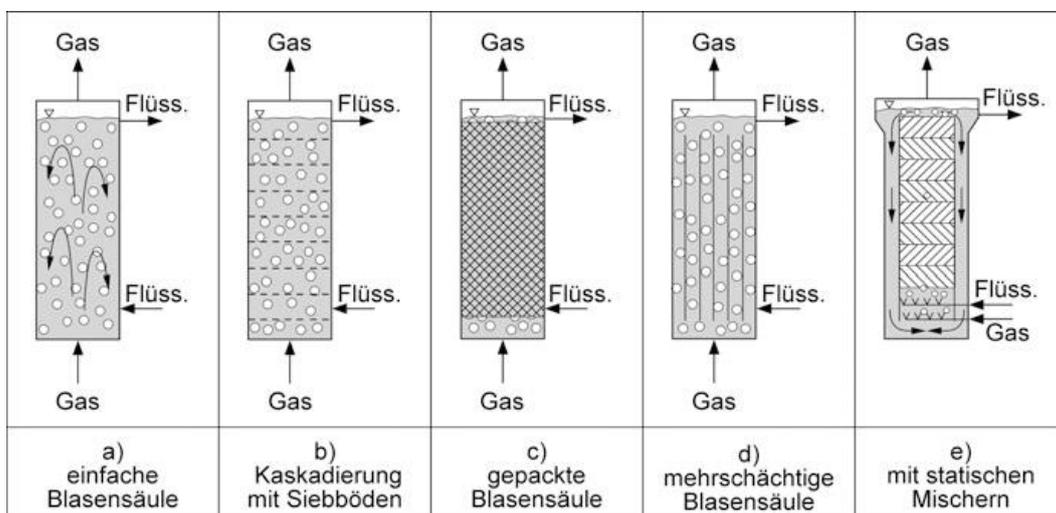


Abb. 3.2: Bauarten von Blasensäulen [69]

Gasverteiler

Ein wichtiges Bauteil von Blasensäulen ist der Gasverteiler. Neben dem Einfluss auf die Phasengrenzfläche sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Gasverteilung über den gesamten Reaktorquerschnitt
- Druckverlust
- Durchlaufen der Flüssigkeit (und des Katalysators) durch den Gasverteiler
- Verstopfen des Gasvertailers
- Kosten für Bau und Montage

Auswahlkriterien sind in [70, 71] zu finden, eine Übersicht über Gasverteiler gibt (Abb. 3.3). Erfolgt die Gasverteilung über Löcher, so wird von statischen Gasverteilern gesprochen. Die freie Lochfläche liegt bei 0,5 – 5 % [68]. Bei dynamischen Gasverteilern wird das Gas durch die kinetische Energie eines Flüssigkeitsstrahls in einer Düse zerteilt [68]. Im Labor werden oft Loch- und Sinterplatten verwendet, wobei letztere häufig verstopfen [69]. Großtechnisch werden z. B. Spinnen- und Ringbegaser eingesetzt [70].

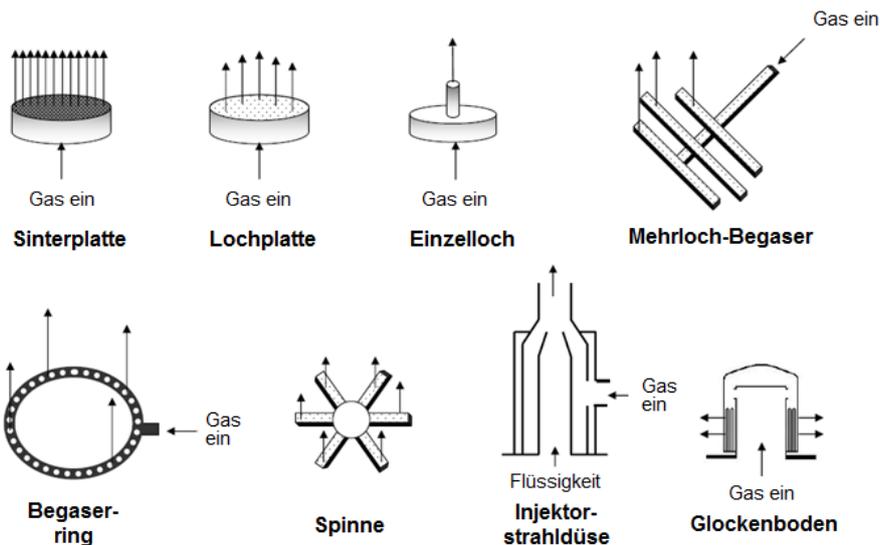


Abb. 3.3: Übersicht über statische und dynamische Gasverteiler; bearbeitet nach [72]

3.2 Hydrodynamik in Blasensäulen-Reaktoren

3.2.1 Begrifflichkeiten

Unter dem Begriff Hydrodynamik werden im Folgenden das Strömungsregime, die Blasengröße und der relative Gasgehalt zusammengefasst. Der relative Gasgehalt ε_G ist definiert als das Volumen der Gasphase bezogen auf das Gesamtvolumen der begasten Suspension bis zum Flüssigkeitsspiegel (Gl. 8), wobei für ε_G manchmal auch die Definition nach Gl. 9 verwendet wird.

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_L + V_S} = \frac{V_G}{V_R} \quad \text{Gl. 8}$$

$$\varepsilon'_G = \frac{V_G}{V_L + V_S} = \frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} \quad \text{Gl. 9}$$

Bei Kenntnis der Blasengröße d_B und des relativen Gasgehalts kann die spezifische Phasengrenzfläche G/L, a_{GL} , mit Gl. 10 berechnet werden. Häufig wird der Sauterdurchmesser als Blasendurchmesser d_B verwendet, da große Blasen von der Kugelform abweichen.

$$a_{GL} = \frac{A_{GL}}{V_R} = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B} \quad \text{Gl. 10}$$

Nach Deckwer [68] werden in Blasensäulen drei Strömungsregime unterschieden (Abb. 3.4). Bei geringen Gasleerrohrgeschwindigkeiten u_G (im Folgenden Gasgeschwindigkeit) besteht die Gasphase aus kleinen Blasen mit einer engen Größenverteilung. Der relative Gasgehalt steigt nahezu linear mit u_G an (Abb. 3.5). In diesem als **homogenes Regime** bezeichneten Strömungsbereich ist aufgrund der geringen Blasengrößen von 1 – 7 mm [73] die spezifische Phasengrenzfläche G/L groß. Außerdem ist die Rückvermischung in der flüssigen und vor allem in der Gasphase gering. Bei den geringen u_G kann es jedoch zu einem ausgeprägten Katalysatorprofil über die Länge des Reaktors bzw. zu einer unzureichenden Fluidisierung des Katalysators kommen.

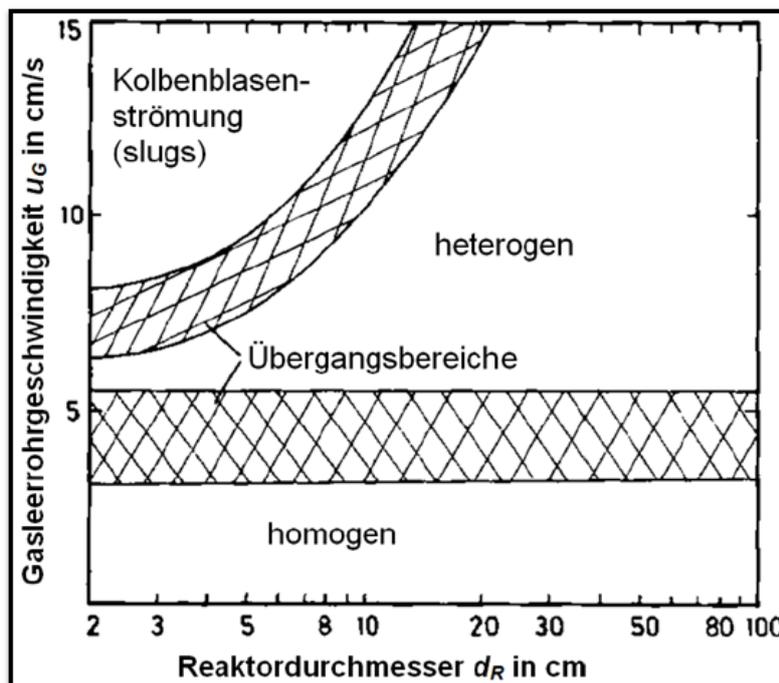


Abb. 3.4: Strömungsregime in Blasensäulen für niedrig-viskose Medien und Sinterplattenbegasung, (zweiphasen-System), bearbeitet nach [68]

Mit steigender Gasgeschwindigkeit kommt es ab einer Übergangsgeschwindigkeit $u_{G,trans}$ bei Erreichen des **heterogenen Regimes** zu Blasenkoaleszenz und -zerfall, es entstehen vermehrt Großblasen. Der relative Gasgehalt steigt nicht mehr linear mit u_G an, da die im Zentrum aufsteigenden Großblasen eine größere Aufstiegs-geschwindigkeit aufweisen. Diese Großblasen bewirken zudem eine hohe Durchmischung der flüssigen Phase, was die Rückvermischung erhöht. Die im

heterogenen Regime ablaufenden Koaleszenz und –zerfallsprozesse führen zu hohen Stoffübergangskoeffizienten k_L der großen Blasen, die spezifische Grenzfläche a_{GL} ist jedoch geringer [74-76]. Bei dynamischem Betrieb hat der heterogene Bereich den Vorteil, dass die Gasgeschwindigkeit in einem großen Bereich variiert werden kann, ohne die hydrodynamischen Parameter zu stark zu verändern. Industrielle Reaktoren werden meist im heterogenen Bereich betrieben.

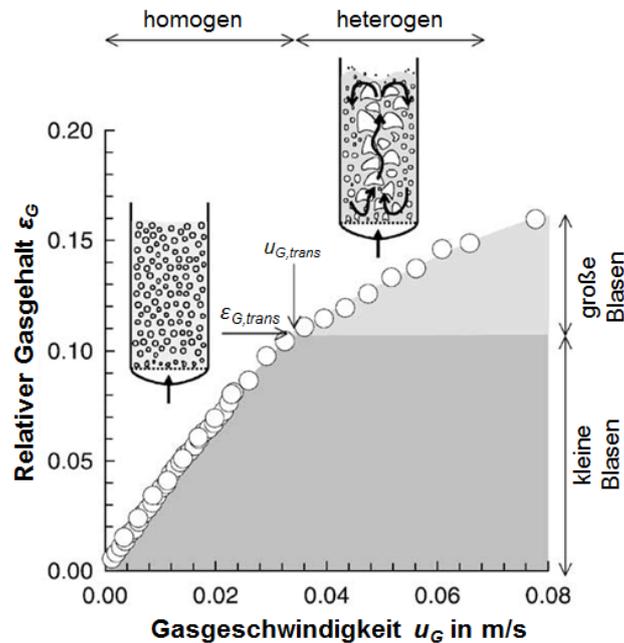


Abb. 3.5: Relativer Gasgehalt in einer Blasensäule mit $d_R = 100$ mm für ein Luft/Wasser-System, bearbeitet nach [73]

Krishna und van Baten [73] teilen die Blasen im heterogenen Regime, basierend auf der dann vorliegenden bimodalen Blasengrößenverteilung, vereinfachend in große und kleine Blasen ein. Im heterogenen Regime wächst bei Steigerung von u_G lediglich der Anteil an großen Blasen, während der Anteil an kleinen Blasen auf dem bei $u_{G,trans}$ erreichten Wert bleibt (Abb. 3.5). Allerdings ist der Übergang homogen/heterogen nicht scharf. Verschiedene Ansätze werden dafür in der Literatur diskutiert. Olmos und Midoux, 2003 [77] postulieren zwei Übergangsbereiche zwischen dem homogenen und dem heterogenen Regime. Kazakis et al. [78] und darauf aufbauend Yang et al. [79] verwenden den Begriff des pseudo-homogenen Regimes. In diesem Regime, das vor dem eigentlichen Übergangsbereich nach Abb. 3.4 auftritt, ist die Blasengröße nicht mehr homogen, ϵ_G steigt jedoch noch nahezu linear mit u_G und die Strömung ist noch nicht turbulent. Eine Übersicht über die Arbeiten zur Übergangsgasgeschwindigkeit ist in [80] zu finden.

Bei hohen Gasgeschwindigkeiten können sich in engen Kolonnen Gasblasen über den gesamten Säulenquerschnitt ausdehnen und als Gaspfropfen aufsteigen. Dieser Betriebsbereich wird als **Kolbenblasenströmung** bezeichnet, und er ist beim Betrieb eines Reaktors zu vermeiden.

3.2.2 Stofftransport in Mehrphasensystemen

Ein häufig verwendetes, anschauliches Modell zur Beschreibung des Stofftransports ist das Filmmodell [81]. Dabei wird eine Phase in ein Kernvolumen sowie in Filmvolumina an den Phasengrenzflächen mit den Filmdicken δ aufgeteilt. Der gesamte Stofftransportwiderstand wird in den Filmvolumina lokalisiert. Im Film um eine Gasblase bzw. ein Katalysatorkorn findet der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion statt, welche durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann (Gl. 11). Das Konzentrationsprofil wird als linear angenommen. Damit ergibt sich bei Bezug auf das Reaktionsvolumen aus Gl. 11 die Gl. 12, wobei a_{Ph} die spezifische Phasengrenzfläche ist. Die dispersen Phasen (G- und S-Phase) werden in Gl. 12 vereinfachend als kontinuierliche Phasen betrachtet.

$$\frac{n_{\Phi_i}}{A_{Ph}} = -D_{iPh} \cdot \frac{\delta c_{iPh}}{\delta x} \quad \text{Gl. 11}$$

$$\frac{n_{\Phi_i}}{V_R} = \frac{D_{iPh}}{\delta_{Ph}} \cdot a_{Ph} \cdot (c_{iPh}^* - c_{iPh}) = (k_{Ph}a)_i \cdot (c_{iPh}^* - c_{iPh}) \quad \text{Gl. 12}$$

In der Regel wird das Produkt aus dem Stoffübergangskoeffizienten k_{iPh} und der spezifischen Phasengrenzfläche a_{Ph} , in Anlehnung an die Literatur abkürzend als $(k_{Ph}a)_i$ bezeichnet, betrachtet, da k_{iPh} nur indirekt zugänglich ist.

Weitere Annahmen des Filmmodells sind:

- Ebene Phasengrenzfläche
- Gleichgewicht an der Phasengrenze
- Stofftransportprozess ist stationär

In Abb. 3.6 ist der im Filmmodell angenommene Konzentrationsverlauf für das hier betrachtete dreiphasige System dargestellt. Die einzelnen Schritte werden in Tab. 3.1 gezeigt. Das Ergebnis des Zusammenwirkens von Stofftransport und Mikrokinetik wird als Makrokinetik bezeichnet. Bei stationärem Betrieb müssen die Stoffmengenströme der Schritte 1 – 4 gleich groß sein. Die Stofftransportvorgänge 1 – 3 können durch eine Serienschaltung von Transportwiderständen dargestellt werden. Die Identifikation und nachfolgende Beschleunigung des langsamsten Schrittes durch Veränderung der Betriebsbedingungen, der Reaktorauslegung oder des Stoffsystems stellt eine wichtige Maßnahme für den optimalen Betrieb eines Dreiphasen-Reaktors dar.

Das Filmmodell beinhaltet viele Vereinfachungen. Alternative Stofftransportmodelle sind im Anhang kurz beschrieben (Kap. 10.4.1).

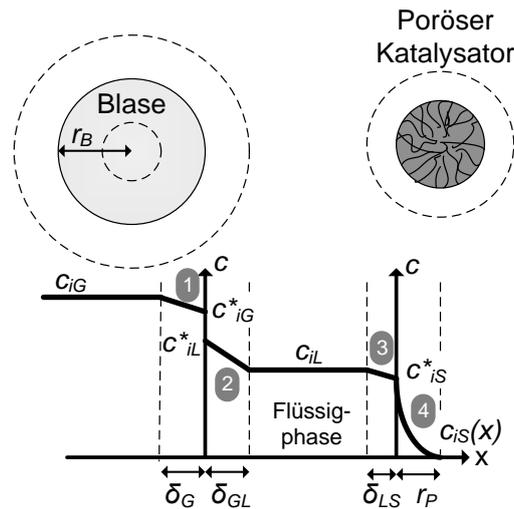


Abb. 3.6: Konzentrationsverlauf für ein G/L/S-System nach dem Filmmodell

Tab. 3.1: Darstellung der einzelnen Schritte (integriert über den Reaktor) für Stofftransport und Reaktion im Dreiphasen-Reaktor

Schritt	Vorgang	Ansatz
1	Transport aus Gasphase an G/L Phasengrenze	$n_{\phi_{iG}} = (k_G a)_i \cdot V_R \cdot (c_{iG} - c_{iG}^*)$ Gl. 13
2	Transport der gelösten Gase von G/L Phasengrenze ins Kernvolumen der Flüssigkeit	$n_{\phi_{iL}} = (k_L a)_i \cdot V_R \cdot (c_{iL}^* - c_{iL})$ Gl. 14
3	Transport an die äußere Oberfläche des Partikels	$n_{\phi_{iS}} = (k_S a)_i \cdot V_R \cdot (c_{iL} - c_{iS}^*)$ Gl. 15
4	Porendiffusion, Adsorption und chemische Reaktion (parallel)	z. B. ${}^m r_i m_{Kat} = k_R \cdot V_R \cdot \eta_{Kat} \cdot \frac{c_{iS}^* \cdot \nu_i}{c_{iS}^* \cdot \nu_i}$ Gl. 16
5 - 8	Desorption und Stofftransport der Produkte in die Gasphase	

3.2.3 Blasenbildung, -koaleszenz und -zerfall

Blasenbildung

Die Blasengröße in Blasensäulenreaktoren wird für kleine u_G durch die Blasenbildung am Gasverteiler und für große u_G zusätzlich oder maßgeblich durch Blasenkoaleszenz und -zerfall bestimmt. Im homogenen Regime ist daher die Blasengröße nach dem Gasverteiler für die Hydrodynamik im System entscheidend. Die Blasenbildung kann, abhängig von der Gasgeschwindigkeit im Loch, in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Nach dem VDI-Wärmeatlas [82] ist für kleine Gasgeschwindigkeiten im Loch die Blasenbildungsfrequenz gering, und es bildet sich das Regime des Blasengasens (bubbling) aus. Für große Gasgeschwindigkeiten tritt ein kontinuierlicher Gasstrahl aus dem Gasverteiler aus, das sogenannte Strahlblasen (jetting). Der Gasstrahl zerfällt wieder in Einzelblasen. Detailliertere Betrachtungen zur Blasenbildung sind in [83] und [84] zu finden.

Anhand von Kräftegleichgewichten kann die Blasengröße bei kleinen Gasgeschwindigkeiten berechnet werden. Entsprechend Arbeiten von Ramakrishnan et al. [85] verläuft die Entstehung kugelförmiger Blasen zweistufig. Nach Geary und Rice [86] wächst die Blase zunächst bis zur Zeit t_d ausschließlich (a-b, Expansions-/Wachstumsstufe), und ab einer gewissen Größe beginnt zusätzlich zum Wachstum der Aufstieg (c-e, Aufstiegs-/Ablösungsstufe) (Abb. 3.7). Nach der Zeit t_f ist das Blasenwachstum abgeschlossen, und die Blase löst sich komplett vom Gasverteiler (Blasenabriss). Hinsichtlich Abrisslänge des „Schlauches“ zwischen Gasverteiler und Blase sind widersprüchliche Aussagen zu finden. Geary und Rice geben den Lochdurchmesser d_{Loch} an, Bröder [87] hingegen schlägt dafür $d_B/4$ vor.

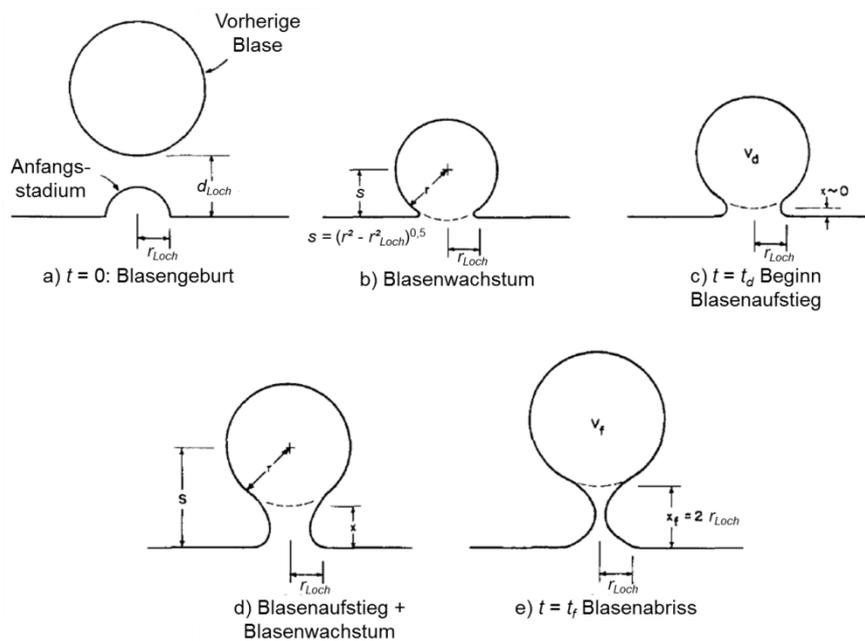


Abb. 3.7: Stadien bei der Blasenbildung für Blasengasen, bearbeitet nach [86]

Für das Kräftegleichgewicht um eine entstehende Blase werden nach Abb. 3.8 die Auftriebskraft F_A , die Oberflächenspannungskraft F_σ , die Widerstandskraft F_W sowie als resultierende (Schein-)Kraft die Trägheitskraft F_T [82, 88] betrachtet. Das Modell von Geary und Rice erweitert die Kräftebilanz um den Kraftstoß durch den Gasimpuls F_I . Luo et al. [89] haben das Kräftegleichgewicht unter anderem unter Berücksichtigung von Feststoffen noch erweitert und die Trägheitskräfte weiter aufgeschlüsselt. Als zusätzliche Kräfte nennen sie die Basset-Kraft F_{Ba} , die Trägheitskraft der Blase $F_{T,B}$ sowie die durch den Feststoff verursachten Kräfte, die Partikel-Blasen-Kollisionskraft (Stoßkraft) $F_{I,S}$ und die Trägheitskraft der Suspension $F_{T,SL}$. Die Basset-Kraft wird durch sich mit zeitlicher Verzögerung ändernde Grenzschichtströmungen verursacht [82], die Stoßkraft $F_{I,S}$ beschreibt die Änderung des Impulses eines mit der Blase kollidierenden Feststoffes. Die Ausdrücke für die Kräfte können dem Anhang entnommen werden (siehe Kap. 10.4).

Geary und Rice folgern, dass eine Vernachlässigung der Stoßkraft des Gases einen merklichen Fehler verursachen kann. Nach Luo et al. ist (für deren Modell und deren

Randbedingungen) die Auftriebskraft größer als die Stoßkraft, die stärkste dem Blasenanstieg entgegenwirkende Kraft ist die Trägheitskraft der Suspension. Eine Zugabe von Partikeln führt zu einer erhöhten Trägheitskraft der Suspension. Dadurch wird die Ablösung der Blase verzögert, was zu größeren Blasendurchmessern führt. Die Zugabe von Feststoffen erhöht nach Luo et al. folglich die primäre Blasengröße. Eine detaillierte Übersicht über Arbeiten zur Blasenbildung und zur Blasenanstiegs- geschwindigkeit ist in [84] zu finden.

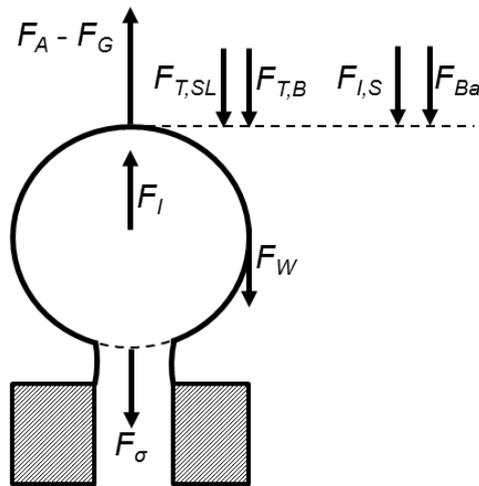


Abb. 3.8: Kräftegleichgewicht bei der Blasenentstehung, angelehnt an [89]

Blasenkoaleszenz

Blasenkollision und anschließende Blasenkoaleszenz wird nach Prince und Blance [90] durch drei Mechanismen hervorgerufen: Turbulenz der Flüssigphase, Auftriebskraft und laminare Scherung. Ersteres führt zu zufälliger Bewegung der Gasblasen in der Flüssigkeit, zweiteres zu unterschiedlichen Aufstiegs- geschwindigkeiten bei unterschiedlichen Blasengrößen und letzteres umfasst beispielsweise Zirkulationsströmungen der Flüssigkeit, wobei häufig im Zentrum einer Blasensäule hohe Flüssigkeitsgeschwindigkeiten erreicht werden, wohingegen in Randbereichen die Flüssigkeit entgegen der Strömungsrichtung des Gases abfließt. In Blasensäulen findet die Koaleszenz nach [91, 92] in drei Schritten statt:

1. Zwei Blasen treffen zusammen und erzeugen dazwischen einen dünnen Flüssigkeitsfilm von typischerweise 1 – 10 μm .
2. Durch Abfluss von Flüssigkeit aus dem Film, beispielsweise verursacht durch Gravitation, dünnt der Film aus. Ab 100 nm Filmdicke beginnen Van-der-Waals-Kräfte den Film auszudünnen, während elektrostatische abstoßende Kräfte einen gegenteiligen Effekt haben.
3. Wenn der Film auf 10 nm schrumpft, zerreißt er und die Blasen koagulieren.

Dabei ist Schritt 2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Er hängt unter anderem von der Oberflächenspannung und der Viskosität der Flüssigkeit sowie von der Dichtedifferenz zwischen Gasblase und Flüssigkeit ab. Ist die Kontaktzeit der Blasen größer als die Dauer zum Ausdünnen des Films, findet Koaleszenz statt.

Blasenzерfall

Die auf eine Gasblase wirkenden Kräfte sowie die bewegliche Grenzfläche führen zu inneren Zirkulationsströmungen und bei zunehmenden deformierenden Kräften zu einer Veränderung der Form (Abb. 3.9). Beim Blasenauftieg wirken deformierende Trägheitskräfte, wobei die Oberflächenkraft der Verformung entgegenwirkt. Bei niedrigen Durchmessern sind die fluidmechanischen Kräfte gering und die Blasen sind kugelförmig, mit zunehmendem Durchmesser wird die Verformung größer.

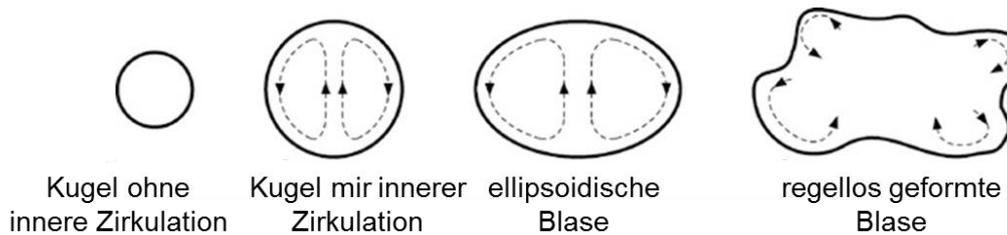


Abb. 3.9: Schematische Darstellung verschiedener möglicher Blasenformen [69]

Wenn die deformierenden Kräfte zu groß werden, zerfällt die Blase. Eine wichtige Größe für Blasensäulenreaktoren ist dabei der maximale stabile Blasendurchmesser. Ein Ansatz zu dessen Berechnung verwendet die Rayleigh-Taylor-Instabilität. Die Rayleigh-Taylor-Instabilität beruht auf Dichteunterschieden zwischen zwei ruhenden Phasen. Eine Instabilität am Kopf der Blase führt danach vereinfacht zu einem Einfließen von Flüssigkeit und zum Blasenzerfall. Aus dem Ansatz ergibt sich Gl. 17 zur Berechnung des maximalen stabilen Blasendurchmessers (aus [72], in [93]).

$$d_{B,max} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L}{g \cdot (\rho_L - \rho_G)}} \quad \text{Gl. 17}$$

Die Annahme von ruhenden Phasen ist vor allem für Blasen im Schwarm nicht zutreffend. Wilkinson und Van Dierendonck [94] haben den Ansatz um die Kelvin-Helmholtz-Instabilität erweitert, um damit den Gasdichte-Einfluss auf die Blasenstabilität zu erklären. Dabei führen die Relativgeschwindigkeiten an der G/L-Phasengrenzfläche über den Bernoulli-Effekt zu einer Instabilität der Blase und damit zu dem Blasenzerfall. Die Autoren haben einen komplexen Ausdruck zur Berechnung der maximalen stabilen Blasengröße entwickelt, der die schwer zugängliche Relativgeschwindigkeit zwischen Gasphase und Flüssigkeit beinhaltet. Als Richtwert für diese Geschwindigkeit geben sie 1 – 2 m/s an.

Luo et al. [95] verfolgen einen anderen Ansatz, bei dem ein Kräftegleichgewicht aus durch innere Zirkulation auftretende Zentrifugalkraft und die dem entgegenwirkende Oberflächenkraft aufgestellt wird. Mit zunehmender Zentrifugalkraft wird die Blase gedehnt, bis sie schließlich geteilt wird. Die von der Flüssigphase auf die Blase wirkenden Kräfte werden nicht berücksichtigt. Zur Abschätzung des maximalen Blasendurchmessers geben die Autoren Gl. 18 an, wobei K für G/L-Systeme 2,53 und für G/L/S-Systeme 3,27 annimmt. Nach Luo et al. ist Gl. 17 für drucklose

Systeme besser geeignet, während Gl. 18 für Systeme bei erhöhtem Druck die bessere Beschreibung liefert (für Luft/Wasser Systeme wird ab etwa 5 bar Gl. 18 empfohlen).

$$d_{B,max} \approx K \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L}{g \cdot \rho_G}} \quad \text{Gl. 18}$$

3.2.4 Einflussgrößen auf die Hydrodynamik

Die hydrodynamischen Größen werden von zahlreichen Parametern beeinflusst (Abb. 3.10). Die Wirkungsweise kann zudem je nach Strömungsregime stark unterschiedlich sein. Dies macht eine allgemeingültige Beschreibung der Einflussgrößen schwierig. Die Größen können in die Gruppen Stoffeigenschaften (Gasphase, Flüssigkeit und Feststoff) und *Reaktorgeometrie* (Gasverteiler, Reaktorabmessungen, Einbauten) eingeteilt werden. Darüber hinaus hat u_G einen merklichen Einfluss auf die Hydrodynamik (Vergleich Kap. 3.2.1).

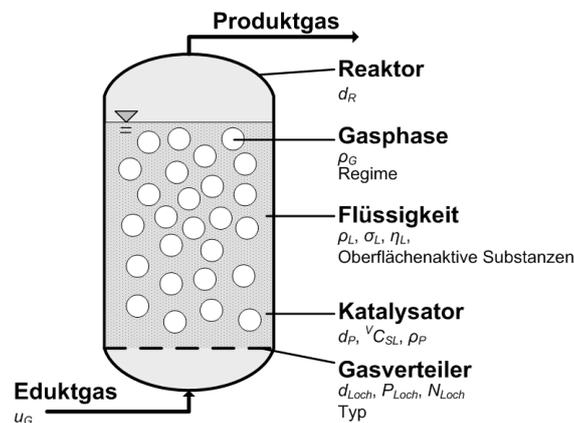


Abb. 3.10: Einflussfaktoren auf die Hydrodynamik in Blasensäulenreaktoren mit suspendiertem Feststoff, modifiziert und erweitert nach [72]

Gasphase

In zahlreichen Arbeiten wird der Einfluss der Gasdichte (und damit ρ und M_G) auf die Hydrodynamik nachgewiesen. Mit steigender Gasdichte sinkt die Koaleszenzneigung der Blasen und der Übergang homogen/heterogen verschiebt sich zu höheren u_G [96-99]. Mit steigendem ρ_G steigen des Weiteren ε_G und $k_L a$, d_B sinkt [72, 94-98, 100-103]. Häufig wird der Einfluss der Gasdichte auf ε_G entsprechend Gl. 19 angegeben, wobei $K < 0,5$ ist. Die Werte für K variieren jedoch je nach Autor stark (Tab. 3.2).

$$\varepsilon_G \sim \rho_G^K \quad \text{Gl. 19}$$

Reilly et al. [98] haben für den homogenen und den heterogenen Bereich einen unterschiedlichen Einfluss von ρ_G auf ε_G festgestellt (Vergleich Tab. 3.2). Des Weiteren ist der Ansatz nach Gl. 19 bei größerer Variation des Druckes nicht mehr gültig. Jordan et al. [102] haben nachgewiesen, dass mit steigender Gasgeschwindigkeit und steigender Gasdichte (Abb. 3.11) der Einfluss der Gasdichte

zunimmt und schlagen einen Ansatz nach Gl. 20 vor. Jordan et al. führen dieses Verhalten, Bezug nehmend auf Arbeiten von Wilkinson [94], auf die Kelvin-Helmholtz-Instabilität großer Blasen zurück (siehe Kap. 3.2.3, Blasenzerfall).

$$\varepsilon_G \sim \rho_G^{K1} \cdot u_G^{K2} \cdot \rho_G^{K3}$$

Gl. 20

In älteren Arbeiten, beispielsweise [104], wird auch die Viskosität der Gasphase als Einflussgröße auf ε_G genannt. Derzeit wird jedoch davon ausgegangen, dass die Gasphase lediglich über die Gasdichte auf die Hydrodynamik wirkt.

Tab. 3.2: Literaturwerte zur Abhängigkeit des relativen Gasgehaltes von der Gasdichte

Autor	K nach Gl. 19
Reilly, 1994 homogen [98]	0,04
Wilkinson, 1992 homogen [105]	0,03
Hikita, 1980 [104]	0,06
Behkish, 2006 [106]	0,177
Jordan, 2001 [102]	0,24
Dewes, 1997 [100]	0,28
Reilly, 1994 heterogen [98]	0,33

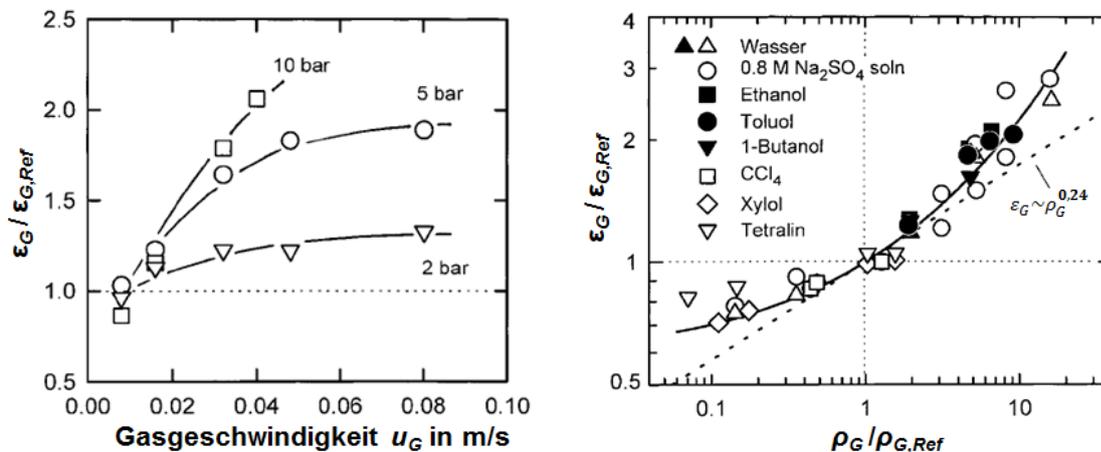


Abb. 3.11: Änderung des relativen Gasgehaltes durch Variation der Gasgeschwindigkeit bzw. Gasdichte (links: Toluol, rechts: $u_G = 0,05$ m/s); $\varepsilon_{G,Ref}$ und $\rho_{G,Ref}$ gelten für N₂ bei Atmosphärendruck), bearbeitet nach [102], Messwerte aus [100, 102, 107]

Flüssigphase

Viskosität

Mit steigender Viskosität tritt vermehrt Koaleszenz auf, das heterogene Regime wird bei kleineren u_G erreicht, d_B nimmt zu, ε_G und $k_L a$ nehmen ab [72, 78, 79, 97, 105, 108-111]. Überschreitet die Viskosität einen kritischen Wert, tritt das homogene Regime nicht mehr auf [68, 74, 79, 99, 110]. In [110, 112] wird darüber hinaus von einem kleinen Viskositätsbereich ($\approx 1 - 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) berichtet, in dem eine steigende Viskosität das homogene Regime stabilisiert, bevor ab größeren Viskositäten der umgekehrte Effekt auftritt.

Oberflächenspannung

Auch die Steigerung der Oberflächenspannung hat zur Folge, dass die Koaleszenzneigung der Blasen vergrößert wird, wodurch d_B zunimmt, und damit ε_G und $k_L a$ abnehmen [74, 99, 105, 108, 109, 113]. Der Regimeübergang wird wiederum mit steigendem σ_L zu kleineren u_G verschoben. Die Oberflächenspannung stabilisiert zudem Großblasen und vermindert deren Verformung bzw. den Blasenzerfall. Durch die verminderte Verformung wird der Stoffübergangskoeffizient mitunter gesenkt [114]. Verschiedene Theorien zum Blasenzerfall stimmen dahingehend überein, dass der maximale stabile Blasendurchmesser proportional zur Wurzel der Oberflächenspannung ist (siehe Kap. 3.2.3, Blasenzerfall).

Messungen von Krishna [99] verdeutlichen den Einfluss von η_L und σ_L (Abb. 3.12). Das Tellus Öl hat eine sehr hohe Viskosität, sodass kein homogenes Regime erreicht wird, ε_G ist klein. Das Paraffinöl hat eine ähnliche Dichte und Oberflächenspannung, die Werte für ε_G sind allein durch Senkung der Viskosität deutlich höher. Wasser hat eine noch geringere Viskosität als das Paraffinöl, jedoch ist die Oberflächenspannung hoch. Der Gasgehalt ist folglich merklich kleiner als der des Paraffinöls. Wie groß der Einfluss von η_L und σ_L ist, hängt auch von u_G und geometrischen Randbedingungen ab. So berichten Koide et al. [109], dass mit zunehmendem Lochdurchmesser der Einfluss der genannten Größen geringer wird.

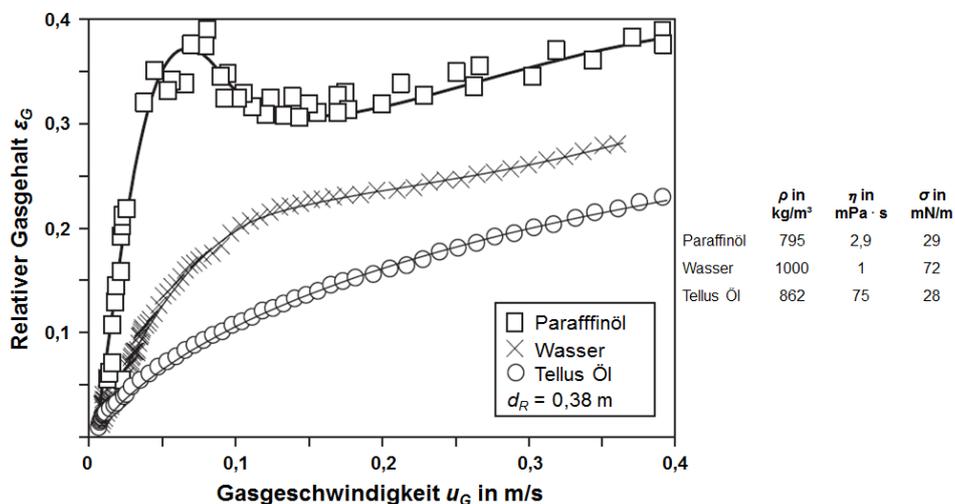


Abb. 3.12: Einfluss von Viskosität und Oberflächenspannung auf den relativen Gasgehalt bei Sinterplattenbegasung mit Luft, bearbeitet nach [99]

Es gibt vergleichsweise wenige Untersuchungen, die nicht mit Wasser beziehungsweise Alkoholen durchgeführt wurden. Es konnten beispielsweise lediglich zwei Arbeiten gefunden werden, die d_B und ϵ_G in IL gemessen haben [115, 116]. Dabei wurde allerdings jeweils nur eine ionische Flüssigkeit mit hoher Viskosität eingesetzt (Tab. 3.3). Das Verhalten der IL (verstärkte Blasenkoaleszenz) wird jeweils auf die hohe Viskosität zurückgeführt. Die Viskosität von IL fällt mit der Temperatur sehr stark ab (dazu siehe Kap. 4.3.2), während die Oberflächenspannung vergleichsweise unempfindlich gegenüber der Temperatur ist. Daher sind Versuche bei höheren Temperaturen ($> 100\text{ °C}$) notwendig, um die Hydrodynamik von IL besser zu verstehen.

Nach Sharma et al. [117] weisen IL des Weiteren deutlich geringere k_La -Werte als beispielsweise organische Flüssigkeiten auf.

Tab. 3.3: Untersuchungen zur Hydrodynamik von ionischen Flüssigkeiten (IL)

Ionische Flüssigkeit (IL)	[EMIM][EtSO ₄]	[BMIM][BF ₄] 15 °C	[BMIM][BF ₄] 35 °C
Quelle	Kaji et al. [115]	Zhang et al. [116]	
Dichte ρ_L in kg/m ³	1241	1208	1194
Viskosität η_L in mPa·s	120,4	187,8	66,2
Oberflächenspannung σ_L in mN/m	47	44,1	43

Oberflächenaktive Substanzen

Die Kenntnis von η_L und σ_L reicht oft nicht aus, um den Flüssigkeitseinfluss vollständig zu beschreiben. Mit homogenen Flüssigkeitsmischungen können beispielsweise gegenüber reinen Flüssigkeiten trotz gleichem η_L , σ_L und ρ_L höhere relative Gasgehalte erzielt werden [107, 118], wobei nach [107] die k_La -Werte jedoch bei den Mischungen und den reinen Flüssigkeiten vergleichbar sind. Des Weiteren können kleinste Konzentrationen oberflächenaktiver Substanzen, die nur zu einer marginalen Abnahme der Oberflächenspannung führen, einen großen Einfluss auf die Hydrodynamik haben [88, 119, 120] (Erklärung siehe unten). Bei Verwendung von Leitungswasser konnten Tang und Heindel [119] eine Abnahme des relativen Gasgehalts mit der Versuchsdauer feststellen (Abb. 3.13). Die Autoren vermuten als Ursache leichtflüchtige oberflächenaktive Komponenten, Änderungen in den Wassereigenschaften konnten sie aber nicht feststellen. Ruzicka et al. [120] konnten einen relativen Unterschied von bis zu 40 % im gemessenen ϵ_G feststellen, wenn destilliertes Wasser oder (Prager) Leitungswasser verwendet wird. Des Weiteren konnte durch Zugabe von 0,06 mol/l CaCl₂ die Übergangsgasgeschwindigkeit $u_{G,trans}$ verdoppelt und bei $u_G = 10\text{ cm/s}$ (heterogen) der relative Gasgehalt mehr als verdoppelt werden. Die Stoffwerte ρ_L , η_L und σ_L haben sich dabei lediglich um 0,5 %, 1,8 % bzw. um 0,3 % geändert. Ab einer Konzentration von etwa 0,1 mol/l CaCl₂ führt eine weitere CaCl₂-Zugabe jedoch zu einer Abnahme von ϵ_G .

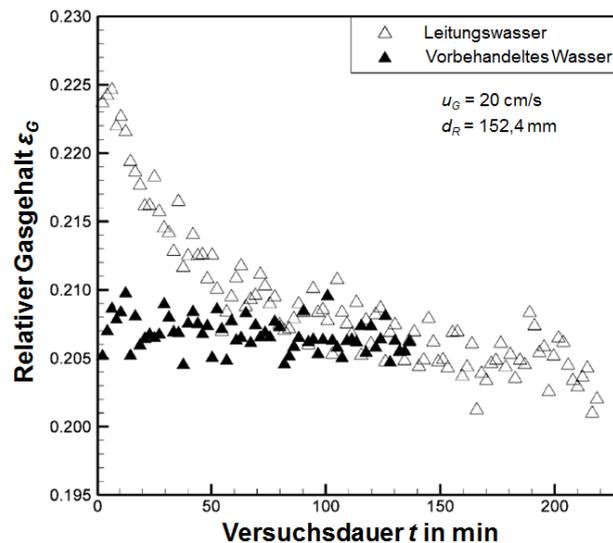


Abb. 3.13: Einfluss der Wasserqualität auf den zeitabhängigen relativen Gasgehalt bei Begasung mit Luft, bearbeitet nach [119]

Eine ungenügende Wasserqualität führt in der Literatur oft zu Fehlinterpretationen: Den Aussagen zum Einfluss von σ_L widersprechend haben Chaumat et al. [121] beispielsweise beim Vergleich von (Leitungs-)Wasser und Cyclohexan (ähnliches η_L bei etwa 3-mal kleinerem σ_L von Cyclohexan) einen früheren Regimewechsel bei Cyclohexan festgestellt.

Lau et al. [122] haben den relativen Gasgehalt von Wasser (unbekannte Qualität) und einem Thermoöl verglichen. Die Stoffdaten des Öls ähneln denen des Paraffinöls aus Abb. 3.12. Entgegen den Ergebnissen von Krishna et al. erhalten die Autoren für das Öl lediglich geringfügig höhere ϵ_G -Werte als für Wasser.

Sowohl Salze/Elektrolyte [74, 120, 123-127] als auch organische Verbindungen wie Alkohole [74, 99, 113, 123-127] sind als oberflächenaktive Substanzen bekannt. Ruzicka et al. [120] und Cachaza et al. [123] teilen diese, Bezug nehmend auf ihre Wechselwirkung mit der Oberfläche, in positive und negative Substanzen ein.

Positive Substanzen sind organisch und haben einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil. Sie bewirken ein verstärktes Schäumen der Flüssigkeit [113, 125, 128]. Die Verminderung der Koaleszenz und die Zunahme von Schaum sind dabei auf dieselben Effekte zurückzuführen:

Positive Substanzen lagern sich an der G/L-Grenzfläche an, wobei der hydrophile Teil Richtung Wasser zeigt. Wie bereits in Kap. 3.2.3 beschrieben, ist das Ausdünnen des Films zwischen zwei Gasblasen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Koaleszenzvorgangs. Im Film ist die Konzentration an oberflächenaktiven Substanzen merklich verringert (partielle Entmischung) und damit die Oberflächenspannung erhöht [113, 128]. Dieser Oberflächenspannungsgradient bewirkt den sogenannten Marangoni-Effekt, einen Zustrom an Flüssigkeit von Gebieten niedrigerer in Gebiete höherer Oberflächenspannung. Der Zustrom an Flüssigkeit wirkt dem Ausdünnen des Films entgegen [91, 120, 128], was auch als „Heilung“ des Films bezeichnet wird [128].

Negative Substanzen umfassen Elektrolyte. Die Zugabe von Elektrolyten stabilisiert den Film zwischen zwei Gasblasen, in dem Elektrolyte an der Grenzfläche elektrische Doppelschichten bilden, die Grenzflächen immobilisieren und so den Abfluss aus dem Film verzögern [91].

Oberflächenaktive Substanzen erhöhen zwar ϵ_G , trotzdem wird $k_L a$ durch Zugabe dieser verringert [126, 129, 130]. Als Erklärung führen Dehkordi und Savari [126] beziehungsweise auf Vázquez et al. [129] die Behinderung des Stofftransportes durch die Anlagerung der oberflächenaktiven Substanzen an der Oberfläche an. Hebrard et al. [130] führen den Effekt auf eine Senkung des Diffusionskoeffizienten zurück.

Flüssigkeitsdichte

Zum Einfluss der Flüssigkeitsdichte wurden keine systematischen Untersuchungen gefunden. Ein Einfluss ist über die Auftriebskraft und die Widerstandskraft der Flüssigkeit auf die Gasblase zu erwarten. Nach den Arbeiten von Geary und Rice [86] sind mit steigendem ρ_L kleinere Blasen am Gasverteiler und beispielsweise nach den Korrelationen von Hikita et al. [104], Koide et al. [109], Behkish et al. [106] und Anastasiou et al. [124] größere ϵ_G zu erwarten.

Feststoff

Feststoffzugabe fördert in der Regel die Blasenkoaleszenz, was zu größeren d_B sowie kleineren ϵ_G und $k_L a$ und zu einem früheren Übergang homogen/heterogen führt [99, 108, 109, 131-133]. Krishna [99] und Behkish [72] haben beobachtet, dass Feststoffzugabe (vor allem) den Anteil der kleinen Blasen reduziert, während der Anteil der großen Blasen konstant bleibt. Bei sehr hohen Feststoffgehalten liegen keine kleinen Blasen mehr vor (Abb. 3.14 links). Häufig werden die veränderte Viskosität und Dichte der Slurryphase (= L+S-Phase) gegenüber der reinen Flüssigkeit als Grund für den Feststoffeinfluss genannt [72, 95, 103]. Banisi et al. [134], Mena et al. [135] und Rabha et al. [133] konnten hingegen nachweisen, dass der Feststoffeinfluss nicht nur darauf zurückzuführen sein kann.

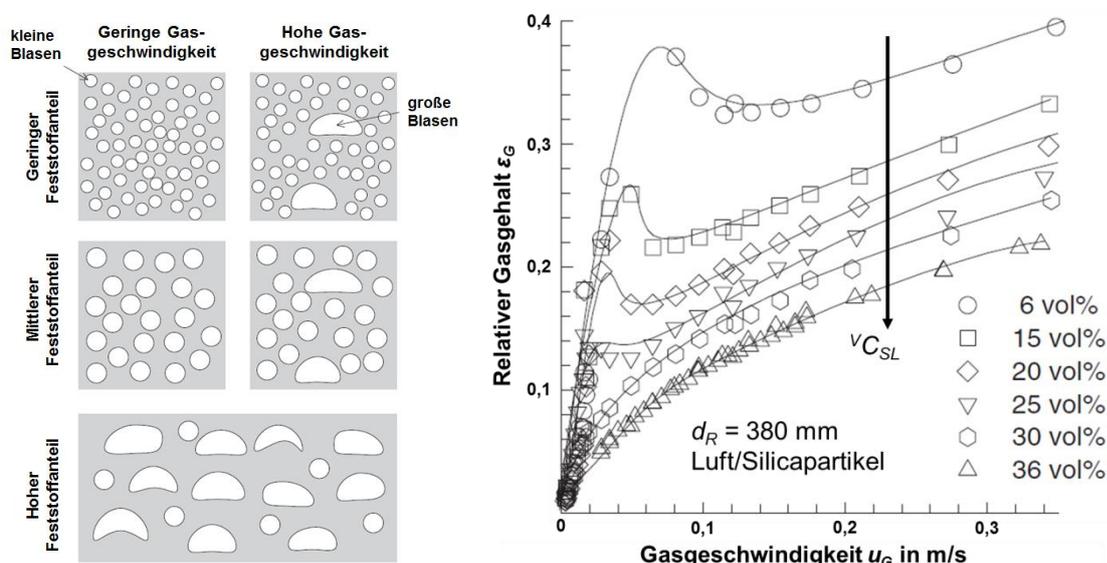


Abb. 3.14: Einfluss des Feststoffanteils auf die Blasengrößenverteilung (links, qualitativ) und den relativen Gasgehalt in Paraffinölen (rechts), bearbeitet nach [136]

Feststoffkonzentration

Eine Erhöhung der Feststoffkonzentration führt nach Krishna und van Baten [136] im untersuchten Bereich zu einer Abnahme des relativen Gasgehaltes (Abb. 3.14 rechts). Auch Li und Prakash [137, 138] haben ε_G für verschiedene Feststoffanteile (35 μm Glasperlen) gemessen, wobei der relative Gasgehalt mit Feststoffzugabe bis zu einem Anteil von ca. 25 - 30 Vol.-% merklich ab und danach moderat zunimmt. Rabha et al. [133] haben bei sehr kleinen Partikeln mit geringer Feststoffkonzentration keinen merklichen Einfluss auf die Hydrodynamik beobachtet. Bei kleinen νC_{SL} kann eine Feststoffzugabe sogar positive Effekte auf die Hydrodynamik haben ([135, 139, 140] und Abb. 3.15).

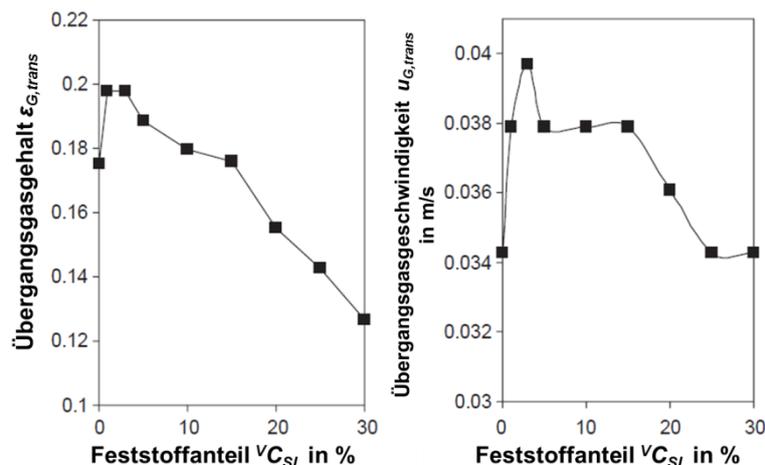


Abb. 3.15: Feststoffanteil-Einfluss auf den Regimewechsel homogen/heterogen für Wasser/Luft/ Calciumalginat ($d_P = 2,1 \text{ mm}$, $d_R = 140 \text{ mm}$, $\rho_P = 1023 \text{ kg/m}^3$), bearbeitet nach [135]

Partikelgröße

Der relative Gasgehalt [133, 139, 140] und $k_L a$ [141] sinken tendenziell mit steigender Partikelgröße d_P . Nach Luo et al. [95] ist der d_P -Einfluss jedoch von 44 - 254 μm vernachlässigbar. Garcia-Ochoa et al. [141] erhalten für Partikel mit 38 μm und 85 μm größere ε_G als für das feststofffreie System, für 160 μm hingegen kleinere. Pandit und Joshi [139] haben für das System Wasser/Luft/Dolomit bei $\varepsilon_S = 1 \%$ den Partikelgrößeneinfluss untersucht (Abb. 3.16). Für $u_G = 5 \text{ cm/s}$ (vermutlich homogenes Regime) bewirkt eine Feststoffzugabe immer einer Abnahme von ε_G im Vergleich zum feststofffreien System, wobei ein Minimum bei etwa 300 μm zu finden ist. Bei $u_G \geq 10 \text{ cm/s}$ (vermutlich heterogenes Regime) bewirkt die Zugabe kleiner Partikel zunächst eine Steigerung und nachfolgend eine Abnahme von ε_G .

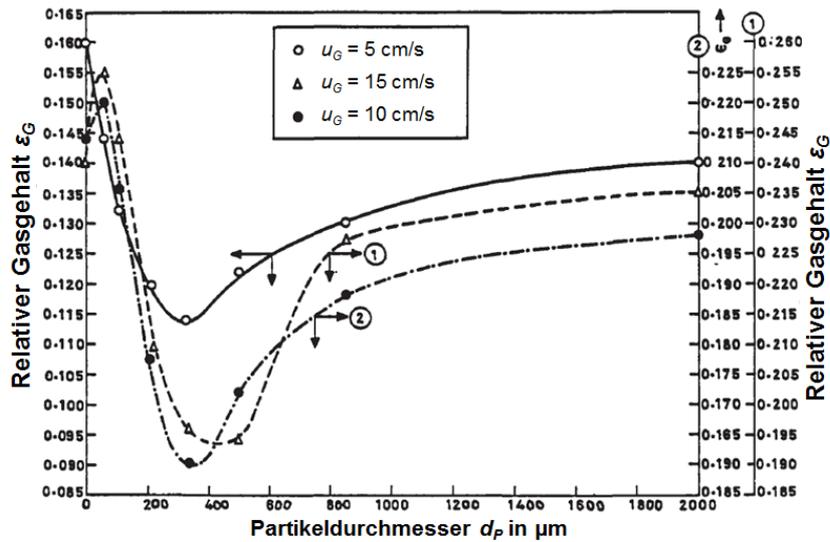


Abb. 3.16: Einfluss des Partikeldurchmessers auf ϵ_G für das System Wasser/Luft/Dolomit ($\epsilon_S = 1\%$, $\rho_P = 2500 \text{ kg/m}^3$), bearbeitet nach [139]

Art des Feststoffes

Nach Jamialahmadi und Müller-Steinhagen [142], die in Wasser gemessen haben, verringern nicht benetzbare Feststoffe ϵ_G , während benetzbare Feststoffe ϵ_G erhöhen. Die Aussage ist jedoch nur sehr bedingt auf andere Systeme übertragbar, da erstens relativ große Partikel im Millimeterbereich verwendet wurden und zweitens die nicht benetzbaren Partikel agglomerierten. Es gilt hingegen als wahrscheinlich, dass sehr kleine ($d_P < 50 \mu\text{m}$) nicht oder mäßig benetzbare Partikel sich vermehrt an der G/L-Oberfläche anlagern, was zur Verringerung der Blasenkoaleszenz und schließlich zur Vergrößerung von ϵ_G [96, 143] und durch die Steigung von a_{GL} auch zur Steigerung von k_{La} [143] führt (Einschränkung für k_{La} : zu hohe Belegung der Oberfläche kann den Stofftransport behindern). Chilekar [96] hat dies schematisch für Wasser anhand von hydrophilen (benetzbaren) und hydrophoben (nicht benetzbaren) Partikeln veranschaulicht (Abb. 3.17).

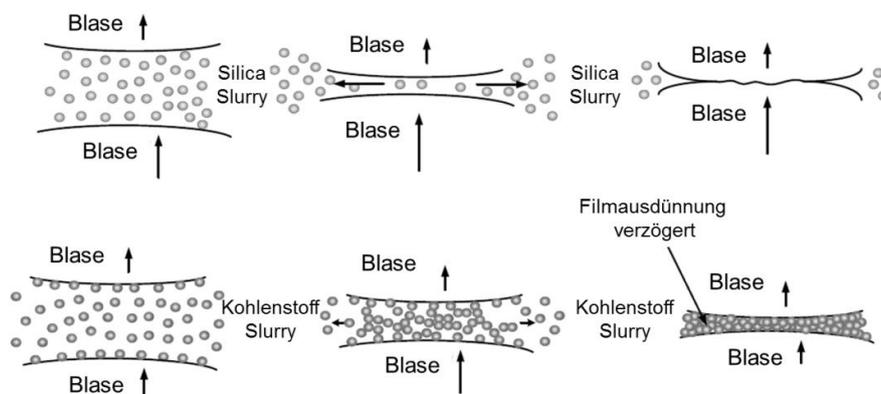


Abb. 3.17: Schematische Darstellung der Blasenkoaleszenz bei Anwesenheit von hydrophilen Silica-partikeln bzw. hydrophoben Kohlenstoffpartikeln in Wasser, bearbeitet nach [96]

Partikeldichte

Der Einfluss der Partikeldichte auf ϵ_G wurde bisher kaum untersucht. Jamialahmadi und Müller-Steinhagen [142] berichten von einer Abnahme des relativen Gasgehaltes

mit steigender Partikeldichte ρ_P , was mit der Korrelation von Behkish et al. [106] übereinstimmt. Koide et al. [109] haben Versuche mit Glasperlen ($\rho_P = 2500 \text{ kg/m}^3$) und Bronzekugeln ($\rho_P = 8770 \text{ kg/m}^3$) gleicher Partikelgröße durchgeführt und erhalten für die Glasperlen etwas höhere ε_G und k_{La} . Außerdem beinhaltet die von ihnen entwickelte Korrelation einen Term entsprechend Gl. 21. Demnach sinkt ε_G , wenn der Dichteunterschied zwischen Feststoff und Flüssigkeit zunimmt.

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} \sim \left(1 + K \cdot \frac{(\rho_P - \rho_L)}{\rho_L} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 21}$$

Garcia-Ochoa et al. [141] haben kompakte Glasperlen (2450 kg/m^3) und Pyrit (4700 kg/m^3) miteinander verglichen. Der relative Gasgehalt ist für Glasperlen mit $d_P = 160 \text{ }\mu\text{m}$ gleich dem für Pyrit mit $d_P = 89 \text{ }\mu\text{m}$. Für k_{La} erhalten die Autoren überraschenderweise wesentlich höhere Werte für Pyrit verglichen mit Glasperlen.

Fazit

Die teilweise widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse zum Feststoffeinfluss lassen vermuten, dass Feststoffe verschiedene Effekte beeinflussen müssen. Mena et al. [135], Bezug nehmend auf Banisi et al. [131], fassen die bisherigen Erkenntnisse folgendermaßen zusammen:

- Kleine $V_{C_{SL}}$ zusammen mit kleinen d_P erhöhen ε_G (Unterdrückung Koaleszenz)
- Große $V_{C_{SL}}$ zusammen mit großen d_P erhöhen ε_G (Blasenerfall großer Blasen durch Feststoffteilchen); Einschränkung: keine Kolbenblasenströmung
- Ansonsten verringert sich ε_G mit zunehmendem $V_{C_{SL}}$ und d_P

Die ersten beiden Betriebszustände (kleine $V_{C_{SL}}$ und d_P sowie große $V_{C_{SL}}$ und d_P) sind für Dreiphasen-Systeme, in denen der Feststoff als Katalysator wirkt, nicht von Bedeutung. Zu kleine Katalysatorkonzentrationen sind aus Sicht der Reaktorvolumen-Ausnutzung nicht sinnvoll, große Partikel im Bereich von Millimetern unterliegen hingegen Porendiffusionshemmungen. Daher ist von einem negativen Einfluss von Feststoffen auf die Hydrodynamik für das im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende System auszugehen. Zudem ist die unterschiedliche Wirkungsweise von Feststoffen in den verschiedenen Strömungsregimen zu beachten. Schließlich ist meist nicht klar, in wie weit ein ausgeprägtes Katalysatorprofil entlang der Kolonnenhöhe die Messungen beeinflusst hat. Garcia-Ochoa et al. [141] geben solche Profile für ihre Versuche an, wobei für $u_G = 1 \text{ cm/s}$ lediglich bei Partikeln mit $d_P = 38 \text{ }\mu\text{m}$ eine homogene Katalysatorverteilung vorlag.

Reaktordurchmesser und -höhe

Wie bereits in Abb. 3.4 gezeigt, hat der Reaktordurchmesser einen merklichen Einfluss auf die Hydrodynamik in Blasensäulen. Dies macht das Upscaling schwierig. Als Richtwert wird häufig angegeben, dass d_R ab ca. 150 mm nur einen geringen Einfluss auf ε_G hat [105]. Zahradnik et al. [74] und Chilekar [96], die Kolonnen mit 140 und 290 mm bzw. 150 – 290 mm Durchmesser verglichen haben, kommen zu dem

Ergebnis, dass der Durchmesser keinen Einfluss auf ε_G (und $k_L a$ [96]) hat, solange das gleiche Regime vorliegt (siehe auch Abb. 3.18). Eickenbusch et al. [144] haben keine Abhängigkeit von $k_L a$ vom Reaktordurchmesser feststellen können ($d_R = 190 - 600$ mm). Der Regimeübergang homogen/heterogen verschiebt sich mit Zunahme von d_R jedoch zu kleineren u_G , was auch von Ruzicka et al. gemessen wurde [145]. Chilekar erklärt dies mit der Flüssigkeitszirkulation, die mit zunehmendem d_R durch verringerte Wandeffekte zunimmt und koaleszenzverstärkend wirkt. Die verstärkte Flüssigkeitszirkulation mit steigendem d_R senkt zudem die notwendige Geschwindigkeit zur Fluidisierung von Feststoffen, was Versuche von Pandit und Joshi gezeigt haben [139]. Forret et al. [146] haben diese Zunahme der Flüssigkeitszirkulation sowie die Zunahme des axialen Dispersionskoeffizienten mit steigendem d_R experimentell nachgewiesen. Es zeigt sich eindeutig, dass die „150 mm“-Regel nur dann gilt, wenn ε_G im gleichen Regime verglichen wird. Auf Rückvermischung und Regimeübergang hat d_R auch bei großen Kolonnendurchmessern noch einen signifikanten Einfluss. Nach Krishna und Sie [147] hängt lediglich der relative Gasgehalt der großen Blasen von d_R ab (heterogenes Regime).

Bei kleinen Kolonnen nehmen ε_G [105, 122, 148-150] und $k_L a$ [122] mit zunehmendem d_R tendenziell ab. Koide et al. [109] hingegen erhalten beim Vergleich von Kolonnen mit 100 mm und 140 mm Durchmesser gleiche Werte für ε_G und $k_L a$ bei gleichen u_G .

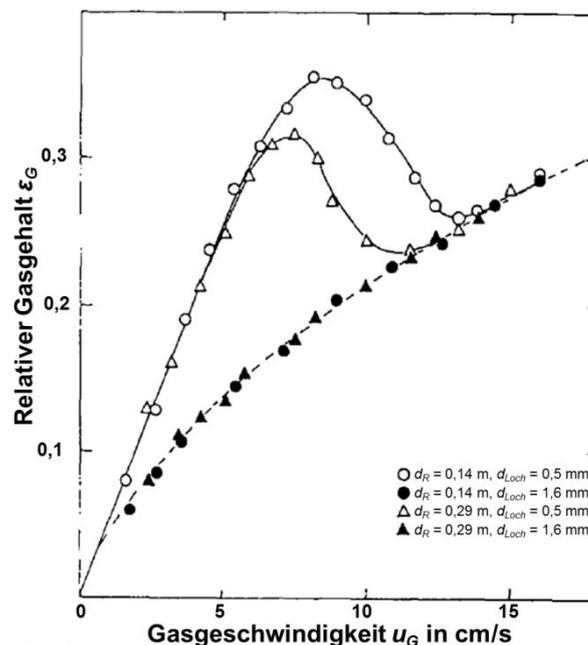


Abb. 3.18: Einfluss von d_R auf ε_G für $h_R/d_R = 7$ im System Wasser/Luft, bearbeitet nach [74] (das lokale ε_G -Maximum wird im nachfolgenden Abschnitt Gasverteiler erklärt)

Die Reaktorhöhe kann vor allem bei kleinen h_R/d_R -Verhältnissen einen Einfluss haben, da sich der Wert für ε_G in der Nähe des Gasverteilers von dem im Zentrum der Kolonne unterscheiden kann. Einerseits kann es nach dem Gasverteiler zur Koaleszenz kommen. Bei Gasverteilern, die große Primärblasen erzeugen, kann

andererseits auch der Blasenzerfall in der Region nach dem Gasverteiler überwiegen. Mit zunehmender Reaktorhöhe verliert der Bereich nahe dem Gasverteiler an Bedeutung für das Gesamtsystem [105]. Ab einem h_R/d_R -Verhältnis von 5 hat die Kolonnenhöhe keinen merklichen Einfluss mehr auf die Hydrodynamik (aus [95], in [151]).

Gasverteiler

Eine Beschreibung des Gasverteiler-Einflusses auf die Hydrodynamik ist schwierig, da es zahlreiche Typen (siehe Kap. 3.1) mit unterschiedlichen Charakteristika gibt. Lochplatten haben häufig Löcher im Millimeter-Bereich, Sinterplatten hingegen Poren mit $d_{Loch} < 100 \mu\text{m}$. Der Einfluss auf die Hydrodynamik ist umso größer, je geringer die Koaleszenzneigung des Systems ist [113]. Bei zu Koaleszenz neigenden Flüssigkeiten sowie bei großen u_G hängt die Blasengröße hingegen von Blasenkoaleszenz- und Zerfallsprozessen im Zentrum der Kolonne ab. Im homogenen Regime hat der Gasverteiler mitunter einen großen Einfluss auf den relativen Gasgehalt, im heterogenen Regime hingegen besteht kein Einfluss auf ϵ_G (und $k_L a$) ([74, 109] sowie Abb. 3.19). Ein wichtiger Einflussfaktor auf die primäre Blasengröße ist die Gasgeschwindigkeit pro Loch (Details siehe Kap. 3.2.3). Diese Geschwindigkeit wird von der freien Lochfläche a_{frei} beeinflusst. Nach Zahradník et al. [74] steigt ϵ_G mit der freien Lochfläche bei gleichem d_{Loch} . Die wichtigste Größe bei Gasverteilern ist der Lochdurchmesser. Mit Abnahme von d_{Loch} nimmt tendenziell d_B ab, während ϵ_G zunimmt [74, 105, 109, 121, 152]. Der Lochdurchmesser beeinflusst auch den Regimeübergang, wobei für zu große d_{Loch} ($> 1 - 2 \text{ mm}$) und für Einzellloch-Begaser häufig kein homogenes Regime mehr ausgebildet wird [74, 105, 153]. Das lokale ϵ_G -Maximum in Abb. 3.18 und Abb. 3.19 ist charakteristisch für den Bereich zwischen homogenem und heterogenem Regime. Dieses Maximum tritt vor allem für Gasverteiler mit kleinen Lochdurchmessern auf (Richtwert $d_{Loch} < 0,5 \text{ mm}$).

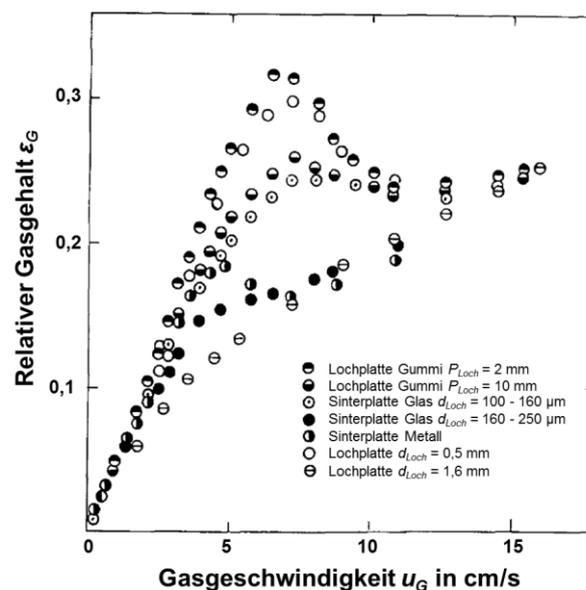


Abb. 3.19: Gasverteiler-Einfluss auf ϵ_G für $d_R = 140 \text{ mm}$ (Wasser/Luft), bearbeitet nach [74]

Kazakis et al. [78] haben für 100 μm Poren (Sinterplatte) ein größeres $u_{G,trans}$ gemessen als für 40 μm Poren. Dies widerspricht den Ergebnissen anderer Autoren. Da die Porendurchmesser bereits sehr gering sind, überwiegen eventuell andere Effekte wie der (unbekannte) Porenabstand. Idogawa et al. [154] haben zwei Sinterplatten mit 100 μm bzw. 2 μm Poren verglichen, wobei die Messwerte für beide Gasverteiler sehr ähnlich sind. Tang und Heindel [119] haben den Einfluss der Lochausrichtung untersucht. Bei nach unten gerichteten Löchern werden (vor allem bei $u_L \neq 0$) größere Blasen erzeugt, da diese am Gasverteiler vorbei bewegt werden müssen, was Koaleszenz ermöglicht. Ein weiterer Effekt könnte sein, dass Blasen an nach oben ausgerichteten Löchern schneller abreißen, und daher weniger Zeit haben, zu wachsen. Schließlich kann auch der Lochabstand P_{Loch} bei gleichem d_{Loch} und N_{Loch} einen Einfluss haben, vor allem, wenn Löcher so nah beieinander liegen, dass Blasen an benachbarten Löchern bei der Entstehung miteinander koagulieren.

3.2.5 Fazit hinsichtlich der Dreiphasen-Methanisierung

Es gibt zahlreiche Arbeiten zur Hydrodynamik in Blasensäulen. Allerdings sind die Aussagen teils widersprüchlich. Dies ist häufig auf folgende Aspekte zurückzuführen:

- Der Einfluss oberflächenaktiver Substanzen wird nicht berücksichtigt
- Aussagen, die nur für spezielle Randbedingungen (z. B. für nur für ein Regime oder einen Gasverteiler-Typ) gelten, werden verallgemeinert

Ein Großteil der Untersuchungen wurde in Wasser durchgeführt. Arbeiten für dreiphasige Systeme mit organischen Flüssigkeiten stammen vor allem aus dem Fischer-Tropsch Bereich, sind aber eher die Ausnahme. Trotzdem konnten einige Erkenntnisse für das hier betrachtete System gewonnen werden:

- Es sollten geringe d_P mit geringem/moderatem $V_{C_{SL}}$ verwendet werden
- Die Viskosität sollte als Richtwert 5 – 10 mPa s bei T_R möglichst nicht überschreiten, die Oberflächenspannung sollte möglichst gering sein
- Der Gasverteiler sollte möglichst kleine Löcher bei einer hohen freien Lochfläche aufweisen (für Betrieb im homogenen Regime)
- Eventuell in den verwendeten Flüssigkeiten enthaltene oberflächenaktive Substanzen müssen beachtet werden; Schaumbildung ist ein Indiz dafür

U. a. folgende für das hier betrachtete System relevante Aspekte sind unklar:

- Die Regimeübergänge für die verwendete Parameterkombination (kleines d_R , hohe Temperaturen, dreiphasiges System, Gasverteiler mit geringem d_{Loch})
- Das Verhalten von IL hinsichtlich Hydrodynamik bei erhöhten Temperaturen ab ca. 100 °C (bei dann moderater bzw. geringer Viskosität)
- Der Einfluss der Flüssigkeits- und der Feststoffdichte sind überraschenderweise bisher kaum untersucht
- Lochplatten mit sehr kleinen Löchern ($d_{Loch} < 0,5 \text{ mm}$) sind bisher nicht oder sehr selten untersucht worden

4. Auswahl Suspensionsflüssigkeit

4.1 Anforderungen

Die Identifikation geeigneter Flüssigkeiten ist von entscheidender Bedeutung für die Konkurrenzfähigkeit der Dreiphasen-Methanisierung. Die in Abb. 4.1 gegebenen Anforderungen an die Flüssigkeiten können dabei in drei Bereiche unterteilt werden.

- Möglichst hohe Temperaturstabilität bei gleichzeitig niedrigem Dampfdruck; Besonders kritisch ist eine Zersetzung der Flüssigkeit zu beurteilen, wenn die Zersetzungsprodukte zu einer Katalysatordeaktivierung führen oder wenn sie nachfolgende Prozessschritte negativ beeinflussen
- Gute Löslichkeit der Eduktgase in der Flüssigkeit, um das treibende Konzentrationsgefälle zu erhöhen und damit den G/L-Stoffübergang zu beschleunigen
- Viskosität und Oberflächenspannung sollten hinsichtlich des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten niedrig sein (siehe Kap. 3.2.4).

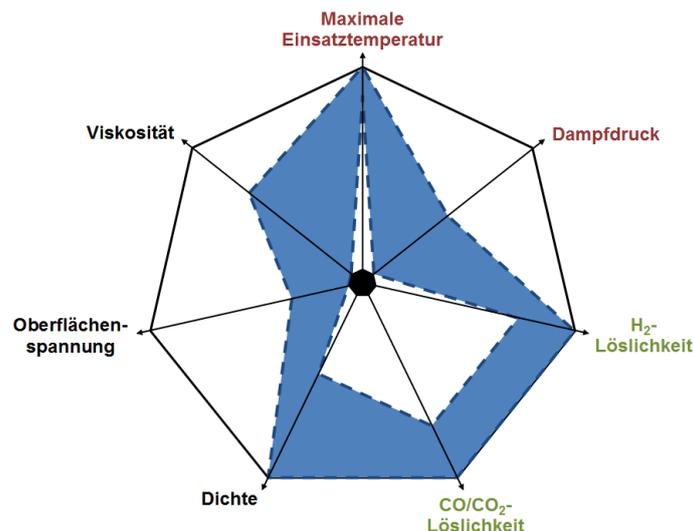


Abb. 4.1: Anforderungen (qualitativ) an Suspensionsflüssigkeiten bei der Dreiphasen-Methanisierung, die Farben kennzeichnen zusammengehörige Faktoren

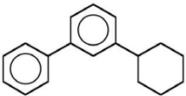
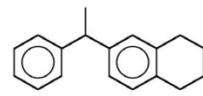
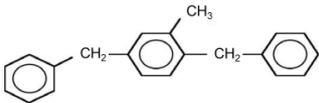
Verschiedene Flüssigkeitsgruppen konnten für den Einsatz als Suspensionsflüssigkeit identifiziert werden. Nach Johns [155] sind beispielsweise Aromaten, Silikon- und Fluorverbindungen verhältnismäßig stabil. Um die Auswahl weiter einzugrenzen, wurden Anwendungen mit ähnlichen Anforderungen wie hier gesucht. Hinsichtlich Temperaturstabilität und Dampfdruck sind die Anforderungen an Wärmeträgerflüssigkeiten, die in offenen Bädern von HT-Thermostaten eingesetzt werden, ähnlich. Daher wurden dafür eingesetzte Flüssigkeiten, Silikonöle und aromatische Kohlenwasserstoffe, auf deren Eignung für die Methanisierung überprüft. Weitere Flüssigkeiten, die als temperaturstabil gelten und sehr geringe Dampfdrücke haben, sind Perfluorpolyether und ionische Flüssigkeiten. Die vier genannten Gruppen werden im Folgenden genauer beschrieben.

4.2 Vorauswahl Flüssigkeitsgruppen

Kohlenwasserstoffe

Es gibt mehrere stabile Wärmeträgerflüssigkeiten auf Kohlenwasserstoffbasis für drucklose Systeme. Häufig handelt es sich dabei um Gemische aromatischer Verbindungen mit verschiedenen Handelsnamen, wobei Tab. 4.1 die Eigenschaften für jeweils eines dieser Handelsprodukte zusammenfasst. Beispiele sind Dibenzyltoluol, teilhydrierte Terphenyle und Isomerengemische von Diarylalkylen [156]. Diese Flüssigkeiten zeichnen sich durch hohe Stabilitäten und geringe Dampfdrücke aus. Eine sehr stabile Flüssigkeit (bis 400 °C) ist eine Mischung aus Diphenyloxid und Diphenyl mit dem Handelsnamen Therminol VP-1. Allerdings ist der Dampfdruck verhältnismäßig hoch (230 mbar bei 200 °C) [157].

Tab. 4.1: Gängige thermisch stabile, synthetische und aromatische Wärmeträgerflüssigkeiten [156, 158-160]

Beispiel für Handelsname	Therminol 66	Dowtherm RP	Jarytherm DBT
Hauptbestandteile	Teilhydrierte Terphenyle	Diaryl Alkyle	Dibenzyltoluol
T_{max} in °C	345	350	350
ρ in kg/m ³ (250 °C)	848	864	874
p_v in mbar (250 °C)	92,5	90	37
Strukturformel (beispielhaft)			

Alternativ hierzu gibt es thermisch stabile mineralöl-basierte Flüssigkeiten. Deren genaue Zusammensetzung ist oft nicht bekannt. Ein Beispiel ist die Flüssigkeit Fragoltherm Q 32-A, deren Stoffdaten in Tab. 4.2 gegeben sind.

Tab. 4.2: Stoffdaten der mineralöl-basierten Wärmeträgerflüssigkeit Q-32-A bei 250 °C [157]

Handelsname	Fragoltherm Q-32-A
T_{max} in °C	320
η in mPa·s	0,62
ρ in kg/m ³	725
p_v in mbar	20

Silikonöle

Silikonöle sind synthetische siliziumbasierte Polymere, die aus dem Baustein $[R_1R_2SiO]$ aufgebaut sind (Abb. 4.2 links). Sie sind geruch- und farblos, sowie wasserunlöslich. Der wichtigste Vertreter ist Polydimethylsiloxan (PDMS) (Abb. 4.2 rechts). Die Eigenschaften von PDMS können durch Variation der Kettenlänge beeinflusst werden. So kann beispielsweise die Viskosität um viele Größenordnungen erhöht/verringert werden (Details siehe Anhang, Kap. 10.2.2).

Silikonöle haben einige besondere Eigenschaften, aufgrund derer sie in vielen Bereichen Anwendung finden. Zu diesen Eigenschaften zählen eine hohe thermische und chemische Stabilität, ein geringer Dampfdruck und eine geringe Toxizität [161,

162]. Eingesetzt werden sie beispielsweise in der Kosmetikindustrie und der analytischen Chemie, als Hydrauliköle in Pumpen und Stoßdämpfern und als Wärmeträgerflüssigkeiten [161-165]. Umfangreiche Informationen zu Silikonölen sind in [166] zu finden.

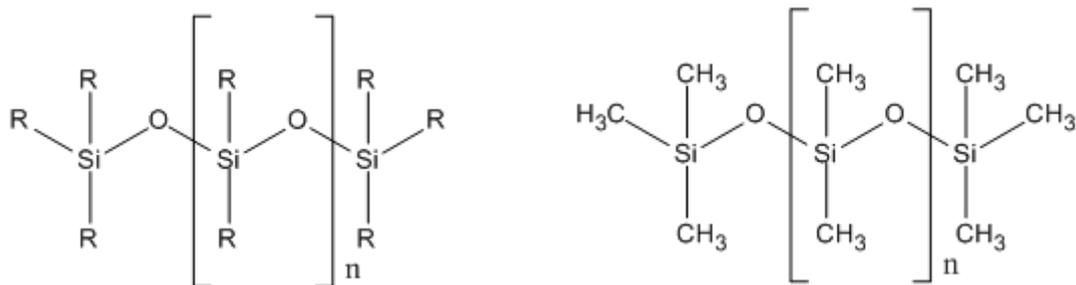


Abb. 4.2: Aufbau von Silikonölen (links) und dem häufigsten Vertreter, Polydimethylsiloxan (rechts)

Perfluorpolyether

Perfluorpolyether sind synthetische makromolekulare Öle, die lediglich aus C-, F- und O-Atomen aufgebaut sind (Abb. 4.3). Die C-F-Bindung ist äußerst stabil (deutlich stabiler als die C-H-Bindung), sodass Perfluorpolyether weitgehend chemisch inert sind und sich erst bei hohen Temperaturen zersetzen [155, 167]. Die Fa. DuPont, die Perfluorpolyether unter dem Handelsnamen Krytox[®] Öle und Fette vertreibt, gibt eine Temperaturstabilität von bis zu 355 - 360 °C an. Während die Anwesenheit von O₂ die Stabilität kaum verringert, verringern nach DuPont Metalloxide jedoch die Temperaturstabilität auf 288 °C [168, 169].

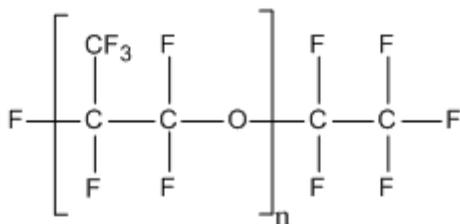


Abb. 4.3: Aufbau von Perfluorpolyethern

Neben der hohen Stabilität weisen Perfluorpolyether eine geringe Oberflächenspannung (siehe Kap. 4.3.2) und einen sehr geringen Dampfdruck auf (Krytox XHT-1000: $5 \cdot 10^{-15}$ mbar bei 20 °C) [169].

Perfluorpolyether werden beispielsweise als Schmierstoffe und als Hydrauliköle in Anwendungen mit stark korrosiver Umgebung oder bei hohen Temperaturen eingesetzt [168, 170].

Für die weitergehende Betrachtung wurde das Krytox-Öl XHT-1000 von DuPont ausgewählt, da es laut Hersteller die höchste Einsatztemperatur und den geringsten Dampfdruck der Krytox-Öle aufweist [169].

Ionische Flüssigkeiten

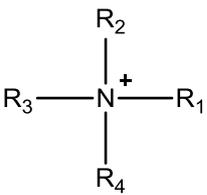
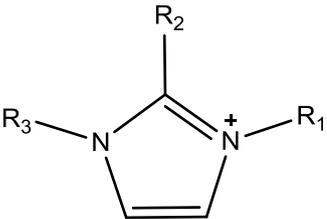
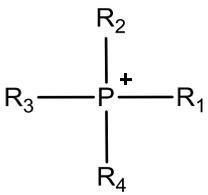
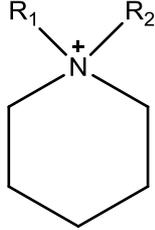
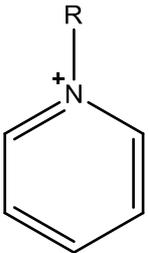
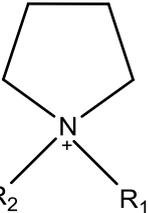
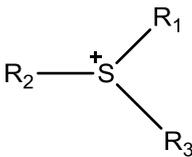
Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids – IL) sind Salze mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C. Bei Raumtemperatur flüssige IL werden dabei als RTIL (Room

Temperature Ionic Liquids) bezeichnet. Der geringe Schmelzpunkt im Vergleich zu anorganischen Salzen wird im Wesentlichen durch die großen organischen und asymmetrischen Kationen (und ggf. Anionen) verursacht [171], die die Bildung eines stabilen Kristallgitters verhindern.

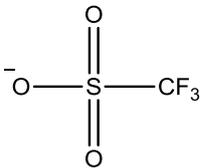
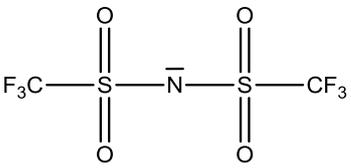
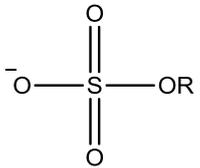
Durch Kombination von verschiedenen Kationen (Tab. 4.3) und Anionen (Tab. 4.4) sowie die Variation der Alkylkettenlänge sind zahllose unterschiedliche IL denkbar. Dies ermöglicht in gewissen Grenzen die Synthese von auf die jeweilige Anwendung optimierten IL („designer solvents“). So kann beispielsweise durch Einsatz des [BTA]-Anions die Temperaturstabilität deutlich verbessert werden (siehe Kap. 4.3.1). Durch Verlängerung der Alkylkette bei Imidazolium-basierten IL kann die CO₂-Löslichkeit erhöht [172, 173] und die Wasserlöslichkeit vermindert werden [174].

Neben dem Ruf als „designer solvents“ ist vor allem der sehr geringe Dampfdruck von IL ein Grund für das wachsende Interesse. Für das IL [BMIM][PF₆] beträgt der Dampfdruck bei 25 °C beispielsweise lediglich 10⁻¹² mbar [175].

Tab. 4.3: Strukturformel und gängige Abkürzungen für die wichtigsten Kationen von ionischen Flüssigkeiten (R ≙ Alkylgruppe)

[N _{R1R2R3R4}]	[R ₁ R ₂ R ₃ IM]	[P _{R1R2R3R4}]	[R ₁ R ₂ Pip]
Ammonium	Imidazolium	Phosphonium	Piperidinium
			
[RPy]	[R ₁ R ₂ Pyrr]	[R ₁ R ₂ R ₃ S]	
Pyridinium	Pyrrolidinium	Sulfonium	
			

Tab. 4.4: Strukturformel und gängige Abkürzungen für einige Anionen von ionischen Flüssigkeiten (R ≙ Alkylgruppe)

[Tf]	[BTA], [Tf ₂ N]	[RSO ₄]	Anorganische
Trifluoromethanesulfonate	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Alkylsulfate	Tetrafluoroborat Hexafluorophosphat Chlorid Nitrat
			[BF ₄] ⁻ [PF ₆] ⁻ Cl ⁻ NO ₃ ⁻

Ionische Flüssigkeiten werden für unterschiedliche Anwendungen vorgeschlagen. Sie sollen beispielsweise für die Gasaufbereitung [176, 177], als Reaktionsmedium in der Katalyse [178] und als Schmierstoffe [179] eingesetzt werden. Inzwischen gibt es erste kommerzielle Prozesse wie den BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) Prozess der BASF AG, Deutschland, die IL einsetzen [180]. Eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten von IL ist in [181] zu finden, während in [182] Beispiele für die kommerzielle Anwendung von IL genannt werden. Ein großer Nachteil von ionischen Flüssigkeiten ist der Preis, der derzeit noch in der Größenordnung von 10^3 €/kg liegt.

4.3 Detailbetrachtung

4.3.1 Stabilität und Dampfdruck

Die maximale Einsatztemperatur der Flüssigkeiten ergibt sich aus der thermischen und chemischen Stabilität und, weniger wichtig, dem Dampfdruck. Zur Vorauswahl wurden diesbezüglich Mindestanforderungen definiert. Die Einsatztemperatur sollte über 250 °C liegen, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanisierung sonst zu gering ist. Optimal wäre eine Stabilität bei mindestens 300 °C. Darüber ist für die CO₂-Methanisierung selbst bei 20 bar mit einer deutlichen Gleichgewichtslimitierung des Umsatzes zu rechnen (siehe Kap. 2.1). Der Dampfdruck sollte mindestens zwei Größenordnungen unter dem Betriebsdruck von 20 bar liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 17 Wärmeträgeröle, knapp 30 IL und ein Perfluorpolyether untersucht. Zudem wurde der Einsatz von anorganischen Salzschnmelzen geprüft, allerdings aufgrund mangelnder Erfolgsaussichten eingestellt (im Weiteren nicht erwähnt). Basierend auf Herstellerangaben sowie den nachfolgend gezeigten TG-Versuchen werden vielversprechende Flüssigkeiten nach den oben genannten Kriterien in Abb. 4.4 verglichen, wobei nur eine Flüssigkeit im optimalen Bereich liegt.

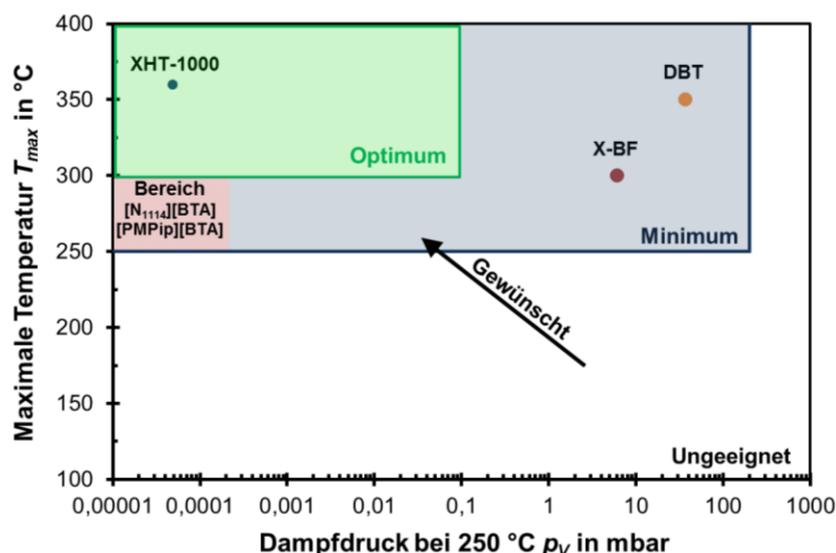


Abb. 4.4: Einordnung ausgewählter Suspensionsflüssigkeiten hinsichtlich Dampfdruck und thermischer Stabilität unter Inertgasbedingungen (Quellen entsprechend Kap. 4.2)

Die Screening-Versuche zu den Wärmeträgerölen sind kurz im Anhang zusammengefasst (Kap. 10.5.1). Von den Untersuchungen mit IL wird nur der Teil der Ergebnisse gezeigt, der für die nachfolgenden Kapitel von Interesse ist.

a Thermogravimetrische Untersuchungen zur Temperaturstabilität von ionischen Flüssigkeiten

Eigene Thermowaagen-Versuche (TG-Versuche) sowie die in [183-186] beschriebenen Arbeiten haben gezeigt, dass Literaturangaben zu den Zersetzungstemperaturen ionischer Flüssigkeiten häufig nicht belastbar sind. Daher wurde die thermische Stabilität vielversprechender IL untersucht. Die Messungen wurden an einer Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris der Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH durchgeführt (Aufbau siehe Kap. 10.1.4).

Versuchsdurchführung

Vor jedem Versuch wurde der Probenraum der TG mit der zuvor eingefüllten Probe (ca. 10 - 50 mg IL) fünfmal evakuiert und gespült, um Verunreinigungen wie Lösungsmittel und Wasser sowie gelöste Gase zu entfernen. Danach wurde die Probe bei geringer Heizrate (5 K/min bis 160 °C, dann 3 K/min) aufgeheizt und nach Erreichen der Solltemperatur für 6 h auf dieser Temperatur gehalten. Die Versuche wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt und auf Reproduzierbarkeit geprüft. Für die hier gezeigten Versuche wurden Aluminium-Tiegel verwendet.

Zunächst wurden Versuche unter Inertgasbedingungen durchgeführt, um eine Vorauswahl an thermisch stabilen IL zu identifizieren. Sofern nicht anders angegeben, wurde die Probe dabei mit 30 ml/min N₂ überströmt, dazu kamen 10 ml/min N₂ als Schutzgas für den Wägeraum. Des Weiteren wurden Versuche unter Anwesenheit von Nickel und/oder H₂ durchgeführt, um die Stabilität unter Methanisierungsbedingungen zu testen.

Versuchsergebnisse

Unter Inertgasbedingungen können ionische Flüssigkeiten identifiziert werden, die bei 300 °C nur sehr geringe Masseverluste aufweisen (Abb. 4.5). Ein (geringer) Masseverlust kann nicht mit einer Zersetzung gleichgesetzt werden, da bei den Bedingungen in der TG die Verdunstung der IL nicht vernachlässigt werden kann [185, 187]. Grund dafür ist der verhältnismäßig große Inertgasstrom in Verbindung mit den hohen Temperaturen. Der Inertgasstrom ist notwendig, um den Wägeraum vor eventuellen Zersetzungsprodukten zu schützen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass bei Versuchen mit Wärmeträgerölen, selbst bei solchen mit verhältnismäßig niedrigen p_v , bereits vor Erreichen der Betriebstemperatur die komplette Probe verdunstet (siehe Anhang, Abb. 10.24).

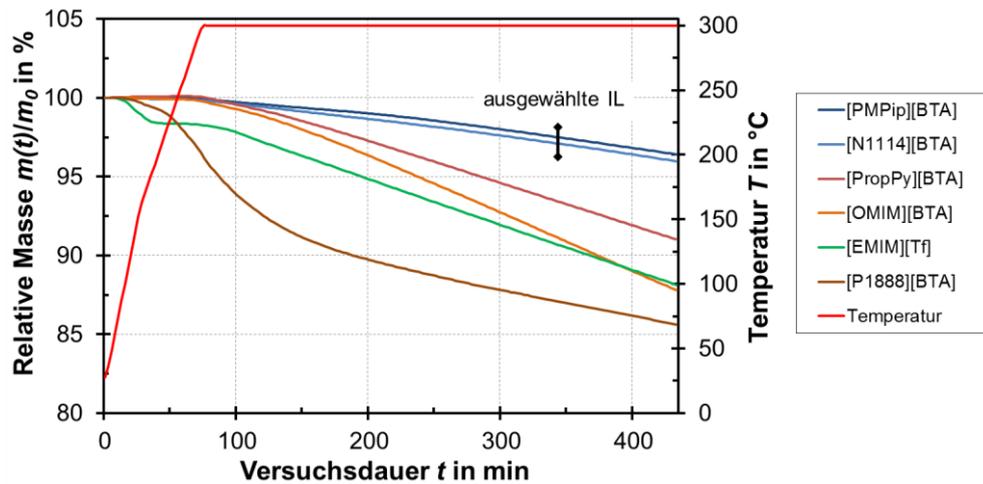


Abb. 4.5: Masseverlust verschiedener IL bei isothermen TG-Versuchen unter Inertgas

Eine Zersetzung ist mitunter durch Betrachten der Probe nach dem Versuch erkennbar. Beispielsweise wird in Abb. 4.6 deutlich, dass das thermisch wenig stabile IL [EMIM][Tf] sich braun verfärbt hat. Die IL [N₁₁₁₄][BTA] und [PMPip][BTA] hingegen zeigen keine Verfärbung. Kombiniert mit dem geringen Masseverlust lässt sich folgern, dass diese beiden IL vermutlich bei 300 °C unter Inertgasatmosphäre thermisch stabil sind. Bei den Versuchen hat sich zudem gezeigt, dass das [BTA]-Anion die höchste Stabilität der untersuchten Anionen aufweist.



Abb. 4.6: Bilder von 3 IL im Alu-Tiegel vor und nach TG-Versuchen bei 300 °C unter Inertgas

Des Weiteren wurden TG-Versuche zum H₂-Einfluss auf die thermische Stabilität der IL [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] (Abb. 4.7) und [N₁₁₁₄][BTA] (Anhang, Abb. 10.27) durchgeführt. Bei 300 °C lässt sich bereits unter Inertgas ein deutlich größerer Masseverlust als bei 250 °C feststellen (schwarze und braune Kurve in Abb. 4.7). Vermutlich ist [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] bei 300 °C thermisch nicht mehr stabil. Der Masseverlust zu Beginn des Versuchs (Minuten 50 - 100) könnte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein, die durch die Vorbehandlung nicht entfernt wurden.

Durch Erhöhung des N₂-Volumenstroms (grüne Kurve) nimmt der Masseverlust zu, was auf die verstärkte Verdunstung zurückzuführen ist. Deutlich ist der Einfluss von H₂ zu erkennen. Durch Zugabe von H₂ wird der Masseverlust pro Zeiteinheit weiter erhöht (blaue Kurve). Schließlich wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der H₂-Partialdruck bei minimalem Gesamtvolumenstrom auf 0,75 bar erhöht wurde (orange Kurve). Es findet eine starke Zersetzung des IL statt. Ein H₂-Einfluss auf die Zersetzung wurde auch bei [N₁₁₁₄][BTA] nachgewiesen (Anhang, Abb. 10.27). Der H₂-Einfluss auf die Zersetzung ist bereits bei 220 °C – 250 °C erkennbar (Abb. 4.8).

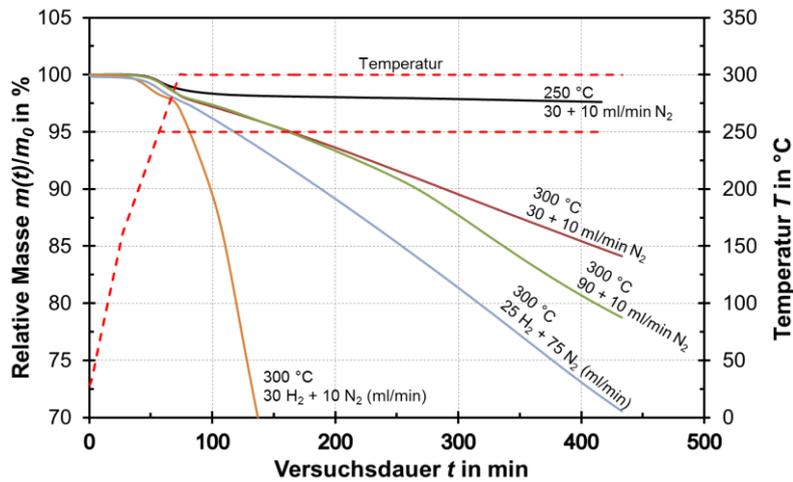


Abb. 4.7: Einfluss von Volumenstrom und H₂-Anteil auf die thermische Stabilität des IL [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] (30 + 10 ml/min N₂ bedeutet beispielsweise: 30 ml/min Spülgas, 10 ml/min Schutzgas für Wägeraum)

Des Weiteren ist von Interesse, in wieweit Nickel die Zersetzung katalysiert. Daher wurden wenige Milligramm des im Blasensäulen-Reaktor genutzten Katalysators (vorreduziert) in den Probeniegel gegeben. Die Anwesenheit von Nickel unter Inertgas scheint die IL-Zersetzung etwas zu beschleunigen (schwarze gepunktete vs. durchgezogene Linie in Abb. 4.8). Abb. 10.28 im Anhang zeigt des Weiteren, dass für zwei verschiedene untersuchte Katalysator-Anteile dieselben Ergebnisse erhalten wurden. Wird jedoch Nickel mit H₂ zugegeben, nimmt die Zersetzung gegenüber den reinen H₂-Versuchen überraschenderweise ab. Der Grund dafür konnte noch nicht gefunden werden.

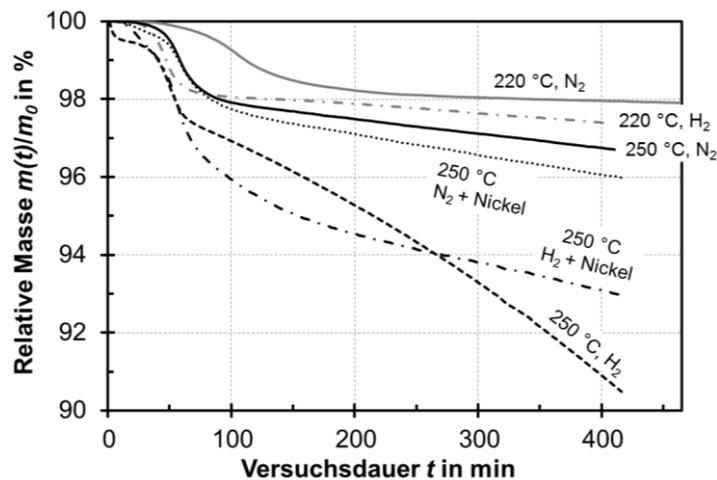


Abb. 4.8: Einfluss von H₂-Anteil und Nickel-basiertem Katalysator auf die thermische Stabilität von [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] (30 ml/min Spülgas, 10 ml/min N₂ als Schutzgas für Wägeraum; $t = 0$ beschreibt hier das Ende des Aufheizvorgangs)

Fazit

Wie die Versuche gezeigt haben, sind zwar IL vorhanden, die unter Inertgas hohe thermische Stabilitäten aufweisen, allerdings sind sie für den Einsatz bei der Methanisierung aufgrund ihrer Instabilität gegenüber H₂ vermutlich ungeeignet.

b Stabilität der Suspensionsflüssigkeiten unter Methanisierungsbedingungen

Nach vorhergehenden Untersuchungen wurden bis dahin als stabil geltende Flüssigkeiten unter Methanisierungsbedingungen getestet (u. a. Kampagnen M-B-6 – M-B-9 entsprechend Tab. 10.4). Dabei wurden Versuche mit den Flüssigkeiten X-BF, DBT, [N₁₁₁₄][BTA] und XHT-1000 durchgeführt (zum Zeitpunkt der Methanisierungsversuche mit [N₁₁₁₄][BTA] lagen die TG-Versuche unter H₂-Atmosphäre noch nicht vor). [N₁₁₁₄][BTA] und XHT-1000 haben sich schnell und unter vollständiger Desaktivierung des Katalysators zersetzt und sind daher ungeeignet (Versuche siehe Anhang, Kap. 10.5.1). Nachfolgend wird daher nur auf die Stabilität von X-BF und DBT bei der Methanisierung eingegangen. Falls nicht anders angegeben, wurden die in Tab. 4.5 angegebenen Versuchseinstellungen verwendet.

Tab. 4.5: Versuchsbedingungen bei den Methanisierungsversuchen zur Stabilität der Flüssigkeiten (Kampagnen M-B-6 – M-B-9 nach Anhang, Kap. 10.1.3, Tab. 10.4)

Größe	Wert
Reaktor	DN 25
CO ₂ : y _{H₂} /y _{CO₂} /y _{Ar}	4/1/1
d _p in µm	50 - 100
^m B _{SL} in Ma.-%	5 (für XHT-1000 2,6 Ma.-%)

Silikonöl X-BF

Bei Einsatz im Methanisierungsreaktor konnte eine Zersetzung von X-BF bei 250 °C beobachtet werden (Kampagne M-B-2 nach Anhang, Tab. 10.3), allerdings ohne sofortige Katalysator-desaktivierung. Wie bereits gezeigt, ist X-BF unter Inertgas bis ca. 300 °C thermisch stabil. Daher muss die Zersetzung durch H₂ und/oder Nickel verursacht worden sein. Nach [188] spielt auch Wasserdampf, ein Produkt der Methanisierung, eine Rolle hinsichtlich Stabilität. Als ein Zersetzungsprodukt wurde ein Silizium-haltiger Feststoff festgestellt (siehe Kap. 7.2, Abb. 7.4), der zu einer Verstopfung des dem Reaktor nachgeschalteten Kühlrohrs führte.

Die Zersetzung setzt bereits ein, wenn der Katalysator bei einem H₂-Partialdruck von 1 bar bei 270 °C in X-BF reduziert wird. Die Zersetzung wird beschleunigt, wenn der H₂-Partialdruck erhöht wird. Auf die Zersetzung bei der Katalysatorreduktion in der Flüssigkeit wird in Kap. 7.2 genauer eingegangen.

Dibenzyltoluol (DBT)

Für DBT konnte bei Versuchen bis max. 300 °C keine Zersetzung festgestellt werden. Erst bei der **CO₂-Methanisierung** bei Temperaturen über 300 °C wurde eine Zersetzung festgestellt, welche sich durch einen Überschuss in der Kohlenstoffbilanz (C-Bilanz) bemerkbar macht, da Methan ein Zersetzungsprodukt ist. Bei einer verhältnismäßig kleinen Katalysatorkonzentration von 3,2 Vol.-% ist die C-Bilanz mit einer Ausnahme immer etwa 100 % (Abb. 4.9 links). In Abb. 4.9 rechts wird jedoch deutlich, dass bei ^VC_{SL} = 9 % ab ca. 330 °C mehr Kohlenstoff am Ausgang detektiert wird, als ins System gegeben wird. Derart große Messfehler können ausgeschlossen werden.

Nickel katalysiert die Hydrierung aromatischer Verbindungen [189, 190]. Der Temperaturbereich ähnelt dem der Methanisierung. Deswegen ist es naheliegend, dass der Aromat DBT bei hohen Temperaturen katalytisch hydriert wird. Diese These wird durch einen bei über 335 °C zunehmenden H₂-Verbrauch bei konstantem Umsatz gestützt (siehe Anhang, Abb. 10.67).

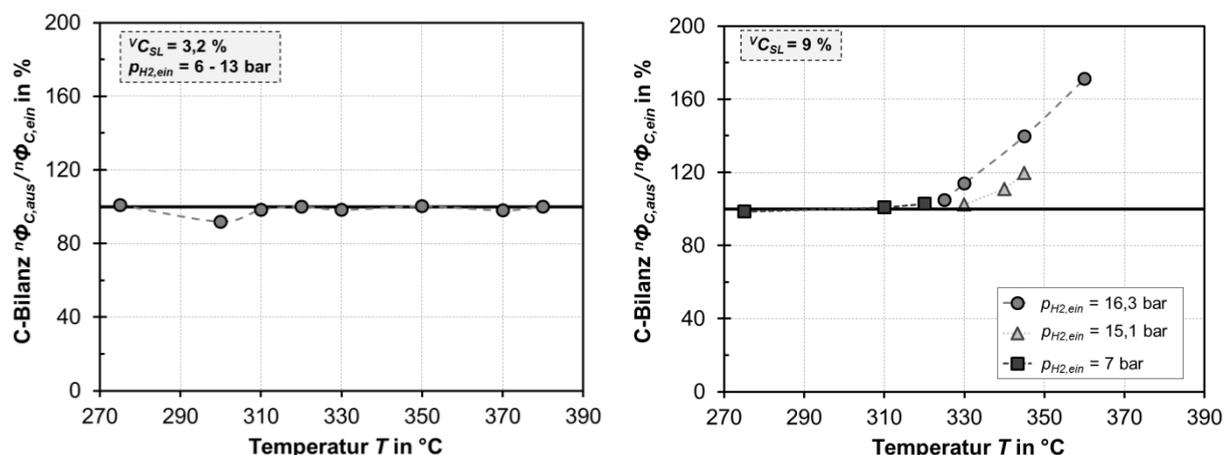


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit der C-Bilanz als Indiz für die Zersetzung von DBT bei der CO₂-Methanisierung für zwei Feststoffkonzentrationen (Kampagne M-B-20, siehe Tab. 10.3)

Da die katalytische Hydrierung und Zersetzung nicht selektiv zu Methan verläuft, wurde mittels eines Gasbeutels eine Analyse an einem μ -GC, der das Zersetzungsprodukt Benzol detektieren kann, durchgeführt. Die Benzolkonzentration im Produktgas nimmt mit der Temperatur zu (siehe Anhang, Abb. 10.68). Ab 325 °C wird Benzol im Produkt gefunden, allerdings sind vor der ersten Probenahme für die Benzolmessungen bereits höhere Temperaturen als 325 °C gemessen worden, sodass die angegebenen Absolutwerte nur Richtwerte sind. Zudem ist die Probenahme mit Gasbeuteln fehlerbehaftet.

Bei der **CO-Methanisierung** wurde keine Zersetzung beobachtet. Möglicherweise blockiert CO die aktiven Zentren am Katalysator, sodass die Zersetzung von DBT unterdrückt wird. Dieses Verhalten von CO ist auch bei der CO₂-Methanisierung bekannt, wo es die Adsorption von CO₂ unterdrückt (siehe Kap. 2.1). In diesem Zusammenhang lässt sich auch erklären, dass bei kleinen Feststoffkonzentrationen keine DBT-Zersetzung beobachtet werden kann. Das bei der CO₂-Methanisierung als Zwischenprodukt entstehende CO belegt bei geringen $v_{C_{SL}}$ vermutlich alle aktiven Zentren.

Um die Zersetzungsprodukte identifizieren zu können, wurde nach der Kampagne M-B-20 der Reaktorinhalt (DBT + Katalysator) bei 330 °C mit H₂ bei 16 bar durchströmt. Das Produktgas wurde mit einem GC-MS (nur qualitative Messung) untersucht, wobei u. a. Toluol und Cyclohexan, weitere Bruchstücke der Zersetzung von DBT, nachgewiesen werden konnten (siehe Anhang, Abb. 10.69). DBT sollte folglich nicht mit reinem H₂ beaufschlagt werden (z. B. im Stand-by-Betrieb bei PtG-Anlagen).

Abb. 4.9 und Abb. 10.68 zeigen eine Zunahme der Zersetzung mit Zunahme von T, $v_{C_{SL}}$ und p_{H_2} . Auch der Partialdruck von CO spielt eine Rolle. Es können nach

jetzigem Stand jedoch Versuchsbedingungen gewählt werden, bei denen die Zersetzung von DBT nur in vernachlässigbarem Umfang oder nicht stattfindet.

4.3.2 Stoffdaten ausgewählter Flüssigkeiten

Für die weitergehenden Untersuchungen werden die fünf Flüssigkeiten herangezogen, die in Tab. 4.6 charakterisiert sind. Die beiden IL sowie XHT-1000 werden weiterhin betrachtet, um das Potential der Stoffklassen der IL und der PFPE für die Dreiphasen-Methanisierung zu betrachten. Für die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten müssen Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung bekannt sein. Daher wurden Korrelationen auf Basis von Hersteller- und Literaturangaben sowie auf Basis von Auftragsmessungen entwickelt, mit denen die genannten Stoffdaten für den interessierenden Temperaturbereich berechnet werden können. Die Konstanten für diese Korrelationen sind in Tab. 4.7 gegeben, die Gleichungen werden nachfolgend beschrieben.

Tab. 4.6: Ausgewählte Flüssigkeiten für Untersuchungen zur Eignung als Suspensionsflüssigkeit

	DBT Aromat	X-BF - Silikonöl - Polymer	[N₁₁₁₄][BTA] Ionische Flüssigkeit	[PMPip][BTA] Ionische Flüssigkeit	XHT-1000 - PFPE - Polymer
Summenformel	C ₂₁ H ₂₀	(C ₂ H ₆ OSi) _n	C ₉ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₁ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂	(C ₃ F ₆ O) _n
Molare Masse in g/mol	272	≈ 3 200	396	422	11 590 [191]

Tab. 4.7: Konstanten in Gl. 22 - Gl. 25 zur Berechnung der Dichte, der Oberflächenspannung und der Viskosität der ausgewählten Flüssigkeiten

	Dichte		Viskosität			Oberflächenspannung	
	A _ρ in kg/m ³	B _ρ in kg/(m ³ K)	A _{η,1} A _{η,2}	B _{η,1} in K B _{η,2} in 1/K	C _{η,1} in K ² C _{η,2}	A _σ in mN/m	B _σ in mN/(m ³ K)
X-BF	1198,5	-0,8000	-2,24502 -	1830,25 -	0 -	34,8022	-0,05188
DBT	1263,7	-0,7456	-0,3920 -	-2014,44 -	9,632·10 ⁵ -	65,2233	-0,08689
[N₁₁₁₄][BTA]	1654,9	-0,8820	- -0,81707	- 3,560·10 ⁻³	- -0,3	49,0502	-0,03678
[PMPip][BTA]	1665,8	-0,8594	- -0,88577	- 3,724·10 ⁻³	- -0,3	46,3352	-0,03812
XHT-1000	2414,4	-1,7000	-0,01547 -	-606,69 -	9,345·10 ⁵ -	34,6500	-0,05369

Dichte ρ

Für die Dichte kann ein Ansatz nach Gl. 22 verwendet werden. Abb. 4.10 links zeigt die Dichte für die verschiedenen Flüssigkeiten, wobei die Dichte von [PMPip][BTA] etwa der von [N₁₁₁₄][BTA] entspricht, sodass nur [N₁₁₁₄][BTA] dargestellt ist.

$$\rho = A_\rho + B_\rho \cdot T$$

Gl. 22

Aufgrund der Substitution der Wasserstoffatome bei der C-H-Bindung durch Fluor-Atome weist XHT-1000 eine ca. doppelt so hohe Dichte wie die Wärmeträgeröle auf. Die IL haben eine geringere Dichte als XHT-1000. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Ionenbindung bei den IL ist die Dichte jedoch noch immer deutlich größer als bei den Ölen. Eine hohe Dichte ist hilfreich bei der Katalysatorfluidisierung [192] und zudem dem Stofftransport zuträglich (siehe Kap. 3.2.4). Nachteilig daran ist, dass für die Auslegung eines Blasensäulen-Reaktors das Flüssigkeitsvolumen entscheidend ist, der Preis ist jedoch meist massebezogen.

Oberflächenspannung σ

Meist besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Temperatur entsprechend Gl. 23 (Abb. 4.10 rechts sowie [193-195]). Die Oberflächenspannung bietet, beispielsweise unter Anwendung der Eötvösschen Regel, eine Möglichkeit zur Berechnung der (theoretischen) kritischen Temperatur von IL.

$$\sigma = A_\sigma + B_\sigma \cdot T$$

Gl. 23

Bei IL sind elektrostatische sowie Van-der-Waals Wechselwirkungen maßgebend für die Oberflächenspannung. Tariq et al. [193] haben die Veröffentlichungen zur Oberflächenspannung von IL von 2001 bis 2010 ausgewertet und kommen zu dem Ergebnis, dass IL eine relativ hohe Oberflächenspannung (20 – 72 mN/m bei 20 °C) und eine moderate Abnahme ($-0,05 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K}) < B_\sigma < -0,1 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K})$) mit steigender Temperatur aufweisen. Sedev [196] gibt einen größeren Bereich für B_σ ($-0,04 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bis $-0,2 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K})$) an. Für die hier betrachteten IL liegt der Wert für B_σ leicht oberhalb des von Sedev genannten Bereichs (Tab. 4.7).

Die aromatische Verbindung DBT weist bei Raumtemperatur das höchste σ aber gleichzeitig die stärkste Temperaturabhängigkeit von σ auf. Mit σ_{DBT} (20 °C) > 40 mN/m ist der Wert deutlich höher als bei einfachen Aromaten wie Benzol und Toluol mit 28 – 29 mN/m [197].

Die Oberflächenspannung einer homologen Reihe von Polymeren steigt mit der molaren Masse und erreicht für eine unendliche Kettenlänge einen endlichen Wert (siehe auch Kap. 10.2.2). Die Oberflächenspannungen der untersuchten Polymere X-BF und XHT-1000 sind nahezu identisch. Die Werte sind mit $\sigma < 20 \text{ mN}/\text{m}$ bei Raumtemperatur relativ gering, was in den schwachen Wechselwirkungen dieser unpolaren Moleküle begründet ist. Die moderaten Werte für B_σ mit $-0,052 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bzw. $-0,054 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K})$ sind typisch für Polymere (typischer Bereich: $-0,05$ – $-0,075 \text{ mN}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [198]. In zahlreichen Literaturstellen wird die Oberflächenspannung von PDMS, auf dem X-BF basiert, angegeben [163, 164, 198-200]. Die Literaturwerte stimmen gut mit den Auftragsmessungen für X-BF überein (siehe Kap. 10.2.2). Die Messwerte für XHT-1000 liegen in dem von DuPont angegebenen Bereich von $\sigma = 16$ – $20 \text{ mN}/\text{m}$ (bei 26 °C) [168].

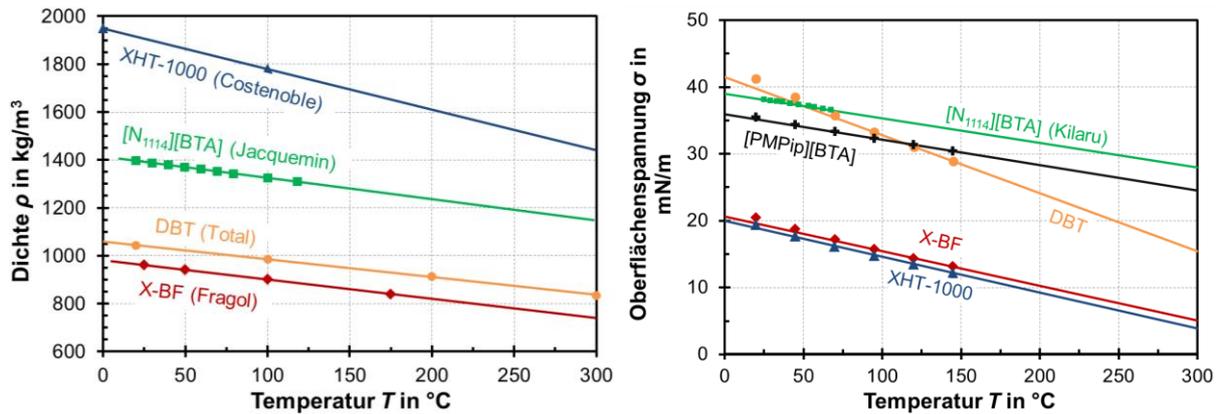


Abb. 4.10: Literaturdaten/Messwerte (Punkte) und Korrelationen (Linien) für verschiedene Flüssigkeiten; links: Dichte, rechts: Oberflächenspannung [157, 159, 169, 194, 201, 202]

Viskosität η

Zur Erstellung einer Korrelation für die Viskosität sind abhängig von der Datenbasis und dem Flüssigkeitstyp unterschiedliche Ansätze notwendig. Für DBT und XHT-1000 stehen Viskositätsdaten für den relevanten Temperaturbereich zur Verfügung. In diesem Fall wurde Gl. 24 verwendet, da aufgrund der Anzahl an Anpassungsparametern eine hohe Genauigkeit erreicht werden kann (Abb. 4.11). Für die anderen drei Flüssigkeiten ist eine Extrapolation notwendig. In diesem Fall muss die Art der Flüssigkeit betrachtet werden. Polydimethylsiloxan (X-BF) und IL sind glasbildende Flüssigkeiten [203-205]. Diese Glasbildner können nach Angell [206] das Verhalten von starken oder fragilen Flüssigkeiten aufweisen. Starke Glasbildner zeigen eine lineare Abhängigkeit von $\ln(\eta)$ von der reziproken Temperatur $1/T$ (Gl. 24 mit $C_{\eta,1} = 0$). Wie in Abb. 4.11 rechts zu erkennen ist, zeigt X-BF als einzige der untersuchten Flüssigkeiten die Charakteristik eines starken Glasbildners ($[\text{N}_{1114}][\text{BTA}]$ weist vergleichbare Werte mit $[\text{PMPip}][\text{BTA}]$ auf und wird daher nicht gezeigt). Entsprechend wurde für X-BF die Gl. 24 mit $C_{\eta,1} = 0$ herangezogen.

$$\ln\left(\frac{\eta}{\text{mPa}\cdot\text{s}}\right) = A_{\eta,1} + \frac{B_{\eta,1}}{T} + \frac{C_{\eta,1}}{T^2} \quad \text{Gl. 24}$$

Die Verwendung von Gl. 24 für $[\text{PMPip}][\text{BTA}]$ würde zu einem Wendepunkt und damit einer Abnahme der Viskosität oberhalb von ca. 486,5 K ($1000/T = 2,06 \text{ K}^{-1}$) führen. Für fragile Glasbildner wie IL existieren daher alternative Ansätze, beispielsweise die Gleichung von Litovitz [207], die Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung [208-210], eine Potenzgesetz-Gleichung („power law equation“) [211] und die Gleichung von Ghatee [204, 212]. In dieser Arbeit wurde der Ansatz von Ghatee entsprechend Gl. 25 verwendet, da er bereits für zahlreiche IL erfolgreich getestet wurde [204, 212] und die verwendeten IL gut beschrieben werden können. Weitere Informationen zum Ansatz von Ghatee und dessen Anwendung auf die hier untersuchten Flüssigkeiten sind im Anhang, Kap. 10.2.2 zu finden.

$$\left(\frac{\text{mPa} \cdot \text{s}}{\eta}\right)^{C_{\eta,2}} = A_{\eta,2} + B_{\eta,2} \cdot T$$

Gl. 25

Alle betrachteten Flüssigkeiten weisen aufgrund des komplexen Molekülaufbaus erwartungsgemäß bei Raumtemperatur hohe Werte für η auf (Abb. 4.11 links). Im für die Methanisierung interessanten Temperaturbereich von über 250 °C weisen die Polymere durch den makromolekularen Aufbau die höchste Viskosität auf, die Werte sind mit η (250 °C) < 10 mPa·s jedoch moderat.

DBT hat die geringste Viskosität, da der Molekülaufbau einfacher als bei den anderen vier Flüssigkeiten ist (DBT hat auch die geringste molare Masse). Im Temperaturbereich der Methanisierung ist die Viskosität mit $\eta_{DBT} < 1$ mPa·s sehr klein und damit als unproblematisch zu bewerten.

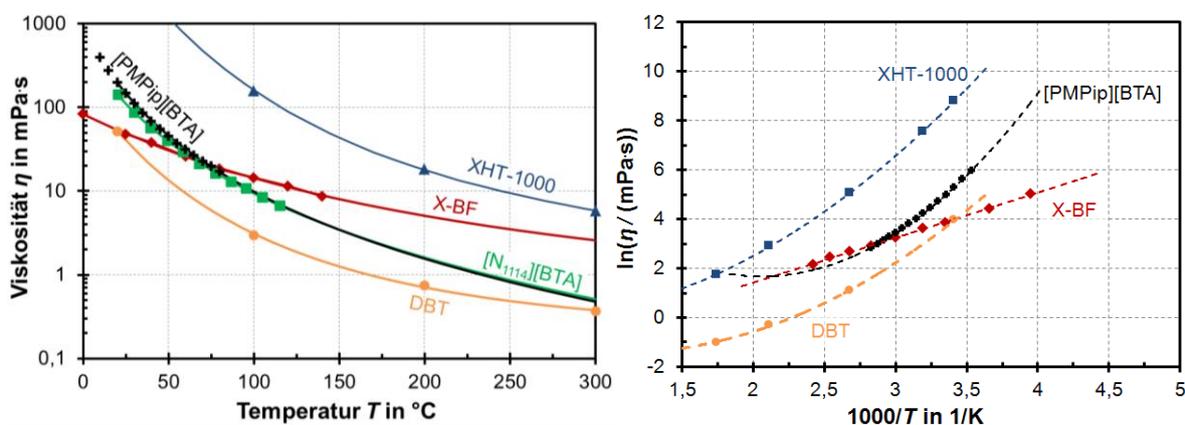


Abb. 4.11: Viskosität für verschiedene Flüssigkeiten; links: basierend auf Literaturdaten (Punkte) und Korrelationen (Kurven); rechts: basierend auf Literaturdaten (Punkte) und einer Trendkurve entsprechend Gl. 24, (Quellen entsprechend Abb. 4.10, dazu [213])

Die Viskosität von IL hängt von der Natur des Anions und des Kations sowie von den Substituenten ab und kann je nach IL stark variieren (10 - 500 mPa·s bei Raumtemperatur [201]). So steigt die Viskosität von Imidazolium-basierten IL mit zunehmender Kettenlänge der Alkyl-Gruppen (Ausnahme: Methyl- zu Ethyl-Gruppe) [214, 215], Verunreinigungen wie Wasser senken die Viskosität von IL merklich [201]. [BTA]-basierte IL haben eine moderate Viskosität ([201, 213, 216] und (Tab. 4.8)). Das Piperidinium-Kation sorgt bei gleichem Anion für eine große Viskosität, das Ammonium-Kation [213] liegt zwischen dem Piperidinium- und dem Imidazolium-Kation. Allerdings nimmt der Einfluss der Anionen, der Kationen und der Alkylgruppen mit steigender Temperatur ab [201, 213, 215]. Während bei 20 °C noch starke Unterschiede zwischen den Viskositäten der BTA-basierten IL bestehen, sind diese bei 80 °C deutlich vermindert (Tab. 4.8). Bei Methanisierungstemperatur sollten die Viskositätsunterschiede verschiedener IL nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Tab. 4.8: Einfluss des Kations und der Alkylkettenlänge auf die Viskosität von IL ($[\eta]$ = mPa·s)

T in °C	[PMPip][BTA] [213]	[N ₁₁₄][BTA] [201]	[N ₁₁₃][BTA] [213]	[EMIM][BTA] [215]	[OMIM][BTA] [215]
20	199,1	≈ 141	≈ 105	39,7	120,5
80	17,3	≈ 15,5	-	8,0	13,4

4.3.3 Löslichkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Löslichkeit der Eduktgase der Methanisierung in verschiedenen potentiellen Flüssigkeiten ermittelt (Tab. 4.9). Die Löslichkeit ist eine entscheidende Größe für den Stofftransport. Die maximale Temperatur wurde auf mindestens 50 °C unterhalb der Zersetzungstemperatur gewählt.

Tab. 4.9: Untersuchte Gase und Betriebsbedingungen für die verschiedenen Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Gase	Temperatur T in °C	Druck p in bar
DBT	CO, H ₂ , CO ₂	20 – 300	1 – 40
X-BF	CO, H ₂ , CO ₂	20 – 250	1 – 40
[N ₁₁₄][BTA]	CO, H ₂ , CO ₂	20 – 220	1 – 40
[PMPip][BTA]	CO, H ₂ , CO ₂	20 – 220	1 – 40

a Versuchsaufbau und Auswertungsmethode

Die Versuche wurden am Chemical and Petroleum Engineering Department der University of Pittsburgh, USA durchgeführt. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer Gasversorgung, einem Vorlagebehälter für die Gasphase, einem Autoklaven sowie einer Vakuumpumpe (Anhang, Kap. 10.1.5, Abb. 10.10). Der Vorlagebehälter hat ein Volumen von etwa 0,5 l und kann bis max. 70 bar und max. 350 °C betrieben werden. Der Autoklav hat ein Volumen von 1 l. Das G/L-Verhältnis beträgt normalerweise etwa 1. Für die Versuche mit den IL musste jedoch ein Verhältnis von 4 verwendet werden, da nicht genug Flüssigkeit zur Verfügung stand. Die Gaslöslichkeit wurde durch eine indirekte Methode bestimmt. Dabei wird der evakuierte und mit Flüssigkeit gefüllte Autoklav mit einem Gasvolumen V_1 bis zum Druck p_1 befüllt. Das Volumen V_1 wird über die p - und T -Änderung im Vorlagebehälter vor und nach dem Befüllen ermittelt. Mit Hilfe eines Turbinenrührers wird das Gas mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Durch die Absorption von Gas sinkt der Druck im Autoklav, und mit Hilfe von p_1 und dem Gleichgewichtsdruck p_2 kann die gelöste Gasmenge unter Anwendung der Peng-Robinson Zustandsgleichung berechnet werden. Detaillierte Informationen zum Versuchsaufbau bzw. zur Berechnungsmethode können [217, 218] bzw. [218, 219] entnommen werden.

Der Henry-Koeffizient wird in dieser Arbeit entsprechend Gl. 26 definiert, ${}^m x_{iL}$ (Gl. 27) wird nachfolgend als modifizierte Molalität bezeichnet. Diese unübliche Definition wird verwendet, da der Henry-Koeffizient in bar bei Polymeren wie X-BF und XHT-1000 irreführend ist. Durch die große molare Masse werden die Henry-Werte in bar im Vergleich zu DBT und den IL sehr klein, was (fälschlicherweise) eine sehr hohe

Löslichkeit suggeriert. Das Volumen der Flüssigkeit wird wegen der Temperaturabhängigkeit der Dichte nicht als Bezugsgröße verwendet.

$$m_{H_{iL}} = \frac{p_i}{m_{x_{iL}}} \quad \text{Gl. 26}$$

$$m_{x_{iL}} = \frac{n_{iL}}{m_{iL} + m_L} \quad \text{Gl. 27}$$

b Ergebnisse

X-BF und DBT

Für CO₂ bei 21 °C ist eine leichte Abweichung von linearem Verhalten erkennbar (Abb. 4.12 links). Für einen CO₂-Partialdruck unter 15 bar kann jedoch lineares Verhalten angenommen werden, sodass sich der Henry-Koeffizient für CO₂ und H₂ in X-BF aus der Steigung der Kurven in Abb. 4.12 ergibt.

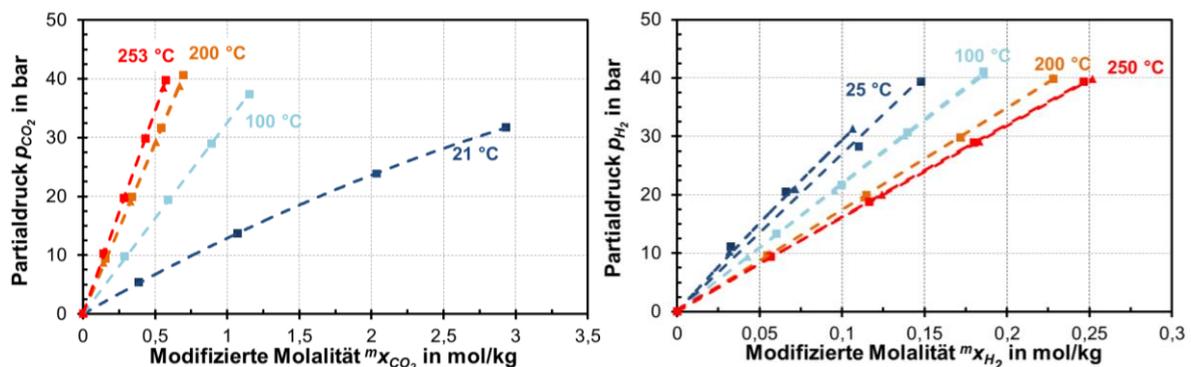


Abb. 4.12: Löslichkeit von CO₂ (links) und H₂ (rechts) in X-BF für verschiedene Temperaturen

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten sind zwei Ansätze vorhanden. Ist der Temperatureinfluss auf die Lösungswärme ($\Delta_L h$) gering, kann Gl. 28 verwendet werden. Beim Vergleich von X-BF und DBT zeigt sich für H₂ und CO ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(m_{iL})$ und $1/T$ (Abb. 4.13), womit Gl. 28 gültig ist. Für CO₂ ist eine leichte Temperaturabhängigkeit erkennbar. In diesem Fall muss Gl. 29 herangezogen werden, wobei die Konstanten A_H , B_H , und C_H jedoch keine physikalische Bedeutung haben. Die Konstanten aus Gl. 28 und Gl. 29 für die untersuchten Flüssigkeiten können dem Anhang (Kap. 10.2.1, Tab. 10.7 und Tab. 10.8) entnommen werden. Abb. 4.13 verdeutlicht, dass das qualitative Verhalten der Eduktgase in X-BF und DBT ähnlich ist. Lediglich die Temperaturabhängigkeit der CO-Löslichkeit ist in X-BF deutlich weniger stark wie in DBT.

$$\frac{m_{H_{iL}}}{m_{H_{i0L}}} = \exp\left(\frac{\Delta_L h}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 28}$$

$$\ln\left(\frac{m_{H_{iL}}}{[m_{H_{iL}}]}\right) = A_H + \frac{B_H}{T} + \frac{C_H}{T^2} \quad \text{Gl. 29}$$

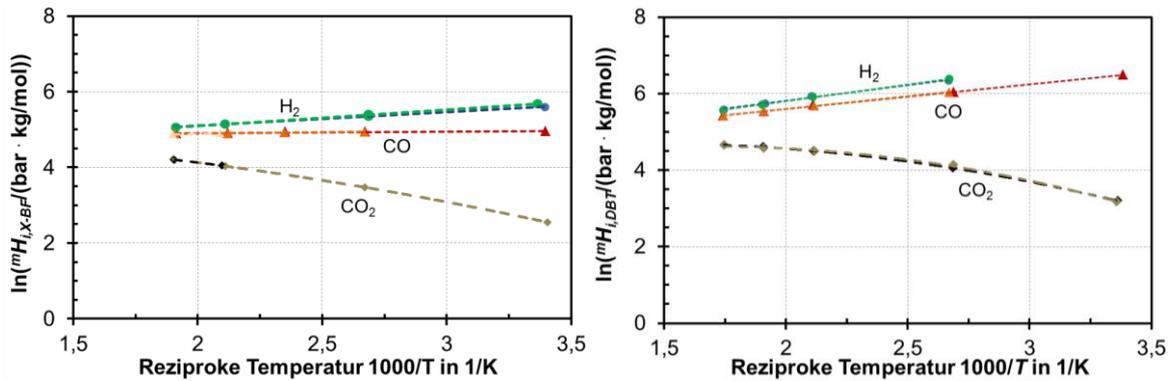


Abb. 4.13: Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten in X-BF (links) und DBT (rechts)

X-BF besteht aus Oligomeren von Polydimethylsiloxan (PDMS) mit $M_{X-BF} = 3200$ g/mol. Enick et al. haben bei Drücken bis 300 bar die CO_2 - und H_2 -Löslichkeit in PDMS gemessen [220-222]. Dabei wurden Oligomere mit einer molaren Masse von 3773 g/mol (Messung bei 120 °C) und 1997 g/mol (Messung bei 100 °C) untersucht. Über die Viskosität kann die molare Masse abgeleitet werden. Das PDMS-Oligomer mit der molaren Masse von $M = 3773$ g/mol hat eine Viskosität von 15,1 mPa·s bei 100 °C [222]. Die Viskosität von X-BF beträgt bei derselben Temperatur 14,3 mPa·s, sodass es sich, wie schon an der molaren Masse erkennbar, um ein ähnliches Oligomer wie das von Enick et al. untersuchte handeln muss.

Im Fall von H_2 sind die Abweichungen signifikant (Abb. 4.14 links). Die Abweichungen können nicht nur dadurch erklärt werden, dass es sich nicht exakt um die gleichen Oligomere handelt. Die Abweichungen könnten auch drauf zurückzuführen sein, dass Enick et al. bei hohen Drücken bis 300 bar gemessen haben. In dem Druckbereich, der mit den Messungen zu dieser Arbeit übereinstimmt, liegt nur ein Messpunkt von Enick et al. vor (bei 30 bar für PDMS_{3773}). Für CO_2 erhalten Enick et al. ähnliche Löslichkeiten wie die hier gezeigten (Abb. 4.14 rechts). Die Messfehler sind bei CO_2 auf Grund der vielfach höheren Löslichkeit deutlich geringer.

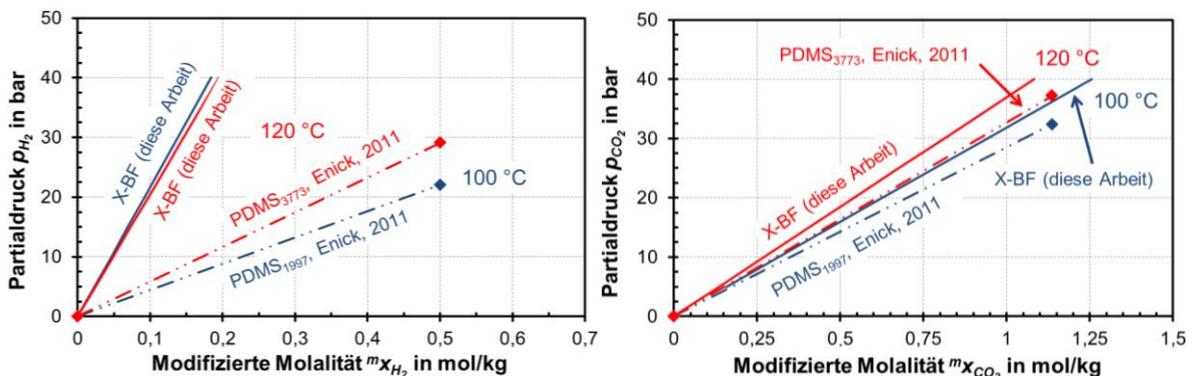


Abb. 4.14: Vergleich der Löslichkeit von X-BF mit Literaturwerten für Oligomere von PDMS; links: H_2 , rechts: CO_2 ;

[N₁₁₁₄][BTA] und [PMPip][BTA]

Die Messungen mit den ionischen Flüssigkeiten mussten aufgrund mangelnder Verfügbarkeit mit einem um die Hälfte geringeren Flüssigkeitsvolumen als bei den Ölen durchgeführt werden. Werte bei geringer Löslichkeit, beispielsweise CO und H₂ bei tiefen Temperaturen, waren damit nicht reproduzierbar. Für CO₂ wurden hingegen reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Die CO₂-Löslichkeit ist in beiden IL nahezu gleich (Abb. 4.15 links), da die CO₂-Löslichkeit eines IL maßgeblich durch das Anion beeinflusst wird [173, 223, 224]. Cadena et al [223] führen dies darauf zurück, dass sich die CO₂-Moleküle aufgrund starker Wechselwirkung an das Anion anlagern und verhältnismäßig weit von den Kationen entfernt sind.

Die H₂-Löslichkeit hingegen unterscheidet sich bei 100 °C (Abb. 4.15 rechts). Bei der für die Methanisierung relevanteren Temperatur von 220 °C ist die H₂-Löslichkeit im Rahmen der Messgenauigkeit jedoch gleich. Die CO-Löslichkeit ist bei 220 °C vergleichbar mit der von H₂. Das ist dahingegen überraschend, als für DBT und X-BF die CO-Löslichkeit immer über der H₂-Löslichkeit liegt.

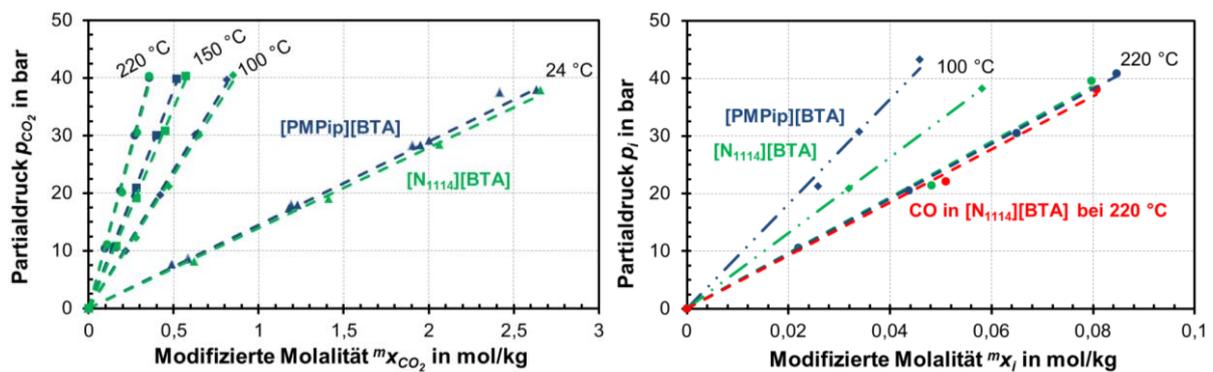


Abb. 4.15: Löslichkeit von CO₂ (links), H₂ und CO (rechts) in [N₁₁₁₄][BTA] und [PMPip][BTA]

Jacquemin et al. [173] haben die H₂- und CO₂-Löslichkeit in [N₁₁₁₄][BTA] bei 10 – 70 °C und 0,7 – 0,9 bar gemessen. Wie in Abb. 4.16 zu sehen, stimmen die Messwerte für CO₂ gut mit den Literaturwerten überein. Die Daten für H₂, die nicht im selben Temperaturbereich gemessen wurden, sind nur vereinbar, wenn der Henry-Koeffizient ein Maximum bei 70 – 100 °C aufweist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Änderung des Vorzeichens der Lösungswärme $\Delta_L h$ von negativ zu positiv. Ein solches Maximum wurde schon von anderen Autoren beobachtet und ist damit durchaus möglich [219, 225].

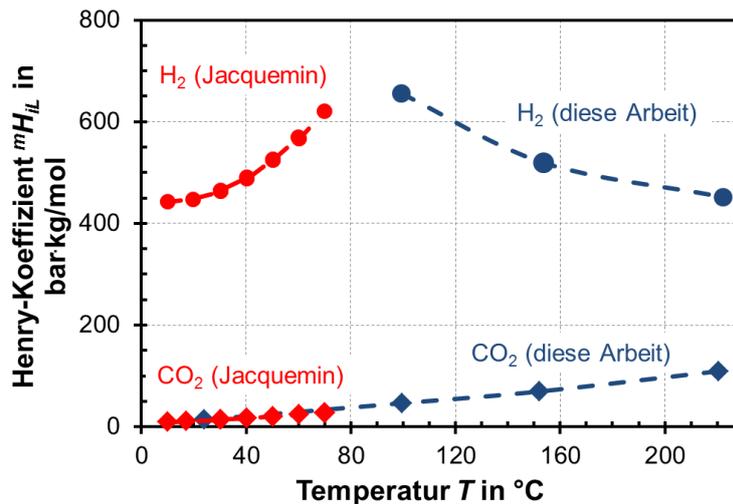


Abb. 4.16: Vergleich der H₂- und CO₂-Messwerte in [N₁₁₁₄][BTA] mit Messwerten aus [173]

Folgerung aus den Löslichkeitsversuchen

Zur Bewertung der Flüssigkeiten hinsichtlich der Dreiphasen-Methanisierung muss die Löslichkeit der Eduktgase verglichen werden. Aus Abb. 4.17 und Tab. 4.10 können dabei folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- X-BF weist im interessierenden Temperaturbereich die höchsten Löslichkeiten auf und eignet sich dahingehend am besten für die Dreiphasen-Methanisierung.
- H₂ weist immer die geringste Löslichkeit auf, CO₂ hingegen immer die höchste Löslichkeit. Die CO-Löslichkeit ist etwas höher als die H₂-Löslichkeit.
- Im untersuchten Temperaturbereich bewirkt eine steigende Temperatur eine Zunahme der H₂- und CO-Löslichkeit sowie eine Abnahme der CO₂-Löslichkeit.

DBT weist eine höhere massebezogene Löslichkeit als [N₁₁₁₄][BTA] auf, allerdings ist dies der hohen Dichte der IL geschuldet. Beim Vergleich der für die Methanisierung wichtigeren Löslichkeit pro Volumen, charakterisiert durch den volumenbezogenen Henry-Koeffizienten ${}^V H_{iL}$, sind das IL und DBT ähnlich (Tab. 4.10).

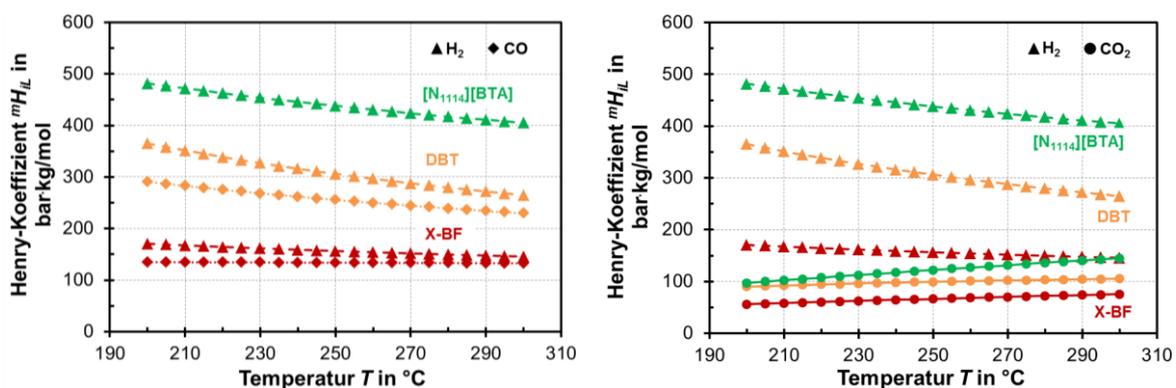


Abb. 4.17: Vergleich des Henry-Koeffizienten für H₂ und CO (links) sowie H₂ und CO₂ (rechts) in drei verschiedenen Flüssigkeiten (Werte mit Gl. 29 berechnet; die Symbole kennzeichnen die Komponenten und stellen keine Messpunkte dar)

Tab. 4.10: Masse- und volumenbezogener Henry-Koeffizient bei 250 °C

Flüssigkeit	DBT			X-BF			[N ₁₁₁₄][BTA]		
Gas	H ₂	CO	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂
^m H _{iL} in bar·kg/mol	306	256	99	157	134	67	438	-	122
^v H _{iL} in bar·l/mol	350	292	113	201	171	85	367	-	102

4.3.4 Einfluss von Stoffdaten und Löslichkeit auf den Stoffübergang

Nachfolgend soll der Einfluss der Flüssigkeit auf den Stoffübergang untersucht werden. Des Weiteren soll untersucht werden, welche Komponenten limitierend für die Gesamtreaktion sind.

Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient ($k_L a$)_i

Die Stoffdaten der Flüssigkeit beeinflussen den G/L-Stoffübergang maßgeblich. Die Abhängigkeit von $k_L a$ von den Stoffdaten nach der Korrelation von Lemoine et al. (siehe Anhang, Kap. 10.3.2) kann mit Gl. 30 beschrieben werden. Ein Vergleich der Flüssigkeiten kann anhand der Größe PD_L (nach Gl. 30) erfolgen. Diese Größe, bezogen auf $PD_{L,Ref}$ (für Wasser bei 20 °C), ist für die verschiedenen Flüssigkeiten in Abb. 4.18 aufgetragen. XHT-1000 vereint eine hohe Dichte mit einer geringen Oberflächenspannung. Die hohe Viskosität fällt kaum ins Gewicht, da deren Einfluss auf $k_L a$ gering ist. X-BF weist ebenfalls einen guten Stofftransport auf, da die Oberflächenspannung gering ist. Die IL und DBT haben vergleichsweise schlechte Stofftransporteigenschaften auf Grund der hohen Oberflächenspannung.

$$k_L a \sim \frac{\rho_L^{0,8442}}{\eta_L^{0,0897} \cdot \sigma_L^{0,9077}} = PD_L \quad \text{Gl. 30}$$

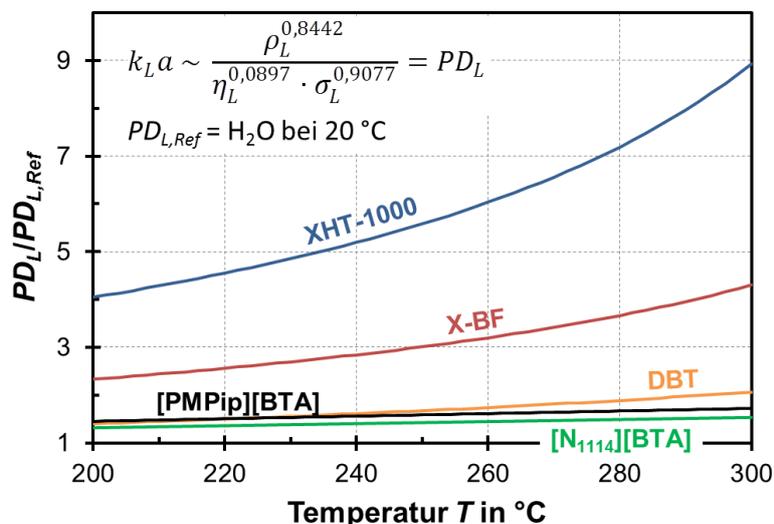


Abb. 4.18: Auswirkung der Flüssigkeitseigenschaften auf $k_L a$ anhand der Größe PD_L

Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient ($k_L a$), für die einzelnen Gase in DBT ist in Abb. 4.19 gegeben. Die Werte für $(k_L a)_i$ unterscheiden sich für die unterschiedlichen Gase aufgrund der Diffusionskoeffizienten. Diese werden mit der Gleichung von Wilke-Chang (Gl. 132) berechnet, wobei für Wasser ein Korrekturfaktor nach [226] ergänzt wird (Gl. 133). Für H_2 ist $(k_L a)_i$ etwa um den Faktor 1,3 höher als für die anderen Eduktgase, während H_2O das geringste $(k_L a)_i$ aufweist.

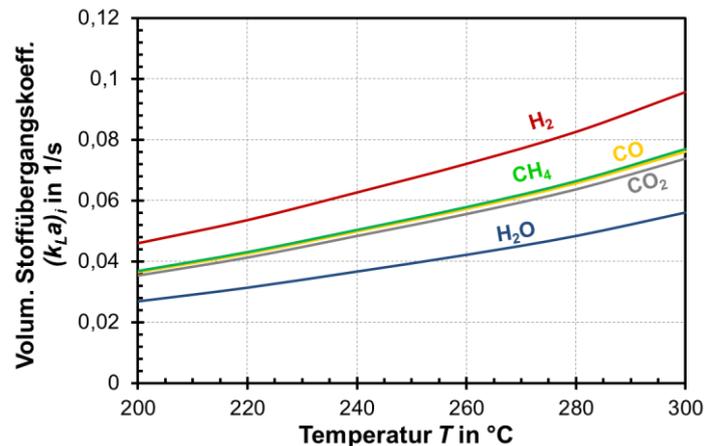


Abb. 4.19: Volum. Stoffübergangskoeffizient in DBT (Bedingungen siehe Kap. 6.7, Seite 111)

Löslichkeit

Neben der in Kap. 4.3.3 beschriebenen absoluten Löslichkeit ist die Löslichkeits-Selektivität wichtig. Da bei der SNG-Erzeugung etwa stöchiometrische H_2/CO - bzw. H_2/CO_2 -Zugabe erfolgen sollte, kann durch die geringe H_2 -Löslichkeit in der Suspensionsflüssigkeit eine H_2 -Verarmung an der Katalysator-Oberfläche erfolgen. Ein Wasserstoffmangel kann, vor allem bei der CO -Methanisierung, wiederum zur verstärkten Katalysatordesaktivierung und zur Verminderung der Methan-Selektivität führen (siehe Kap. 2). Aus Abb. 4.20 ist ersichtlich, dass sich die Löslichkeits-Selektivität S_{CO/H_2} mit zunehmender Temperatur dem Wert 1 nähert.

Für die CO_2 -Methanisierung sind die Löslichkeits-Selektivitäten mit $S_{CO_2/H_2} = 2 - 5$ jedoch zu hoch, wobei X-BF noch die geringsten und damit besten Werte liefert.

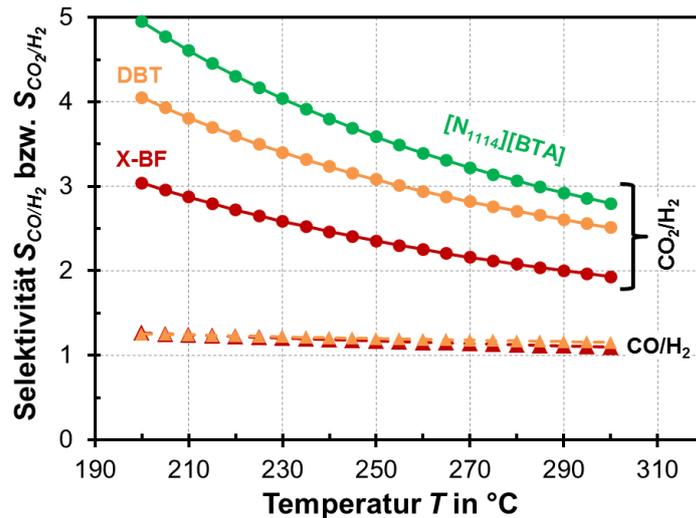


Abb. 4.20: CO/H₂- und CO₂/H₂-Selektivität für drei verschiedene Flüssigkeiten

Da die Löslichkeiten von H₂O und CH₄ in DBT bzw. X-BF nicht bekannt sind, werden in Tab. 4.11 die Löslichkeiten für die hier betrachteten Flüssigkeiten mit solchen aus der Fischer-Tropsch Synthese und der Methanolsynthese im Slurry-Reaktor verglichen. Benzophenon weist ähnliche Löslichkeiten wie DBT auf, Squalan bzw. der C₃₀-Alkan sind bezüglich Löslichkeit vergleichbar mit X-BF. Für alle Flüssigkeiten ist die H₂-Löslichkeit die geringste, während Wasser eine vergleichsweise hohe Löslichkeit aufweist.

Tab. 4.11: Massebezogener Henry-Koeffizient in bar·kg/mol bei 250 °C (Werte für Benzophenon und Squalan gelten für 251 °C) [45, 227]

	X-BF	DBT	Benzophenon	Squalan	C ₃₀ -Alkan
H ₂	156	306	282	180	163
CO	134	256	253	134	134
CO ₂	67	99	77	64	61
CH ₄	-	-	-	-	77
H ₂ O	-	-	14	37	23

Edukte:

Der Stoffübergangskoeffizient von H₂ ist, wie zuvor gezeigt, um den Faktor 1,3 besser als der von CO₂, während die CO₂-Löslichkeit 2 – 5 mal höher ist als die von H₂. Bei der CO₂-Methanisierung ist es somit wahrscheinlich, dass H₂ an der Katalysatoroberfläche verarmt und die limitierende Komponente ist.

Bei der CO-Methanisierung ist zu erwarten, dass der Stofftransport von H₂ und CO ähnlich schnell ist.

Produkte:

Bei stationärem Betrieb des Reaktors kann der Stoffübergang der Produkte nicht direkt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit limitieren, es sei denn, sie erscheinen als Hemmterme in der Reaktionskinetik. Der Konzentrationsgradient wird sich so einstellen, dass der Abtransport der Produkte entsprechend schnell ist. In der Literatur wird bei vergleichbaren Systemen (Fischer-Tropsch Synthese und

Methanolsynthese im Slurry-Reaktor) in der Regel nicht gesondert auf den Einfluss der Produkte eingegangen. Šetinc et al. [46] betrachten allerdings den Stofftransport von Wasser aus der CO-Konvertierung bei der Methanolsynthese, da Wasser die Methanolsynthese hemmt. Bei der CO₂-Methanisierung wird manchmal von einer hemmenden Wirkung von H₂O auf die Reaktionsgeschwindigkeit berichtet (siehe Kap. 2.3, Tab. 2.4), während Methan keine hemmende Wirkung hat. Bei den Messungen zu der hier verwendeten CO₂-Methanisierungskinetik von D. Schollenberger (siehe Kap. 2.3) wurde bei Variation des H₂O-Anteils im Feed zwischen 10 – 30 % jedoch keine hemmende Wirkung festgestellt. Nachfolgend soll noch überprüft werden, ob durch die Flüssigphase eine merklich höhere Wasserkonzentration am Katalysator gegenüber den zweiphasigen Versuchen von D. Schollenberger vorliegt. Dazu wird die dimensionslose Henry-Konstante, definiert nach Gl. 31, benötigt.

$$H'_{H_2O,L} = \frac{c_{iG}}{c_{iL}} \quad \text{Gl. 31}$$

Wie Tab. 4.12 zeigt, ergibt sich bei der höchsten in [45] untersuchten Temperatur von 292 °C eine Verdopplung der H₂O-Konzentration in der Flüssigphase für Benzophenon ($H'_{H_2O,L} \approx 0,5$) und eine Erniedrigung der H₂O-Konzentration für Squalan. Da bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit kein Wasser im Feed vorgelegt wurde, ist im Dreiphasen-System insgesamt nicht von einer merklichen höheren H₂O-Konzentration am Katalysator auszugehen gegenüber den zweiphasigen Versuchen von D. Schollenberger (und damit auch nicht von einer hemmenden Wirkung von H₂O).

Tab. 4.12: Stoffdaten und H₂O-Löslichkeit für Benzophenon und Squalan bei 292 °C [45]

	M in g/mol	ρ_L in kg/m³	H_{H₂O,L} in bar	H'_{H₂O,L}
Benzophenon	182	877	110	0,49
Squalan	423	629	98	1,4

Weitere Einflüsse der Produkte der Methanisierung auf das Gesamtsystem könnten die nachfolgend beschriebenen sein:

- Die gelösten Produkte ändern die Eigenschaften der Suspension merklich
- Der Abtransport der Produkte behindert den Antransport der Edukte

Die Untersuchung dieser Effekte hätte jedoch den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Der Einfluss von gelöstem Wasser auf die Löslichkeit von H₂ und CO in Fischer-Tropsch Flüssigkeit wurde von Karandikar et al. [228] untersucht. Demnach kann gelöstes Wasser die Löslichkeit von H₂ und CO erhöhen. Ein solcher Effekt würde sich bei der Dreiphasen-Methanisierung positiv auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit auswirken und sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

4.4 Abschließender Vergleich und Auswahl

Von den 5 untersuchten Suspensionsflüssigkeiten haben sich die zwei Wärmeträgeröle, X-BF und DBT, als zumindest einsetzbar herausgestellt (Tab. 4.13). Allerdings konnte keine Flüssigkeit identifiziert werden, die für die Bedingungen der Dreiphasen-Methanisierung gut geeignet ist.

Das Silikonöl X-BF zeichnet sich relativ zu den anderen Flüssigkeiten durch eine hohe Löslichkeit für die Eduktgase, einen hohen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten und einen verhältnismäßig geringen Preis aus (Abb. 4.21). Der Dampfdruck von X-BF ist moderat. Der größte Nachteil von X-BF ist die bereits bei 250 °C beobachtete Zersetzung unter Methanisierungsbedingungen. So besteht die Gefahr, dass Si-haltige Komponenten ins Erdgasnetz eingespeist werden.

DBT ist die einzige der untersuchten Flüssigkeiten, die nach jetzigem Stand unter Methanisierungsbedingungen ausreichend stabil ist. Erst bei Einsatz unter hohen Temperaturen lässt sich eine merkliche Zersetzung beobachten. Die geringe Eduktgas-Löslichkeit, der volumetrische Stoffübergangskoeffizient und der hohe Dampfdruck sind jedoch gegenüber X-BF nachteilig.

Der vernachlässigbar geringe Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten und Perfluorpolyethern macht diese Stoffgruppen für die Dreiphasen-Methanisierung interessant. Aufgrund des derzeit hohen Preises von > 1000 €/kg sind sie noch nicht für eine großtechnische Anwendung einsetzbar. Laut dem Projektpartner IoLiTec GmbH könnten jedoch die Kosten für die betrachteten IL auf < 100 €/kg gesenkt werden, wenn die Produktion in größeren Mengen (> 1 t/a) erfolgte.

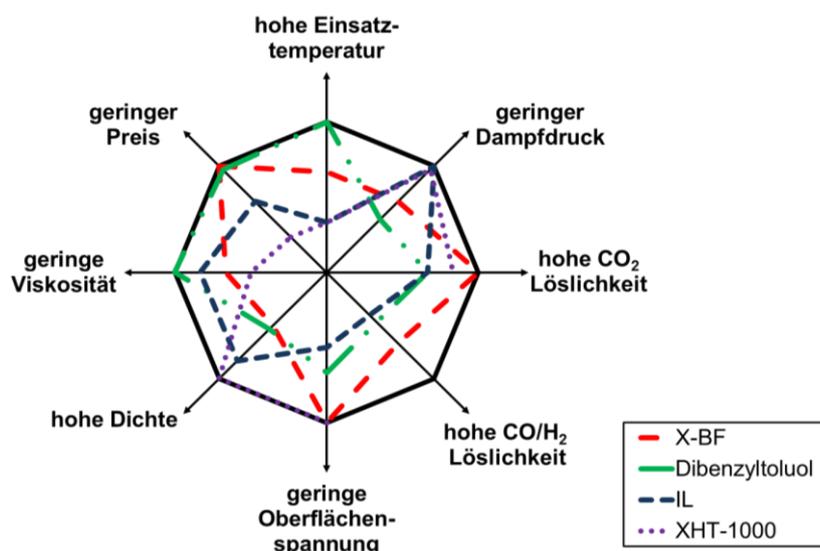


Abb. 4.21: Vergleich verschiedener Suspensionsflüssigkeiten für die Dreiphasen-Methanisierung (Bewertung der Stoffdaten bei Methanisierungstemperatur)

Da bei den untersuchten Vertretern dieser Stoffklassen (IL und PFPE) bei der Methanisierung eine Zersetzung beobachtet werden konnte, die zur vollständigen Desaktivierung des Katalysators führt, sind diese Flüssigkeiten jedoch ungeeignet für die Dreiphasen-Methanisierung. Die IL sind aber auch aufgrund der hohen Oberflächenspannung und der geringen Löslichkeit für CO und H₂ eher ungeeignet.

Der Perfluorpolyether XHT-1000 hingegen weist vorteilhafte Eigenschaften für die Methanisierung auf, was sich vor allem durch einen hohen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten zeigt. Die Zersetzung von XHT-1000 wurde durch das Trägermaterial des Katalysators (Al_2O_3) verursacht. Bei Entwicklung eines Katalysators mit einem anderen Trägermaterial könnte XHT-1000, abgesehen vom Preis, eine interessante Alternative zu X-BF und DBT sein.

Tab. 4.13: Abschließende Bewertung der untersuchten Suspensionsflüssigkeiten

Flüssigkeit	Einsatztemperatur	Löslichkeit	Stoffübergangskoeffizient	Bewertung
DBT	gut - sehr gut	befriedigend	befriedigend	geeignet
X-BF	ausreichend	sehr gut	gut	einsetzbar
XHT-1000	ungenügend	k. A.	sehr gut	ungeeignet
[PMPip][BTA]	ungenügend	befriedigend	befriedigend	ungeeignet
[N ₁₁₄][BTA]	ungenügend	befriedigend	befriedigend	ungeeignet

5. Hydrodynamik

5.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Messungen von Blasengröße, relativem Gasgehalt und Strömungsregime im Zwei- und Dreiphasen-System kann der für die Methanisierungsversuche (Kap. 7) eingesetzte Stahlreaktor mit einem 180 mm langen Glaszylinder versehen werden ($d_R = 24,6$ mm). Hierfür wird der Glaszylinder zwischen zwei mittels Gewindestangen gegeneinander verpresste Flansche eingespannt und in den Stahlreaktor integriert (Abb. 5.1). Um das Ausdehnen der Gewindestangen bei erhöhten Temperaturen auszugleichen, werden Tellerfedern eingesetzt. Der Glasbereich kann auf verschiedene Höhen in den Stahlteil integriert werden, bei den hier beschriebenen Versuchen wurde er meist 280 mm über dem Gasverteiler eingesetzt. Die Auslegung sowie eine technische Zeichnung des Glasreaktors sind im Anhang (Kap. 10.1.3) zu finden. Der Glasreaktor kann unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 6 mit Drücken bis 10 bar betrieben werden. Als Schutzvorrichtung wird der Glaszylinder durch eine zusätzliche Kunststoffeinhäusung aus Polycarbonat (Anhang, Abb. 10.8) abgeschirmt.

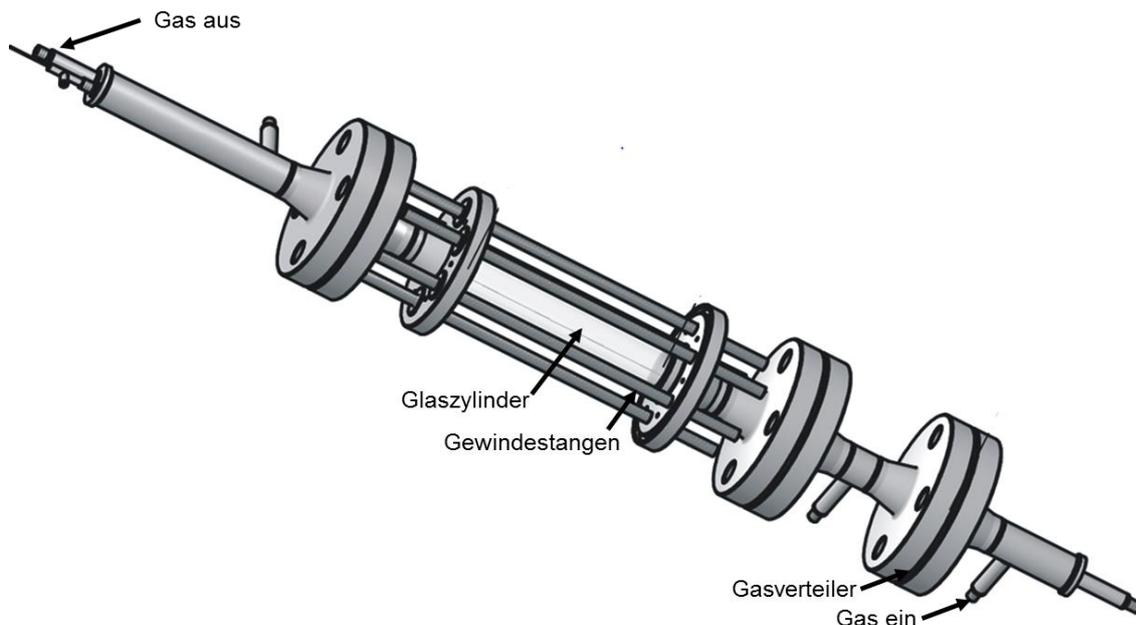


Abb. 5.1: Blasensäule mit Glaszylinder zur Messung der hydrodynamischen Kenngrößen

Die Ermittlung von ε_G erfolgt durch Bestimmung des Höhenunterschieds zwischen der begasten und der unbegasten Suspension (Gl. 32). Bei Schaumbildung wird der Füllstand unter dem Schaum abgelesen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Schaum das Flüssigkeitsinventar des Messbereichs vermindert und somit Messfehler verursacht. Bei zu großer Schaumbildung wurden die Messpunkte nicht verwendet. Jeder Messpunkt wird unabhängig voneinander mindestens zweimal gemessen und das Ergebnis gemittelt. Ist die Abweichung zwischen diesen Messpunkten zu groß ($> 15 - 20$ %), so werden die Messpunkte verworfen. Für relative Gasgehalte $< 1\%$ ist

der Messfehler häufig sehr groß, sodass diese Messpunkte selten verwendet werden können. Für $\varepsilon_G > 5 \%$ ist der relative Fehler in der Regel $< 10 \%$, oft $< 1 \%$.

Das Verhältnis $h_{unbegast} / d_R$ ist für alle nachfolgend gezeigten Versuche > 12 . Ein Versuch zum Einfluss der Säulenhöhe hat jedoch gezeigt, dass auch ein Verhältnis von 8,9 dieselben Ergebnisse liefert (Anhang, Abb. 10.39).

$$\varepsilon_G = \frac{h_{begast} - h_{unbegast}}{h_{begast}} \quad \text{Gl. 32}$$

Bei jedem Betriebspunkt wird die Flüssigkeitssäule mehrmals pro Einstellung mit einer High Speed Kamera Casio EX-FH25 fotografiert. Mit Hilfe eines auf der Aufnahme sichtbaren Lineals sowie mit der Bildbearbeitungssoftware IMAGEJ kann der Füllstand sowie die Blasengröße ermittelt werden (Anhang, Abb. 10.9). Zur Ermittlung der Blasengröße werden mindestens 30 Blasen vermessen und der Sauterdurchmesser nach Gl. 33 (für kugelförmige Blasen) verwendet.

$$d_B = \frac{\sum_i d_i^3}{\sum_i d_i^2} \quad \text{Gl. 33}$$

Das Strömungsregime kann aus der Blasengrößenverteilung, anhand der Dynamik der Füllstandshöhe sowie aus den Auftragungen von ε_G vs. u_G ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 3 Kampagnen zur Hydrodynamik mit jeweils zahlreichen Versuchsreihen durchgeführt (Tab. 5.1). Insgesamt wurden 7 verschiedene Flüssigkeiten (4 IL und 3 Öle), zwei Feststoffe, zwei Gasverteiler sowie zahlreiche Gasdichten und Feststoffbeladungen untersucht.

Tab. 5.1: Übersicht über Kampagnen zur Bestimmung hydrodynamischer Größen ($d_R = 24,6 \text{ mm}$)

Kampagne	H-1	H-2	H-3
Zielgrößen	$\varepsilon_G, d_B, u_{G,trans}$	$\varepsilon_G, d_B, u_{G,trans}$	$\varepsilon_G, u_{G,trans}$
u_G in cm/s	0,4 – 4	0,5 – 4	0,4 – 3
Gase	N ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO	Ar, H ₂ , CO ₂	Ar, H ₂ , CO ₂
p in bar	1 – 5	1 – 2	1
ρ_G in kg/m ³	0,0423 – 3,221	0,045 – 1,914	0,0473 – 1,17
Flüssigkeiten	DBT, [BMMIM][BTA], X-BF, X-MT	DBT, [PMPip][BTA], [N ₁₁₁₄][BTA]	X-BF, [P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]
Temperatur T in °C	50 – 300	150 – 270	150 – 240
Feststoff	Ni/Al ₂ O ₃ (porös)	Ni/Al ₂ O ₃ (porös)	Ni/Al ₂ O ₃ (porös) Ni (kompakt)
ρ_P in kg/m ³	1585 ($\rho_{P, getränkt}$ ca. 2100 kg/m ³)	1585	Ni/Al ₂ O ₃ : 1585 Ni: 8900
v_{CSL} in %	0; 2,3 – 4,8	0; 1,9 – 2,8	0; 0,31 – 3,6
d_p in μm	50 – 100; 100 – 160; 100 – 200; 200 – 400	50 – 100	20 – 50; 100 – 160
Gasverteiler (Tab. 10.2)	G-25-1; G-25-2	G-25-1	G-25-1

5.2 Versuchsergebnisse

5.2.1 Einfluss von Gasgeschwindigkeit und Gasdichte

Einfluss von u_G auf Strömungsregime und relativen Gasgehalt

Wie in Kap. 3.2.1 beschrieben und damit übereinstimmend in Abb. 5.2 gezeigt, besteht im homogenen Regime ein linearer Zusammenhang zwischen ε_G und u_G , während die Kurve im heterogenen Regime abflacht. In dem Foto links ist die homogene Blasengrößenverteilung erkennbar. Die Übergangsgasgeschwindigkeit $u_{G,trans}$ liegt bei 1 – 1,5 cm/s. Der frühe Übergang ist nach Deckwer [68] charakteristisch für Lochplatten. Kolbenblasenströmung wird bereits bei $u_G = 3$ cm/s erreicht, was für kleine Reaktoren und Flüssigkeiten mit Viskositäten ab ca. 3 mPa s typisch ist [148]. Allerdings ist die Definition von Kolbenblasenströmung nicht eindeutig. In dieser Arbeit wurde Kolbenblasenströmung angenommen, wenn die Bedingung $d_B > 0,5 d_R$ erfüllt war. Kolbenblasenströmung, bei der die Strömung abwechselnd aus Gas- und Flüssigkeitskolben besteht (siehe z. B. Abb. 5.9), wurde bei $T = 230 - 300$ °C im Zweiphasen-System nicht beobachtet.

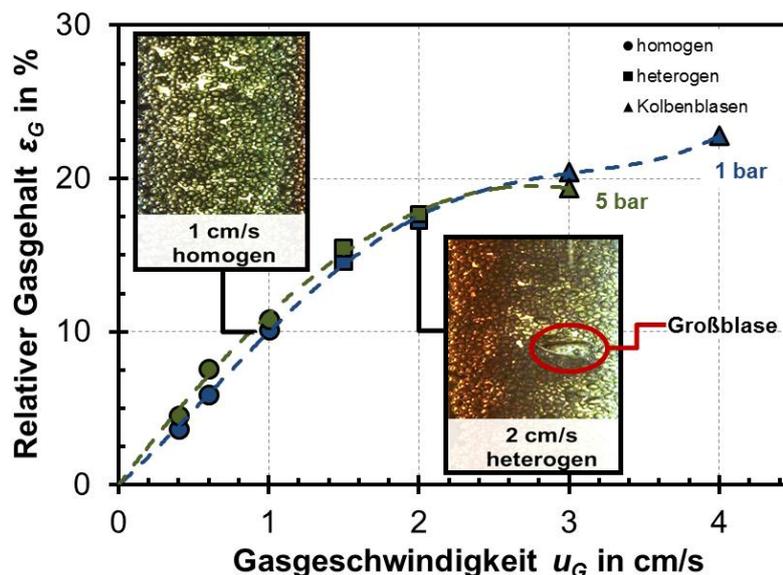


Abb. 5.2: Einfluss des Strömungsregimes auf den Verlauf $\varepsilon_G = f(u_G)$ für das Beispiel N_2/X -BF bei 250 °C ($\eta_L = 3,5$ mPa s); (Fotos gelten für 1 bar-Versuche)

Einfluss von u_G auf Blasengröße, -form und – aufstiegsgeschwindigkeit

Im homogenen Regime sind die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit u_B und die Blasengröße d_B nahezu konstant (Abb. 5.3). Die Gasbelastung beeinflusst in diesem Regime somit hauptsächlich die Blasenbildungsfrequenz. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die erhöhte Gasgeschwindigkeit (pro Loch) vor allem den Gasimpuls auf die am Gasverteiler anhaftende und wachsende Blase erhöht. Dieser Gasimpuls führt zwar zum schnelleren Wachstum der Blase, die Blasen reißen jedoch auch schneller vom Gasverteiler ab und die Blasenbildungsfrequenz wird erhöht. Bei zu großer Blasendichte findet Blasenkoaleszenz statt und das heterogene Regime liegt vor. Die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit von $u_B < 10$ cm/s

im homogenen Regime ist verhältnismäßig gering. Deckwer [68] gibt als Richtwert 18 – 24 cm/s an. Krishna [99] hat für einen Reaktor mit $d_R = 50$ mm und Wasser/Luft $u_B > 20$ cm/s gemessen. Im Vergleich zu Wasser/Luft-Systemen führt das geringe σ_L von X-BF zu kleineren Blasen und damit durch eine verringerte Auftriebskraft zu kleineren Aufstiegsgeschwindigkeiten (zusammen mit dem geringen $d_{Loch} = 100$ μ m). Zudem hat der geringe Reaktordurchmesser von 24,6 mm zur Folge, dass u_B gesenkt wird. Dies ist auf Wandeffekte zurückzuführen, da die Wand die Blasen beim Aufstieg bremsen kann [99].

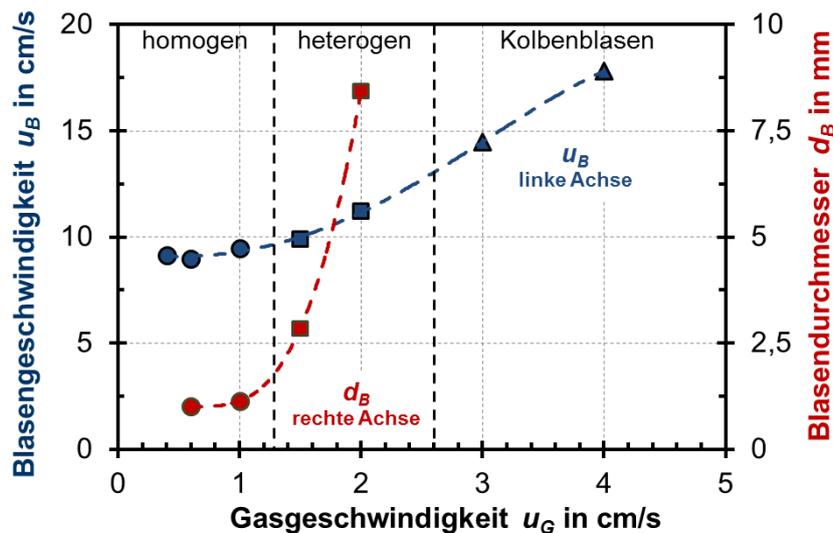


Abb. 5.3: Einfluss des Strömungsregimes auf die berechnete Blasenaufstiegsgeschwindigkeit u_B und den Sauterdurchmesser der Blasen d_B für N_2/X -BF bei 250 °C

Wichtig ist neben Blasenaufstieg und Blasengröße auch die Blasenform. Kleine kugelförmige Blasen führen zu einer hohen spezifischen Phasengrenzfläche, allerdings kann k_L nach Gerstenberg [114] für sich deformierende Blasen 4,5-fach größer sein als für Kugelblasen.

Während die Oberflächenspannung zur Stabilisierung der Kugelform von Blasen beiträgt, sorgen die durch den Blasenaufstieg bedingten fluidmechanischen Kräfte für die Blasenverformung bzw. den Blasenzerfall (siehe Kap. 3.2.3). Für X-BF im homogenen Regime sind d_B und u_B klein, die Blasen sind, wie in Abb. 5.2 erkennbar, kugelförmig oder leicht ellipsoid. Großblasen im heterogenen Regime sind stärker deformiert (siehe Großblase in Abb. 5.2). Die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen im homogenen Regime ist im Schwarm geringer als für Einzelblasen in einer ruhenden Flüssigkeit. Dies ist nach Brauer [229] auf zwei Effekte zurückzuführen: Erstens bewirken die aufsteigenden Blasen eine den Aufstieg bremsende Gegenströmung der Flüssigkeit, wobei die Gegenströmung der Flüssigkeit mit der Blasenanzahl zunimmt, zweitens liegt im Schwarm ein erhöhter Impulstransport vor. Die meisten Untersuchungen beziehen sich jedoch auf Einzelblasen. Für die Modellierung ist es daher wichtig, zu überprüfen, in wie weit Ergebnisse aus Untersuchungen an Einzelblasen auf das hier beschriebene System übertragbar sind. Dazu sind zunächst zwei in Abb. 5.4 angegebene Kennzahlen wichtig, die Eötvös- und die

Reynoldszahl (Gl. 34 und Gl. 35). Die außerdem angegebene Flüssigkeitskennzahl K_f beschreibt das Verhältnis von Oberflächen- zu Reibungskraft.

$$Eo_B = \frac{g \cdot (\rho_L - \rho_G) \cdot d_B^2}{\sigma_L} \quad \text{Gl. 34}$$

$$Re_B = \frac{\rho_L \cdot d_B \cdot u_B}{\eta_L} \quad \text{Gl. 35}$$

Mit Hilfe von Abb. 5.4 kann mit den genannten Kennzahlen die Blasenform abgeschätzt werden. Die Referenzpunkte nach Tab. 5.2 liegen knapp im Bereich für nicht mehr kugelförmige Blasen. Tatsächlich sind die Blasen, wie in Abb. 5.2 zu sehen, noch kugelförmig oder leicht ellipsoid, sodass das gezeigte Diagramm als Orientierung zur Abschätzung der Blasenform akzeptabel erscheint.

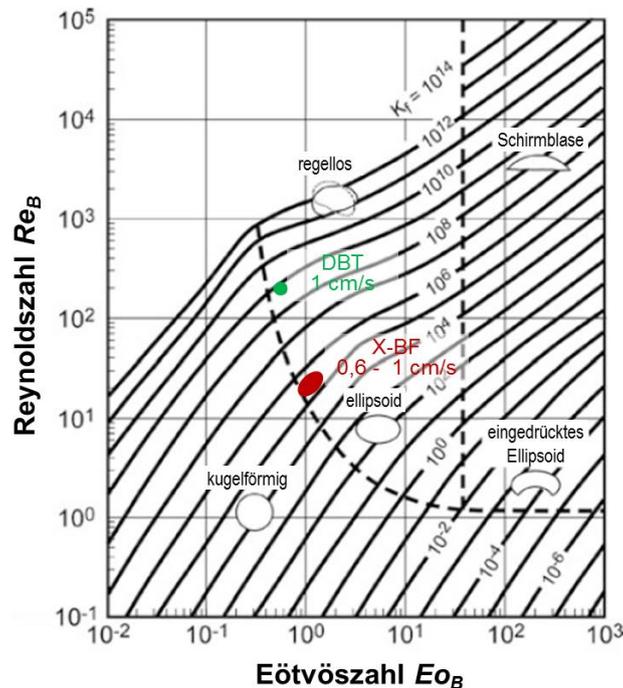


Abb. 5.4: Form einzelner Blasen und Tropfen in einer Flüssigkeit (aus [69], in [230])

Tab. 5.2: Angaben zur Berechnung der Blasenform in Abb. 5.4 für drei Referenzpunkte

L-Phase	T °C	u_G cm/s	d_B in mm	u_B cm/s	ρ_L kg/m ³	η_L mPa s	σ_L mN/m	Eo	Re	K_f
X-BF	250	0,6	1,01	9,0	780	3,5	7,7	1,0	20,2	$2,4 \cdot 10^5$
X-BF	250	1	1,14	9,5	780	3,5	7,7	1,3	23,9	$2,4 \cdot 10^5$
DBT	200	1	1,24	12,4	911	0,7	24,1	0,56	199	$5,2 \cdot 10^9$

Gasdichte

Die Gasdichte beeinflusst die Hydrodynamik über die Veränderung des Auftriebs durch die Gewichtskraft der Blase und durch Koaleszenzminderung.

Die **Verringerung des Auftriebs** durch die Gasdichte-Vergrößerung kann für das hier betrachtete System vernachlässigt werden, denn das größte untersuchte ρ_G

beträgt $3,2 \text{ kg/m}^3$ bei $\rho_{X-BF} (250 \text{ °C}) = 780 \text{ kg/m}^3$. Eine Änderung der Temperatur um 5 °C hat eine größere Änderung des Terms $(\rho_L - \rho_G)$ zur Folge als die größte untersuchte Gasdichteänderung.

Wichtiger ist die **Abnahme der Koaleszenz** bei zunehmender Gasdichte. Ein Einfluss von ρ_G auf ε_G durch Koaleszenzminderung ist jedoch erst im heterogenen Regime zu erwarten ([98, 105] bzw. Kap. 3.2.4). Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen ist das heterogene Regime nur in einem kleinen u_G -Bereich messbar, da der Übergang zur Kolbenblasenströmung früh erfolgt. Teilweise ist im heterogenen Regime nur 1 Großblase über die gesamte Kolonnenhöhe vorhanden, insgesamt ist der Anteil an Großblasen gering. Daher sollte hier kein merklicher Gasdichteinfluss erkennbar sein. Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit decken sich mit o. g. Ergebnissen aus der Literatur, die einen geringen Einfluss von ρ_G auf ε_G im homogenen Regime beschreiben (Abb. 5.5 sowie Anhang, Abb. 10.33). Für $u_G = 1 \text{ cm/s}$ ist lediglich für die G/L-Versuche mit der geringsten Gasdichte ($\rho_G = 0,046$) kg/m^3 ein Einfluss erkennbar, wobei die nächst größere gemessene Gasdichte mehr als eine Größenordnung größer ist. Bei $u_G = 3 \text{ cm/s}$ werden bei der geringsten Gasdichte wieder die kleinsten ε_G erzielt, der Effekt ist jedoch gering. Für die G/L/S-Versuche mit $u_G = 3 \text{ cm/s}$ scheint der Einfluss der Gasdichte etwas größer zu sein. Insgesamt ist der Einfluss von ρ_G im untersuchten Bereich aber vernachlässigbar.

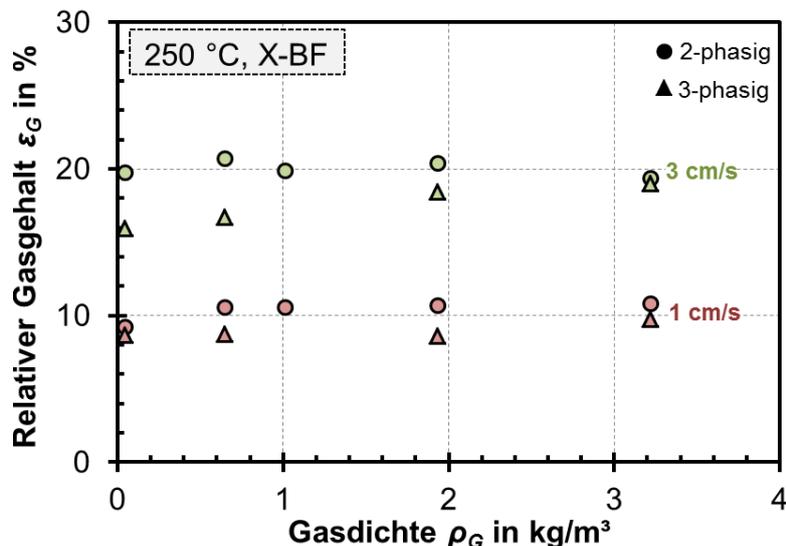


Abb. 5.5: Einfluss der Gasdichte auf ε_G für 2- und 3-phasige Systeme bei 2 verschiedenen u_G bei Kampagne H-1 (3-phasig: $V_{CSL} = 2,4 \%$, $d_P = 100 - 160 \mu\text{m}$, Gase: H_2 , N_2 , CO_2)

Nach Krishna [99] beeinflusst die Gasdichte den Übergang homogen/heterogen, da mit steigender Dichte durch Verringerung der Stabilität von Großblasen das homogene Regime stabilisiert werden kann. Dies soll im Folgenden überprüft werden. Da u_G aus anlagentechnischen Gründen nur in großen Schritten variiert wurde, kann $u_{G,trans}$ nicht genau angegeben werden. Bei manchen Versuchen konnte ein Einfluss der Gasdichte auf die Übergangsgeschwindigkeit identifiziert werden (Tab. 5.3; weitere Messwerte siehe Anhang, Abb. 10.34). Allerdings konnte der Effekt

nicht bei allen Versuchen nachgewiesen werden, was auf die bereits erwähnte große Schrittweite bei Variation von u_G zurückzuführen sein kann.

Tab. 5.3: Einfluss der Gasdichte auf die Übergangsgasgeschwindigkeiten für zwei Flüssigkeiten

	[P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA] (200 °C)		X-BF (180 °C)		
ρ_G in kg/m ³ (Gas)	0,051 (H ₂)	1,02 (Ar)	0,054 (H ₂)	1,06 (Ar)	1,17 (CO ₂)
$u_{G,trans}$ in cm/s	0,7 – 0,9	1,2 – 1,5	0,7 – 1	1,2 - 1,5	1,2 - 1,5

Fazit zum Einfluss von u_G und ρ_G

- Das heterogene Regime sowie Kolbenblasenströmung werden bei verhältnismäßig kleinen u_G erreicht
- Im untersuchten System werden kleine Blasenaufstiegsgeschwindigkeiten gemessen, was zu großen ϵ_G führt
- Im homogenen Regime beeinflusst u_G vor allem die Blasenbildungsfrequenz, während d_B und u_B sich kaum ändern
- Die Gasdichte hat keinen merklichen Effekt auf ϵ_G im homogenen Regime, allerdings kann sich mit steigendem ρ_G der Übergang homogen/heterogen zu größeren u_G verschieben

5.2.2 Flüssigkeitseinfluss

Für die Auswahl einer Suspensionsflüssigkeit muss der Einfluss von ρ_L , vor allem aber der von η_L und σ_L auf die Hydrodynamik geklärt werden. Bei Betriebstemperatur der Methanisierung sind η_L und σ_L für die betrachteten Flüssigkeiten moderat (Tab. 5.4). Eine Ausnahme ist die Oberflächenspannung von ionischen Flüssigkeiten, die mit der Temperatur nur langsam abnimmt. Einige der betrachteten IL haben bei 300 °C höhere σ_L als X-BF bei Raumtemperatur (≈ 20 mN/m).

Tab. 5.4: Stoffdaten für die untersuchten Flüssigkeiten (Details siehe Kap. 4.3.2 und Kap. 10.2.3); kursiv gedruckte Werte sind durch Extrapolation ermittelt worden

Flüssigkeit	Temperatur in °C	Dichte in kg/m ³	Viskosität in mPa s	Oberflächenspannung in mN/m
DBT <i>M = 272 g/mol</i>	200	911,1	0,71	24,12
	300	836,5	0,38	15,43
X-MT <i>M unbekannt</i>	200	790,1	2,60	Siehe X-BF
	300	700,7	1,43	
X-BF <i>M ≈ 3200 g/mol</i>	200	820,1	5,08	10,26
	300	740,1	2,58	5,07
[BMMIM][BTA] <i>M = 433 g/mol</i>	200	1259,0	1,43	25,34
	300	1167,2	0,45	21,06
[N₁₁₁₄][BTA] <i>M = 396 g/mol</i>	200	1237,7	1,61	31,66
	300	1149,5	0,51	27,98
[PMPip][BTA] <i>M = 422 g/mol</i>	200	1259,3	1,56	28,9
	300	1173,4	0,48	25,26
[P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] <i>M = 764 g/mol</i>	200	940,0	2,48	19,26
	300	867,7	0,75	11,41

Durch Temperaturzunahme ist eine Zunahme von ϵ_G zu erwarten, da η_L und σ_L abnehmen. Diese Ergebnisse lassen sich nur teilweise bestätigen (Abb. 5.6). Für

tiefe Temperaturen und große Gasgeschwindigkeiten ist der Temperatureinfluss erwartungsgemäß, bei kleinen u_G ($< 1 - 2$ cm/s je nach Flüssigkeit) und ab ca. 200 °C ist der Einfluss von T gering bzw. kann sich auch umkehren. Der starke Einfluss bei $T = 100$ °C – 200 °C für X-BF und [PMPip][BTA] ist auf die in diesem Temperaturbereich deutliche Abnahme der Viskosität zurückzuführen. Die Viskosität nimmt dabei für X-BF um den Faktor 3, die von [PMPip][BTA] um den Faktor 6 ab. Dass der Temperatureinfluss für kleine u_G gering ist, ist ein Indiz dafür, dass die Viskosität vor allem die Koaleszenzeigenschaften und damit $u_{G,trans}$ beeinflusst.

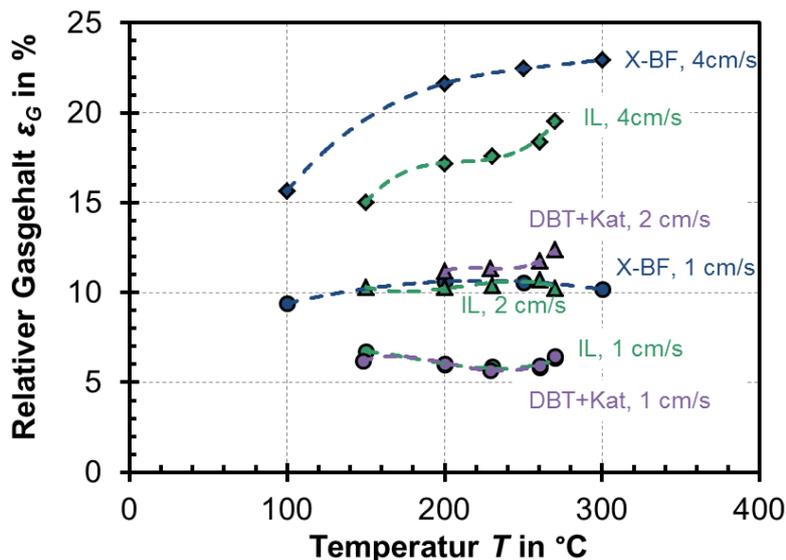


Abb. 5.6: Temperatureinfluss auf ϵ_G für X-BF (zweiphasig), DBT mit $V_{CSL} = 2,7$ % und dem IL [PMPip][BTA] (zweiphasig); (Kreis: $u_G = 1$ cm/s; Dreieck: $u_G = 2$ cm/s; Quadrat: $u_G = 4$ cm/s); Kampagnen H-1 und H-2

Vergleich der Wärmeträgeröle

Mit den Silikonölen X-BF und X-MT kann der Einfluss der Viskosität untersucht werden, mit DBT der einer hohen Oberflächenspannung. Für kleine u_G erreicht X-BF überraschenderweise die höchsten ϵ_G , wobei die Unterschiede zwischen den Ölen gering sind und mit zunehmendem T abnehmen (Abb. 5.7). Im homogenen Regime hat eine erhöhte (aber moderate) Viskosität eventuell einen leicht positiven Einfluss auf ϵ_G , da mit steigender Viskosität die Widerstandskraft steigt und damit die Blasenauftiegs geschwindigkeit sinkt. Die höhere Viskosität von X-BF führt jedoch zu einem deutlich früheren Regimewechsel als bei den beiden anderen Ölen ($u_{G,trans} = 1 - 1,5$ cm/s, Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Die Stabilität des homogenen Regimes bei X-MT bis $u_G = 2$ cm/s könnte auch auf oberflächenaktive Substanzen zurückzuführen sein, da X-BF bei 300 °C etwa die Viskosität von X-MT bei 200 °C hat, X-BF jedoch deutlich früher das heterogene Regime erreicht. Möglich wäre auch, dass die Stoffdaten von X-BF und X-MT bei 300 °C nicht den durch Extrapolation erhaltenen Werten entsprechen.

DBT schäumt stark (Abb. 5.8), sodass mit größeren u_G teilweise keine Messwerte für ϵ_G ermittelt werden konnten. Durch Feststoffzugabe und höhere Temperaturen nimmt die Schäumungstendenz jedoch ab.

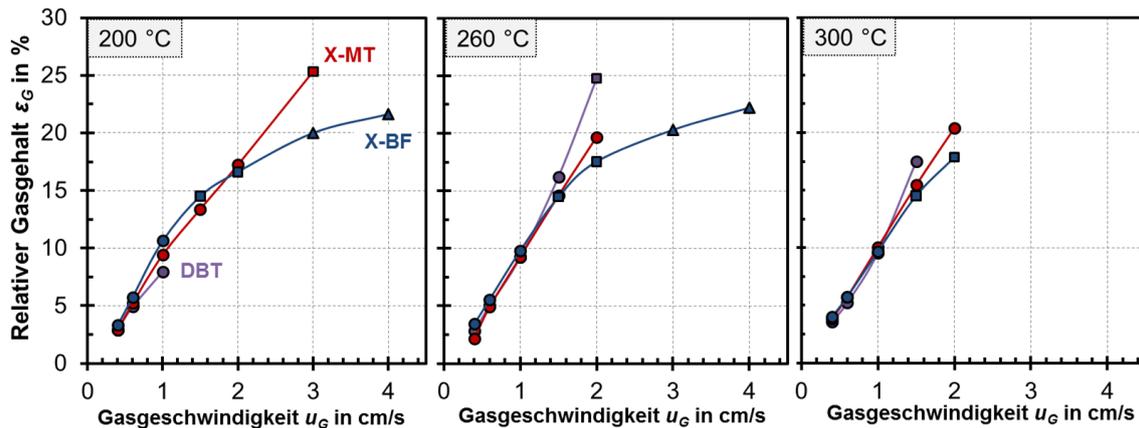


Abb. 5.7: Vergleich der drei Wärmeträgeröle für 1 bar und N₂ im Zweiphasen-System; (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)

Hydrodynamik von ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gemäß der zugänglichen Literatur erstmals die Hydrodynamik von IL in Blasensäulen bei Temperaturen über 100 °C untersucht. Bekannt ist, dass IL bei Raumtemperatur geringe Werte für ϵ_G und $k_L a$ zeigen, was mit der hohen Viskosität von IL erklärt wird (siehe Kap. 3.2.4). Abb. 5.8 zeigt, dass das Blasenbild des IL [BMMIM][BTA] bei 200 °C wesentlich schlechter ist als das von X-BF und DBT. Da die Viskosität von X-BF 3,5 mal höher ist als die des IL, kann das Verhalten der IL allerdings nicht alleine auf η_L zurückgeführt werden. Auch bei Messungen im G/L/S-System wurden geringere ϵ_G für IL gegenüber Ölen festgestellt (Anhang, Abb. 10.35).

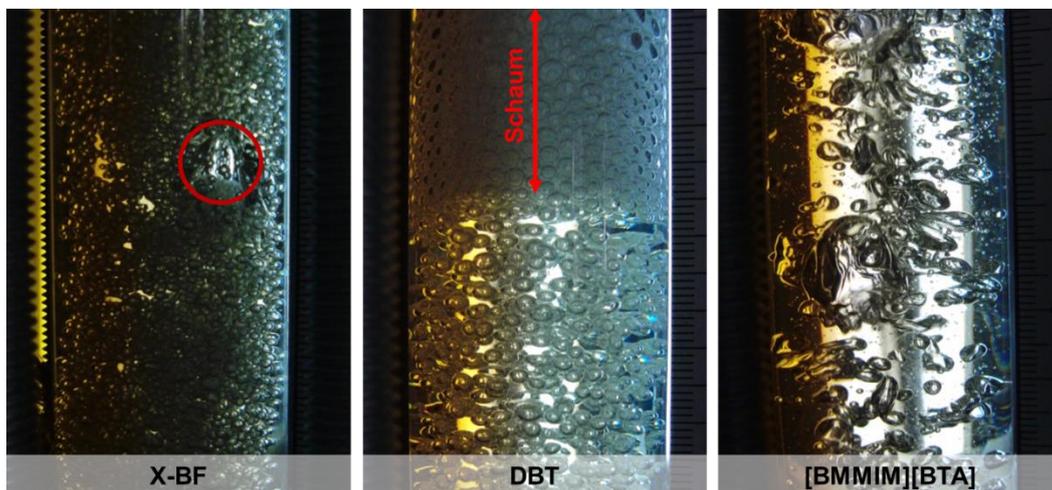


Abb. 5.8: Blasenbild für verschiedene Flüssigkeiten bei 200 °C, 1 bar und $u_G = 2$ cm/s mit N₂; (roter Kreis markiert große Blase); X-BF und [BMMIM][BTA]: heterogenes Regime, DBT: homogenes Regime

IL eignen sich zur Untersuchung des Viskositätseinflusses auf den Regimeübergang, da, wie bereits erwähnt, η_L stark temperaturabhängig ist, σ_L hingegen kaum. Wie Abb. 5.9 zeigt, wird für 20 °C und eine Viskosität von 133 mPa·s bei [PMPip][BTA] selbst für die kleinste untersuchte u_G von 0,4 cm/s Kolbenblasenströmung detektiert. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Zhang et al. [116], die bereits für u_G von 0,1 -

0,2 cm/s Blasenkoaleszenz bei IL festgestellt haben. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Viskosität und die Regimeübergänge verschieben sich zu höheren u_G . Der genaue Regimeübergang kann nicht angegeben werden, da nur konkrete Gasgeschwindigkeiten gemessen wurden (grüne Punkte in Abb. 5.9).

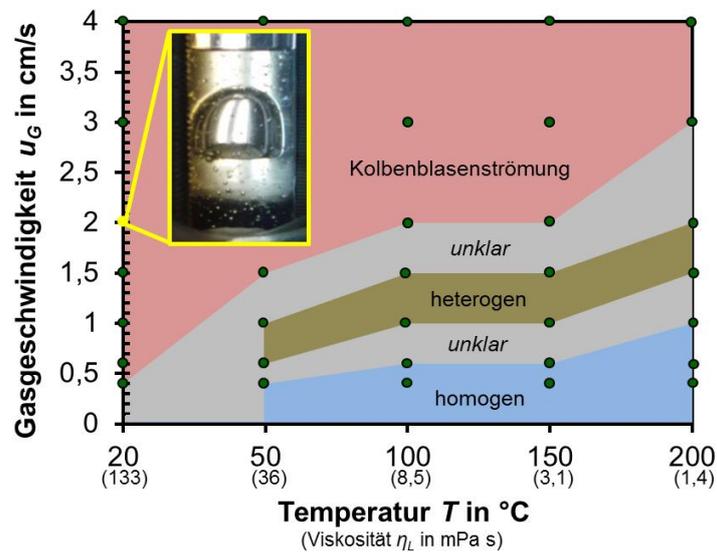


Abb. 5.9: Temperatureinfluss auf den Regimeübergang für [BMMIM][BTA] (Messpunkte: grüne Punkte) mit Foto von Kolbenblasenströmung bei 20 °C und 2 cm/s

Der Sauterdurchmesser der Blasen für [BMMIM][BTA] ist deutlich größer als der für X-BF (Abb. 5.10). Daraus ergibt sich für das IL eine spezifische Phasengrenzfläche a_{GL} von 100 - 200 m^{-1} . X-BF hingegen hat mit a_{GL} bis zu 712 m^{-1} eine verhältnismäßig große spezifische Phasengrenze.

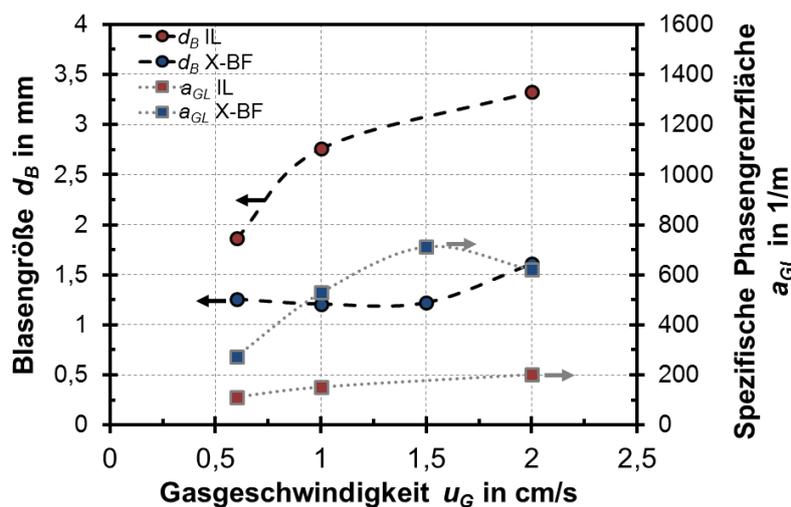


Abb. 5.10: Vergleich von dem IL [BMMIM][BTA] und X-BF bei 200 °C, N_2 , 1 bar und $V_{C_{SL}} = 0$ hinsichtlich Blasengröße und spezifischer Phasengrenzfläche

Neben [BMMIM][BTA] wurden aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität auch die IL [PMPip][BTA] und $[\text{N}_{1114}][\text{BTA}]$ eingesetzt. Dabei zeigt sich, dass diese 3 IL sehr ähnliche ε_G aufweisen (Abb. 5.11). [PMPip][BTA] und $[\text{N}_{1114}][\text{BTA}]$ sind nahezu

deckungsgleich. Zusätzlich ist DBT bei 50 °C bzw. 60 °C weniger angegeben, da dann die Stoffwerte denen der IL ähnlich sind:

- [PMPip][BTA], 260 °C: $\rho_L = 1208 \text{ kg/m}^3$; $\eta_L = 0,73 \text{ mPa s}$; $\sigma_L = 26,7 \text{ mN/m}$
- DBT, 200 °C: $\rho_L = 911 \text{ kg/m}^3$; $\eta_L = 0,71 \text{ mPa s}$; $\sigma_L = 24,1 \text{ mN/m}$

Stoffdaten für weitere Temperaturen sind Kap. 4.3.2 zu entnehmen.

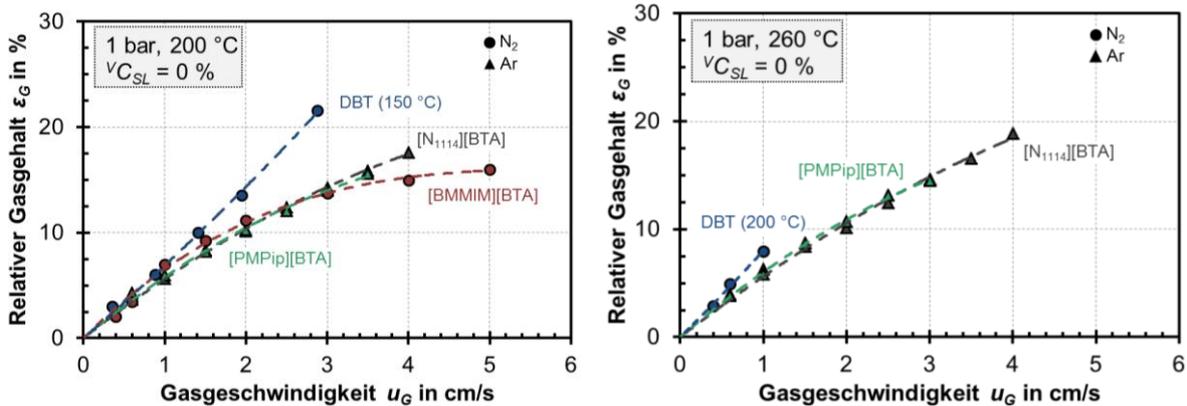


Abb. 5.11: Vergleich von 3 ionischen Flüssigkeiten untereinander sowie mit DBT (Kreis: Kampagne H-1 mit N₂; Dreieck: Kampagne H-2 mit Ar)

Trotz ähnlicher Viskosität und Oberflächenspannung ist der relative Gasgehalt für IL geringer als für DBT. Die hohe Dichte von IL führt durch eine steigende Auftriebskraft eventuell zu einer größeren Blasenauftiegs geschwindigkeit, wobei die Korrelationen aus der Literatur eher einen positiven Einfluss der Flüssigkeitsdichte auf ϵ_G sehen (siehe Kap. 3.2.4). Die geringen Gasgehalte der IL sind auf Koaleszenz direkt am Gasverteiler zurückzuführen, denn bei den 3 bisher gezeigten IL treten die Regimeübergänge homogen/heterogen und heterogen/Kolbenblasenströmung schon bei verhältnismäßig kleinen u_G auf (erkennbar beispielsweise in Abb. 5.8 und Abb. 5.9 sowie durch das früher Abknicken der Kurven in Abb. 5.11). DBT hingegen zeigt späte Regimeübergänge. Eventuell sorgen oberflächenaktive Substanzen in DBT für eine Unterdrückung der Blasenkoaleszenz. Die starke Schaumbildung von DBT ist ein Indiz für die Anwesenheit solcher Substanzen, da auch Schäumen auf oberflächenaktive Substanzen zurückzuführen ist [128] (zur Wirkungsweise von oberflächenaktiven Substanzen siehe Marangoni-Effekt in Kap. 3.2.4).

Um zu identifizieren, ob das hydrodynamische Verhalten der bisher gezeigten IL auf ihre für hohe Temperaturen verhältnismäßig hohe Dichte und Oberflächenspannung zurückzuführen ist, wurde ein IL mit ρ_L und σ_L -Werten ähnlich wie für DBT, [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA], ausgewählt (Stoffwerte siehe Tab. 5.4). Wie Abb. 5.12 zeigt, wird das Blasenbild tatsächlich merklich verbessert und die Koaleszenz gesenkt. Für $u_G = 2 \text{ cm/s}$ kann bei 200 °C noch das heterogene Regime festgestellt werden, während die anderen 3 IL bei dieser u_G bereits Kolbenblasenströmung aufweisen. Es ist allerdings auch erkennbar, dass [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] als einziges der untersuchten IL zur Schaumbildung neigt. Die Schaumbildung in Verbindung mit TGA-Versuchen (Kap. 4.3.1, Abb. 4.7) lässt Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess vermuten.

[P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] hat üblicherweise eine geringere Reinheit als die anderen eingesetzten IL, im Rahmen der Versuche wurde jedoch eine laut Herstellerangabe besonders aufgereinigte Probe eingesetzt. Zu Beginn der Versuche war die Schaumbildung trotzdem so groß, dass die Versuche verworfen wurden (Abb. 5.12 Mitte), mit zunehmender Betriebsdauer hat die Schaumbildung, vermutlich durch Austrag der Verunreinigungen, deutlich abgenommen (Abb. 5.12 rechts). Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob das IL [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] wegen eventuell oberflächenaktiver Substanzen oder wegen geringerer Oberflächenspannung verminderte Koaleszenz im Vergleich zu anderen IL zeigt.

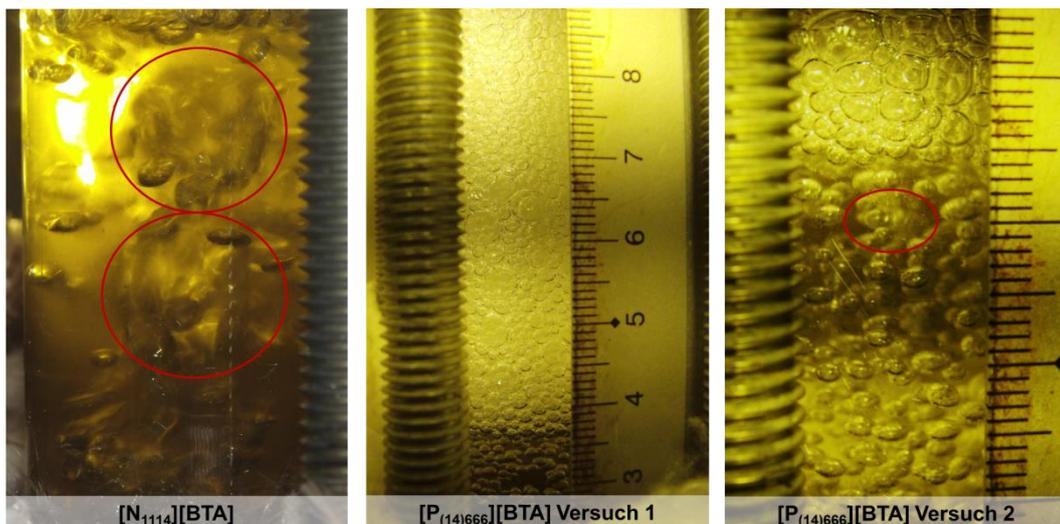


Abb. 5.12: Blasenbild für verschiedene IL bei 200 °C, 1 bar und $u_G = 2$ cm/s mit Ar; (rote Kreise markieren große Blasen); [N₁₁₁₄][BTA]: Kolbenblasenströmung, [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA]: heterogenes Regime; das mittige Bild gilt für $u_G = 1$ cm/s und soll lediglich die Schaumbildung zu Beginn der Versuche zeigen

Fazit zum Flüssigkeitseinfluss

- Die Öle zeigen bessere hydrodynamische Eigenschaften als die IL (höhere ε_G , größere $u_{G,trans}$)
- Eine Erhöhung der Viskosität verschiebt im Wesentlichen die Regimeübergänge zu kleineren u_G
- Bei hohen Temperaturen ist die Oberflächenspannung die wichtigste Flüssigkeitseigenschaft auf ε_G im homogenen Regime
- Die Hydrodynamik von Ölen wird maßgeblich durch oberflächenaktive Substanzen beeinflusst

5.2.3 Dreiphasen-Systeme

Einfluss von Feststoffanteil und Partikelgröße

Feststoffzugabe vermindert für den Großteil der Versuche erwartungsgemäß den relativen Gasgehalt. Dabei nimmt ε_G sowohl mit $V_{C_{SL}}$ (Abb. 5.13 sowie Anhang, Abb. 10.36 und Abb. 10.37) als auch mit d_P (Abb. 5.14) ab. Bei [N₁₁₁₄][BTA] konnte auch eine Zunahme von d_B mit steigendem $V_{C_{SL}}$ beobachtet werden (Abb. 10.37 rechts), in

der Regel verhindert der Feststoff jedoch eine optische Untersuchung der Blasengröße, wie anhand von Abb. 10.38 im Anhang deutlich wird.

In der Literatur wird häufig die Erhöhung der Slurry-Viskosität als Grund für die Verringerung von ε_G bei Feststoffzugabe angegeben (siehe Kap. 3.2.4). Tab. 5.5 zeigt, dass die Zunahme der Slurry-Viskosität nicht alleine den Feststoffeinfluss erklären kann, da deren Änderung gering ist.

Tab. 5.5: Slurry-Viskosität für verschiedene X-BF/Feststoff-Mischungen (berechnet nach Anhang, Tab. 10.26, Gl. 142)

	$v_{C_{SL}} = 0 \%$	$v_{C_{SL}} = 2,4 \%$	$v_{C_{SL}} = 3,4 \%$	$v_{C_{SL}} = 4,6 \%$
$\eta_{SL} (220 \text{ }^\circ\text{C})$ in mPa s	4,33	4,80	4,97	5,24
$\eta_{SL} (250 \text{ }^\circ\text{C})$ in mPa s	3,51	3,88	4,03	4,23
η_{SL}/η_L	1	1,11	1,15	1,21

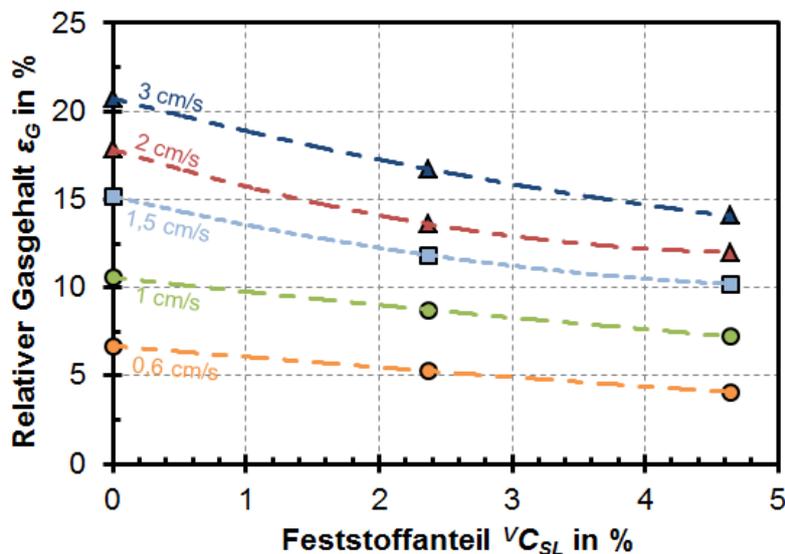


Abb. 5.13: Einfluss von u_G und $v_{C_{SL}}$ auf ε_G und das Strömungsregime in X-BF bei Kampagne H-1; N_2 bei 1 bar und $250 \text{ }^\circ\text{C}$ für $d_P = 100 - 160 \text{ } \mu\text{m}$ (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)

Der Einfluss des Feststoffanteils $v_{C_{SL}}$ kann im homogenen Bereich für Partikel mit $100 - 160 \text{ } \mu\text{m}$ in erster Näherung als linear angenommen werden (Abb. 5.13). Für diese Partikelgröße kann kein Einfluss der Konzentration auf das Strömungsregime erkannt werden. Für $50 - 100 \text{ } \mu\text{m}$ hingegen hat der Feststoffanteil einen merklichen Einfluss auf das vorliegende Regime (Tab. 5.6 und Abb. 5.14). Wie bereits in Kap. 3.2.4 beschrieben, wird in der Literatur angegeben, dass bei geringen d_P und $v_{C_{SL}}$ eine Zunahme von ε_G mit Feststoffzugabe möglich ist. Mena et al. [135] haben zudem eine Stabilisierung des homogenen Regimes für kleine Feststoffanteile identifiziert (siehe auch Abb. 3.15). Im Rahmen dieser Versuche konnte ebenfalls eine Stabilisierung des homogenen Regimes für Partikel mit $50 - 100 \text{ } \mu\text{m}$ und $v_{C_{SL}} = 2,4 \%$ ermittelt werden (Tab. 5.6). Sada et al. [140] haben für benetzbare Partikel mit $d_P < 3 \text{ } \mu\text{m}$ eine Koaleszenzminderung durch Partikel im Film um die Blase

festgestellt. Solche Effekte sind vor allem von nicht benetzbaren Partikeln bekannt. Da eine Analyse der Partikelfraktion von 50 - 100 μm gezeigt hat, dass auch kleine Partikel von wenigen μm in der Fraktion enthalten sind (siehe Anhang, Abb. 10.56) und die eingesetzten Partikel benetzbar sind, könnte der selbe Effekt wie bei Sada et al. aufgetreten sein. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Blasenkoaleszenz ist das Ausdünnen des Films zwischen zwei Blasen von 1 - 10 μm auf ca. 10 nm (siehe auch Kap. 3.2.3). Partikel im μm -Bereich könnten somit den Flüssigkeitsabfluss aus dem Film behindern und damit die Koaleszenz vermindern. Die Koaleszenzminderung für kleine d_P und $V_{C_{SL}}$ führt zwar zu einer Stabilisierung des homogenen Regimes, ϵ_G nimmt jedoch, vermutlich durch die Bildung größerer Primärblasen (siehe Kap. 3.2.3), trotzdem mit Feststoffzugabe ab (Abb. 5.14).

Tab. 5.6: Strömungsregime bei $d_P = 50 - 100 \mu\text{m}$ für die Kampagne H-1 ($\text{N}_2/\text{X-BF}$, 1 bar, 250 °C)

u_G in cm/s	Feststoffanteil $V_{C_{SL}}$ in %		
	0	2,4	4,6
0,6	homogen	homogen	homogen
1	homogen	homogen	Übergang/heterogen
1,5	heterogen	homogen	heterogen
2	Kolbenblasen	heterogen	Kolbenblasen
2,5	Kolbenblasen	Kolbenblasen	Kolbenblasen

Feststofffluidisierung

Wenn Partikel mit einem Durchmesser von 200 – 400 μm eingesetzt werden, kann im untersuchten u_G -Bereich kein homogenes Regime mehr detektiert werden und bereits bei 1 cm/s wird Kolbenblasenströmung erreicht (Abb. 5.14). Das Verschwinden des homogenen Regimes durch Feststoffe wurde bereits von Krishna [136] beschrieben (allerdings für $d_R = 380 \text{ mm}$, $V_{C_{SL}} = 36 \text{ Vol.-%}$ und $d_P \approx 40 \mu\text{m}$). Eine Erklärung für die frühe Kolbenblasenströmung bei $d_P = 200 - 400 \mu\text{m}$ könnte eine unzureichende Feststofffluidisierung sein. Auf dem Gasverteiler liegende Partikel bewirken nach Ityokumbul et al. [231] Blasenkoaleszenz. Die Feststoffe auf dem Gasverteiler verformen entstehende Blasen, sodass diese an benachbarten Öffnungen ineinander gedrückt werden. Koide et al. [192] haben eine Korrelation entwickelt, um die Mindestgasgeschwindigkeit $u_{G,crit}$ zur Fluidisierung des Feststoffes zu berechnen (siehe Anhang Kap. 10.3.3, Gl. 134). Nach dieser Korrelation wären $u_G > 2,7 \text{ cm/s}$ zur Fluidisierung von Partikeln mit 400 μm erforderlich (Tab. 5.7). Folglich verursachen die großen Feststoffteilchen bei zu kleinen u_G Kolbenblasenströmung, da sie auf dem Gasverteiler liegen. Für größere u_G führt der kleine Reaktordurchmesser zur Kolbenblasenströmung.

Tab. 5.7: Angaben zur Berechnung der Mindestgasgeschwindigkeit zur Feststofffluidisierung (bezogen auf Abb. 5.14, 250 °C, N₂)

d_R in m	ρ_L in kg/m ³	η_L in Pa s	σ_L in N/m	ρ_P in kg/m ³	d_P in μm	$v_{C_{SL}}$ in %	$Re_{p\infty}$ -	$u_{G,crit}$ cm/s
0,0246	780,1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	1585	400	2,4	1,38	2,7

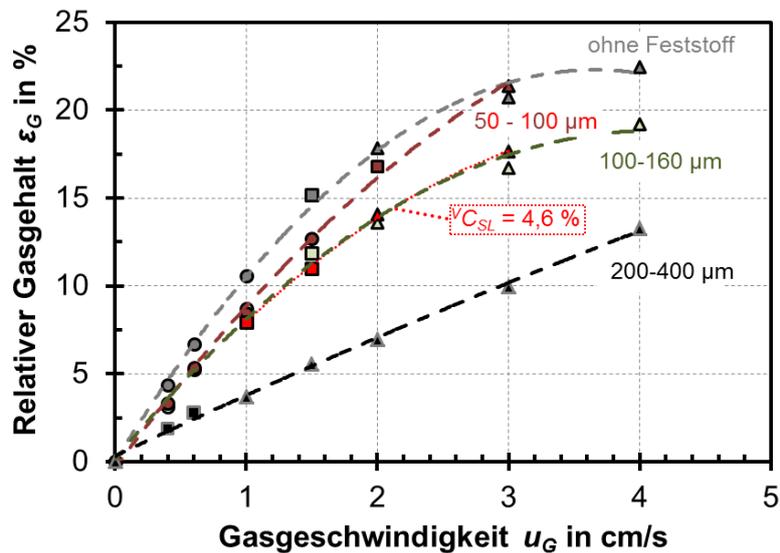


Abb. 5.14: Einfluss von d_P auf ϵ_G und das Strömungsregime in X-BF bei Kampagne H-1; N₂ bei 1 bar, 250 °C und $v_{C_{SL}} = 2,4 \%$ (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)

Temperaturabhängigkeit

Für zweiphasige Systeme nimmt der relative Gasgehalt mit der Temperatur tendenziell ab, da σ_L und η_L sinken (vor allem für hohe u_G und kleine T , siehe Kap. 5.2.2). Wie in Abb. 5.15 links gezeigt, kann eine Temperaturerhöhung in Dreiphasen-Systemen, anders als in G/L-Systemen (Abb. 5.6), zu einer Abnahme von ϵ_G führen. Dies wurde bereits von Deckwer et al. [232] und Behkish et al. [132] beobachtet, wobei sie diesen Effekt nicht abschließend erklären konnten.

Ein temperaturabhängiger Effekt bei Feststoffzugabe könnte über die Änderung der Partikel-Sinkgeschwindigkeit (Gl. 36 [233], Stokescher Bereich, für $Re_{p\infty} < 0,25$) und damit der Partikel-Reynoldszahl (Gl. 37) begründet sein. Die meisten Versuche wurden im Stokes-Bereich durchgeführt. Einige Versuche mit großen Partikeln sowie Versuche mit DBT sind im Übergangsbereich, wobei Gl. 137 (Anhang, Kap. 10.3.3) verwendet werden kann. Gl. 37 und Gl. 137 gelten für Einzelpartikel in ruhenden Medien. Die Sinkgeschwindigkeit im Schwarm kann daraus mit Gl. 139 (Anhang, Kap. 10.3.3) ermittelt werden.

$$u_{p,set\infty} = \frac{g \cdot d_p^2 \cdot (\rho_p - \rho_L)}{18 \cdot \eta_L} \quad \text{Gl. 36}$$

$$Re_{p\infty} = \frac{u_{p,set\infty} \cdot d_p \cdot \rho_L}{\eta_L} \quad \text{Gl. 37}$$

Mit zunehmender Temperatur nimmt die S/L-Dichtedifferenz ($\rho_P - \rho_L$) tendenziell zu und die Viskosität ab. Somit steigt die Partikel-Reynoldszahl, was zu einem sinkenden relativen Gasgehalt führt (Abb. 5.15 rechts). Koide et al. [109] geben in der von ihnen entwickelten Korrelation auch eine Abnahme von ϵ_G mit zunehmendem ($\rho_S - \rho_L$) an.

Falls die Relativgeschwindigkeit zwischen L- und S-Phase tatsächlich einen Einfluss auf den relativen Gasgehalt hat, ist für X-BF ein größeres ϵ_G zu erwarten als für DBT (die Viskosität von X-BF ist bei 300 °C fast 7-mal höher, die Dichte ähnlich wie die von DBT). Im zweiphasigen System ist der relative Gasgehalt für das homogene Regime für diese beiden Öle sehr ähnlich (siehe Kap. 5.2.2). Im dreiphasigen System hingegen bestätigt sich die Vermutung, dass X-BF ein deutlich höheres ϵ_G aufweist (Abb. 5.16), wobei allerdings leicht unterschiedliche Partikelgrößenfraktionen verwendet wurden. Versuche zur Auswahl der optimalen Flüssigkeit hinsichtlich hohem ϵ_G sollten folglich im dreiphasigen System durchgeführt werden.

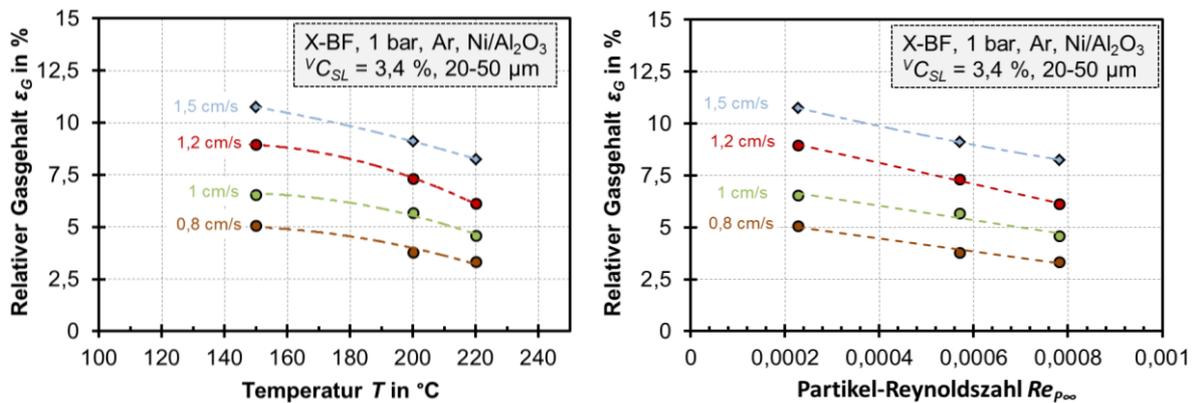


Abb. 5.15: Temperaturabhängigkeit von ϵ_G im Dreiphasen-System bei Kampagne H-3 (links) und zugehörige $Re_{\rho\infty}$ -Zahl (rechts) (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen)

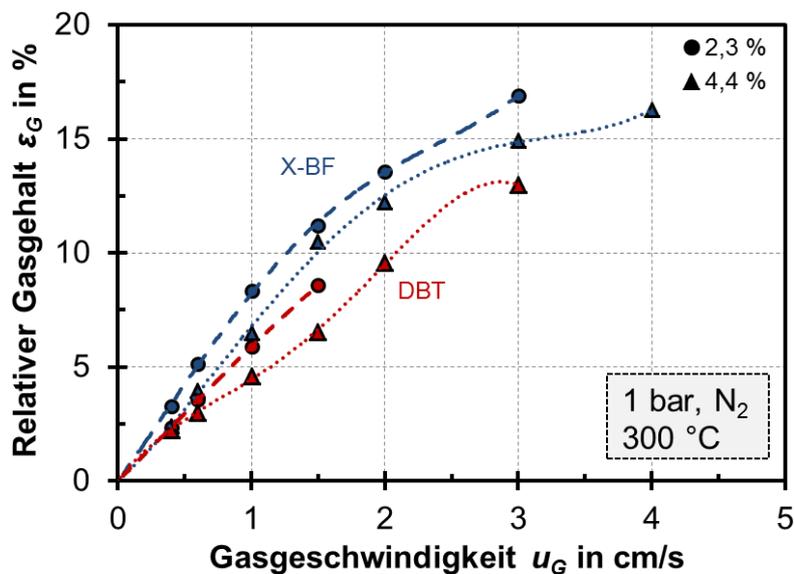


Abb. 5.16: Vergleich von X-BF und DBT für zwei verschiedene V_{CSL} bei Kampagne H-1 ($d_{P,X-BF}$: 100 – 160 μm , DBT: $d_{P,DBT}$: 100 – 200 μm)

Einfluss der Feststoffdichte ρ_P

Um schließlich den Einfluss von ρ_P isoliert zu ermitteln, wird der eingesetzte kommerzielle Methanisierungskatalysator (Ni/Al₂O₃) mit reinem kompaktem Nickel (> 99,8 Ma.-% Ni) verglichen. Durch die höhere Dichte von Nickel gegenüber Al₂O₃ und durch die Verwendung eines kompakten anstatt eines porösen Feststoffes wird die Dichte von $\rho_{P,Ni/Al_2O_3} = 1585 \text{ kg/m}^3$ ($\rho_{P, \text{getränkt}} \approx 2100 \text{ kg/m}^3$) auf $\rho_{P,Ni} = 8900 \text{ kg/m}^3$ erhöht. Die Erhöhung der Feststoffdichte führt sowohl bei Vergleich von gleichen Volumenanteilen (Kreise) (und damit unterschiedlichen Massenanteilen) als auch bei Vergleich von gleichen Massenanteilen (Dreiecke) zu einer ε_G -Abnahme (Abb. 5.17). Ein Effekt der Feststoffdichte (neben der steigenden Sinkgeschwindigkeit) könnte eine erhöhte Blasen-Auftriebskraft durch eine größere Slurry-Dichte sein. Für die durch blaue Kreise symbolisierten Messwerte in Abb. 5.17 ist die Slurry-Dichte mit 1080 kg/m^3 um immerhin 34,3 % größer als für die reine Flüssigkeit mit 804 kg/m^3 . Für alle anderen Feststoffkonzentrationen ist die Zunahme der Slurry-Dichte hingegen gering (< 6 %).

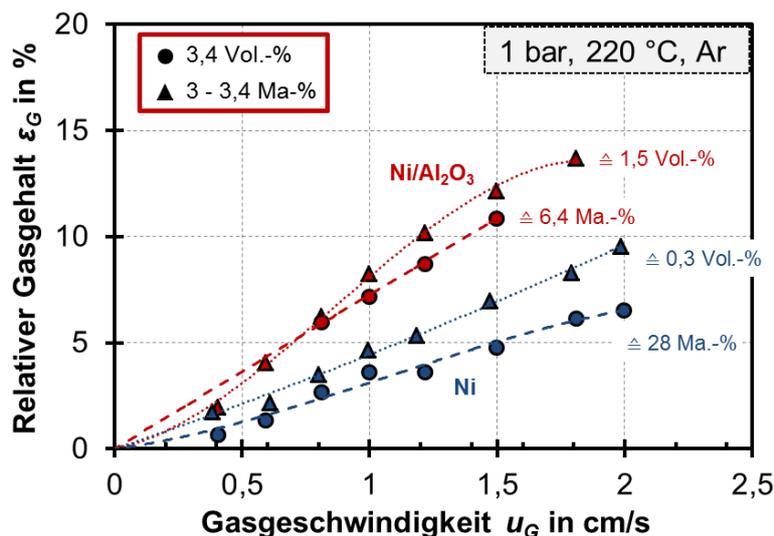


Abb. 5.17: Feststoffeinfluss auf ε_G : Ni/Al₂O₃ porös (1585 kg/m^3 , $20 - 50 \mu\text{m}$) und Nickel kompakt (8900 kg/m^3 , $\approx 25 \mu\text{m}$) bei Kampagne H-3 (Kreis: $V_{CSL} = 3,4 \%$; Dreieck: $m_{CSL} = 3 \%$ für Ni/Al₂O₃ bzw. $3,4 \%$ bei Ni)

Fazit zum Feststoffeinfluss

- Der relative Gasgehalt sinkt mit steigendem d_P , V_{CSL} und ρ_P
- Kleine Partikel in kleinen Konzentrationen stabilisieren das homogene Regime
- Für Partikel ab $d_P = 200 - 400 \mu\text{m}$ wird das homogene Regime nicht mehr beobachtet, ab $u_G = 1 \text{ cm/s}$ liegt Kolbenblasenströmung vor
- Bei Zunahme der mit der Sinkgeschwindigkeit berechneten Partikel-Reynoldszahl sinkt der relative Gasgehalt
- In den Methanisierungsversuchen sollte aus Sicht der Hydrodynamik $d_P < 100 \mu\text{m}$ und V_{CSL} möglichst klein sein

5.2.4 Vergleich Lochplatten

Für die bisher gezeigten Versuche wurde der Gasverteiler G-25-1 (Tab. 5.8) eingesetzt. Da für diesen Gasverteiler $d_{Blase} > P_{Loch}$ gilt, besteht die Gefahr von Koaleszenz am Gasverteiler. Zum Vergleich wurde daher ein Gasverteiler mit 2 mm Lochabstand eingesetzt. Wie in Abb. 5.18 links ersichtlich, kann aber mit dem Gasverteiler mit kleinerem Lochabstand und damit einer größeren Lochanzahl ($P_{Loch} = 1$ mm, 435 Löcher) ein größeres ε_G erzielt werden. Daher wird dieser Gasverteiler für alle Methanisierungsversuche im Reaktor DN 25 eingesetzt. Verstärkte Koaleszenz konnte beim feststofffreien System mit dem Verteiler G-25-1 nicht beobachtet werden. Auch anhand der Fotos lässt sich das geringere ε_G bei größerem Lochabstand erkennen (Abb. 5.18 rechts). Der geringere relative Gasgehalt korreliert mit größeren Blasen für den Verteiler G-25-2 (Tab. 5.8). Dies ist auf die erhöhte Gasbelastung pro Loch zurückzuführen.

Tab. 5.8: Angaben zu den in Abb. 5.18 verglichenen Gasverteilern (Auszug aus Tab. 10.2) und dabei gemessene Blasengrößen (Sauterdurchmesser) für N_2/DBT bei 1 bar und 1 cm/s

Gasverteiler	G-25-1	G-25-2
d_{Loch} in μm	100	100
P_{Loch} in mm	1	2
N_{Loch}	435	132
Freie Lochfläche in %	0,719	0,218
Blasengrößen d_B in mm		
200 °C	1,24	1,45
260 °C	1,19	k. A.
300 °C	1,21	1,37

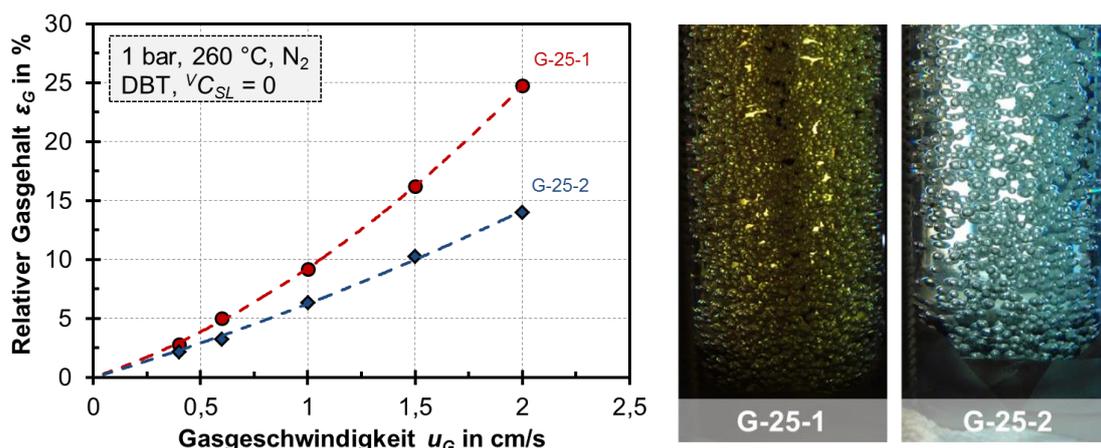


Abb. 5.18: Vergleich der Gasverteiler G-25-1 und G-25-2 (Tab. 5.8), die Bilder rechts gelten für 300 °C und $u_G = 1$ cm/s (keine Bilder für 260 °C vorhanden)

5.3 Vergleich und Bewertung von Korrelationen zur Berechnung des relativen Gasgehaltes

Zur Berechnung von ε_G muss auf empirische Korrelationen zurückgegriffen werden. In der Literatur sind zwar zahlreiche Korrelationen, meist für G/L-Systeme, zu finden,

wobei oft aber wichtige Einflussgrößen auf ε_G fehlen. Zur detaillierteren Betrachtung wurden die in Tab. 5.9 aufgeführten Korrelationen ausgewählt, da sie entweder Feststoffe berücksichtigen (Behkish, Koide) oder im homogenen Regime Gültigkeit besitzen (Wilkinson, Kazakis). Weitere, hier nicht relevante Korrelationen, wie die von Akita und Yoshida [234] sowie von Hikita et al. [104], sind im Anhang (Tab. 10.20) zu finden. Darüber hinaus sind in [106] zahlreiche Korrelationen aufgeführt. Eine geeignete Korrelation sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- Berücksichtigung der Charakteristika der unterschiedlichen Strömungsregime
- Berücksichtigung aller wesentlichen Einflussgrößen
- Verwendung von einheitenlosen Kennzahlen

Tab. 5.9: Übersicht über ausgewählte Korrelationen für den relativen Gasgehalt; die Formeln sind im Anhang (Kap. 10.3.1, Tab. 10.19) zu finden

Autor, Datum	Einheitenlos	Berücksichtigung von					
		Regimeeinfluss	Gasdichte	Flüssigkeit	Reaktorabmessungen	Gasverteiler	Feststoff
Koide, 1984 [109]	Ja	Übergangsbereich, heterogenes Regime	Nein	Ja	Ja	Ja (Übergangsbereich)	Ja
Wilkinson, 1992 [105]	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein
Behkish, 2006 [106]	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Kazakis, 2007 [78]	Ja	Homogenes Regime	Nein	Ja	Ja	Bedingt	Nein

Korrelationen mit Berücksichtigung des Strömungsregimes

Krishna et al. [235] und Wilkinson et al. [105] haben einen Ansatz entwickelt, mit dem der Einfluss des Regimes auf ε_G berücksichtigt wird. Dieser Ansatz berücksichtigt vor allem die unterschiedliche u_G -Abhängigkeit von ε_G in den Regimen. Für den homogenen Bereich ist u_G proportional zu ε_G (Gl. 38), der heterogene Bereich setzt sich aus zwei Teilen zusammen (Gl. 39).

Homogenes Regime ($u_G < u_{G,trans}$):

$$\varepsilon_G = \frac{u_G}{u_{B,SB}} \quad \text{Gl. 38}$$

Heterogenes Regime ($u_G > u_{G,trans}$):

$$\varepsilon_G = \frac{u_{G,trans}}{u_{B,SB}} + \frac{u_G - u_{G,trans}}{u_{B,LB}} \quad \text{Gl. 39}$$

Der Ansatz nach Gl. 39 basiert darauf, dass $u_{G,trans}$ und damit der relative Gasgehalt im Übergangsbereich maßgeblich den relativen Gasgehalt im heterogenen Regime beeinflusst. Die Zugabe von Ethanol zu Wasser beeinflusst beispielsweise zwar nicht ε_G im homogenen Regime, aber sie verschiebt den Übergangsbereich zu höheren u_G

und erhöht damit den relativen Gasgehalt im heterogenen Regime (Abb. 5.19). Der Ansatz erscheint sinnvoll, jedoch berücksichtigt die Korrelation von Wilkinson et al. weder apparative Größen noch Feststoffe (Tab. 5.9 bzw. Anhang, Tab. 10.19, Gl. 101 - Gl. 104). Die von Krishna et al. (beispielsweise [147, 236, 237]) vorgeschlagenen Korrelationen berücksichtigen nicht die Stoffdaten der Flüssigkeit, sondern gelten nur für Fischer-Tropsch Wachse. Diese Korrelationen sind daher nicht auf das hier betrachtete System übertragbar.

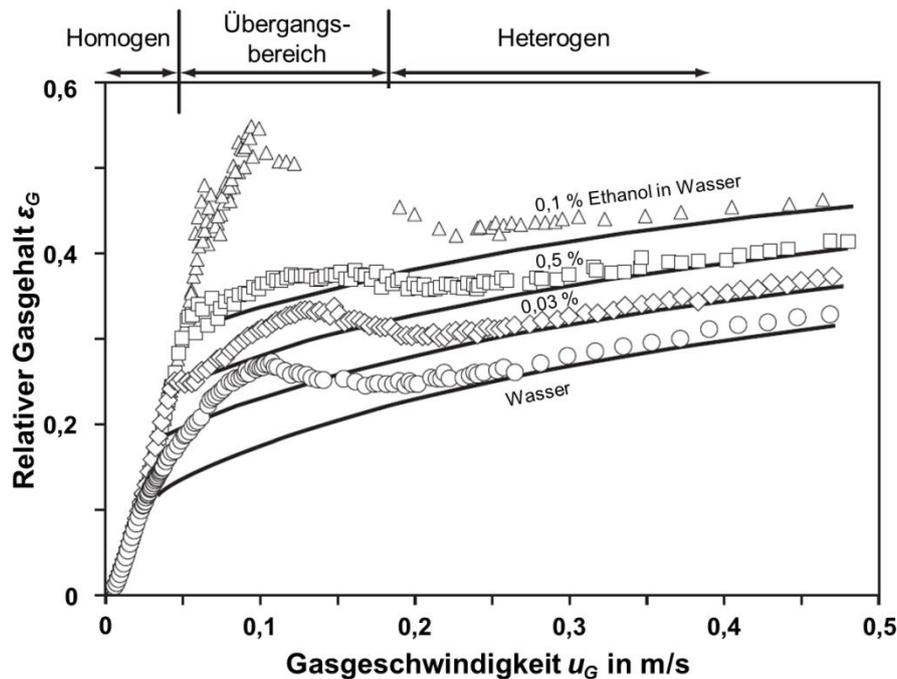


Abb. 5.19: Einfluss von Ethanol auf die Übergangsgeschwindigkeit $u_{G,trans}$ und damit den relativen Gasgehalt im heterogenen Regime (Gas: Luft; $d_R = 150$ mm), bearbeitet nach [99]

Koide et al. [109] haben eine Korrelation für den Übergangsbereich sowie für den heterogenen Bereich veröffentlicht. Der Gasdichte-Einfluss wird nicht berücksichtigt. Der Einfluss des Gasverteilers wird lediglich im Ansatz für den Übergangsbereich berücksichtigt, da der Gasverteiler wie beschrieben im heterogenen Regime wenig Einfluss auf ε_G hat. Die Korrelation besteht aus einheitenlosen Kennzahlen. Der Zähler von Gl. 40 beschreibt das G/L-System, während der Nenner die Verringerung von ε_G durch Feststoffzugabe berücksichtigt. Der Ansatz für den Übergangsbereich ist im Anhang gegeben (Tab. 10.19, Gl. 97 - Gl. 100).

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = \frac{A \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma_L} \right)^{0,918} \left(\frac{g \eta_L^4}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,252}}{1 + 4,35 (v_{CSL})^{0,748} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0,881} \left(\frac{d_R u_G \rho_L}{\eta_L} \right)^{-0,168}} \quad \text{Gl. 40}$$

Eine Korrelation für das homogene Regime wurde **Kazakis et al. [78]**, aufbauend auf Arbeiten von Mouza et al. [110], entwickelt (Gl. 41). Die Gleichung von Kazakis wurde von Anastasiou et al. [124] noch auf wässrige Lösungen mit oberflächenaktiven Substanzen erweitert. Im Folgenden soll aufgrund der Gültigkeit für das hier

betrachtete System die Entwicklungsstufe von Kazakis betrachtet werden. Weitere Informationen zu den Entwicklungsstufen können Tab. 10.19, Gl. 108 - Gl. 110 entnommen werden. Gl. 41 beschreibt lediglich G/L-Systeme. Obwohl sie für das homogene Regime gilt, ist die Abhängigkeit von ε_G von u_G nicht linear.

$$\varepsilon_G = 0,2 \left[(Fr^2)^{0,8} (Ar)^{0,2} (Eo)^{1,6} \left(\frac{d_{GV}}{d_R} \right)^{0,9} \left(\frac{d_{Loch}}{d_{GV}} \right)^{0,03} \right]^{\frac{2}{5}} \quad \text{Gl. 41}$$

Korrelationen ohne Berücksichtigung des Strömungsregimes

Behkish et al. [106] haben auf Basis von 3881 eigenen und Literatur-Messpunkten eine Korrelation entwickelt, die alle wesentlichen Einflussgrößen auf den relativen Gasgehalt berücksichtigt (Gl. 42). Dabei beschreibt Y den Feststoffeinfluss, während Γ den Gasverteiler Einfluss berücksichtigt. Die Ausdrücke dafür können Tab. 10.19, Gl. 105 - Gl. 107 entnommen werden. Die Korrelation besteht nicht aus einheitenlosen Termen. Zudem ist das hier untersuchte System hinsichtlich Reaktordurchmesser außerhalb des Gültigkeitsbereichs von Gl. 42 ($d_{R, Behkish} = 38,2 \text{ mm} - 5500 \text{ mm}$).

$$\varepsilon'_G = 4,94 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\rho_L^{0,415} \cdot \rho_G^{0,177}}{\eta_L^{0,174} \cdot \sigma_L^{0,27}} \right) u_G^{0,553} \left(\frac{p}{p - p_v} \right)^{0,203} \Gamma^{0,053} \left(\frac{d_R}{1 + d_R} \right)^{-0,117} e^Y \quad \text{Gl. 42}$$

Vergleich mit Messwerten

Keine der vorgestellten Korrelationen erfüllt alle vorne genannten Kriterien. Trotzdem soll ihre Anwendbarkeit anhand der eigenen Messwerte überprüft werden. Wie Abb. 5.20 zeigt, unterschätzen alle Korrelationen den gemessenen relativen Gasgehalt für X-BF bei 250 °C bereits im zweiphasigen System. Die Korrelation von Behkish et al. weist noch die geringsten Abweichungen auf, was auf die große Datenbasis zurückzuführen sein könnte. Die Korrelationen von Koide et al. und Kazakis et al. basieren im Wesentlichen auf Messungen in wässrigen Systemen. Kazakis et al. haben beispielsweise den Oberflächenspannungseinfluss untersucht, indem sie Butanol zu Wasser zugegeben haben. Da Butanol als oberflächenaktive Substanz wirkt, kann dies zu falschen Schlussfolgerungen führen. Bei Koide et al. ist anzumerken, dass die Korrelationen für den Übergangsbereich und für den heterogenen Bereich für die Bedingungen in Abb. 5.20 deckungsgleich sind. Um auszuschließen, dass die beschriebenen Abweichungen auf die Eigenschaften von X-BF oder auf den Gasverteiler zurückgehen, wird im Anhang (Abb. 10.40) ein Vergleich der Versuche von DBT und einem anderen Gasverteiler mit den genannten Korrelationen gezeigt, wobei die Abweichungen zu den Messwerten wiederum groß sind.

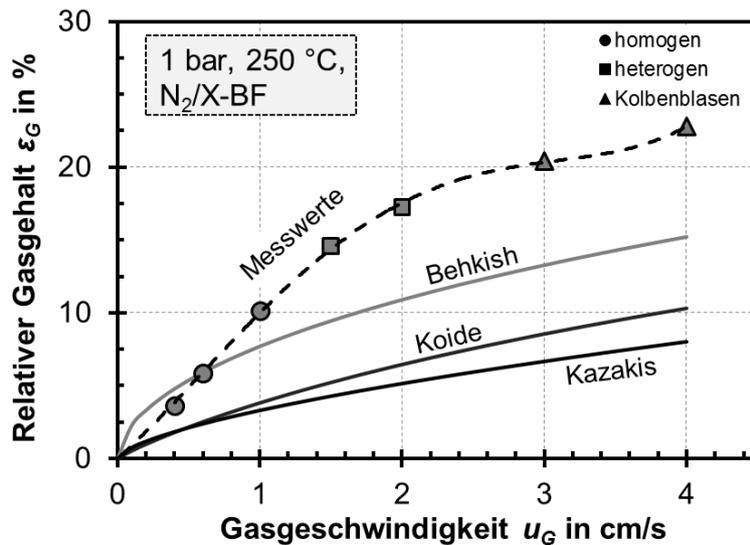


Abb. 5.20: Vergleich von Messwerten aus Kampagne H-1 (Gasverteiler G-25-1) mit Berechnungen nach den Korrelationen von Kazakis et al. [78], Behkish et al. [106] und Koide et al. [109]

Ein weiterer wichtiger Aspekt der verschiedenen Korrelationen ist, in wie weit der Feststoffeinfluss richtig beschrieben wird (Abb. 5.21). Koide et al. haben in ihren Messungen herausgefunden, dass der Feststoffeinfluss im Übergangsbereich wesentlich größer ist als im heterogenen Bereich. Insgesamt zeigen alle Korrelationen den auch bei den Messungen beobachteten Effekt der Senkung von ϵ_G bei Feststoffzugabe. Aufgrund der großen Abweichungen zwischen Korrelationen und Messwerten im feststofffreien System sind jedoch auch die Abweichungen im dreiphasigen System groß.

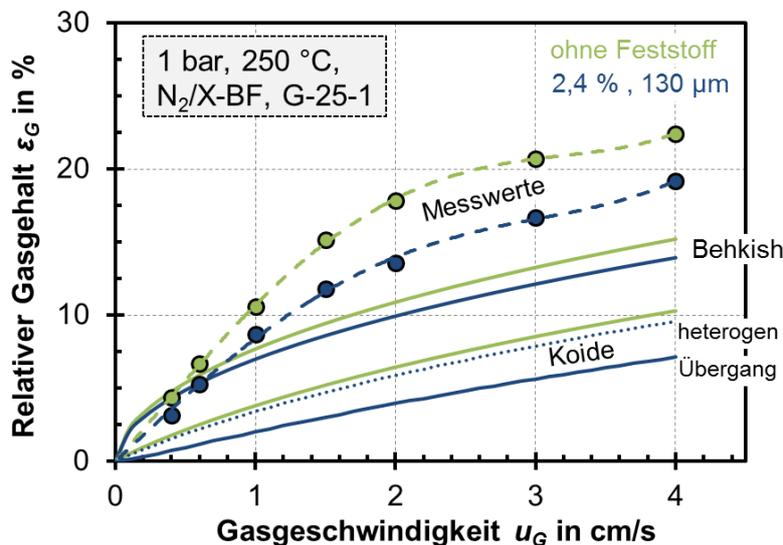


Abb. 5.21: Feststoffeinfluss auf die Messungen und Berechnungen aus Abb. 5.20 (grün: ohne Feststoff; blau: $v_{CSL} = 2,4 \%$, $d_P = 130 \mu\text{m}$)

Fazit zu den Korrelationen für den relativen Gasgehalt

Da keine der in der Literatur verfügbaren Korrelationen eine zufriedenstellende Beschreibung des relativen Gasgehalts bei der Dreiphasen-Methanisierung erlaubt, muss im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Korrelation entwickelt werden.

5.4 Entwicklung einer Korrelation zur Berechnung des relativen Gasgehaltes im homogenen Strömungsregime

Die Korrelation ist an den Ansatz von Krishna und Wilkinson (Gl. 38 und Gl. 39) angelehnt, da dieser als einziger den Einfluss des Strömungsregimes auf den relativen Gasgehalt ausreichend berücksichtigt. Um den relativen Gasgehalt im heterogenen Regime zu beschreiben, wird dabei eine Korrelation für den relativen Gasgehalt im homogenen Regime, eine Korrelation für die Übergangsgeschwindigkeit $u_{G,trans}$ und eine Korrelation für den Zuwachs des Gasgehaltes im heterogenen Regime benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur ein Ansatz für den homogenen Bereich aufgestellt werden. Dabei werden alle Daten berücksichtigt, für die $\varepsilon_G \sim u_G$ ist, auch wenn bereits eine oder mehrere Großblasen vorhanden sind. Somit schließt die Korrelation auch Messwerte im pseudo-homogenen Regime ein. Die Anpassung wurde mit dem in der Software Excel integrierten Solver durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

5.4.1 Datenbasis

Zur Anpassung der Korrelation wurden insgesamt 476 eigene Messpunkte verwendet, davon 201 des Dreiphasen-Systems. Da anhand der eigenen Messdaten keine ausreichend große Datenbasis geschaffen werden kann, um alle Einflussgrößen auf ε_G abzudecken, werden auch Daten aus der Literatur verwendet. Insbesondere für den Einfluss von Reaktordurchmesser und Gasverteiler sind Literaturdaten wichtig. Literaturdaten wurden nur dann verwendet, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- (Pseudo-)homogenes Regime
- Vertrauenswürdigkeit der Daten (z. B. Messfehler, Plausibilität ε_G vs. u_G – Verlauf)
- Alle notwendigen Angaben zu den Versuchsbedingungen vorhanden
- Ausreichende Bildqualität/Auflösung zum Export der Daten
- Flüssigphase als Batch vorliegend

Neben den eigenen Daten wurden 622 Messpunkte zweiphasiger und 84 Messpunkte dreiphasiger Systeme von 23 Autoren verwendet. Weitere Informationen zu den verwendeten Daten sind im Anhang, Tab. 10.35 aufgelistet. Die Korrelation basiert somit auf 897 Messpunkten zweiphasiger und 285 Messpunkten dreiphasiger Systeme.

5.4.2 Zweiphasige Systeme (G/L)

Einfluss von Gasgeschwindigkeit und Reaktordurchmesser

Die zentrale Größe für die zu entwickelnde Korrelation ist u_G . Häufig wird in diesem Zusammenhang die Froude-Zahl Fr (Gl. 43) vorgeschlagen [110, 120, 124, 153, 234]. Der Exponent ist 1, da ε_G im homogenen Regime proportional zu u_G ist. Da sich u_G als Gasleerrohrgeschwindigkeit auf den Kolonnenquerschnitt bezieht, sollte die charakteristische Länge nach [120] einen Bezug zu d_R haben. Allerdings kann d_R

nicht direkt als charakteristische Länge verwendet werden, denn verschiedene Autoren haben gezeigt, dass der Einfluss von d_R mit dessen Zunahme sinkt (siehe Kap. 3.2.4). Als Faustregel wird angegeben, dass der Durchmesser ab $d_R \approx 150$ mm keinen Einfluss mehr auf ε_G hat, solange Versuche im gleichen Regime verglichen werden. Daher wird bei der Berechnung der Froude-Zahl in diesem Fall die charakteristische Länge L_C nach Gl. 44 berechnet. Für kleine d_R ist $L_C \approx d_R$, für große Werte nähert sich L_C asymptotisch einem Grenzwert an (siehe Anhang, Abb. 10.41). Dabei ist der Referenzdurchmesser $d_{R,Ref} = 150$ mm, $K_{dR,1}$ und $K_{dR,2}$ sind Konstanten.

$$Fr = \frac{u_G}{\sqrt{g \cdot L_C}} \quad \text{Gl. 43}$$

$$L_C = \frac{d_{R,Ref} + K_{dR,1} \cdot \frac{d_{R,Ref}^2}{d_R}}{K_{dR,2} \cdot \frac{d_{R,Ref}^2}{d_R^2} + 1} = \frac{0,15 \text{ m} + 1,5572 \cdot \frac{0,0225 \text{ m}^2}{d_R}}{1,6615 \cdot \frac{0,0225 \text{ m}^2}{d_R^2} + 1} \quad \text{Gl. 44}$$

Abb. 5.22 zeigt, dass Fr , gebildet mit L_C nach Gl. 44, den Einfluss von u_G und d_R korrekt beschreibt. Versuche mit gleicher Froude-Zahl bei sonst vergleichbaren Bedingungen hinsichtlich Stoffsystem und Gasverteiler ergeben ähnliche ε_G (Messwerte von Sarrafi et al. [150] und Al-Dahhan et al. [152]). Auch bei Vergleich der Werte von Wilkinson für Reaktoren mit 150 mm und 230 mm Durchmesser scheint Fr geeignet zur Beschreibung des d_R -Einflusses. Zwar werden bei Wilkinson verschiedene Gasverteiler verwendet, allerdings spielt der Gasverteiler mitunter keine Rolle mehr, wenn die Lochgröße einen gewissen Wert ($d_{Loch} > 1 - 2$ mm [105, 238]) übersteigt. Letzteres kann damit erklärt werden, dass es einen maximalen stabilen Blasendurchmesser gibt. Werden größere Primärblasen erzeugt, zerfallen diese kurz nach dem Gasverteiler (siehe auch Kap. 3.2.3).

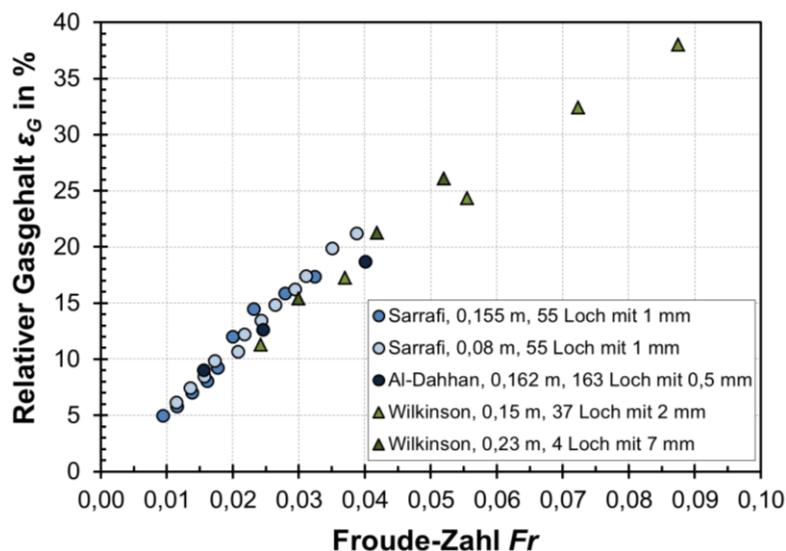


Abb. 5.22: Einfluss der Froude-Zahl für Wasser bei 20 – 25 °C mit Luft bei 1 bar bzw. N₂ bei 15 bar (Wilkinson); Legende: Autor, Reaktordurchmesser, Lochanzahl mit Lochdurchmesser

Gasverteiler-Einfluss

Die korrekte Beschreibung des Gasverteiler-Einflusses ist die vielleicht heikelste Aufgabe bei der Entwicklung einer Korrelation für ε_G . Die Bandbreite geht von Einzellöchern mit 7 mm Lochdurchmesser [105] bis zu Sinterplatten mit 2 μm Lochdurchmesser und mehreren Hundert Millionen Löchern [154]. Um den Gasverteiler-Einfluss berücksichtigen zu können, müssen die Ansätze je nach Typ variiert werden. Basierend auf der Auswertung aller vorhandenen Messdaten werden die Gasverteiler in die in Tab. 5.10 gegebenen Kategorien unterteilt. Dabei soll der empirische Ansatz nach Gl. 45 verwendet werden. Die Konstante K_2 beschreibt dabei den Gasverteiler-Typ und K_3 mit der Größe GV (Gl. 46) den Einfluss der Lochanzahl und des Lochdurchmessers. Die Größe a_{frei} (Anhang, Gl. 94) ist die auf die Querschnittsfläche des Reaktors bezogene freie Lochfläche des Gasverteilers. Des Weiteren beschreibt K_4 den Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen (Details siehe Seite 91). Die Konstante $K_1 = 9,4045$ hat keinen physikalischen Hintergrund.

$$\varepsilon_G \sim K_1^{K_2 \cdot GV^{K_3} \cdot K_4^{OS}} \quad \text{mit } OS = \{0,1\} \quad \text{Gl. 45}$$

$$GV = \frac{d_{B,Ref}}{d_{Loch}} \cdot \frac{1}{\ln(a_{frei}^{-1})} \quad \text{Gl. 46}$$

Tab. 5.10: Einteilung verschiedener Gasverteiler für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Korrelation (keine Messwerte für d_{Loch} zwischen 0,1 - 0,5 mm vorhanden); $K_1 = 9,4045$

Gruppe	1	2	3		4	
Bedingung	$N_{Loch} = 1$	$d_{Loch} \geq 1 \text{ mm}$ $d_{Loch} > 1,5 \text{ mm}$ für LP	$0,5 \text{ mm} \leq d_{Loch} < 1 \text{ mm}$ $0,5 \text{ mm} \leq d_{Loch} \leq 1,5 \text{ mm}$ für LP		$d_{Loch} \leq 0,1 \text{ mm}$ bzw. Sinterplatten/Membrane	
Untergruppe	-	-	3-1	3-2	4-1	4-2
Datenpunkte	100	143	138	125	275	115
Typen	EL	Spinne, Ring, Kreuz, LP	LP, Spinne	LP, Kreuz	LP	SP
K_2	0,7443	0,7494	0,7190	0,9649	0,2591	
K_3	0,0976	0	0	0	0,6356	$GV^{K_3} = 2,9258$
K_4	1	1	1	1	1,2408	1,2616

Die Gruppe 1 beschreibt Einzellöcher. Bei diesen Typen ist die Gasgeschwindigkeit im Loch $u_{G,Loch}$ hoch, sodass große Weber-Zahlen We (Gl. 47) erreicht werden. Nach VDI-Wärmeatlas, 2009 [82] geht ab $We > 2$ das Blasengasen mit periodischer Blasenbildung in das Strahlblasen über (Abb. 5.23).

$$We_{Loch} = \frac{u_{G,Loch}^2 \cdot d_{Loch} \cdot \rho_G}{\sigma_L} \quad \text{Gl. 47}$$

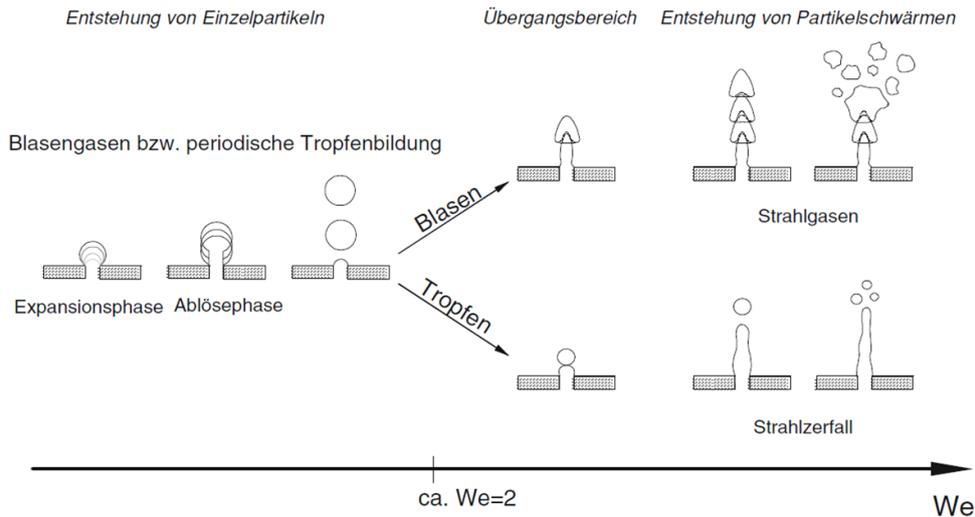


Abb. 5.23: Darstellung der Partikelbildung an einer Öffnung für zunehmende Weber-Zahlen [82]

Nach Brauer [229] erfolgt der Übergang, wenn das Verhältnis nach Gl. 48 den Wert 675 übersteigt. Brauer bildet dabei die Weber-Zahl mit ρ_L statt mit ρ_G .

An folgendem Beispiel soll gezeigt werden, dass bei Einzellöchern von Strahlgasen auszugehen ist: Öztürk et al., 1987 [107] haben Einzelloch-Messungen in einer Kolonne mit $d_R = 95$ mm und $d_{Loch} = 3$ mm durchgeführt. Für Xylol ergibt sich mit $u_G = 1,5$ cm/s ein $We_{Loch} = 27$, für Ethanol bei 3 cm/s ein $We_{Loch} = 143$. Auch die Bedingung nach Brauer für Strahlgasen ist mit über 20.000 für Xylol und über 200.000 für Ethanol erfüllt. Bei Strahlgasen ist die Hypothese, dass d_{Loch} ab 1 – 2 mm keinen Einfluss mehr hat, nicht anwendbar (siehe auch Messungen Jordan in Abb. 5.25). Daher ist K_3 für Einzellöcher $\neq 0$.

$$\frac{We_{Loch(Brauer)}}{Fr_{Loch}^2} = \frac{\frac{u_{G,Loch}^2 \cdot d_{Loch} \cdot \rho_L}{\sigma_L}}{\frac{u_{G,Loch}^2}{d_{Loch} \cdot g}} \geq 675 \text{ (für Strahlgasen)} \quad \text{Gl. 48}$$

Die **Gruppe 2** umfasst Gasverteiler mit wenigen und großen Löchern. Beispiele sind Spinnen und Ringe, aber auch Lochplatten. Für Lochplatten (und andere Bauformen) mit moderaten Lochdurchmessern wird die Gruppe 3 eingeführt. Die Konstante K_2 reicht für die Gruppen 2 und 3 zur Beschreibung des Gasverteilers aus. Abb. 5.24 zeigt dies beispielhaft für alle im System Wasser/Luft vorhandenen Messungen der Gruppe 2 (Dreiecke) sowie einige Messungen der Gruppe 3 (Kreise und Quadrate).

Bei **Gruppe 3** werden gegenüber Gruppe 2 höhere ε_G bei sonst gleichen Bedingungen erreicht. Zudem wird deutlich, dass in der Gruppe 3 eine weitere Unterteilung notwendig ist. Nach Auswertung aller Daten dieser Gruppe konnte folgendes Unterscheidungsmerkmal ausgemacht werden. Wenn We_{Loch} bei Bezugsbedingungen (Luft bei 1 bar, $u_G = 3$ cm/s) einen Wert von 1,5 überschreitet, werden die Gasverteiler in Gruppe 3-2 eingeordnet, ansonsten in Gruppe 3-1. Gruppe 3-2 beschreibt also Gasverteiler mit wenigen und kleinen Löchern.

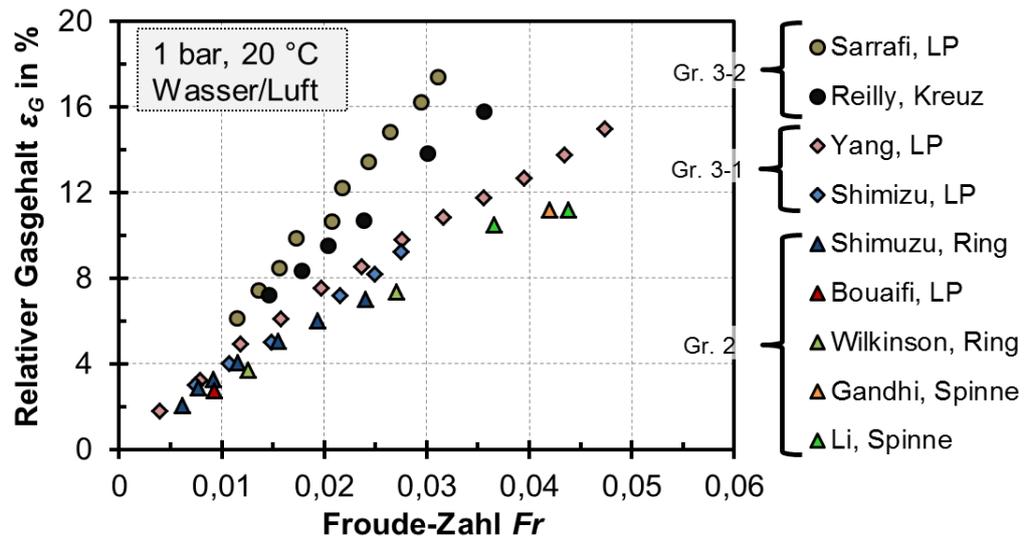


Abb. 5.24: Messwerte für verschiedene Gasverteiler im zweiphasigen System Wasser/Luft (bzw. Wasser/N₂) bei Umgebungsbedingungen (LP = Lochplatte) (Quellen siehe Tab. 10.35)

Die **Gruppe 4** umfasst Sinterplatten/Membranen und Gasverteiler mit sehr kleinen Löchern und einer hohen Lochanzahl (und damit $We_{Loch} < 1$; meist $\ll 1$). Sinterplatten (bzw. poröse Platten) haben meist eine freie Lochfläche von ca. 20 – 40 %, Lochplatten in der Regel < 5 %, bei sehr kleinen Löchern sogar < 1 %. Bei Sinterplatten hat die Porengröße keinen merklichen Einfluss mehr auf den relativen Gasgehalt, da die Löcher schon sehr klein sind (Abb. 5.25, Messungen von Idogawa [154]). Für Sinterplatten wird daher der Term GV^{K_3} zu einer Konstante (2,9258).

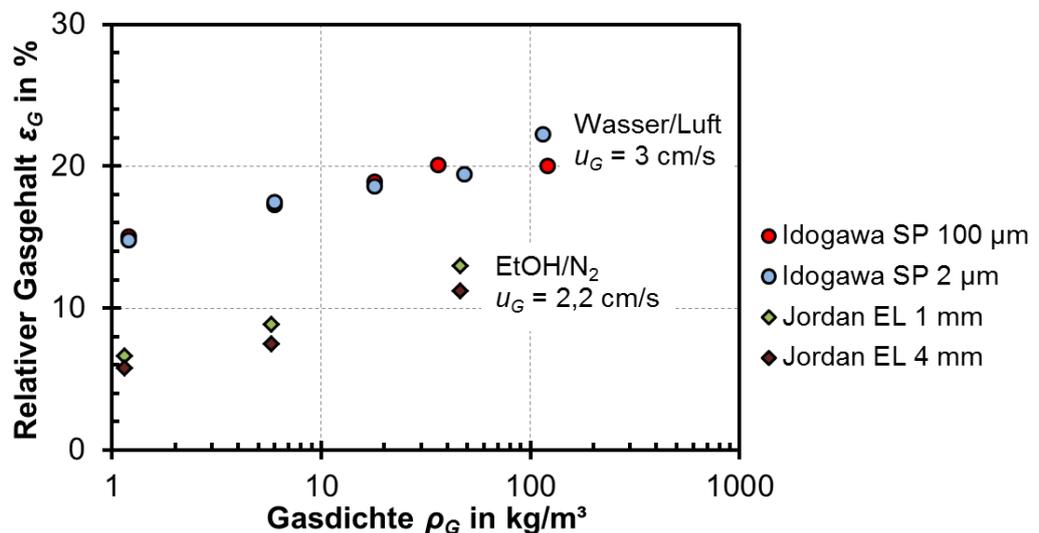


Abb. 5.25: Einfluss des Lochdurchmessers im zweiphasigen System für Sinterplatten (SP) und Einzellöcher (EL); Längenangaben in der Legende stehen für d_{Loch}

Die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen führt zur Koaleszenzminderung (siehe auch Kap. 3.2.4). Bei koaleszenzgehemmten Systemen hat der Gasverteiler einen größeren Einfluss [113]. Daher wird ein Term OS (Gl. 45) eingeführt, der den Wert 1 annimmt, wenn im System oberflächenaktive Substanzen vorhanden sind. Ansonsten ist $OS = 0$. Im Rahmen dieser Arbeit gilt $OS = 1$ für die Flüssigkeiten X-

BF, DBT und X-MT (siehe Kap. 5.2.2) sowie für die Messwerte von Anastasiou et al., 2010 [124], sofern nicht destilliertes Wasser verwendet wurde.

Gasdichte

Wie bereits in Kap. 3.2.4 und Kap. 5.2.1 gezeigt, hat die Gasdichte einen geringen Einfluss auf ε_G im homogenen Regime. Die in der Literatur (z. B. [104, 239]) bereits mehrfach verwendete Kennzahl $(\rho_G/\rho_L)^{K_7}$ erscheint daher ausreichend. Um den relativen Gasgehalt für sehr kleine Gasdichten, also H_2 und He bei geringen Drücken, nicht zu unterschätzen, nimmt die Konstante K_7 für $\rho_G < 0,2 \text{ kg/m}^3$ einen anderen Wert an (Tab. 5.11).

Flüssigphase

Die Stoffdaten der Flüssigkeit beeinflussen den Blasenaufstieg und damit ε_G über die Auftriebskraft und die Widerstandskraft. Des Weiteren ist die Oberflächenkraft wichtig, da sie der Deformierung der Blase entgegenwirkt. Die genannten Kräfte und damit die Stoffdaten der Flüssigphase werden über die Archimedes-Zahl sowie die Eötvös-Zahl berücksichtigt. Diese Kennzahlen sind in vielen Korrelationen enthalten (siehe Anhang, Tab. 10.19 und Tab. 10.20). Für die Wechselwirkung zwischen Gasblasen und Flüssigkeit sollte aufgrund des physikalischen Hintergrunds der Kennzahlen Ar und Eo die Blasengröße d_B als charakteristische Länge verwendet werden. Die Verwendung von d_B ist jedoch für die Erstellung sowie für die Nutzung der Korrelation aus folgenden Gründen problematisch:

- Die Datenbasis ist zu gering, um eine ε_G -Korrelation mit d_B als Parameter zu entwickeln. Für viele der zur Anpassung verwendeten Daten im zweiphasigen System und für nahezu alle zur Anpassung verwendeten Daten im dreiphasigen System sind die zugehörigen Blasengrößen nicht bekannt.
- Potentielle Nutzer der Korrelation kennen in der Regel die Blasengröße im zu modellierenden System nicht und könnten die Korrelation dann nicht einsetzen.

Als Kompromiss wird hier folgender Ansatz verfolgt: Im homogenen Regime liegt d_B häufig im Bereich von 1 – 3 mm (eigene Messwerte (Kap. 5.2), Berechnungen nach Geary und Rice (Kap. 10.3.2) sowie [86, 132, 240]). Daher wird im Rahmen der zu entwickelnden Korrelation eine repräsentative Blasengröße $d_{B,Ref}$ von 2 mm für die Kennzahlen GV , Eo und Ar eingesetzt. Öztürk et al. [107] bzw. Jordan und Schumpe [239] sind ähnlich vorgegangen, haben jedoch 3 mm verwendet. Die Wahl der Blasengröße $d_{B,Ref}$ erscheint zunächst willkürlich. Im Anhang (Kap. 10.5.2, Seite 215) wird aber gezeigt, dass $d_{B,Ref}$ die Anpassungsgüte der Korrelation im untersuchten Bereich praktisch nicht ändert.

Zusammenfassung

Die Korrelation zur Berechnung von ε_G für das zweiphasige System zeigt Gl. 49, die Werte für die Konstanten sind in Tab. 5.10 und Tab. 5.11 gegeben.

$$\varepsilon_G = K_1^{K_2 \cdot GV^{K_3} \cdot K_4^{OS}} \cdot Fr \cdot Eo^{K_5} \cdot Ar^{K_6} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{K_7} \quad (\text{zweiphasig}) \quad \text{Gl. 49}$$

Wie ein Auszug des Paritätsdiagramms für alle zweiphasigen Werte (Abb. 5.26) zeigt, kann die Korrelation die Messergebnisse mit akzeptabler Genauigkeit beschreiben. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auch die Messwerte für relative Gasgehalte im homogenen Regime mitunter nicht unerhebliche Messfehler aufweisen. Das volle Paritätsdiagramm ist Abb. 10.42 zu entnehmen. Deutlich über 90 % der berechneten Werte weichen weniger als 30 % vom Messwert ab. Einige der Messwerte, die mehr als 30 % Unterschied zu den Berechnungen aufweisen, sind auf Messdaten von Zhang et al, 2012 [116] zurückzuführen, der relative Gasgehalte in IL von < 1 % gemessen hat. Solch kleine ε_G sind wenig relevant für technische Prozesse. Paritätsdiagramme geordnet nach Autoren sind dem Anhang zu entnehmen (Abb. 10.43 und Abb. 10.44). Der Wertebereich (bzw. Gültigkeitsbereich) ist in Tab. 10.37 im Anhang gegeben.

Tab. 5.11: Verwendete Kennzahlen für ε_G im G/L-System nach Gl. 49

Name	Froude	Eötvös	Archimedes	Dichte-Verhältnis	Gasverteiler
Symbol	Fr	Eo	Ar	-	GV
Formel	$\frac{u_G}{\sqrt{L_C g}}$	$\frac{(\rho_L - \rho_G) g d_{B,Ref}^2}{\sigma}$	$\frac{g (\rho_L - \rho_G) \rho_L d_{B,Ref}^3}{\eta_{SL}^2}$	$\frac{\rho_G}{\rho_L}$	$\frac{d_{B,Ref}}{d_{Loch}} \frac{1}{\ln(a_{frei}^{-1})}$
Exponent	1	$K_5 = 0,2204$	$K_6 = 0,0476$	$K_7 = 0,141$; 0,116 für $\rho_G < 0,2 \text{ kg/m}^3$	Siehe Tab. 5.10
Werte Bereich	$1,16 \cdot 10^{-3} - 8,77 \cdot 10^{-2}$	0,45 – 5,73	3,2 – 510.173	$3,8 \cdot 10^{-5} - 0,18$	0,07 – 952

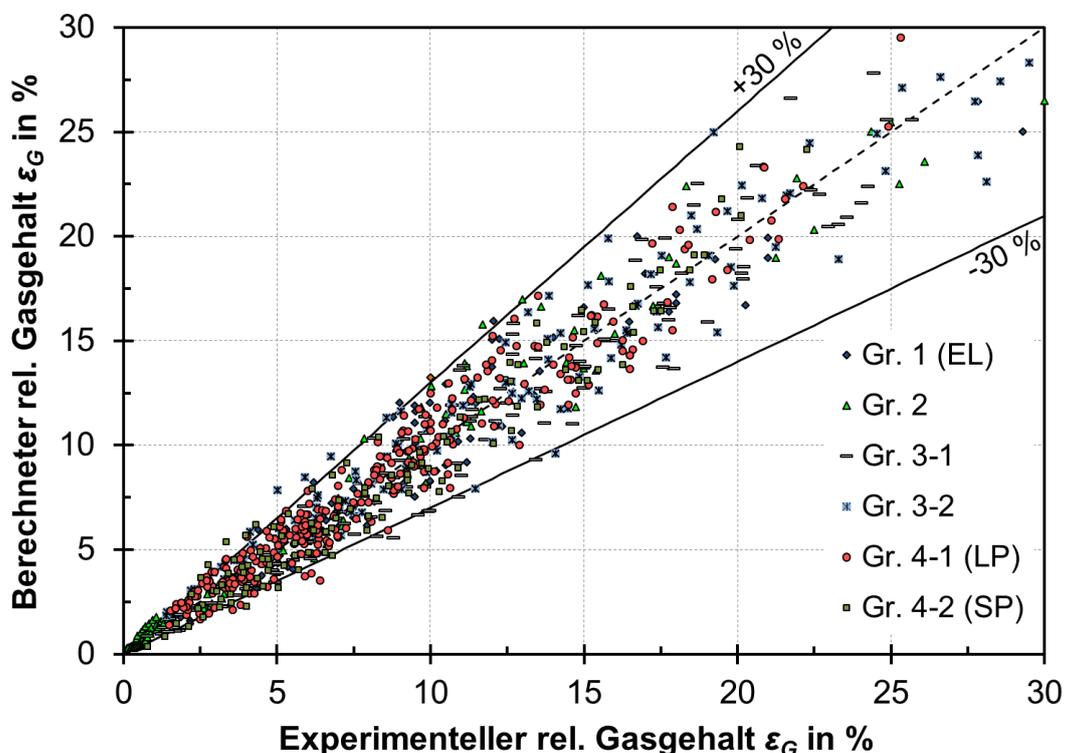


Abb. 5.26: Auszug des Paritätsdiagramms für Messwerte im G/L-System, geordnet nach Gasverteilern entsprechend Tab. 5.10, alle Messwerte siehe Anhang, Abb. 10.42; eigene Messwerte sind rot dargestellt

Auch die eigenen Messwerte können mit der Korrelation gut beschrieben werden (Abb. 5.27 und Anhang, Abb. 10.45), wobei keine der eingesetzten Flüssigkeiten systematische Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Wert vermuten lässt. Die meisten Werte mit mehr als 30 % Abweichung wurden mit ionischen Flüssigkeiten erhalten. Ein Grund könnten Unsicherheiten bei den Stoffdaten der IL sein. Relevant für die Dreiphasen-Methanisierung sind vor allem die Messwerte bei 250 - 300 °C für die Wärmeträgeröle.

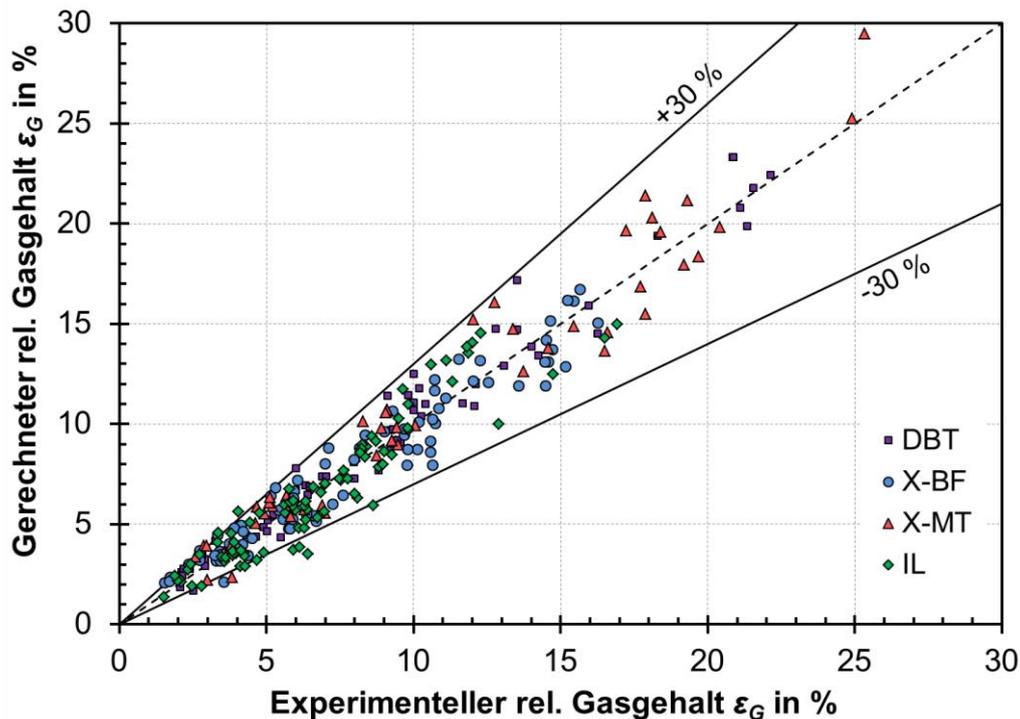


Abb. 5.27: Paritätsdiagramm für die eigenen Messwerte im G/L-System

Anastasiou et al. [124] haben ϵ_G für das System Luft/Wasser mit dem Fokus auf oberflächenaktive Substanzen bei Sinterplattenbegasung gemessen. Sie haben für ihre Messwerte eine Korrelation, basierend auf 5 Kennzahlen und 7 Koeffizienten, entwickelt (siehe Anhang, Tab. 10.19, Gl. 110). Wie Abb. 5.28 zeigt, beschreibt die in dieser Arbeit entwickelte Korrelation die Messwerte von Anastasiou mit oberflächenaktiven Substanzen (Natriumlaurylsulfat) ähnlich gut wie deren Korrelation. Für reines Wasser ergeben sich überraschenderweise größere relative Abweichungen von 20 – 40 %. Die Messwerte für reines Wasser wurden jedoch bei kleinen u_G bestimmt, die absoluten Abweichungen sind daher noch moderat.

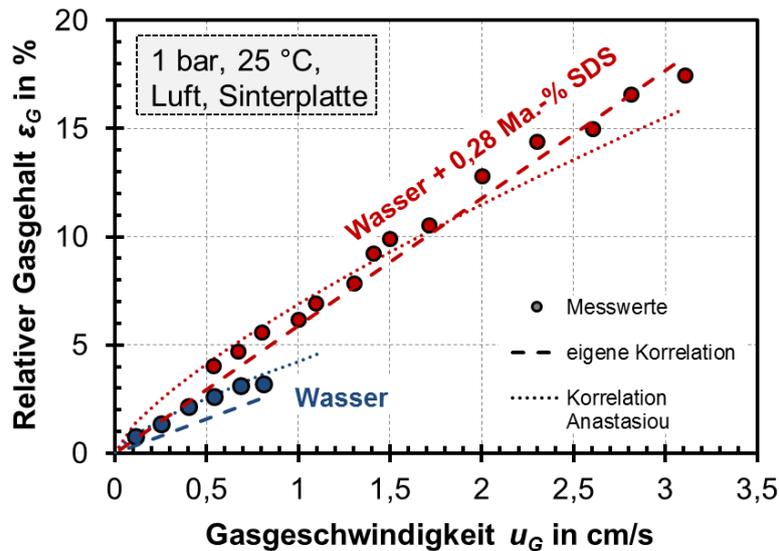


Abb. 5.28: Vergleich von Messwerten und einer Korrelation von Anastasiou et al. [124] mit Berechnungen der in dieser Arbeit entwickelten Korrelation (Gl. 49) (SDS = Sodium dodecyl sulfate (Natriumlaurylsulfat)); Stoffdaten aus [124] entnommen

5.4.3 Dreiphasige Systeme (G/L/S)

Für dreiphasige Systeme wird ein Ansatz nach Gl. 50 verwendet, wobei der Zähler den relativen Gasgehalt für G/L-Systeme beschreibt. Der Nenner charakterisiert die ϵ_G -Reduktion durch Feststoffe. Dies ist angelehnt an die Vorgehensweise von Koide (siehe Gl. 40). Die Archimedes-Zahl Ar (Tab. 5.11) wird für dreiphasige Systeme jedoch mit der Slurry-Viskosität η_{SL} gebildet (Berechnung von η_{SL} siehe Anhang, Tab. 10.26, Gl. 142).

$$\epsilon_G = \frac{\epsilon_G \text{ (zweiphasig)}}{1 + K_S} \quad \text{Gl. 50}$$

Wie die in Kap. 5.2.3 beschriebenen Messungen gezeigt haben, beeinflussen Feststoffe ϵ_G über den Feststoffanteil $v_{C_{SL}}$, die Partikelgröße d_P und die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Flüssigkeit ($\rho_P - \rho_L$) (Gültigkeit der Korrelation nur für $\rho_P > \rho_L$). Es ergeben sich die drei in Gl. 51 angegebenen Kennzahlen.

$$K_S = K_{S1} \cdot \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L}\right)^{K_{S2}} \cdot \left(\frac{v_{C_{SL}}}{(1 - v_{C_{SL}})^2}\right)^{K_{S3}} \cdot \left(\exp\left(\frac{d_P}{d_{B,Ref}}\right)\right)^{K_{S4}} \quad \text{Gl. 51}$$

Feststoffe können auf verschiedene Arten wirken. Bei kleinen Partikeln mit geringen $v_{C_{SL}}$ kann die Slurry-Phase als pseudo-homogen angenommen werden [68]. Wenn die Partikeldichte merklich größer als die Dichte der Flüssigkeit ist, bewirkt dies eine Erhöhung der Auftriebskraft der Gasblasen. Daher ist die Dichtedifferenz bezogen auf die Flüssigkeitsdichte die erste Kennzahl.

Bei Partikeln in der Größenordnung der Blase wird der Blasenauftstieg durch Kollision von Blasen und Feststoffpartikeln beeinflusst. Dies kann beispielsweise zu

Koaleszenz führen, wenn Blasen durch Feststoffe ineinander gedrückt werden (sowohl bei der Blasenentstehung als auch beim -aufstieg). Bei geringen $v_{C_{SL}}$ kann eine Kollision von Feststoff und Blase jedoch auch die Aufstiegs geschwindigkeit der Blase vermindern und so ε_G erhöhen [135]. Daher wird eine weitere Kennzahl aus $d_P/d_{B,Ref}$ gebildet, wobei für $d_{B,Ref}$ wieder 2 mm angesetzt wird.

Der Feststoffanteil ist bereits einheitenlos. Die in Gl. 51 gezeigte Form wird der überproportionalen Zunahme des Feststoffeinflusses mit steigendem $v_{C_{SL}}$ gerecht.

Darüber hinaus werden die Messwerte nach der Partikel-Reynoldszahl für einen Einzelpartikel (Gl. 52) eingeteilt. Für $Re_{P\infty} \leq 0,25$ liegt der Stokes-Bereich vor, für $0,25 < Re_{P\infty} < 1000$ nach Stieß [233] der Übergangsbereich. Die Berechnung der Sinkgeschwindigkeit $u_{P,set\infty}$ sowie weitere Informationen können Tab. 10.25 (Anhang) entnommen werden.

$$Re_{P\infty} = \frac{u_{P,set\infty} \cdot d_P \cdot \rho_L}{\eta_L} \quad \text{Gl. 52}$$

Stokes-Bereich ($Re_{P\infty} \leq 0,25$)

Etwa 86 % der zur Anpassung verwendeten Messpunkte liegen in diesem Bereich. Nach Einsetzen der Sinkgeschwindigkeit (Gl. 136) ist $Re_{P\infty} \sim d_P^3$, d. h. der Stokes-Bereich liegt vor allem für kleine Partikel vor. Das größte d_P des hier verwendeten Datensatzes ist $d_P = 130 \mu\text{m}$. Bei solch kleinen Partikeln hat die Partikelgröße keinen merklichen Einfluss auf ε_G , sodass $K_{S4} = 0$ ist. Der Feststoffeinfluss auf ε_G lässt sich für den Stokes-Bereich mit Gl. 50 und Gl. 53 berechnen.

$$K_S = 0,581 \cdot \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L}\right)^{0,755} \cdot \left(\frac{v_{C_{SL}}}{(1 - v_{C_{SL}})^2}\right)^{0,263} \quad \text{Gl. 53}$$

Übergangsbereich ($0,25 < Re_{P\infty} < 1000$)

Im Übergangsbereich wird ε_G stark von d_P beeinflusst. Zudem ändert sich der Vorfaktor K_{S1} gegenüber der vorherigen Gleichung, es resultiert Gl. 54. Aufgrund der geringen Viskosität liegen alle dreiphasigen Daten von DBT im Übergangsbereich. Dazu kommen die Daten mit $d_P = 300 \mu\text{m}$ für X-BF. Die Daten für $[N_{1114}][BTA]$ bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ sind mit $Re_{P\infty} = 0,23$ an der Grenze zwischen den Gebieten und können mit beiden Ansätzen beschrieben werden (siehe Anhang, Tab. 10.36).

$$K_S = 1,224 \cdot \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L}\right)^{0,755} \cdot \left(\frac{v_{C_{SL}}}{(1 - v_{C_{SL}})^2}\right)^{0,263} \cdot \left(\exp\left(\frac{d_P}{d_{B,Ref}}\right)\right)^{4,413} \quad \text{Gl. 54}$$

Mit der Korrelation können die meisten Messwerte im G/L/S-System mit einer Abweichung $< 30 \%$ beschrieben werden (Abb. 5.29 bzw. Anhang, Abb. 10.46 und Abb. 10.47). Wie Abb. 5.30 zeigt, beschreibt die Korrelation gut die eigenen

Messwerte. Dies gilt sowohl für den kommerziellen Ni-basierten Katalysator ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) mit $\rho_P = 1585 \text{ kg/m}^3$ als auch für kompaktes Nickel mit $\rho_P = 8900 \text{ kg/m}^3$.

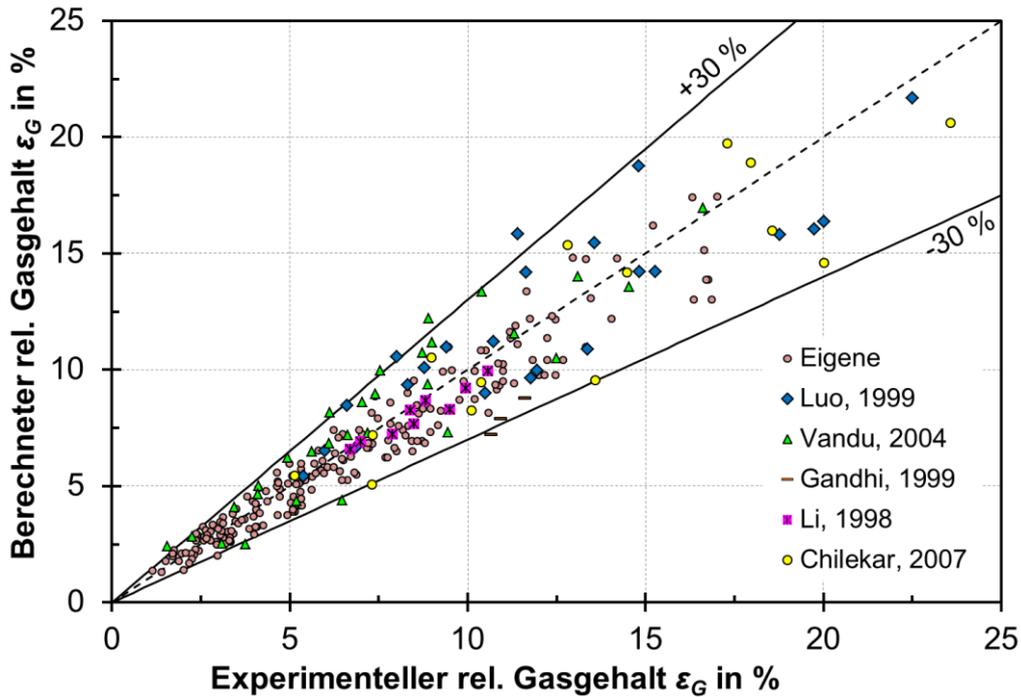


Abb. 5.29: Ausschnitt des Paritätsdiagramms für die Messwerte im G/L/S-System; das vollständige Paritätsdiagramm ist im Anhang gegeben (Abb. 10.46)

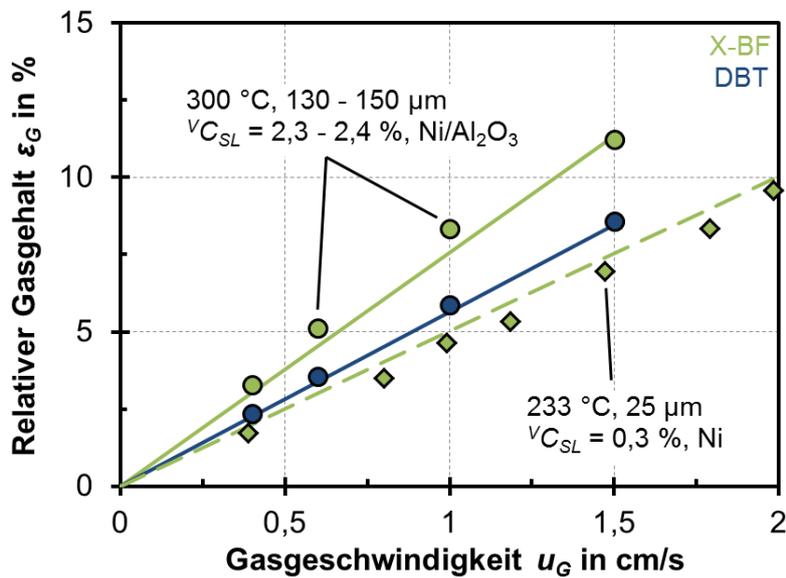


Abb. 5.30: Vergleich der Messwerte für ϵ_G mit Berechnungen nach Gl. 53 bzw. Gl. 54

6. Reaktormodellierung

6.1 Einführung und Modellaufbau

Die Modellierung von Basensäulen-Reaktoren wird gegenüber der Modellierung von G/S-Reaktoren durch folgende Aspekte erschwert:

- Zusätzliche Bilanzen für die Flüssigphase
- Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase
- Grad der Rückvermischung häufig unbekannt

Tab. 6.1 zeigt, welche Rückvermischung in welchem Regime möglich ist ($Ho = \text{homogen}$, $He = \text{heterogen}$). Die erste Zahl in einer Zelle beschreibt die Rückvermischung in der Flüssigphase, die zweite die in der Gasphase. Dabei steht 1 für „vollständige Rückvermischung“ und 3 für „keine Rückvermischung“. ZM bzw. 2 steht für „Zellenmodell“ und beschreibt den Zustand zwischen vollständiger und keiner Rückvermischung. Die Fälle 2-1, 3-1 und 3-2 sind für die Praxis nicht relevant, da die Flüssigphase in der Regel stärker rückvermischt ist als die Gasphase [68].

Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristika im homogenen und im heterogenen Regime ist es mitunter zweckmäßig, für die Regime jeweils ein gesondertes Modell zu verwenden. Die Gasphase weist im homogenen Strömungsregime eine geringere Rückvermischung auf. Im heterogenen Regime hingegen kommt es durch die schnell aufsteigenden Großblasen zu verstärkter Rückvermischung, einerseits durch Verwirbelungen im System und andererseits durch abwärtsströmende Flüssigkeit, die wiederum kleine Blasen mitreißt. Die Flüssigphase ist nicht rückvermischungsfrei (womit auch Fall 3-3 wegfällt). Die Dispersion in der Flüssigphase ist im heterogenen Regime größer als im homogenen Regime. Bei großen Gasgeschwindigkeiten kann die Flüssigphase als vollständig rückvermischt betrachtet werden.

Schließlich hängen die Konzentrationsprofile auch von der Flüssigkeitsführung ab. Die Flüssigkeit kann kontinuierlich abgeführt werden (z. B. Fischer-Tropsch Synthese), im Kreislauf gefahren werden (siehe LPM-Konzept, Kap. 2.2) oder als Batch-Phase vorliegen (hier betrachtetes Verfahren).

Tab. 6.1: Mögliche Rückvermischung der Phasen im Blasensäulen-Reaktor (PF = Plug flow, WM = Well-mixed, ZM = Zellenmodell)

		Gasphase		
		WM	ZM	PF
Flüssigphase	WM	1-1: He	1-2: Ho/He	1-3: Ho
	ZM	2-1: X	2-2: Ho/He	2-3: Ho
	PF	3-1: X	3-2: X	3-3: X

Aufbau des übergeordneten Reaktormodells

Das Reaktormodell wurde mit der Software MATLAB erstellt. Mit Hilfe des Modells können neben vielen anderen Daten (z.B. Stoffdaten) die zentralen Größen Umsatz und Gaszusammensetzung am Reaktoraustritt berechnet werden. Das Modell ist mit einer graphischen Oberfläche versehen, sodass Personen ohne Programmierkenntnisse die Verwendung des Modells ermöglicht wird. Ein Bild der

mit dem MATLAB-Tool GUI (Graphical User Interface) erstellten Oberfläche ist im Anhang (Abb. 10.13) zu finden.

Das Modell besteht aus 5 Blöcken, die nacheinander abgehandelt werden (Abb. 6.1). Eine Übersicht über die Auswahlmöglichkeiten für Flüssigkeiten, Korrelationen etc. sind im Anhang zu finden (Tab. 10.28), die Annahmen sind in Tab. 6.2 gegeben. Hier soll kurz auf die verschiedenen Blöcke eingegangen werden.

(1) Zunächst werden Eingangsparameter (absolute Größen) wie die Reaktorgeometrie, Reaktionsbedingungen, Masse an Flüssigkeit und Katalysator, Gaszusammensetzung und –volumenstrom sowie Katalysatordaten vorgegeben. Zudem kann ausgewählt werden, ob die Flüssigphase als Batchphase vorliegt, den Reaktor kontinuierlich durchströmt oder ob sie rezirkuliert wird.

(2) Daraus werden charakteristische/spezifische Größen wie die Gasgeschwindigkeit, die $GHSV$ oder die modifizierte Verweilzeit bestimmt. Des Weiteren werden hydrodynamische Größen wie die Mindestgasgeschwindigkeit zur Fluidisierung des Katalysators und die Sinkgeschwindigkeit der Partikel sowie reaktionstechnische Daten wie der Porennutzungsgrad berechnet.

(3) Block 3 behandelt die Hydrodynamik, in dem die Blasengröße, der relative Gasgehalt und die Grenzflächen a_{GL} und a_{LS} berechnet werden. Es wurden 6 Korrelationen für ϵ_G integriert, zwischen denen gewählt werden kann.

(4) Mit den berechneten Stoffdaten und hydrodynamischen Größen können in Block 4 die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ und $k_S a$ berechnet werden.

(5) Schließlich werden im 5. Block, dem Herzstück des Modells, die Bilanzen für die einzelnen Phasen aufgestellt/verknüpft und gelöst und anschließend die berechneten Größen ausgegeben.

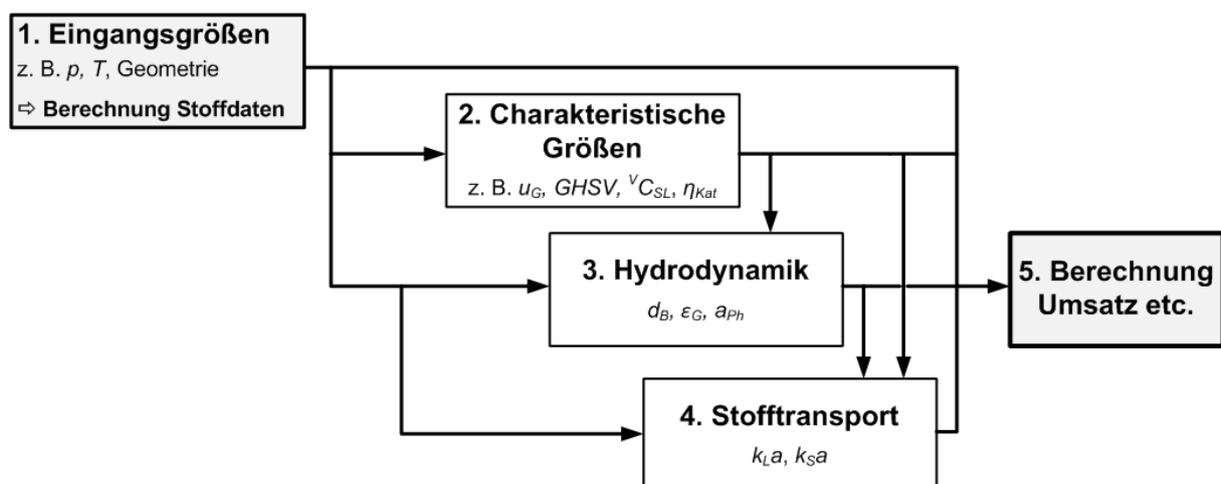


Abb. 6.1: Vereinfacht dargestellter Aufbau des Reaktormodells

Tab. 6.2: Annahmen/Einschränkungen für das erstellte Reaktormodell

Annahme	Erläuterung
Stationär	Relevanz für hier betrachtete Anwendung
Keine Kolbenblasenströmung	
Keine unterstöchiometrische Gaszugabe	
Kein Stofftransportwiderstand in der Gasblase	$D_{iG} \gg D_{iL}$
Isotherm und isobar	Isotherm: experimentell überprüft Isobar: $p_{ges} \gg \Delta p$ durch Füllhöhe
Katalysator homogen in der Flüssigkeit verteilt	Für $u_G < u_{G,krit}$ wird eine Warnung ausgegeben
Keine Gleichgewichtsbeschränkung berücksichtigt	Mögliche Gleichgewichtslimitierung wird mit der Software Aspen Plus überprüft
Selektivität zu CH_4 von 100 %	CO: $S_{CH_4,CO}$ sollte zukünftig berücksichtigt werden S_{CH_4,CO_2} bei CO_2 -Methanisierung ≈ 1 (Kap. 7.4.1)

6.2 Rückvermischung in Blasensäulen-Reaktoren

Grundlagen

In Blasensäulenreaktoren tritt, wie bereits beschrieben, Rückvermischung in der Gas- und in der Flüssigphase auf, die u. a. durch das Verdrängen von Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasblasen sowie durch Mitriss von Flüssigkeit in den Nachlaufströmungen der Blasen verursacht wird. Dies führt zum Rückfluss von Flüssigkeit in den Randbereichen der Kolonne. Es kommt zur Ausbildung radialer Geschwindigkeitsprofile mit Verläufen wie beispielhaft nach Ueyama und Miyauchi [241] in Abb. 6.2 links dargestellt. Danach ist u_L im Zentrum (a) maximal und ist zwischen b und d negativ. In Wandnähe liegt die laminare Unterschicht vor (c – d). Die Rückstromgebiete erzeugen nach Joshi und Sharma die in Abb. 6.2 rechts gezeigten Zirkulationszellen [242], in denen kleine Gasblasen zirkulieren können.

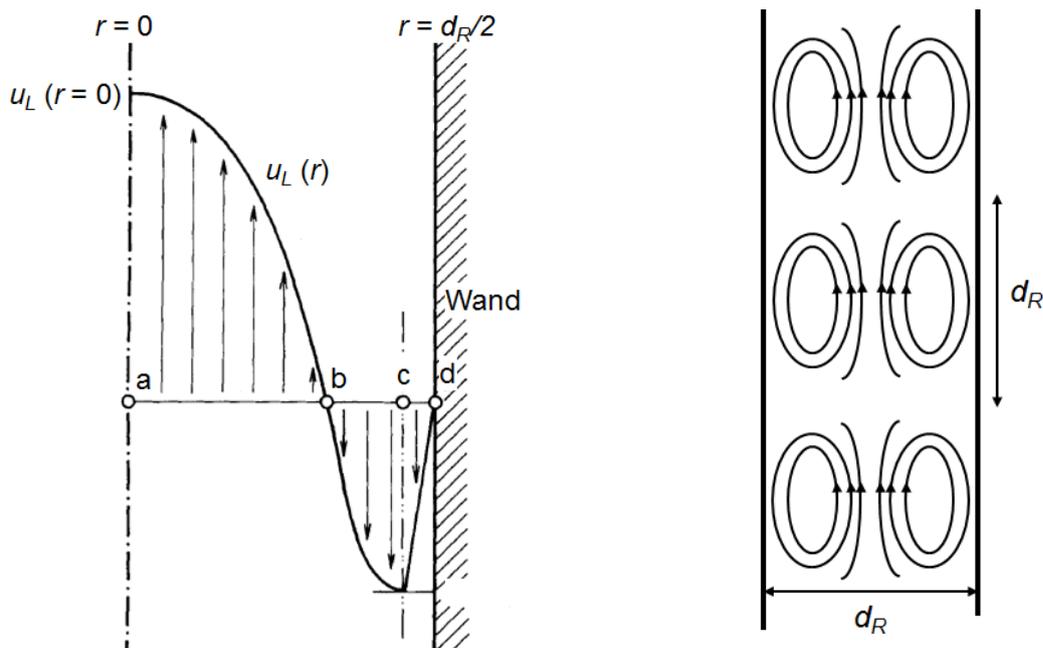


Abb. 6.2: Links: u_L -Geschwindigkeitsprofil der Flüssigkeit im Blasensäulenreaktor, bearbeitet nach [241]; rechts: daraus resultierende Zirkulationszellen, bearbeitet nach [242]

Übersicht Rückvermischungsmodelle

Das entwickelte Reaktormodell erlaubt die Verwendung verschiedener Rückvermischungsmodelle (Tab. 6.3). Im nachfolgenden werden gängige und hier entwickelte Modelle kurz vorgestellt, von denen alle außer dem axialen Dispersionsmodell in das Reaktormodell integriert wurden (2-Blasengrößen-Modell siehe Anhang, Kap. 10.4.5). Bei allen Modellen wird die Gasphase als kontinuierliche Phase betrachtet. Flüssig- und Feststoffphase werden bezüglich Rückvermischung gemeinsam als Slurry-Phase angesehen.

Tab. 6.3: In das Reaktormodell integrierte Rückvermischungsmodelle (PF = Plug flow; WM = Well-mixed)

	Grenzfälle	Zellenmodell ohne Rückströmung (siehe Kap. 6.4)	Zellenmodell mit Rückströmung (siehe Kap. 6.5)	2-Blasengrößen-Modell (siehe Kap. 10.4.5)
Regime	-	Gas PF: homogen	beide	heterogen
Rückvermischung Gasphase	PF oder WM	PF oder Zellen	Zellen	Große Blasen: PF Kleine Blasen: wie Flüssigkeit
Rückvermischung Flüssigphase	PF oder WM	Zellen	Zellen + Rückströmung	WM oder Zellen

Grenzfälle

Gas- und Flüssigphase ohne Rückvermischung (Fall 3-3 nach Tab. 6.1) bzw. ideal rückvermischt (Fall 1-1 nach Tab. 6.1) stellen Grenzfälle dar. Bei den Kinetiken nach Tab. 2.5 liefert der Fall 3-3 die größten und der Fall 1-1 die geringsten Umsätze. Alle nachfolgend beschriebenen Modelle müssen dazwischen liegen.

Ein für das homogene Regime mitunter relevanter Fall kann Modell 1-3 sein, bei dem die Gasphase dispersionsfrei und die Flüssigphase ideal rückvermischt ist.

Axiales Dispersionsmodell (ADM)

Das ADM ist das vermutlich am häufigsten angewendete Modell zur Beschreibung der Rückvermischung in Blasensäulen-Reaktoren und ermöglicht eine kontinuierliche Beschreibung der Rückvermischung in den einzelnen Phasen. Es beschreibt die Dispersion mit einem Ansatz analog dem Fick'schen Gesetz, wobei die Abweichung von idealer Pfropfenströmung durch einen Dispersionsstrom gemäß Gl. 55 ausgedrückt wird. Die Strömung in axialer Richtung wird durch eine zusätzliche axiale Dispersion entgegen der Strömungsrichtung überlagert. Die Bilanzen werden beim ADM um den in Gl. 55 gezeigten Term ergänzt.

$$\frac{n\Phi_i}{A} = -D_{ax} \cdot \left. \frac{\delta c_i}{\delta x} \right|_{Disp} \quad \text{Gl. 55}$$

Zellenmodell (ZM)

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Beschreibung der Rückvermischung mit Hilfe des von Ramachandran und Smith entwickelten Zellenmodells [243]. Sowohl Deckwer [68] als auch Turner und Mills [244] empfehlen dieses Modell. Das Modell

der Zirkulationszellen nach Sharma und Joshi (Abb. 6.2 rechts) kann als physikalischer Hintergrund des Zellenmodells aufgefasst werden [68].

Der Reaktor wird bei dem Zellenmodell in N_Z gleich große Zellen unterteilt, welche jeweils als ideal rückvermischt (WM) betrachtet werden. Durch die Variation der Zellenzahl kann der Grad der Rückvermischung angepasst werden. Für $N_Z = 1$ werden die Phasen als ideal rückvermischt berechnet, während bei größer werdenden N_Z zunehmend Propfstromverhalten (PF) simuliert wird. Nach Joshi und Sharma ist die Zellenzahl näherungsweise das h_R/d_R -Verhältnis (Abb. 6.2 rechts).

Das Zellenmodell beinhaltet darüber hinaus einen möglichen Rückfluss zwischen den Zellen, um eine unterschiedliche Rückvermischung zwischen Gas- und Flüssigphase zu ermöglichen. Das Zellenmodell mit Rückstromtermen in der Flüssigphase ist in Abb. 6.3 links dargestellt. In dieser Arbeit wird die Rückvermischung der Gasphase über die Zellenzahl eingestellt, sodass hier keine Rückströmung notwendig ist. Die Rückströmung in der Flüssigkeit wird benötigt, da deren Rückvermischung größer ist als die der Gasphase. Das Zellenmodell mit Rückströmung ist nicht für den Fall, dass die Flüssigkeit als Batch-Phase vorliegt, anwendbar (siehe Kap. 6.5.2). Für diesen Fall wurde ein neuer Ansatz entwickelt (siehe Kap. 6.5). Des Weiteren wurde das Zellenmodell für das homogene Regime entsprechend Abb. 6.3 rechts modifiziert, da im homogenen Regime Plug flow Verhalten für die Gasphase angenommen wird.

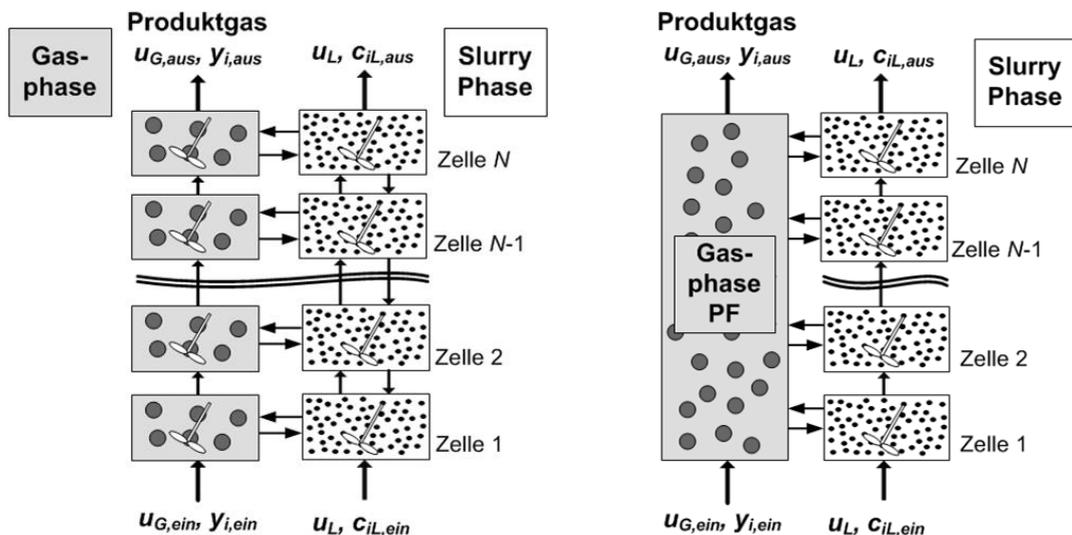


Abb. 6.3: Zellenmodell zur Beschreibung der Rückvermischung in Blasensäulenreaktoren mit Rückstromtermen in der Flüssigphase (links) und Abwandlung davon mit dispersionsfreier Gasphase (rechts)

6.3 Bilanzen

Zunächst werden die für die nachfolgenden Modelle benötigten Bilanzen allgemein aufgestellt. Zur Beschreibung des Dreiphasen-Systems werden die Gas-, die Flüssig- und die Feststoff-Phase getrennt voneinander bilanziert (Abb. 6.4). Je nach Modell ist der Bilanzraum später ein Abschnitt, eine Zelle oder der ganze Reaktor. Der Unterschied zwischen Abschnitten und Zellen wird in Kap. 6.4.2 erklärt.

Um die in Tab. 6.3 angegebenen Modelle zu beschreiben, werden Bilanzen für eine ideal rückvermischte Gasphase und für eine ideal rückvermischte Flüssigphase benötigt. Eine Bilanz für eine nicht rückvermischte Gasphase ist für das Modell nicht zwingend erforderlich (siehe unten). Eine dispersionsfreie Gasphase kann durch Hintereinanderschaltung ideal rückvermischter Abschnitte modelliert werden. Die Bilanzierung für eine dispersionsfreie Gasphase ist im Anhang (Kap. 10.4.4) gegeben. Im stationären Fall gilt für die Verknüpfung der Phasen über die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 56):

$$r_{i,eff} = -(k_L a)_i \cdot (c_{iL}^* - c_{iL}) = -(k_S a)_i \cdot (c_{iL} - c_{iS}^*) = k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot c_{iS}^* \cdot v_i \quad \text{Gl. 56}$$

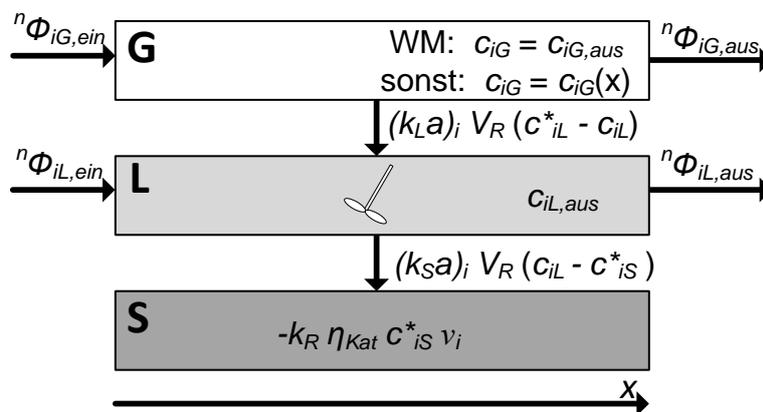


Abb. 6.4: Bilanzräume zur Modellierung eines Blasensäulenreaktors

6.3.1 Bilanzraum: Gasphase

Die volumenmindernde Reaktion führt zu einer Abnahme der Gasleerrohrgeschwindigkeit im Reaktor. Durch Einführen des Kontraktionsfaktors ζ entsprechend Gl. 57 kann u_G als Funktion des Umsatzes formuliert werden (Gl. 58). Der Kontraktionsfaktor kann Tab. 6.4 entnommen werden.

$$\zeta = \frac{v \phi_{G,aus,U=1} - v \phi_{G,ein}}{v \phi_{G,ein}} \quad \text{Gl. 57}$$

$$u_G = u_{G,ein} \cdot (1 + \zeta \cdot U_i) \quad \text{Gl. 58}$$

Tab. 6.4: Kontraktionsfaktor ζ (gilt nicht für unterstöchiometrischen Betrieb)

	CO-Methanisierung	CO ₂ -Methanisierung
Kontraktionsfaktor ζ	$-2 y_{CO,ein}$	$-2 y_{CO_2,ein}$

Die Bilanz für die Gasphase (G- und L-Phase ideal rückvermischt) ist in Gl. 59 gegeben. Die Verwendung der Gasleerrohrgeschwindigkeit und der Konzentration ist hier zweckmäßiger als das Arbeiten mit Stoffmengenströmen. Daher wird Gl. 59 mit Gl. 60 zu Gl. 61 umgeformt.

$${}^n\Phi_{iG,ein} - {}^n\Phi_{iG,aus} = -r_{i,eff} \cdot V_R = (k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{iG,aus}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) \cdot V_R \quad \text{Gl. 59}$$

$${}^n\Phi_{iG} = {}^V\Phi_G \cdot c_{iG} = u_G \cdot A_R \cdot c_{iG} \quad \text{Gl. 60}$$

$$\left(\frac{u_{G,ein} \cdot c_{iG,ein} - u_{G,aus} \cdot c_{iG,aus}}{h_R} \right) = (k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{iG,aus}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) \quad \text{Gl. 61}$$

Die Zielgröße in Gl. 61, die Gaskonzentration $c_{iG,aus}$, hängt jedoch von der unbekanntem Gasgeschwindigkeit am Reaktorende $u_{G,aus}$ ab. Mit Hilfe von Gl. 58 und nach Ersetzen des Umsatzes ergibt sich Gl. 62 und dann Gl. 63. Die entsprechenden Gleichungen für die CO₂-Methanisierung bei H₂ als limitierender Komponente sind im Anhang, Kap. 10.4 (Gl. 172 und Gl. 173) gegeben. Die Gl. 63 ist so nicht für die CO₂-Methanisierung anwendbar.

Die Flüssigkeitskonzentration $c_{iL,aus}$ in Gl. 63 kann mit Hilfe von Gl. 69 ersetzt werden. Die Berechnung von $c_{iG,aus}$ erfolgt schließlich mit einer geeigneten Software (hier MATLAB). Der Ausdruck wird sehr komplex und wird daher hier nicht gezeigt.

$$u_{G,aus} = u_{G,ein} \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{iG,aus}}{c_{iG,ein}} \right)} \quad \text{Gl. 62}$$

$$c_{iG,ein} - \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{iG,aus}}{c_{iG,ein}} \right)} \cdot c_{iG,aus} = St_i \cdot c_{iG,aus} - \frac{(k_L a)_i}{u_{G,ein}} \cdot c_{iL,aus} \quad \text{Gl. 63}$$

6.3.2 Bilanzräume: Flüssigphase und Katalysator

Die Bilanz um die rückvermischte Flüssigphase ergibt (Gl. 64):

$$\frac{u_L}{h_R} \cdot (c_{iL,ein} - c_{iL,aus}) + (k_L a)_i \cdot (c_{iL,aus}^* - c_{iL,aus}) = (k_S a)_i \cdot (c_{iL,aus} - c_{iS}^*) \quad \text{Gl. 64}$$

Die Konzentration i an der Katalysatoroberfläche c_{iS}^* in Gl. 64 ist unbekannt und kann mit Hilfe einer Bilanz um den Katalysator (Gl. 65 bzw. Gl. 66) ermittelt werden. Die Berechnung des Porennutzungsgrades ist im Anhang gegeben (Tab. 10.29). Für die hier untersuchten Fälle ist der Porennutzungsgrad jedoch immer nahe 100 %.

CO-Methanisierung:

$$(k_S a)_{CO} \cdot (c_{CO,L,aus} - c_{CO,S}^*) = k_{CO-Meth} \cdot \eta_{Kat,CO} \cdot c_{CO,S}^* \quad \text{Gl. 65}$$

CO₂-Methanisierung:

Für die CO₂-Methanisierung ergibt sich eine etwas andere Gleichung, da die Reaktionsgeschwindigkeit von CO₂ verwendet wird, H₂ aber die limitierende und zu bilanzierende Komponente darstellt:

$$(k_S a)_{H_2} \cdot (c_{H_2L,aus} - c_{H_2,S}^*) = 4 \cdot k_{CO_2-Meth} \cdot \eta_{Kat,H_2} \cdot c_{H_2,S}^* \quad \text{Gl. 66}$$

Mit Gl. 65 bzw. Gl. 66 ergibt sich für c_{iS}^* Gl. 67.

$$c_{iS}^* = \frac{(k_S a)_i \cdot c_{iL,aus}}{(k_S a)_i - k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i} \quad \text{Gl. 67}$$

Der auf das begaste Slurryvolumen bezogene Koeffizient k_R kann aus dem massebezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten ${}^m k$ berechnet werden (Gl. 68).

$$k_R = {}^m k \cdot v_{BSL} \cdot \varepsilon_L \quad \text{Gl. 68}$$

Daraus folgt für die Flüssigphasen-Konzentration Gl. 69. Für Semi-Batch Reaktoren mit $u_L = 0$ vereinfacht sich diese zu Gl. 159 (Anhang).

$$c_{iL,aus} = \frac{\frac{u_L \cdot c_{iL,ein}}{h_R} + \frac{(k_L a)_i \cdot c_{iG,aus}}{H'_{iL}}}{\frac{u_L}{h_R} + (k_L a)_i + (k_S a)_i - \frac{(k_S a)_i}{1 + \frac{-k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i}{(k_S a)_i}}} \quad \text{Gl. 69}$$

6.4 Zellenmodell ohne Rückströmung

6.4.1 Gleiche Zellenzahl in Gas- und Flüssigphase

Das Zellenmodell ohne Rückströmung und mit gleicher Zellenzahl in Gas- und Flüssigphase ist der einfachste Fall hinsichtlich Modellierung des Zellenmodells. Zur Berechnung können Gl. 63 und Gl. 69 herangezogen werden. Dabei ist die Reaktorhöhe h_R durch die Höhe einer Zelle h_Z (Gl. 70) zu ersetzen. Die Austrittswerte für die Konzentrationen und u_G aus Zelle N sind dabei die Eintrittswerte für die Zelle $(N + 1)$. Das $k_L a$ für jede Zelle wird auf Basis der Austrittswerte der jeweiligen Zellen berechnet, was Iterationen erfordert. Die Formeln für diesen Fall sind im Anhang gegeben (Tab. 10.30).

$$h_Z = \frac{h_R}{N_Z} \quad \text{Gl. 70}$$

6.4.2 Dispersionsfreie Gasphase (homogenes Regime)

Die Verknüpfung einer dispersionsfreien Gasphase mit einer ideal rückvermischten Flüssigphase nach Abb. 6.5 soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Eine

detailliertere Darstellung des Modells ist dem Anhang, Abb. 10.14 zu entnehmen. Die Gleichungen sind im Anhang, Tab. 10.30 zusammengefasst.

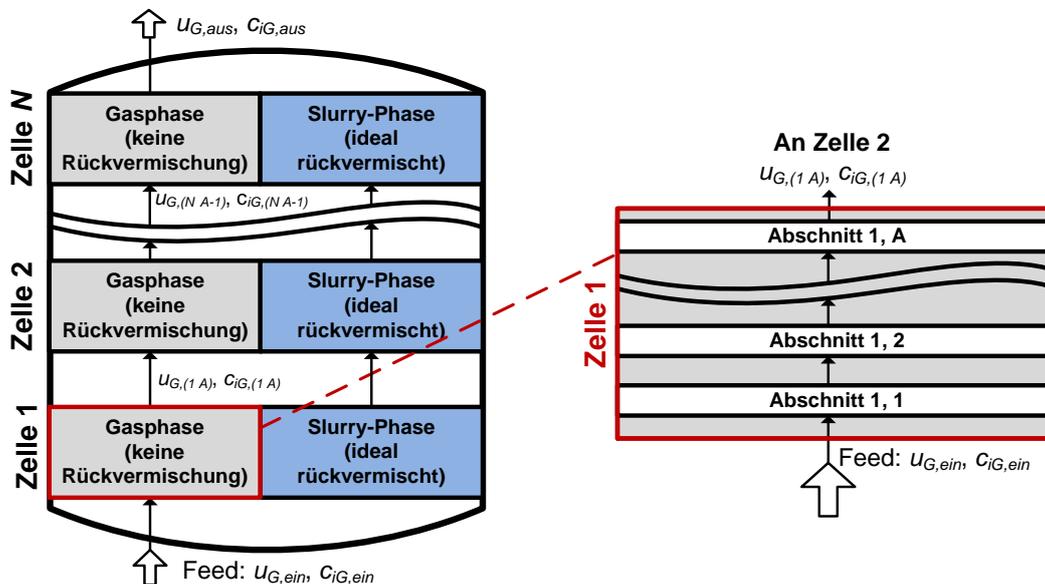


Abb. 6.5: Vereinfachte Darstellung des Modells zur Berechnung der Rückvermischung eines Blasensäulenreaktors im homogenen Regime unter Verwendung von Plug flow für die Gasphase und dem Zellenmodell für die Flüssigphase (Semi-Batch)

- Der Reaktor wird in N_Z Zellen, die Gasphase innerhalb einer Zelle wird in A Abschnitte unterteilt:
 - Die Zellenzahl ist für die Rückvermischung der Flüssigphase relevant.
 - Die Abschnitte dienen zur Diskretisierung der Gasphase und damit zur Berücksichtigung der Änderung von u_G und $k_L a$ mit der Reaktorhöhe (Notwendigkeit der Diskretisierung: siehe Kap. 10.4.4).
- Die Flüssigkeitskonzentration in Zelle 1, $c_{iL,1}$, wird basierend auf den Eintrittsgrößen in den Reaktor ($y_{i, \text{ein}}, u_{G, \text{ein}}, u_L, c_{iL, \text{ein}}$) berechnet.
- Damit kann mit Gl. 63 die Konzentration der Gasphase nach Abschnitt 1 in Zelle 1 ($c_{iG, (N=1) A=1} = c_{iG, (1) 1}$) berechnet werden.
 - Für jeden Abschnitt wird ein neues $k_{L, A(N A)}$ berechnet.
 - Innerhalb eines Abschnitts wird mit konstantem u_G und $k_L a$ sowie idealer Durchmischung gerechnet.
- Nach einem Abschnitt wird entsprechend Gl. 62 die Gasgeschwindigkeit berechnet, die an den nachfolgenden Abschnitt übergeben wird.
- Im nächsten Schritt muss $c_{iL,1}$ erneut berechnet werden (Iteration), was mit einer Gleichung der Form von Gl. 69 erfolgt. Allerdings steht die flüssige Phase mit N_A Abschnitten in Verbindung (siehe auch Abb. 10.14), sodass sich Gl. 71 ergibt (hier der Übersichtlichkeit wegen für $u_L = 0$).
- Mit dieser neuen Flüssigkeitskonzentration $c_{iL,1}$ wird die Zelle 1 jeweils erneut durchgerechnet, bis Gl. 72 erfüllt ist.
- Schließlich werden die Austrittswerte aus Zelle 1 an die nachfolgende Zelle übergeben. Die Zellen 2 bis N_Z werden analog Zelle 1 berechnet.

$$c_{iL,1} = \left(\sum_{A=1}^{N_A} \left(\frac{(k_L a)_{i,(1A)} \cdot c_{iG,(1A)}}{H'_{iL} \cdot N_A} \right) \right) \cdot \left(\sum_{A=1}^{N_A} \frac{(k_L a)_{i,(1A)}}{N_A} + (k_S a)_i - \frac{(k_S a)_i}{1 + \frac{-k_R \eta_{Kat} v_i}{(k_S a)_i}} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 71}$$

$$\frac{|c_{iL,1} - c_{iL,1(new)}|}{c_{iL,1}} < 10^{-8} \quad \text{Gl. 72}$$

6.5 Zellenmodell mit Rückströmung (ZMR)

Ein wichtiger Einflussfaktor auf den Modellaufbau ist die Flüssigkeitsführung. Die Flüssigkeit kann im Kreislauf gefahren werden (1. kontinuierlich mit Flüssigkeitsumlauf), es kann frische Flüssigkeit in den Reaktor gegeben werden (2. kontinuierlich ohne Flüssigkeitsumlauf) oder als Batch vorliegen (3. Semi-Batch Reaktor). Für die Fälle 1 und 2 wird wegen der Katalysatorfluidisierung ein Gleichstrom von Gas- und Flüssigphase angenommen.

6.5.1 Kontinuierlich betriebene Reaktoren mit und ohne Recycle

Bei der Modellierung dieser Fälle kann die Gasphasenbilanz entsprechend Gl. 63 übernommen werden. Die Bilanz um die Flüssigphase muss um die Rückstromterme erweitert werden (Abb. 6.6). *BCR* (back circuit ratio) stellt hierbei das Rückstromverhältnis zwischen in Gasrichtung (${}^n\Phi_L$) und gegen die Gasrichtung (${}^n\Phi_{LR}$) strömender Flüssigkeit dar (Gl. 73 und Gl. 74). Das Rücklaufverhältnis ist für alle Zellen gleich. Es wird zudem angenommen, dass die Flüssigkeits-leerrohrgeschwindigkeit u_L sich nicht ändert. Da der Dampfdruck der eingesetzten Flüssigkeiten gering ist (Kap. 4.3.1), ist diese Annahme gerechtfertigt. Daher werden in Gl. 73 und Gl. 74 keine Indizes für die Zellen für u_L benötigt.

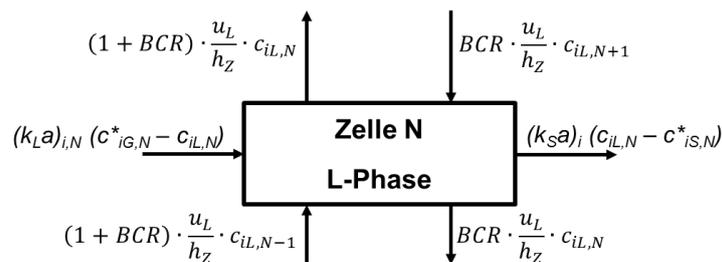


Abb. 6.6: Bilanzierung um die Flüssigphase der Komponente i in der Zelle N für $u_L > 0$

$$BCR = \frac{{}^n\Phi_{LR}}{{}^n\Phi_L} = \frac{u_{LR}}{u_L} \quad \text{Gl. 73}$$

$${}^n\Phi_L + {}^n\Phi_{LR} = {}^n\Phi_L(1 + BCR) \quad \text{Gl. 74}$$

Die Gleichungen für dieses Modell sind im Anhang, Tab. 10.31 gegeben. Das Zellenmodell mit Rückströmung beinhaltet folgende Schwierigkeit:

Die noch unbekannte Konzentration an i in der Flüssigphase der Zelle $N+1$ ($c_{iL,N+1}$) wird zur Berechnung der Konzentration in der Zelle N benötigt. Daher wird folgendermaßen vorgegangen.

1. Berechnung von $c_{iG,N}$ mit einem Startwert für $c_{iL,N}$ (z. B. 0) und einem Startwert für $(k_L a)_{i,N}$ (berechnet mit Eintrittswerten) mit Gl. 165, Tab. 10.30.
2. Berechnung von $c_{iL,N}$ mit dem zuvor berechneten $c_{iG,N}$ und einem Startwert für $c_{iL,N+1}$; erneute Berechnung von $(k_L a)_{i,N}$ mit $u_{G,N}$ und $\rho_{G,N}$.
3. Die Schritte 1 und 2 werden so lange wiederholt, bis sich $c_{iL,N}$, $c_{iG,N}$ und $(k_L a)_{i,N}$ nicht mehr wesentlich ändern.
4. Wiederholen der Schritte 1 – 3 für die restlichen Zellen.
5. Vergleich der berechneten Austrittskonzentration aus der Zelle N_Z mit dem Startwert; Wiederholung der Schritte 1 – 4, wobei die eben berechneten $c_{iL,N}$ als Startwerte für die nächste Iteration verwendet werden (Abbruch Iteration analog Gl. 72).

Da Iterationen ineinander verschachtelt sind, ist der Rechenaufwand merklich größer als für das Zellenmodell ohne Rückströmung.

Die Bilanzen für den Fall **Recycle** unterscheiden sich lediglich für die erste Zelle, da hier folgende zusätzliche Randbedingung gegeben ist:

- $c_{iL,aus} = c_{iL,ein}$

Da die Konzentrationen im Reaktor sowieso iterativ ermittelt werden müssen, entsteht für den Recycle-Fall kein zusätzlicher Rechenaufwand.

6.5.2 Semi-Batch Reaktoren

Wie bereits erwähnt, ist das klassische Zellenmodell mit Rückströmung nicht auf Semi-Batch Reaktoren ($u_L = 0$) anwendbar, denn die Rückstromterme beziehen sich auf u_L am Eintritt (siehe Gl. 73). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz für das Zellenmodell mit Rückströmung in solchen Reaktoren entwickelt. Wie beispielsweise Ueyama und Miyauchi gezeigt haben, gibt es auch bei $u_{L,ein} = 0$ ein u_L -Profil in der Kolonne (Abb. 6.2 links), was schließlich die Rückvermischung bewirkt. Es muss folglich eine Möglichkeit zur Beschreibung von $u_L(r)$ ermittelt werden. Nach Riquarts [245] berechnet sich die Flüssiggeschwindigkeit im Rohrmittelpunkt entsprechend Gl. 75, u_L bezieht sich dabei auf A_R .

$$u_L(r = 0) = 0,21 \cdot (g \cdot d_R)^{0,5} \cdot \left(\frac{u_G^3 \rho_L}{g \eta_L} \right)^{0,125} \quad \text{Gl. 75}$$

Es wird jedoch ein Mittelwert für die hochströmende Flüssigkeit anstatt des Wertes im Zentrum der Kolonne benötigt. Chen et al. [246] beobachteten eine Inversion zwischen aufströmender und abströmender Flüssigkeit bei $r/(d_R/2) = 0,64$ (Vergleich Abb. 6.2 links, Punkt b). Nach Integration der resultierenden aufströmenden

Flüssiggeschwindigkeit ergibt sich, dass der Mittelwert für u_L ca. 0,6-mal der Geschwindigkeit am Rohrmittelpunkt beträgt (Gl. 76).

$$\bar{u}_L \approx 0,6 \cdot u_L (r = 0) \equiv u_L \quad \text{Gl. 76}$$

Auf Basis dieses Mittelwertes für u_L wird wieder ein Rückströmungsterm zwischen 2 Zellen eingeführt (Abb. 6.7), um die Rückströmung in der Flüssigphase zu beschreiben. Dieser Term wird jedoch nicht über ein Rückstromverhältnis definiert, sondern lediglich über den Schluss der Massenbilanz: die aufströmende Flüssigleerrohrgeschwindigkeit u_L muss gleich der abströmenden u_{LR} sein.

Die Formeln/Bilanzen für diesen Fall sind im Anhang zusammengefasst (Tab. 10.31).

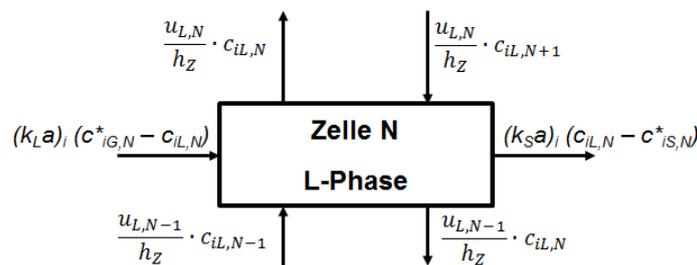


Abb. 6.7: Bilanzierung der Komponente i in der Zelle N für den Semi-Batch Fall

6.6 Entwicklung eines Ansatzes zur Beschreibung der Hydrodynamik für volumenändernde Reaktionen

Die Reaktion im Dreiphasenreaktor beeinflusst die Hydrodynamik zum einen durch eine Änderung der Gasdichte. Der Effekt ist jedoch moderat (siehe Anhang Kap. 10.4, Tab. 10.33). Bei volumenändernden Reaktionen wird zudem u_G bzw. die Blasengröße verändert. Typischerweise wird die Volumenminderung dadurch berücksichtigt, dass ε_G und $k_L a$ nicht mit $u_{G, \text{ein}}$, sondern ortsabhängig mit $u_G(x)$ berechnet werden. Messungen für ε_G und $k_L a$ werden jedoch bei $u_G = \text{konst.}$ durchgeführt. Die Abhängigkeit der hydrodynamischen Größen von u_G hängt je nach Betriebsweise der Kolonne auch von der Blasenbildung am Gasverteiler ab. Die u_G -Abhängigkeit für ε_G beispielsweise setzt sich zusammen aus dem Einfluss von u_G auf die Blasenbildung am Gasverteiler und den Effekten beim Blasenanstieg. Wird u_G durch eine Reaktion vermindert, hat dies nur Einfluss auf den 2. Teil. Bei den für ε_G und $k_L a$ vorhandenen Korrelationen wird dies jedoch nicht unterschieden. Wird der ortsabhängige relative Gasgehalt $\varepsilon_G(x)$ mit der ortsabhängigen Gasgeschwindigkeit $u_G(x)$ berechnet, kann dies folglich zu Fehlern führen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein neuer Ansatz zur Berücksichtigung der Änderung von $\varepsilon_G(x)$ und $k_L a(x)$ entwickelt werden. Als relevante Größe, die sich über die Reaktorlänge ändert, wird die Blasengröße d_B betrachtet. Es wird also eine ε_G -Korrelation benötigt, in die d_B eingeht. Die meisten Korrelationen beinhalten diese Größe nicht (siehe Kap. 10.3.1). Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Korrelation beinhaltet d_B nur als feste Referenzgröße ($d_{B, \text{Ref}} = 2 \text{ mm}$). Daher wird für den

nachfolgend entwickelten Ansatz die Korrelation von Gestrich und Rähse [247] verwendet (Gl. 77 bzw. Anhang, Gl. 111; K_f siehe Gl. 112). Die Korrelation berücksichtigt jedoch nicht den Feststoffeinfluss. Die Blasengröße direkt nach dem Gasverteiler, d_{B0} , kann nach Geary und Rice [86] berechnet werden.

$$(\varepsilon_G + 0,05) \sim \left(\frac{d_B}{d_R}\right)^{0,3} \cdot \left(\frac{u_G^2}{gd_B}\right)^{0,025 \cdot (2,6 + \lg(K_f))} \quad \text{Gl. 77}$$

Die Anzahl an Blasen, N_B , ist im homogenen Regime wahrscheinlich konstant, da davon auszugehen ist, dass die Produktgase in die vorhandenen Blasen übergehen, anstatt neue Blasen zu bilden. Für $N_B = \text{konst.}$ kann die Blasengröße an einer Stelle x im Reaktor mit Gl. 78 (analog Gl. 58) berechnet werden.

$$d_B(x) = d_{B0} \cdot (1 + \zeta \cdot U_i(x)) \quad \text{Gl. 78}$$

Es ergeben sich drei Varianten, die Änderung von u_G und d_B zu berücksichtigen. Dies soll anhand des Zellenmodells ohne Rückströmung (Kap. 6.4.1) erklärt werden:

1. $\varepsilon_{G,N}$ für eine Zelle N wird über $u_{G,N}$ berechnet; d_B wird pro Zelle mit Geary und Rice berechnet
2. $\varepsilon_{G,N}$ für eine Zelle N wird über $u_{G,N}$ berechnet; d_B wird für den Anfang der 1. Zelle mit Geary und Rice berechnet, der Verlauf im Reaktor über Gl. 78
3. $\varepsilon_{G,N}$ für eine Zelle N wird über $u_{G, \text{ein}}$ berechnet; d_B wird für den Anfang der 1. Zelle mit Geary und Rice berechnet, der Verlauf im Reaktor über Gl. 78

Der Einfluss der Varianten auf den Verlauf der genannten Größen ist exemplarisch in Abb. 6.8 für einen Punkt mit hohem Umsatz und damit großer Volumenänderung gezeigt. Es wird deutlich, dass eine d_B -Änderung einen geringeren Einfluss auf ε_G hat als eine u_G -Änderung, erkennbar am ε_G -Verlauf der **3. Variante** (grüne Kurve). Die **Variante 1** erscheint weniger sinnvoll. Die Berechnung von d_B nach Geary und Rice beruht auf einem Kräftegleichgewicht am Gasverteiler und ist daher ungeeignet, den Blasengrößenverlauf im Reaktor zu beschreiben. Aus der Gleichung von Geary und Rice folgt, dass der Blasendurchmesser kaum durch die volumenmindernde Reaktion abnimmt (siehe auch Abb. 6.8). Dies ist physikalisch nicht sinnvoll, sodass diese Variante verworfen wird. Am sinnvollsten erscheint **Variante 2**. Die in Gl. 77 enthaltene Froude-Zahl der Blasen, $(Fr_B)^2$, sollte mit $u_{G,N}$ berechnet werden, da auch das zugehörige d_B ortsabhängig ist. Da bei Berechnung von ε_G nach Gestrich und Rähse der Gasverteiler Einfluss nur in d_{B0} eingeht, sollte die Verwendung von $u_G(x)$ nicht zur Verfälschung der Ergebnisse führen. In den nachfolgenden Kapiteln wird mit Variante 2 gerechnet, wenn die Korrelation von Gestrich und Rähse für ε_G herangezogen wird.

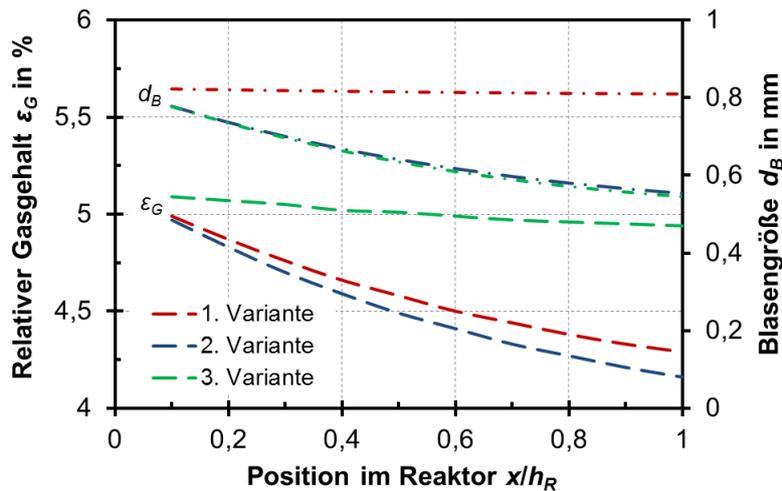


Abb. 6.8: Varianten zur Berücksichtigung der u_G -Änderung auf die Hydrodynamik bei Verwendung der Korrelation nach Gl. 77 (CO_2 -Methanisierung, 300 °C , X-BF, $N_Z = 10$)

6.7 Simulationsergebnisse

Für die nachfolgenden Berechnungen werden, wenn nicht anders angegeben, diese Randbedingungen verwendet:

- Reaktor DN 25, Gasverteiler G-25-1 (siehe Anhang, Kap. 10.1.2)
- $\rho_P = 1585\text{ kg/m}^3$, $d_P = 75\text{ }\mu\text{m}$, $\varepsilon_P = 60\text{ %}$
- $p = 20\text{ bar}$
- $m_L = 0,23\text{ kg}$, $m_{Kat} = 0,0154\text{ kg}$ ($^V C_{SL}$ hängt von T und Flüssigkeit ab)
- Semi-Batch, Zellenmodell mit Rückströmung, $N_Z = 26$ ($\approx h_R/d_R$)
- Stöchiometrische Gaszugabe ohne Verdünnung
- ε_G nach der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Korrelation (Kap. 5.4)
- Weitere Korrelationen siehe Anhang, Kap. 10.3.2

6.7.1 Plausibilitätsprüfung

Die Plausibilität der verschiedenen Modelle kann überprüft werden, indem Grenzfälle untersucht werden, bei denen die Modelle ineinander übergehen müssen. Für den Fall totaler Rückvermischung muss sich z. B. der geringste Umsatz ergeben, für Plug flow in beiden Phasen der höchste.

Vergleich der Modelle für den Fall Semi-Batch

Die Modelle *Zellenmodell ohne Rückströmung* (Kap. 6.4.1), *Zellenmodell ohne Rückströmung mit Gasphase als PF* (Kap. 6.4.2) und *Zellenmodell mit Rückströmung (ZMR)* (Kap. 6.5.2) werden für den Semi-Batch Fall in Abb. 6.9 bzw. Abb. 10.18 miteinander verglichen. Während in Abb. 6.9 die CO-Methanisierung in DBT unter Verwendung der ε_G -Korrelation nach Behkish et al. betrachtet wird, wird im Anhang (Abb. 10.18) ein entsprechendes Bild für die CO_2 -Methanisierung in X-BF unter Verwendung der in dieser Arbeit entwickelten Korrelation gezeigt. Qualitativ decken sich die Aussagen der Abbildungen:

- Ab ca. 20 Zellen ist nur noch eine geringe Umsatzsteigerung mit N_Z erkennbar.
- Für PF in der Gasphase ist bereits nach 3 Zellen das Umsatzmaximum erreicht.
- Alle Modelle nähern sich für große N_Z demselben Umsatz an.

- Das ZMR liefert vor allem für die CO₂-Methanisierung (Abb. 10.18) im Vergleich zum ZM ohne Rückströmung bei gleichem N_Z niedrigere Umsätze, was auf die höhere Rückvermischung in der Flüssigphase zurückzuführen ist.
- Die geringsten Umsätze werden bei vollständig rückvermischter Gas- und Flüssigphase (WM/WM mit $N_Z = 1$) erreicht.

⇒ **Die verschiedenen Modelle sind somit in sich stimmig.**

Aus den Abbildungen kann des Weiteren folgendes erkannt werden. Die Rückvermischung der Gasphase hat einen größeren Einfluss auf den Umsatz als die Flüssigphasen-Rückvermischung. Für die Bedingungen in Abb. 6.9 ist die Dispersion der Flüssigphase sogar nahezu ohne Einfluss auf den Umsatz. Dies ist daran erkennbar, dass U_{CO} im Modell PF/WM kaum von der Zellenzahl abhängt. Da die Rückvermischung der Flüssigphase kaum einen Einfluss auf den Umsatz hat, liefern das Zellenmodell mit Rückströmung und das Zellenmodell ohne Rückströmung in Abb. 6.9 die gleichen Ergebnisse.

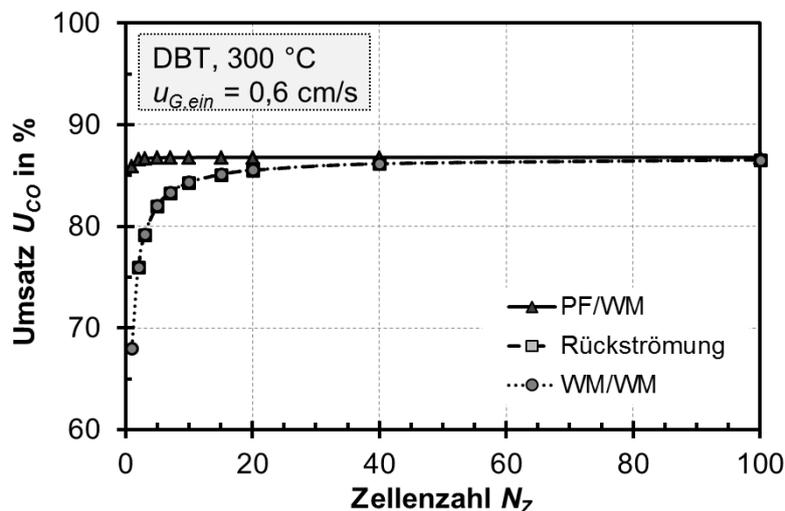


Abb. 6.9: Vergleich Rückvermischungsmodelle (CO-Methanisierung; ϵ_G nach Behkish (Gl. 42))

Kontinuierliche Zugabe von Flüssigkeit

Das Zellenmodell mit Rückströmung für die kontinuierliche Zugabe von Flüssigkeit enthält neben der Zellenzahl das Rücklaufverhältnis BCR zur Einstellung der Rückvermischung der Flüssigphase. Für $BCR \rightarrow 0$ muss das Modell in das Zellenmodell ohne Rückströmung übergehen. Für $u_{L, ein} \rightarrow 0$ müssen sich die Ergebnisse mit dem Semi-Batch Fall ohne Rückströmung decken. Diese Vergleiche sind in Abb. 6.10 für 26 Zellen und verschiedene BCR gezeigt, wobei die genannten Bedingungen erfüllt werden. Für den Fall kontinuierlicher Zugabe von Flüssigkeit berechnet sich der Umsatz nach Gl. 79, da die in der austretenden Flüssigkeit gelösten Eduktgase bei der Umsatzberechnung beachtet werden dürfen.

$$U_i = \frac{n\Phi_{iG, ein} - (n\Phi_{iG, aus} + n\Phi_{iL, aus})}{n\Phi_{iG, ein}} = 1 - \frac{(u_{G, aus}c_{iG, aus} + u_Lc_{iL, aus})}{u_{G, ein}c_{iG, ein}} \quad \text{Gl. 79}$$

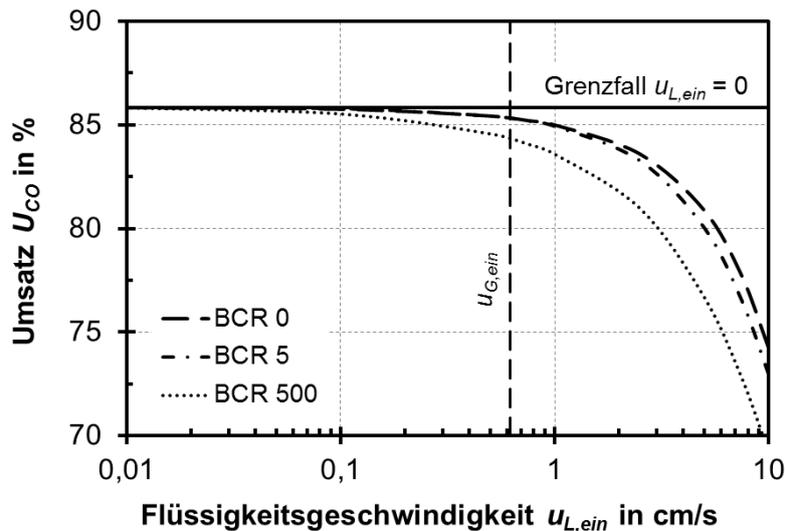


Abb. 6.10: Einfluss der Flüssigkeitsgeschwindigkeit $u_{L, ein} = u_{L, aus} = u_L$ für kontinuierliche Zugabe von Flüssigkeit mit $c_{iL, ein} = 0$ (weitere Bedingungen wie in Abb. 6.9)

Wie Abb. 6.10 zeigt, nimmt der Umsatz erwartungsgemäß mit u_L ab (Verringerung Verweilzeit). Der Effekt wird für kleine BCR jedoch erst für $u_{L, ein} > u_{G, ein}$ groß. In Blasensäulenreaktoren ist $u_{L, ein}$ in der Regel kleiner als u_G . Bei der Dreiphasen-Methanisierung wäre ein Flüssigkeitsumlauf denkbar, wenn die Wärme über außenliegende Wärmeübertrager abgeführt werden soll. Die dabei notwendigen u_L sind jedoch so klein, dass der Reaktor in guter Näherung als Semi-Batch Reaktor modelliert werden kann (für das Beispiel in Abb. 6.10 wäre ohne Verlustwärmeströme bei $U_{CO} = 1$ ein $u_L = 3,5 \cdot 10^{-3}$ cm/s notwendig (bei Erwärmung von DBT um 20 °C)).

Einfluss der Korrelationen für ϵ_G und $k_L a$ auf die Simulationsergebnisse

In Abb. 6.11 wird der Einfluss der Korrelationen für ϵ_G und $k_L a$ und von deren Kombinationen auf den berechneten Umsatzgrad der CO-Methanisierung gezeigt. Zunächst sollen die Kombinationen zusammengehöriger Korrelationen für ϵ_G und $k_L a$ betrachtet werden:

Die Korrelationen von Behkish für ϵ_G und Lemoine für $k_L a$ stammen aus der gleichen Arbeitsgruppe und bauen aufeinander auf. Für kleine u_G werden damit die größten Umsätze berechnet. Bei Verwendung der Korrelationen von Koide et al. (graue Kurve) werden deutlich kleinere Umsätze berechnet. Dies ist alleine auf die ϵ_G -Korrelation zurückzuführen, die für das hier betrachtete System deutlich zu kleine Gasgehalte berechnet (Nachweis siehe Abb. 5.20).

Werden die Korrelationen für $k_L a$ auch mit anderen Korrelationen für ϵ_G als den zugehörigen kombiniert, zeigt sich, dass die Wahl der ϵ_G -Korrelation vor allem ab $u_G = 1$ cm/s einen deutlich größeren Einfluss hat als die Wahl der $k_L a$ -Korrelation (gleichfarbige Kurven liegen nah beieinander). Daraus kann gefolgert werden, dass (in diesem Fall) die $k_L a$ -Korrelationen von Lemoine und von Koide verwendet werden können, wenn eine für das eigene System geeignete ϵ_G -Korrelation vorliegt.

Die **im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Korrelation** für ϵ_G ist für das hier betrachtete System geeignet (siehe Kap. 5.4). Damit kann im Gültigkeitsbereich der Korrelation (homogenes Regime) eine akzeptable Übereinstimmung der berechneten

und tatsächlichen hydrodynamischen Größen vermutet werden. Die ε_G -Korrelation nach **Behkish** sollte aufgrund der großen Datenbasis für das heterogene Regime hingegen für dieses Regime eingesetzt werden. Die ε_G -Korrelation nach **Gestrich und Rähse** berücksichtigt als einzige der gezeigten die reaktionsbedingte Volumenminderung über eine Änderung der Blasengröße wie in Kap. 6.6 beschrieben (anstatt nur über eine Änderung von u_G). Da dieser Ansatz, der auch auf das homogene Regime beschränkt ist, bisher einmalig zur Modellierung von Blasensäulen ist, wird dieser im Folgenden ebenfalls weiter betrachtet, auch wenn die Abweichungen zur eigenen Korrelation ab $u_G \approx 1$ cm/s merklich werden.

Bei der Verwendung von Koide für $k_L a$ nimmt in den Fällen, in denen auch für ε_G kleine Werte erhalten werden, der Umsatz mit steigendem u_G zunächst zu und dann ab. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Für die dann resultierenden kleinen $k_L a$ -Werte ist das System stofftransportlimitiert. Durch u_G -Erhöhung wird der Stofftransportwiderstand kleiner, während der Widerstand durch die Reaktion gleich bleibt. Somit kann der Umsatz bei Stofftransportlimitierung mit u_G zunehmen. Erst bei noch höheren Werten für u_G nimmt U_{CO} wegen der steigenden Katalysatorbelastung wieder ab.

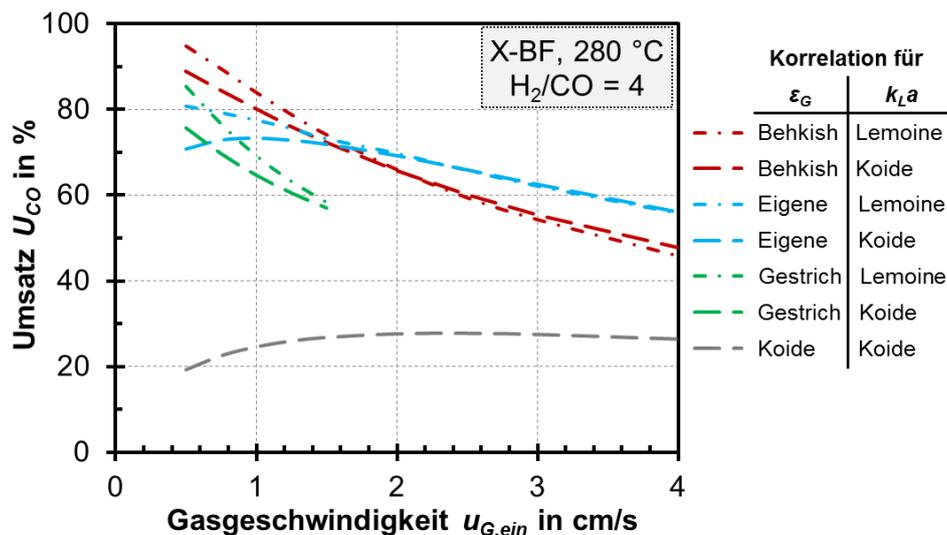


Abb. 6.11: Vergleich der Kombinationen verschiedener Korrelationen für ε_G und $k_L a$ am Beispiel der CO-Methanisierung; Übersicht zu den Korrelationen siehe Anhang, Tab. 10.28

Fazit

Die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Modell sind also, wie zuvor gezeigt wurde, in sich schlüssig. Die Rechenergebnisse werden mit den Messwerten in Kap. 7.6 verglichen. Weitere Ergebnisse, z. B. das Profil von $u_G(x)$ im Reaktor, sind im Anhang, Abb. 10.17 gezeigt.

6.7.2 Einflussparameter auf den Umsatz

CO-Methanisierung

Im Folgenden soll das Modell dazu verwendet werden, Einflüsse zu untersuchen, die experimentell nur sehr aufwändig zu untersuchen sind. Zunächst soll der Einfluss der

Eigenschaften der Suspensionsflüssigkeit betrachtet werden. Sie beeinflusst durch ihre Stoffeigenschaften die Hydrodynamik und durch die Löslichkeit der Edukte den treibenden Konzentrationsgradienten. Wie Abb. 6.12 zeigt, bewirkt der Wechsel von DBT zu X-BF nahezu eine Umsatzverdopplung bei gleicher Temperatur. Ein Grund dafür ist die hohe Löslichkeit der Eduktgase in X-BF (siehe Kap. 4.3.3). Zudem ist der relative Gasgehalt für X-BF etwas höher als der für DBT (auch Abb. 6.12). Einen ähnlich starken Einfluss wie die Flüssigkeit hat auch eine Temperaturerhöhung. Daher muss beachtet werden, dass X-BF im Vergleich zu DBT eine geringere thermische Stabilität aufweist. Laut Herstellerdaten kann DBT bis 350 °C und X-BF bis 300 °C eingesetzt werden. Unter Methanisierungsbedingungen haben sich X-BF und DBT bereits bei jeweils geringeren Temperaturen zersetzt (Kap. 4.3.1). Wird, basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen, für DBT ein $T_{max,DBT} = 330$ °C und für X-BF ein $T_{max,X-BF} = 250$ °C festgelegt, sind mit DBT höhere Umsätze erreichbar. Abschließend ist zu sagen, dass der Einfluss der Suspensionsflüssigkeit auf den Umsatz vergleichsweise hoch ist. Bei Verfügbarkeit besser geeigneter Flüssigkeiten kann eine große Steigerung der Raumausnutzung bei der CO-Methanisierung erreicht werden.

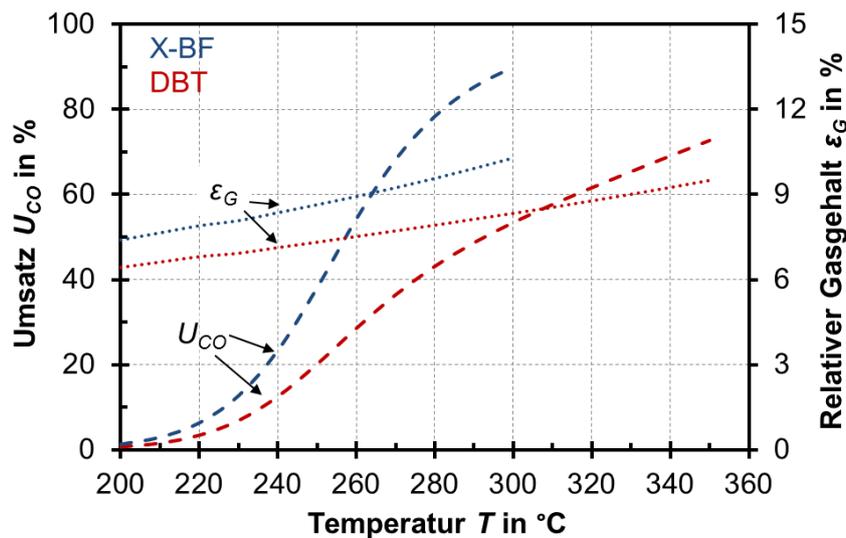


Abb. 6.12: Einfluss der Flüssigkeit auf den CO-Umsatz bei u_G (250 °C) = 1 cm/s (jeweils bis zu T_{max} nach Herstellerangaben)

Das Reaktormodell ist vor allem für die Berechnung von Umsätzen in großen Reaktoren wichtig. Als Grenzfälle können dabei entweder das h_R/d_R -Verhältnis oder u_G , jeweils bei konstanter GHSV, aus der Laborapparatur übernommen und konstant gehalten werden. Im ersten Fall nimmt der CO-Umsatz merklich mit d_R zu (Abb. 6.13), unabhängig davon, welche Korrelation für $k_L a$ verwendet wird. Da $h_R/d_R = 11$ ist, wurde entsprechend dem Zellenmodell immer mit 11 Zellen gerechnet. Nach [68] nimmt jedoch die Rückvermischung mit steigendem d_R zu. Daher ist noch der Fall totaler Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase als unterer Grenzwert angegeben (grün). Es wird deutlich, dass auch bei Steigerung der Rückvermischung eine Umsatzzunahme mit d_R zu erwarten ist. Die Umsatzzunahme ist auf eine Steigerung

von ε_G und $k_L a$ bei mit d_R (wegen Steigerung von u_G) zurückzuführen, wobei die Katalysatorbelastung im Gegensatz zu den Berechnungen in Abb. 6.11 mit Steigerung von u_G konstant ist. Die zu Abb. 6.13 zugehörigen ε_G sind im Anhang gegeben (Abb. 10.19). Allerdings wird in dem Modell ein möglicher Regimewechsel, der bei $u_G = 1 - 2$ cm/s erwartet wird, nicht berücksichtigt. Dieser könnte zu einer Umsatzabnahme mit d_R führen. Die große Diskrepanz zwischen Koide und Lemoine zeigt zudem die Problematik beim Upscaling von Blasensäulen-Reaktoren. Für die Auslegung großtechnischer Anlagen kann nicht auf experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Reaktorgrößen verzichtet werden.

Weniger relevant, aber von wissenschaftlichem Interesse ist der Einfluss von d_R bei konstantem $u_{G,ein}$. In diesem Fall wird der Reaktor bei konstanter Höhe lediglich verbreitert. Die Ergebnisse können dem Anhang (Abb. 10.21) entnommen werden.

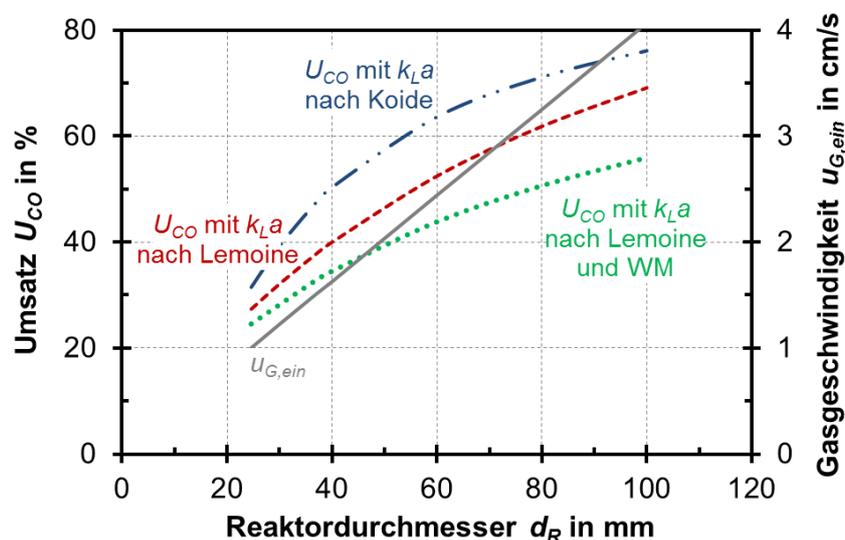


Abb. 6.13: Variation des Reaktordurchmessers bei $GHSV = 1377 \text{ h}^{-1}$ und $h_R/d_R \approx 11$ (WM = ideal rückvermischt in G- und L-Phase); $T_{mod,CO} = 13 \text{ kg s/mol}$; weitere Randbedingungen siehe Tab. 10.32

CO₂-Methanisierung

Beim Vergleich der Flüssigkeiten bei der CO₂-Methanisierung (Abb. 6.14) kann neben DBT und X-BF auch das IL [N₁₁₁₄][BTA] berücksichtigt werden, da die Löslichkeiten von H₂ und CO₂ in dem IL bekannt sind. Dies soll das Potential von IL aufzeigen (Annahme von $T_{max,IL} = 270 \text{ °C}$), auch wenn noch kein ausreichend thermisch stabiles IL gefunden wurde. Mit X-BF können merklich höhere Umsätze als mit DBT erreicht werden. Das IL weist ähnliche, aber geringere Umsätze als DBT auf. Dies ist auf die ähnliche Löslichkeit für die Eduktgase sowie ähnliche Stoffdaten zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass ([BTA]-basierte) IL auch ohne Berücksichtigung des Preises nach jetzigem Stand des Wissens wenig Potential als Suspensionsflüssigkeit für die Dreiphasen-Methanisierung haben.

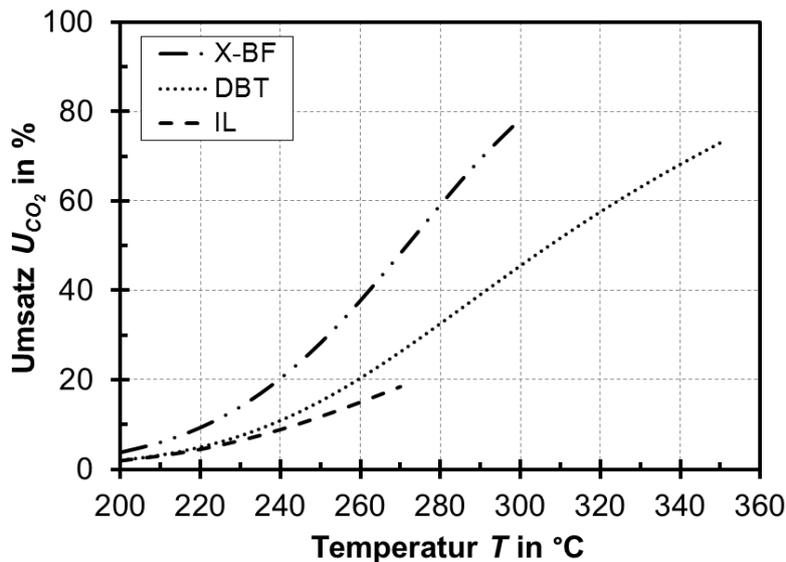


Abb. 6.14: Einfluss der Flüssigkeit auf den CO₂-Umsatz bei u_G (250 °C) = 1 cm/s (jeweils bis zu T_{max} laut Hersteller); IL: [N₁₁₁₄][BTA]

Eine Änderung von Katalysatorbeladung und -durchmesser wirkt sich auf den Umsatz auf verschiedene Arten aus. Für **kleine Feststoffanteile** (bis $V_{C_{SL}} = 4\%$ für DBT) ist eine Umsatzzunahme mit steigendem $V_{C_{SL}}$ zu erkennen (Abb. 6.15). Wie die zugehörigen Widerstände in Tab. 6.5 zeigen, ist das System für DBT in einem Mischgebiet, in dem kein Widerstand dominiert. Allerdings ist die Reaktion für kleine $V_{C_{SL}}$ der langsamste Schritt (Weitere Informationen zu den Widerständen siehe Kap. 7.3, Gl. 86 und Gl. 87). Bei X-BF ist der Widerstand G/L wesentlich geringer, sodass auch bei $V_{C_{SL}} > 4\%$ noch eine Umsatzsteigerung mit $V_{C_{SL}}$ beobachtet werden kann. Mit **steigender Partikelgröße** nimmt der Umsatz erwartungsgemäß ab. Vor allem bei großen Partikeln mit $d_P = 300\ \mu\text{m}$ ist ein merklich geringerer Umsatz an CO₂ erkennbar. Mit steigendem d_P nimmt sowohl der Widerstand des Stoffübergangs G/L als auch der Widerstand der Reaktion zu (Tab. 6.5). Während ersteres auf geringere ε_G zurückzuführen ist, wird zweites durch die Abnahme des Porennutzungsgrades verursacht. Die gezeigten Betrachtungen gelten jedoch lediglich für das homogene Regime. In der Praxis ist für $d_P = 300\ \mu\text{m}$ und große $V_{C_{SL}}$ das heterogene Regime oder Kolbenblasenströmung zu erwarten. Für die Methanisierung sollten folglich möglichst kleine Partikel und moderate $V_{C_{SL}}$ verwendet werden.

Tab. 6.5: Widerstände für Stoffübergang G/L (R_{GL}) und Reaktion (R_R); (Ergänzung zu Abb. 6.15)

		DBT, 75 μm	DBT, 150 μm	DBT, 300 μm	X-BF, 75 μm
$V_{C_{SL}} = 1,5\%$	R_{GL} in s	9,3	10,4	13,0	4,6
	R_R in s	12,9	14,3	19,2	13,6
$V_{C_{SL}} = 10\%$	R_{GL} in s	11,8	13,4	17,7	5,4
	R_R in s	1,8	2,0	2,7	1,9

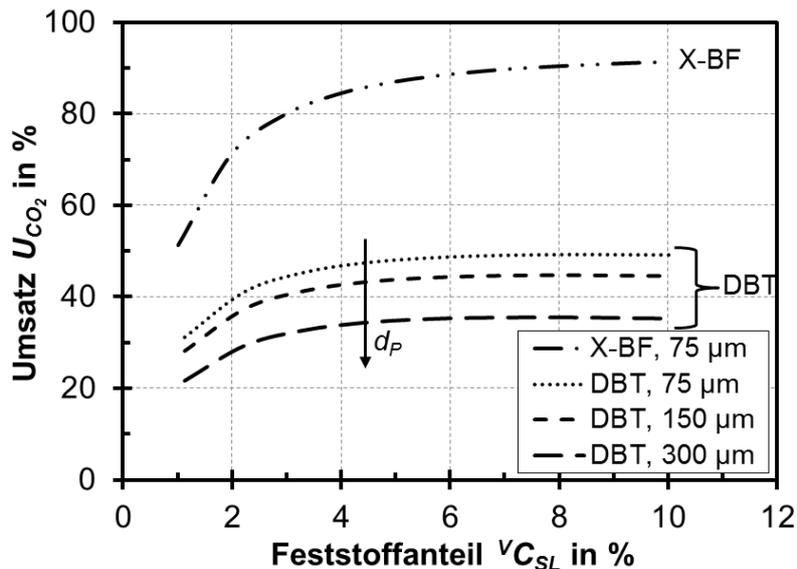


Abb. 6.15: Feststoffeinfluss unter Voraussetzung von homogenem Regime (300 °C, $u_G = 1$ cm/s)

6.7.3 Großtechnische Anlage

Im Folgenden soll eine Anlage zur Methanisierung von 500 m³/h CO₂ bei H₂/CO₂ = 4 als typisches Beispiel für einen Power-to-Gas Prozess berechnet werden. Die Temperatur beträgt lediglich 300 °C, damit die Zersetzung von DBT vernachlässigbar ist. Dabei werden die folgenden Fälle betrachtet (siehe auch Tab. 6.6):

1. Betriebsbedingungen basieren auf den Einstellungen der Laborversuche
2. GHSV-Maximierung (ϵ_G nach Behkish, k_{La} nach Lemoine)
3. Wie Fall 2, jedoch mit Biogas (50 % CO₂, 50 % CH₄) als Eduktgas
4. Wie Fall 2, jedoch mit X-BF anstatt DBT als Flüssigkeit; dabei wurde $v_{C_{SL}}$ soweit reduziert, dass der Umsatz dem von Fall 2 entspricht

Tab. 6.6: Fallbeispiele zur Simulation einer großtechnischen Anlage zur Methanisierung von 500 m³/h CO₂ bei 20 bar und 300 °C ($d_{Loch} = 2$ mm, $a_{frei} = 1$ %, Spinne als GV)

	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Flüssigkeit		DBT		X-BF
Eduktgas	H ₂ /CO ₂ = 4	H ₂ /CO ₂ = 4	H ₂ /CO ₂ /CH ₄ = 4/1/1	H ₂ /CO ₂ = 4
d_R in m	1,53	0,65		
h_R/d_R	10,6	11,2	11,9	11,2
u_G in cm	4	22,2	26,7	22,2
$v_{C_{SL}}$ in %	5	20		11,5
GHSV in h ⁻¹	87	1040	1173	1040
T_{mod,CO_2} in kg's/mol	323	92		49

Für **Fall 1** ergibt sich d_R aus der mit $u_G = 4$ cm/s vorgegebenen Gasleerrohr-geschwindigkeit in Kombination mit dem vorgegebenen Volumenstrom. Mit einem für großtechnische Anlagen geringen $v_{C_{SL}} = 5$ % werden bereits bei Annahme totaler Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase Umsätze über 90 % errechnet (Tab. 6.7). Dabei sind die Umsätze bei Kombination verschiedener Korrelationen nur geringfügig unterschiedlich. Ab $N_Z = 2 - 3$ wird Gleichgewichtsumsatz (98,5 %) erreicht. Bei Fall 1 ist jedoch die GHSV gering, sodass er weniger praxisrelevant ist.

Tab. 6.7: Ergebnisse für Fall 1 aus Tab. 6.6; Gas- und Flüssigphase immer vollständig rückvermischt

ε_G in %		U_{CO_2} in %		
Korrelation aus dieser Arbeit	Korrelation von Behkish	ε_G : diese Arbeit k_{La} : Lemoine	ε_G : diese Arbeit k_{La} : Koide	ε_G : Behkish k_{La} : Lemoine
10,4 (mit $u_{G,ein}$)	20,4 (mit $u_{G,ein}$)	93,5	91,9	95,2

Bei **Fall 2** kann mit einer überraschend hohen $GHSV$ von über 1000 h^{-1} ein Umsatz nahe dem Gleichgewichtswert erreicht werden, wenn die Rückvermischung gering ist (Abb. 6.16). Für vollständige Rückvermischung, was zumindest für die Gasphase nicht zu erwarten ist, läge der CO_2 -Umsatz noch bei ca. 81 % (Ausschnitt von Abb. 6.16 für kleine Zellenzahlen siehe Anhang, Abb. 10.22). Durch Zugabe von Methan (**Fall 3**) aus dem Biogas wird u_G erhöht. Zudem werden die Partialdrücke an H_2 und CO_2 gesenkt. Dies führt zu einer (moderaten) Umsatzabnahme. Der geringe Einfluss der Eduktgasverdünnung spricht gegen eine CO_2 -Abtrennung aus dem Biogas, wenn eine Biogasanlage als CO_2 -Quelle verwendet wird. Auch der Gleichgewichtsumsatz wird bei den Bedingungen von Fall 3 gegenüber Fall 2 lediglich um 0,4 % gesenkt. Durch **Fall 4** wird untersucht, wie weit bei Einsatz von X-BF die Katalysatorkonzentration gesenkt werden kann, um trotzdem den gleichen Umsatz wie bei Einsatz von DBT (Fall 2) zu erreichen. Das V_{CSL} könnte um fast 42,5 % verringert werden. Allerdings ist X-BF, wie bereits in Kap. 4.3.1 gezeigt, nicht ausreichend stabil für den großtechnischen Einsatz. Das Ergebnis zeigt aber die Notwendigkeit, besser geeignete Suspensionsflüssigkeiten als DBT zu finden.

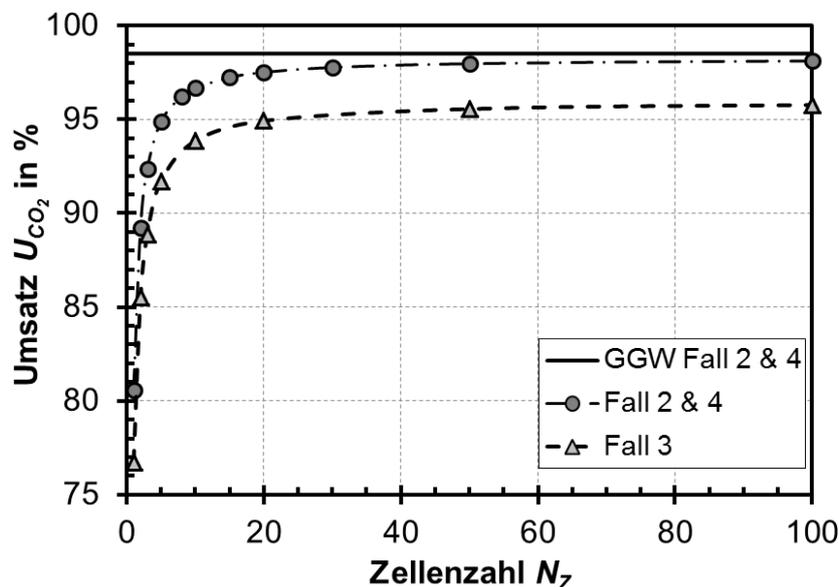


Abb. 6.16: Umsatz für die Fälle 2 – 4 aus Tab. 6.6 (U_{GGW} für Fall 3 = 98,1 %)

In wie weit die zuvor gezeigten Ergebnisse tatsächlich realistisch sind, kann derzeit nicht beurteilt werden. Dies ist vor allem auf die Unsicherheit bei den Korrelationen für k_{La} zurückzuführen, wobei sich zumindest für dieses Unterkapitel bei Verwendung der k_{La} -Korrelationen von Lemoine und Koide nur geringfügige Umsatzunterschiede ergeben.

7. Methanisierungsversuche im Blasensäulen-Reaktor

7.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Fließbild

Zu Beginn der Arbeit wurde eine Anlage zur Methanisierung im Blasensäulenreaktor aufgebaut. Diese wurde ständig erweitert, umgebaut und optimiert. Abb. 7.1 zeigt ein repräsentatives Fließbild der Anlage. Sie lässt sich in drei verschiedene Bereiche unterteilen, Gasversorgung, Reaktor und Analytik. Die Reaktoren und Teile der Analytik sind in einem abgesaugten Plexiglas-Schrank eingebaut (Abb. 7.2), sodass eventuelle Leckagen keine Gefahr darstellen. Die Gasversorgung erfolgt über Massendurchflussregler (MFC) aus Druckgasflaschen. Als interner Standard diente anfangs N_2 , später Ar. Der maximal mögliche Volumenstrom an stöchiometrischem Eduktgas beträgt für H_2/CO 800 l/h und für H_2/CO_2 1250 l/h. Es besteht zudem die Möglichkeit, Wasserdampf zuzugeben. Weitere Informationen zur Gasversorgung und zur Druckregelung sind im Anhang, Kap. 10.1.1, zu finden.

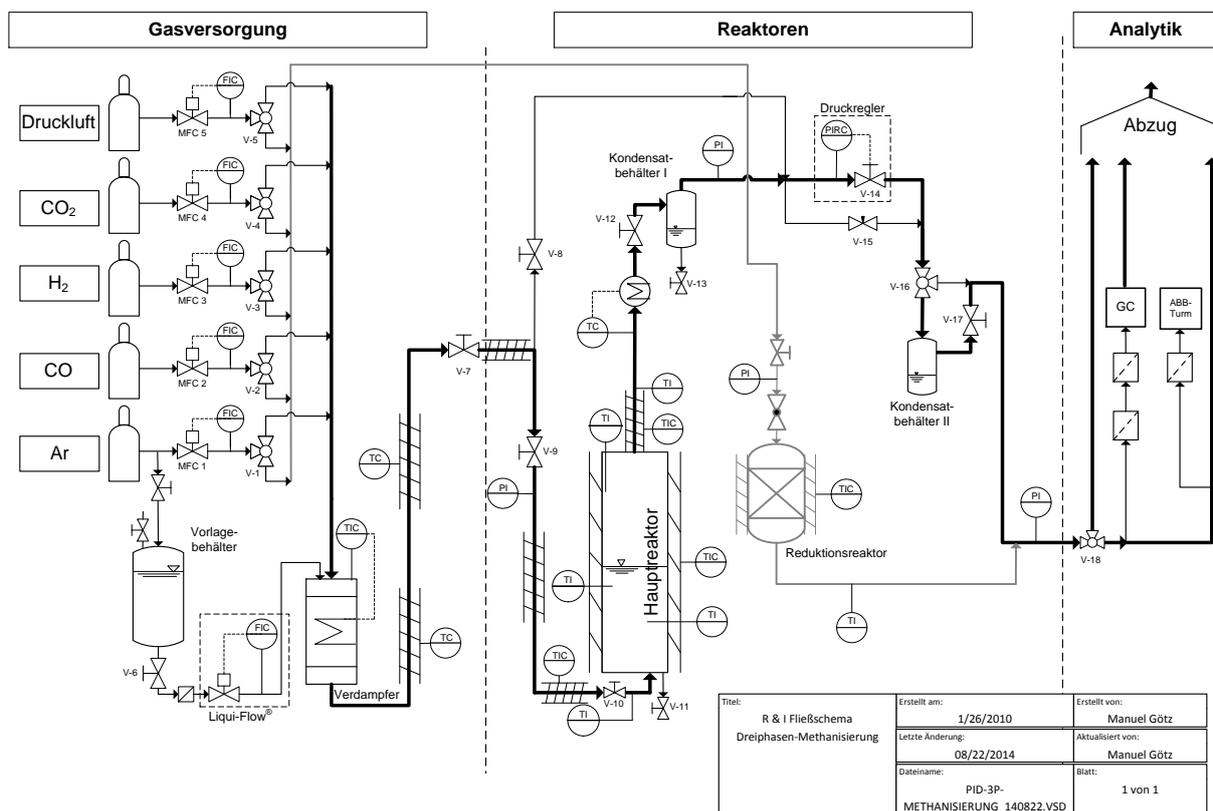


Abb. 7.1: Repräsentatives Fließbild der Anlage zur Methanisierung im Blasensäulenreaktor

Das Gasmischung durchströmt vor dem Eintritt in den Reaktor mehrere Vorheizungen ($T_{max} = 400 \text{ °C}$). Nach Verlassen des Reaktors sorgt ein Doppelrohr-Wärmeübertrager mit nachgeschaltetem Kondensatbehälter für die Abscheidung von Wasser und Öl. Das Kühlwasser tritt mit etwa 3 °C in das Doppelrohr ein. Nach dem Kondensatbehälter erfolgt die Druckregelung. Zum Schutz der Analytik ist nach dem Ventil V-16 ein weiterer Kondensatbehälter angebracht. Mittels Dreiwegehahn (V-18) wird das Produktgas direkt auf den Abzug oder in die Analytik geleitet. Zur Online-

Analyse der Produktgase sind Wärmeleit-Analysatoren (Caldos17 und Uras14) der Firma Hartmann & Braun installiert. Eine genauere Analyse liefert ein Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor vom Typ 7820A der Firma Agilent Technologies. Das Gas wird über eine Gas Injection Control Unit (GICU) eingespritzt. Diese Einheit evakuiert vor jeder Messung die Zuleitung zum GC und garantiert definierte Bedingungen bei der Einspritzung. Der GC kann CH_4 , CO , CO_2 , Ar/O_2 , N_2 , H_2 sowie C_2H_4 und C_2H_6 detektieren.

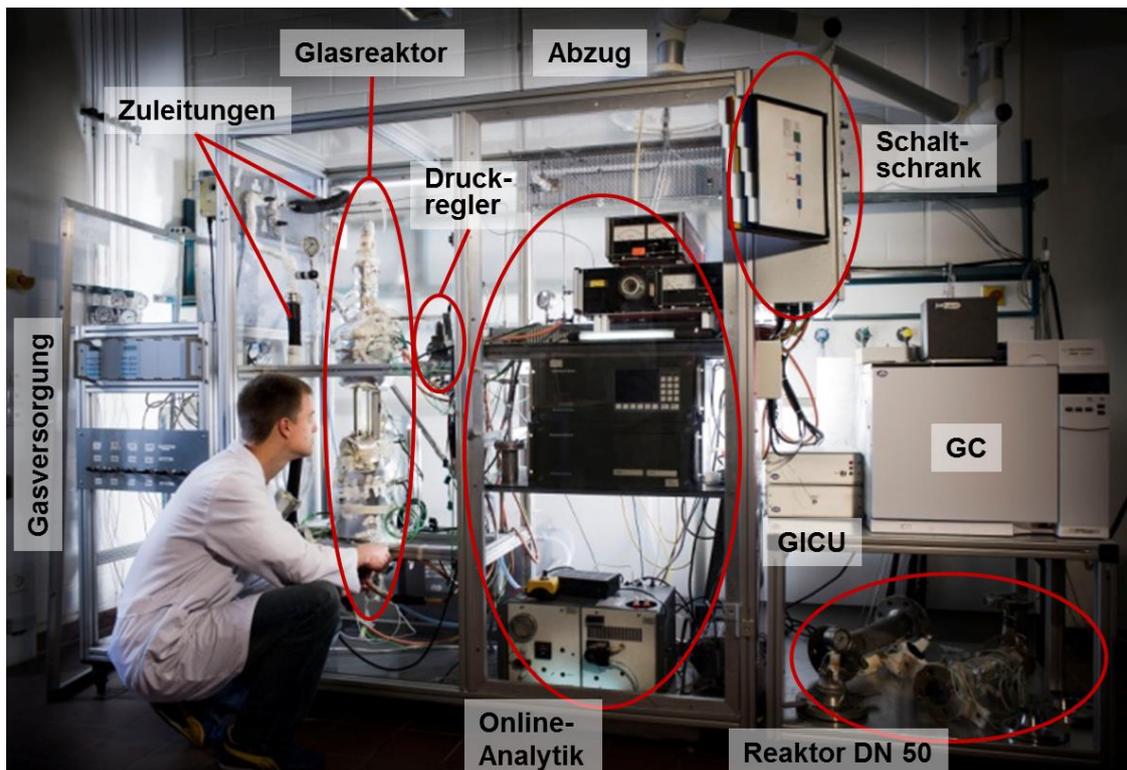


Abb. 7.2: Anlagenaufbau mit eingebautem Glasreaktor

Reaktoren

Für die Dreiphasen-Versuche wurden die in Tab. 7.1 sowie im Anhang (Kap. 10.1.3) gezeigten Stahlreaktoren, sowie seltener der Glasreaktor DN 25, eingesetzt. Die Stahlreaktoren bestehen aus nichtrostendem, austenitischem Stahl X6CrNiMoTi17-12-2 (Werkstoffnummer 1.4571) und werden über elektrische Heizungen der Firma LCS IsoTherm GmbH & Co. KG beheizt. Der Reaktor DN 25 wurde im Laufe der Arbeit modifiziert (Vergleiche Anhang Abb. 10.2 und Abb. 10.4). Der Reaktor DN 50 hat etwa 500 mm über dem Gasverteiler eine Aufweitung, um Austrag an Flüssigkeit durch Füllstandsschwankungen wegen Kolbenblasenströmung und Schaumbildung zu minimieren (siehe Anhang, Abb. 10.3 und Abb. 10.4). Der Upscaling-Faktor zwischen den Reaktoren bezogen auf die Querschnittsfläche beträgt etwa 5. Der Reaktor DN 50 entspricht der maximalen Größe, die hinsichtlich Gasverbrauch und Sicherheit im Labor als vertretbar erachtet wurde. Zur Temperaturmessung befinden sich an verschiedenen Stellen in Gas- und Flüssigphase Thermoelemente (Typ K, Firma Electronic Sensor). Die Gasdispersion erfolgt mittels Lochplatten, die im untersten Flansch platziert werden. Aufgrund der in Kap. 5.2.4 beschriebenen

Hydrodynamik-Versuche wurde im Reaktor DN 25 immer die Lochplatten G-25-1 eingesetzt. Im Reaktor DN 50 wurden die Lochplatten G-50-1 und G-50-3 eingesetzt Details siehe (Anhang, Kap. 10.1.2).

Tab. 7.1: Übersicht über eingesetzte Blasensäulen-Reaktoren; die Angaben zur maximalen Temperatur und zum maximalen Druck sind lediglich Richtwerte

Reaktor	DN 25 Stahl	DN 25 Glas	DN 50 Stahl
d_R in mm	24,6	24,6	54,5
A_R in mm ²	475,3	475,3	2332,8
h_{max} in mm	640	700	550
T_{max} in °C	400	≈ 300	350
p_{max} in bar	40	10	25

Versuchsübersicht

Im Rahmen der Arbeit wurden 22 Versuchskampagnen zur Blasensäulen-Methanisierung mit insgesamt 4 verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei wurde sowohl die CO- als auch die CO₂-Methanisierung bei verschiedenen Drücken (1 – 20 bar) und Temperaturen (220 °C – 380 °C) untersucht. Die nicht mit X-BF oder DBT durchgeführten Kampagnen (M-B-7, M-B-9) werden im Anhang (Kap. 10.5.1) behandelt. Darüber hinaus wurden Versuche mit einer anorganischen Salzschnmelze sowie mit dem Wärmeträgeröl Fragoltherm Q-32-A durchgeführt, wobei kein Umsatz gemessen werden konnte.

Bei allen im Blasensäulenreaktor durchgeführten Versuchen wurde ein kommerzieller Nickel-Katalysator, NiKom2 genannt, verwendet. Dieser hat in Vorversuchen und an einer weiteren am Engler-Bunte-Institut betriebenen Versuchsanlage merklich höhere Aktivitäten gezeigt als der in Kap. 10.5.3 beschriebene Katalysator NiKom1 (Vergleich der Katalysatoren siehe Anhang, Abb. 10.54). Die Dichte von NiKom2 beträgt $\rho_P = 1585 \text{ kg/m}^3$. Aufgrund eines Geheimhaltungsabkommens mit dem Hersteller können keine weiteren Angaben zum Katalysator gemacht werden.

Die wichtigsten Kampagnen im Reaktor DN 25 sind im Anhang, Tab. 10.3 zusammengefasst. Die weiteren Kampagnen in diesem Reaktor sind in Tab. 10.4 beschrieben. Die Kampagnen in den anderen Reaktoren sind in Tab. 10.5 gegeben.

7.2 Einfluss der Reduktionsmethode auf die Katalysatoraktivität

Katalysatorreduktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Reduktionsmethoden für den als NiO vorliegenden Katalysator verglichen (Tab. 7.2). Typisch sind Reduktionstemperaturen von 400 – 450 °C [52, 248]. Nach der Reduktion darf der Katalysator nicht in Kontakt mit O₂ kommen.

Bei der ersten Versuchskampagne wurde der pulverförmige Katalysator in die Blasensäule eingefüllt und anschließend in einer Wirbelschicht reduziert (**Methode R-1**). In diesem Fall können jedoch nur Katalysatorpartikel eingesetzt werden, deren Partikeldurchmesser größer als der Lochdurchmesser des Gasverteilers (100 µm) ist. Zudem traten beim Reduktionsvorgang Probleme mit Katalysatoraustrag auf.

Die Reduktion in der Flüssigkeit (**R-3**) stellt die einfachste Methode dar, da der Reaktor direkt mit der Suspension befüllt werden kann (Kampagnen M-B-10 – M-B-14 entsprechend Tab. 10.4). Aufgrund der thermischen Stabilität der Flüssigkeit kann die Reduktion dann nicht bei den sonst üblichen Temperaturen durchgeführt werden. Schließlich kann der Katalysator nach **Methode R-4** extern in einem Festbett reduziert und danach in die Suspension überführt werden (Aufbau in Abb. 7.1 grau markiert). Der Reduktionsvorgang wurde hierbei analog Abb. 10.50 (Anhang) durchgeführt. Je nach Katalysatormasse ist der Druckverlust im Festbett jedoch auf bis zu 10 bar gestiegen. Nachteil dieser Methode ist die aufwändige Überführung des Pulvers vom Reduktionsreaktor in die Suspension unter Inertgas.

Für großtechnische Anlagen werden in der Regel vorreduzierte Katalysatoren verwendet. Daher wurden auch Versuche mit vorreduziertem Katalysator (**R-2**) durchgeführt. Davon konnte nur einmalig eine kleine Menge erworben werden.

Tab. 7.2: Eingesetzte Reduktionsmethoden für den kommerziellen Katalysator NiKom2

Methodennummer	R-1	R-2	R-3	R-4
Methode	In Blasensäule vor Flüssigkeitszugabe	Vorreduzierter Katalysator	In Suspension	Extern in Gasphase
T in °C	400	-	270 - 300	400
p in bar	1	-	1, 4	1 – 10
y_{H_2} in %	25	-	25 – 100	50
Φ_{H_2}/m_{Kat} in l/(h · g)	0,8	-	Verschiedene	0,8

Ergebnisse

Vergleichsversuche für die verschiedenen Reduktionsmethoden sind in Abb. 7.3 dargestellt. Der extern reduzierte Katalysator weist dabei die höchste Aktivität auf. Der vorreduzierte Katalysator ist laut Herstellerangaben oberflächlich oxidiert, sodass dieser nicht unter Inertgas aufbewahrt werden muss. Dieser Katalysator wurde vor den Versuchen gemahlen und gesiebt. Dabei sind vermutlich weitere aktive Zentren oxidiert, die nur teilweise wieder in-situ reduziert werden. Dies könnte die höhere Aktivität bei dem extern reduzierten Katalysator gegenüber dem vorreduzierten Katalysator erklären.

Der in der Suspension reduzierte Katalysator zeigt eine deutlich geringere Aktivität als ein extern reduzierter Katalysator. Die niedrige Reduktionstemperatur (≤ 300 °C) in der Flüssigphase kann nicht der alleinige Grund hierfür sein, da an einer Festbett-Methanisierungsapparatur am Engler-Bunte-Institut bei Reduktion bei 300 °C mit dem gleichen Katalysator hohe Aktivitäten erzielt wurden. Ein zweiter Grund für die unzureichende Aktivität ist daher auf den G/L-Stoffübergang von H_2 zurückzuführen. Ein weiteres Problem bei der Reduktion in der Flüssigkeit ist, dass keine reproduzierbare Aktivität erreicht werden kann. Die Versuche zur Reduktion in der Flüssigphase sind im Anhang beschrieben (Kap. 10.5.4). Während der Katalysatorreduktion in dem Silikonöl X-BF konnte eine Zersetzung des Öls beobachtet werden. In der dem Reaktor nachgeschalteten Kühlfalle hat sich dabei

ein Si-haltiger Feststoff gebildet (Abb. 7.4). Dies lässt vermuten, dass auch bei der Methanisierung eine Zersetzung von X-BF stattfindet.

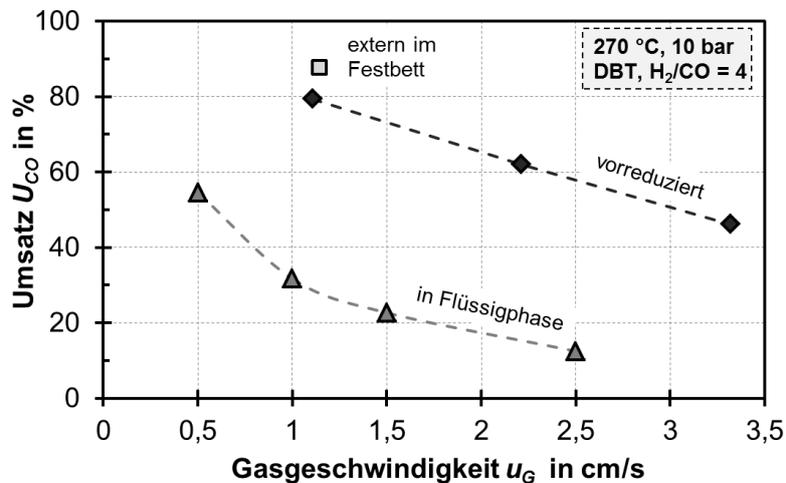


Abb. 7.3: Vergleich der Katalysatoraktivität anhand von U_{CO} zwischen vorreduziertem Katalysator (Reduktionsmethode R-2, Kampagne M-B-3), Reduktion in der Flüssigphase (R-3, M-B-16) und Reduktion im externen Festbett (R-4, M-B-19)



Abb. 7.4: Verstopfung des dem Reaktor nachgeschalteten Kühlrohres durch weißen Feststoff, der aus Zersetzung von X-BF resultiert (aufgetreten bei Reduktion mit 270 °C und 4 bar)

7.3 CO-Methanisierung

7.3.1 Einflussparameter für den Umsatz

Alle nachfolgenden Versuche wurden im Dreiphasen-System durchgeführt. Messungen für G/S-Systeme sind im Anhang, Kap 10.5.3 zu finden. Sowohl Stofftransport als auch Kinetik werden mit zunehmender **Temperatur** beschleunigt, wenn auch unterschiedlich stark. Bei 5 bar führt eine Temperaturerhöhung von 230 °C auf 250 °C zu einer Verdopplung des Umsatzes (Abb. 7.5). Daher ist eine hohe Temperaturstabilität der Flüssigkeit wichtig, um eine hohe *GHSV* zu erreichen. Neben der Temperatur ist der Druck eine entscheidende Betriebsgröße. Eine **Druckerhöhung** kann **bei konstanter *GHSV*** (und damit konstantem $T_{mod,CO}$) oder bei konstantem $u_{G, ein}$ erfolgen. Wird ersteres betrachtet, so ist eine merkliche Umsatzzunahme mit steigendem p zu beobachten (Abb. 7.5). Erstens nimmt die

Verweilzeit des Gases zu. Des Weiteren bewirkt die Druckerhöhung eine verbesserte Gaslöslichkeit. Drittens bewirkt eine erhöhte Gasdichte einen verbesserten Stoffübergang (Kap. 3.2.4).

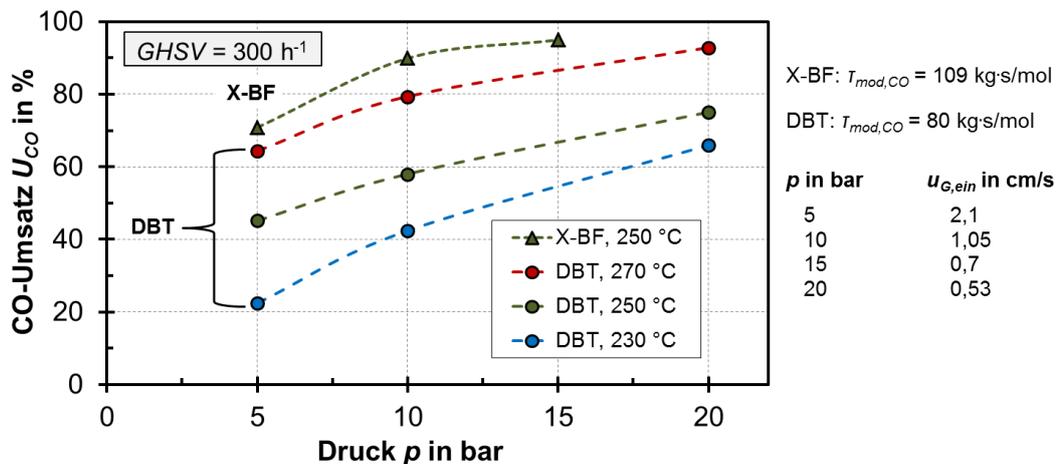


Abb. 7.5: Druck- und Temperatureinfluss auf U_{CO} bei konstanter GHSV und damit unterschiedlicher Verweilzeit (Kampagnen M-B-2 und M-B-3)

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Suspensionsflüssigkeit. Bei den in Abb. 7.5 gezeigten Daten wurde für X-BF ein ca. 36 % höheres $\tau_{mod, CO}$ verwendet als für DBT, sodass die durch $\tau_{mod, CO}$ verursachte Umsatzzunahme unter 36 % liegt (Zusammenhang $\tau_{mod, CO}$ und U_{CO} siehe Ende dieses Unterkapitels). Der Umsatz bei X-BF ist für die gleiche Temperatur jedoch um 55 – 60 % höher. Dies kann vor allem auf die bessere Löslichkeit von H_2 und CO in X-BF zurückgeführt werden.

Der Einfluss von Druck und Löslichkeit ($\sim H_{iL}^{-1}$) soll anhand von Abschätzungen für zwei Grenzfälle für CO als limitierende Komponente gezeigt werden (für ideales Gas). Im stationären Zustand gilt dabei immer Gl. 80.

$$r_{CO, \text{eff}} = - \frac{n \Phi_{iL} |_{GL\text{-Grenzfläche}}}{V_R} = m_{r_{CO}} \cdot v_{BSL} \cdot \varepsilon_L \quad \text{Gl. 80}$$

1. Kinetisch limitiert

Zunächst wird ein Potenzansatz nach Gl. 81 für die Methanisierung angenommen. Bei kinetischer Limitierung ist die Flüssigphase mit den Edukten gesättigt (Gl. 82).

$$m_{r_{CO}} = -m_k \cdot c_{COL} \quad \text{Gl. 81}$$

$$c_{COL} = \frac{c_{COG} \cdot RT}{v_{H_{COL}}} = \frac{p_{CO}}{v_{H_{COL}}} \quad \text{Gl. 82}$$

Damit lässt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 83 berechnen, wobei noch eine Umrechnung von der massebezogenen intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit auf die volumenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt:

$$r_{CO,eff} = {}^m r_{CO} \cdot v_{B_{SL}} \cdot \varepsilon_L = -{}^m k \cdot \frac{p_{CO}}{v_{H_{COL}}} \cdot v_{B_{SL}} \cdot \varepsilon_L \quad \text{Gl. 83}$$

Für eine Reaktion erster Ordnung ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit folglich proportional zur Löslichkeit und zu p_{CO} .

2. Reine Stofftransportlimitierung ($c_{COL} \approx 0$)

Bei Stofftransportlimitierung wird der Konzentrationsgradient maximal und der Stoffübergang GL (Gl. 84) kann mit Gl. 85 berechnet werden.

$${}^n \phi_{iL} \Big|_{GL\text{-Grenzfläche}} = -r_{CO,eff} \cdot V_R = k_{COL} \cdot A_{GL} \cdot (c_{COL}^* - c_{COL}) \quad \text{Gl. 84}$$

$$r_{CO,eff} = -(k_L a)_{CO} \cdot \frac{c_{COG}}{H'_{COL}} = -(k_L a)_{CO} \cdot \frac{p_{CO}}{v_{H_{COL}}} \quad \text{Gl. 85}$$

Der Henry-Koeffizient ist im interessanten Bereich druckunabhängig, der volumetrische Stoffübergangskoeffizient nimmt leicht mit p zu, folglich steigt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit überproportional mit p und proportional mit der Löslichkeit.

Die Betrachtungen zeigen, dass sowohl Druck als auch Gaslöslichkeit auf Stofftransport und Kinetik einen ähnlich großen Effekt haben und damit wichtige Größen zur Prozessoptimierung darstellen. Die Betrachtungen berücksichtigen jedoch nicht die Rückvermischung. Durch Rückvermischung in der Gasphase sinkt der mittlere Partialdruck der Eduktgase im Reaktor, was zunächst den Stofftransport verlangsamt. Durch Rückvermischung in der Flüssigphase wird die mittlere Konzentration der gelösten Gase gesenkt, was zunächst die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit senkt.

Durch **Druckerhöhung bei konstantem u_G** wird die Katalysatorbelastung erhöht. Dies wirkt den beschriebenen umsatzsteigernden Effekten einer Druckerhöhung entgegen. Wie Abb. 7.6 zeigt, steigt der Umsatz mit p bei $u_G = \text{konst.}$ leicht an. Eine Druckerhöhung ist damit, unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Randbedingungen, eine effektive Möglichkeit, die Ausnutzung des Behältervolumens bei der Dreiphasen-Methanisierung zu erhöhen.

Auf den Druckeinfluss bei konstanter u_G sowie auf weitere Einflussgrößen wie $v_{C_{SL}}$ sowie die Partialdrücke soll im Rahmen der CO_2 -Methanisierung (Kap. 7.4) ausführlicher eingegangen werden. Weitere Versuchsergebnisse für CO sind dem Anhang zu entnehmen (Kap. 10.5.4, Abb. 10.58 für Einfluss $v_{C_{SL}}$ und Tab. 10.43 für Einfluss H_2/CO -Verhältnis).

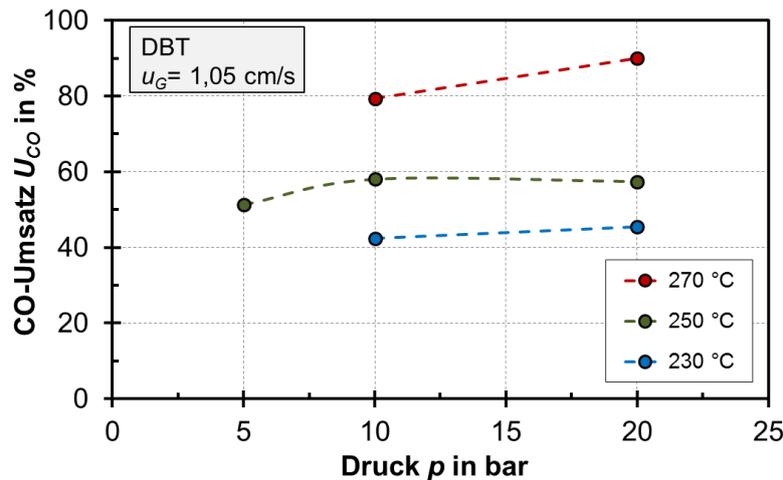


Abb. 7.6: Druck- und Temperatureinfluss bei konstanter u_G und damit unterschiedlicher $GHSV$ ($150 - 600 \text{ h}^{-1}$) und unterschiedlichem $\tau_{mod,CO}$ ($40 - 160 \text{ kg} \cdot \text{s/mol}$) bei Kampagne M-B-3

Bei der Methanisierung wird häufig die **modifizierte Verweilzeit** als Vergleichs- und Auslegungsparameter verwendet. Daher soll nun untersucht werden, in wie weit die auf CO bezogene modifizierte Verweilzeit $\tau_{mod,CO}$, die die Katalysatorbelastung bestimmt, zur Beschreibung des dreiphasigen Systems geeignet ist. Bei einer geringen Katalysatorbelastung von $\tau_{mod,CO} = 161 \text{ kg} \cdot \text{s/mol}$ bei $u_G = 0,7 \text{ cm/s}$ kann in X-BF Vollumsatz erreicht werden (Abb. 7.7). Dies ist der einzige im Rahmen dieser Arbeit erreichte Vollumsatz-Punkt im Dreiphasen-System. Durch Senkung von $\tau_{mod,CO}$ auf $109 \text{ kg} \cdot \text{s/mol}$ nimmt der Umsatz durch die erhöhte Katalysatorbelastung erwartungsgemäß ab. Durch Erhöhung des N_2 -Anteils kann schließlich die hydrodynamische Verweilzeit bei gleicher Katalysatorbelastung gesenkt werden. Der Umsatz nimmt merklich auf ca. 75 % ab, was auf die folgenden 3 Punkte zurückzuführen ist:

- Verringerte hydrodynamische Verweilzeit durch erhöhtes u_G
- Geringere Phasengrenzfläche durch Kolbenblasenströmung
- Geringere Partialdrücke durch Stickstoff-Verdünnung bei gleichem p_{ges}

Somit wird deutlich, dass die modifizierte Verweilzeit allein kein ausreichendes Kriterium darstellt, um das Reaktionssystem zu beschreiben.

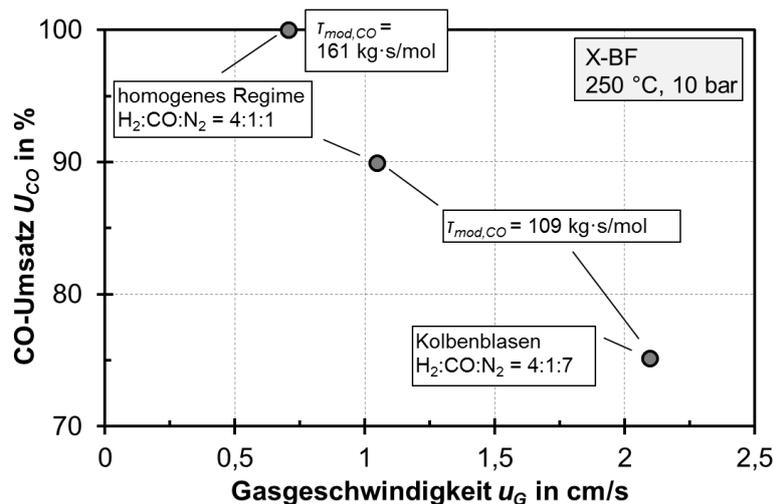


Abb. 7.7: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf U_{CO} bei Kampagne M-B-2

7.3.2 GHSV-Maximierung und Vergleich mit zweiphasigen Reaktoren

Während die Katalysatorausnutzung, bestimmt durch $\tau_{mod,CO}$, bei Blasensäulen verhältnismäßig hoch ist (siehe Kap. 3.1), ist die Ausnutzung des Behältervolumens (bestimmt durch die GHSV bzw. die Methanbildungsrate MBR) durch Stofftransporteinflüsse und durch die niedrigere mittlere Reaktortemperatur (gegenüber adiabaten Reaktoren) bei der Dreiphasen-Methanisierung geringer als bei zweiphasigen Reaktoren. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die GHSV bei hohem Umsatz erhöht werden kann. Dabei wurden teilweise mehrere Parameter auf einmal geändert, da das Ziel der in diesem Unterkapitel gezeigten Ergebnisse die GHSV-Maximierung ist, nicht die systematische Untersuchung des Systems. Die Betrachtungen wurden mit DBT durchgeführt, da dies die einzige untersuchte Flüssigkeit mit ausreichender Stabilität ist (siehe Kap. 4.3.1). Bei Einsatz eines thermisch stabilen Siliconöls oder einer Flüssigkeit mit ähnlichen Eigenschaften wäre eine weitere Steigerung der GHSV gegenüber den nachfolgenden Werten zu erwarten.

Die Hydrodynamik-Versuche im Glasreaktor haben gezeigt, dass für die Bedingungen bei der Kampagne M-B-3 der Übergang vom homogenen zum heterogenen Regime bei $u_G = 1 - 2$ cm/s zu erwarten ist (siehe Kap. 5.2.3, Tab. 5.6), ab ca. 2 – 2,5 cm/s liegt Kolbenblasenströmung vor. In den in Abb. 7.8 beschriebenen Versuchen wurde u_G zunächst so gewählt, dass immer das homogene Strömungsregime vorliegt. Die Versuche von Kampagne M-B-1 haben erstmals gezeigt, dass im Blasensäulenreaktor bei moderaten Temperaturen hohe CO-Umsätze erreicht werden können (grüne Symbole in Abb. 7.8). Die Versuche starteten zunächst mit einer geringen Reaktorvolumenausnutzung. Mit Hilfe der in Kap. 5.2.3 beschriebenen Hydrodynamik-Versuche konnten die Betriebsparameter jedoch optimiert werden, indem die Katalysatormasse bei gleichem Flüssigkeitsvolumen verringert und die Partikelgröße halbiert wurde (rote Symbole in Abb. 7.8). Beide Maßnahmen bewirken eine Erhöhung des relativen Gasgehaltes und damit

des Stofftransports. Dadurch konnte der Umsatz gegenüber den ersten, grün dargestellten Versuchen gesteigert werden, obwohl auch die *GHSV* erhöht wurde.

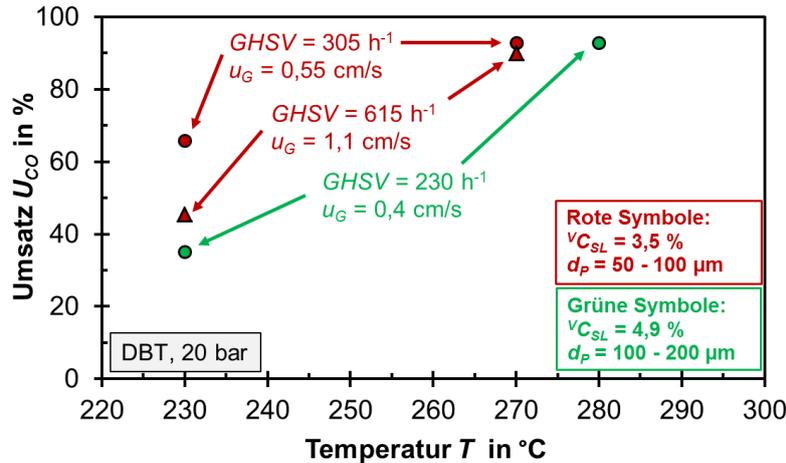


Abb. 7.8: Einfluss der Parameter v_{CSL} und d_P auf U_{CO} (grün: Kampagne M-B-1, rot: M-B-3)

Werden die Versuche, die mit $v_{CSL} = 3,5\%$ durchgeführt wurden, untereinander verglichen (Vergleich der roten Symbole), zeigt sich, dass bei Verdopplung der *GHSV* von $308\ h^{-1}$ auf $615\ h^{-1}$ der Umsatz bei $230\ ^{\circ}C$ deutlich abnimmt, wohingegen bei $270\ ^{\circ}C$ der Umsatz nahezu konstant bleibt. Eine Verdopplung der *GHSV*, was einer Verdopplung von u_G entspricht, führt zu einer Erhöhung von ϵ_G und damit zu einem größeren $k_L a$. Die Kinetik der Reaktion hingegen hängt nicht von der *GHSV* ab. Die Temperaturabhängigkeit des Einflusses von der *GHSV* kann somit folgendermaßen erklärt werden:

Bei $230\ ^{\circ}C$ und $v_{CSL} = 3,5\%$ ist die Methanisierungsreaktion so langsam, dass das System kinetisch kontrolliert ist. Dies zeigen die Widerstände des G/L-Stofftransport (Gl. 86, R_{GL}) und des Reaktionsschrittes (Gl. 87, R_R) in Abb. 7.9. Eine Erhöhung von u_G verringert die Verweilzeit und erhöht die Katalysatorbelastung und führt damit zu sinkendem Umsatz. Bei $270\ ^{\circ}C$ ist die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit größer, der Stofftransport beeinflusst die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Dies führt dazu, dass der beschleunigte Stofftransport bei Verdopplung von u_G die Halbierung der Verweilzeit nahezu kompensiert und der Umsatz folglich fast konstant bleibt.

$$R_{GL} = \frac{1}{(k_L a)_{CO}} \quad \text{Gl. 86}$$

$$R_R = \frac{1}{k_R \cdot \eta_{Kat}} \quad \text{für CO mit } v_{CO} = -1 \quad \text{Gl. 87}$$

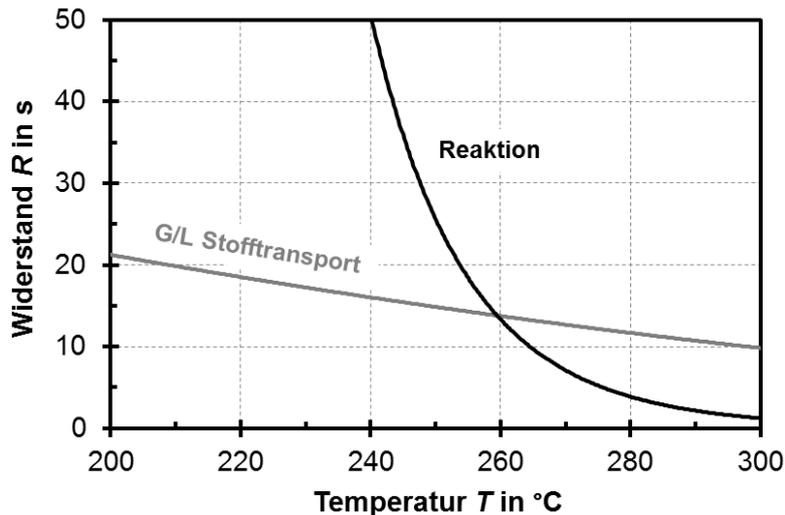


Abb. 7.9: Widerstände für die Bedingungen aus Abb. 7.8; berechnet nach [249] für R_{GL} bzw. mit der Kinetik von Baudry aus Tab. 2.5 für R_R

Eine weitere Erhöhung der Ausnutzung des Behältervolumens soll ausgehend von dem höchsten Umsatzpunkt in Abb. 7.8 diskutiert werden. In Abb. 7.10 sind die höchsten gemessenen CO-Umsätze gezeigt, die zugehörigen Versuchspunkte sind in Tab. 7.3 gegeben. Da bereits 20 bar eingesetzt wurden, wird der Druck nicht als Optimierungsparameter betrachtet. Im Folgenden wird die Methanbildungsrate (Gl. 88) verglichen, da erstens Inertgas sowie überschüssiges H_2 nicht berücksichtigt werden und zweitens die CH_4 -Ausbeute einght.

$$MBR = \frac{V \Phi_{CH_4,aus}}{V_R} \quad \text{Gl. 88}$$

Punkt I \Rightarrow Punkt II

Ausgehend von Punkt I bietet sich zunächst an, die Temperatur zu erhöhen und die Reduktionsmethode, die zum aktivsten Katalysator führt, einzusetzen. Hinsichtlich der Erzeugung von SNG ist es zudem sinnvoll, das H_2/CO -Verhältnis zu senken. Stöchiometrische Bedingungen wurden zunächst nicht eingesetzt, um eine zu starke Katalysatordeaktivierung zu vermeiden. Die Methanbildungsrate kann durch diese Maßnahmen um den Faktor 3,8 gesteigert werden, weil u_G entsprechend ohne Umsatzabnahme gesteigert werden kann. Die modifizierte Verweilzeit von Punkt 2 von 20 kg·s/mol spricht für eine gute Katalysatorausnutzung. Typische Werte bei der Methanisierung sind 70 – 170 kg·s/mol (siehe Tab. 7.4 und Tab. 10.41). Dabei ist zu beachten, dass mit sinkender $\tau_{mod,CO}$ die Katalysatorausnutzung zunimmt.

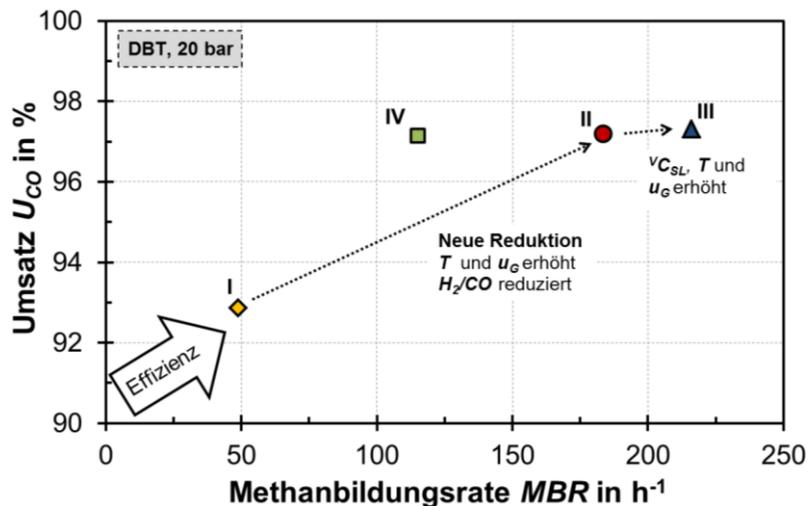


Abb. 7.10: Höchste CO-Umsätze im Blasensäulen-Reaktor bei 20 bar (Bedingungen siehe Tab. 7.3)

Punkt II ⇔ Punkt III

Ein weiterer Optimierungsparameter ist v_{CSL} . Wie Versuche gezeigt haben (siehe Anhang, Abb. 10.58), kann der Umsatz, ausgehend von $v_{CSL} = 3,5\%$, durch Erhöhung der Feststoffkonzentration gesteigert werden. Zudem wird die Temperatur auf 355 °C erhöht. Dadurch kann die Methanbildungsrate um weitere 17% erhöht werden, die Katalysatorausnutzung wird jedoch gesenkt.

Von den drei in Tab. 7.3 gezeigten Einstellungen für den Reaktor DN 25 ist die Betriebsweise nach Punkt II die sinnvollste Variante. Punkt III ermöglicht zwar die größte Methanbildungsrate, die hohe Temperatur und die hohe Katalysatorkonzentration lassen jedoch bei Langzeitbetrieb eine merkliche Zersetzung von DBT erwarten (siehe Kap. 4.3.1).

Tab. 7.3: Überblick über die Punkte mit den höchsten erzielten CO-Umsätzen ($p = 20\text{ bar}$)

Nummer	I	II	III	IV
Kampagne	M-B-3	M-B-19	M-B-20	M-B-22
Reduktionsmethode	R-2	R-4	R-4	R-4
Reaktor	DN 25	DN 25	DN 25	DN 50
H ₂ /CO-Verhältnis	4	3,2	3,2	3,2
v_{CSL} in %	3,5	3,5	9	3,2
T in °C	270	310	355	327
u_G in cm/s	0,55	2,1	2,5	1,2
$T_{mod,CO}$ in kg s/mol	80	20	47	26
MBR in 1/h	49	184	216	115
GHSV in 1/h	305	981	1073	572
U_{CO} in %	92,9	97,2	97,3	97,2

Punkt IV

Bei den Punkten I bis III handelt es sich um stationäre Betriebspunkte im Reaktor DN 25. Punkt IV repräsentiert die Einstellung bei maximal möglichem CO-Volumenstrom im Reaktor DN 50 (begrenzt durch den MFC-Förderbereich). Daher ist die Methanbildungsrate geringer als bei den Punkten II und III im Reaktor DN 25. Bei hohen CO-Umsätzen kann im großen Reaktor kein stabiler Betriebspunkt erreicht werden, da die freiwerdende Reaktionswärme von über 450 W die Verlustwärme-

ströme an die Umgebung überwiegt. Wie in Abb. 7.11 gezeigt, steigt die Temperatur immer weiter, sodass ab der für die Flüssigkeit kritischen Temperatur von über 350 °C der CO-Strom ausgeschaltet werden musste (Begleitheizungen waren bereits ausgeschaltet). Zudem fällt auf, dass sich ein Grenzumsatz einstellt. Wie in Kap. 2.1 durch Berechnungen gezeigt, ist die CO-Methanisierung bei 20 bar im gezeigten Temperaturbereich aber nicht gleichgewichtslimitiert.

Eine mögliche Begründung wäre, dass sporadisch entstehende Großblasen am Gasverteiler eine zu geringe Verweilzeit im System für Vollumsatz haben. Messungen im Glasreaktor haben gezeigt, dass Blasendurchmesser bis 8 mm möglich sind. Die Messungen zeigten erwartungsgemäß auch eine wesentlich höhere Blasenauftiegs-geschwindigkeit der Großblasen gegenüber den kleinen Blasen (allerdings im vorliegenden System nicht quantitativ erfassbar).

Möglich wäre auch, dass die Rückvermischung der Flüssigphase für den Effekt verantwortlich ist. Die Rückvermischung in Verbindung mit den hohen Umsätzen sorgt für kleine Konzentrationen (c_{iL}) der gelösten Eduktgase in der Flüssigkeit, was wiederum zu einer sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit führt. Für $c_{iL} \rightarrow 0$ geht auch die Reaktionsgeschwindigkeit ${}^m r_i$ gegen 0.

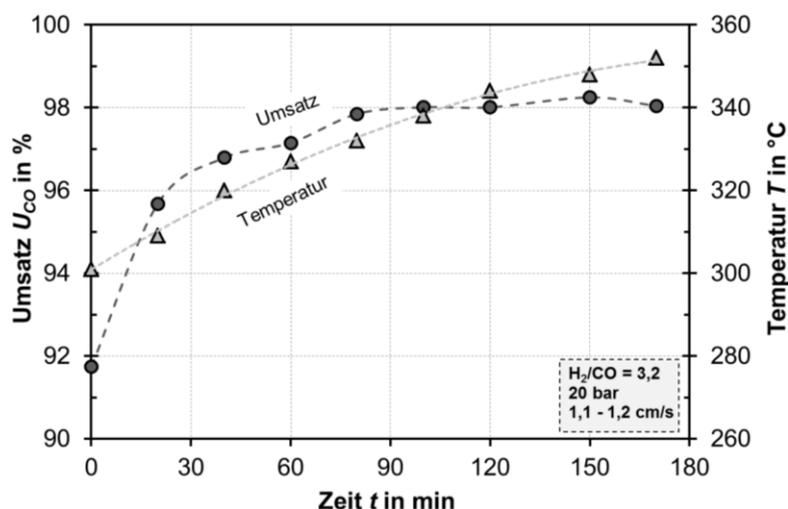


Abb. 7.11: Zeitabhängiger Umsatz- und Temperaturverlauf während der CO-Methanisierung im Reaktor DN 50 bei ausgeschalteter Reaktorheizung (Versuchsbedingungen siehe Tab. 7.3, Punkt IV)

Vergleich mit anderen Methanisierungskonzepten

Der Vergleich der Methanbildungsrate zwischen den verschiedenen Reaktorkonzepten ist schwierig, da die relevanten Daten großtechnischer Anlagen in der Regel nicht veröffentlicht werden. Bei Laboruntersuchungen werden meist Reaktorkonzepte und Bedingungen, die nicht auf großtechnische Systeme übertragbar sind, beispielsweise isotherme Festbettreaktoren mit starker Verdünnung der Eduktgase und der Katalysatorschüttung, verwendet.

Ein sinnvoller Vergleich kann jedoch mit den Wirbelschicht-Versuchen von Kopyscinski et al. [10] und den Versuchen im adiabaten Festbett von Haynes et al. [250] durchgeführt werden (Tab. 7.4), da die Versuche mit einer ähnlichen Intention

wie hier durchgeführt wurden (Untersuchungen zur Eignung eines Verfahrens für großtechnische Anlagen). Punkt II in Abb. 7.10 und in Tab. 7.3 wird als Referenzpunkt für die Dreiphasen-Methanisierung in Tab. 7.4 verwendet.

Die Methanbildungsrate ist bei der **Wirbelschicht-Methanisierung** trotz geringerem Druck um den Faktor 4 höher als bei den eigenen Versuchen. Dies könnte auf folgende Punkte zurückzuführen sein:

- Stofftransporteinfluss G/L im dreiphasigen System
- Höhere Rückvermischung im dreiphasigen System
- Höhere T_{max} in der Wirbelschicht

Allerdings kann die Methanisierung im Blasensäulen-Reaktor bei sehr geringen $T_{mod,CO}$ von 20 kg's/mol betrieben werden. Die Katalysatorausnutzung ist also sehr hoch. Eine hohe Katalysatorausnutzung und eine geringe Ausnutzung des Behältervolumens sind charakteristisch für Blasensäulen-Reaktoren (siehe auch Kap. 3.1 und [65]).

Die Versuche von Haynes et al. [250] wurden so durchgeführt, dass in einem **adiabaten Festbettreaktor** Vollumsatz erreicht werden kann. Dabei wird jedoch ein Recycle-Strom (Recycle-Verhältnis $\approx 10:1$) verwendet, um die Temperaturerhöhung im Reaktor zu vermindern. Die Versuche wurden bei einem Gesamtdruck von 20,7 bar durchgeführt. Wird die $GHSV$ auf den in den Reaktor eintretenden Strom bezogen, kann eine $GHSV$ von über 20 000 h^{-1} erreicht werden. Zum Vergleich der Verfahren sollte die $GHSV$ jedoch auf das umzusetzende Synthesegas bezogen werden. Dann resultiert nur noch eine $GHSV$ von 2050 h^{-1} , sodass das benötigte spezifische Reaktorvolumen über dem der Wirbelschicht-Methanisierung liegt. Die Methanbildungsrate ist doppelt so hoch wie bei der Dreiphasen-Methanisierung, allerdings wird im adiabaten Festbett für Vollumsatz trotz gleichem Druck und höherer Maximaltemperatur ein 8,5-mal größeres $T_{mod,CO}$ benötigt.

Des Weiteren sind noch **Waben-Versuche** an einer von A. Baudry am Engler-Bunte-Institut betriebenen Anlage gezeigt. Die MBR und die $GHSV$ sind zwar verhältnismäßig gering, es gibt jedoch noch viel Optimierungspotential (z. B. Erhöhung der Katalysatormasse pro Wabe).

Versuche wie die von Liu et al. [251] können als Obergrenze hinsichtlich erreichbaren $GHSV$ bei der CO-Methanisierung betrachtet werden, da sie bei hohen Drücken (30,4 bar) und hohen Temperaturen, aber isotherm, gemessen haben. Neben den in Tab. 7.4 und Tab. 10.41 (Anhang) angegebenen Punkten haben die Autoren auch Versuche bei einer $GHSV = 71\ 000\ h^{-1}$ bei 98 % Umsatz, allerdings bei 550 °C, durchgeführt. Diese Versuche sind jedoch nicht auf großtechnische Anlagen übertragbar, auch wenn die Autoren Kanal-Reaktoren für großtechnische Anlagen vorschlagen. Für die Bedingungen von Liu et al. werden bei einer $GHSV = 30\ 000\ h^{-1}$ etwa 19 MW/m³ frei, bei einer $GHSV = 70\ 000\ h^{-1}$ dementsprechend sogar 44 MW/m³. Bei dieser spezifischen Wärmefreisetzung kann kaum ein isothermer Betrieb gewährleistet werden.

Schließlich gibt es zahlreiche Untersuchungen mit **isothermen Labor-Festbettreaktoren** (Anhang, Tab. 10.41). Sie werden in der Regel bei geringen Drücken und starker Verdünnung von Eduktgasen und Katalysatorschüttung betrieben, damit die pro Volumen entstehende Reaktionswärme nicht zu groß wird. Sie werden häufig zur Messung von Kinetiken eingesetzt.

Tab. 7.4: Vergleich der Reaktorleistung verschiedener Verfahren bei der CO-Methanisierung

Autor	Diese Arbeit Punkt II, Abb. 7.10	Kopyscinski, 2011 [10]	Haynes, 1975 [250]	Baudry (EBI), 2011	Liu, 2013 [251]
Katalysator	NiKom2	Ni/Al ₂ O ₃ (kommerziell)	Ni-basiert (kommerziell)	NiKom2	Ni-basiert
Verfahren	Dreiphasen- Methanisierung	Wirbelschicht	Festbett adiabat mit Recycle	Waben-Reaktor	Mikro- kanal, isotherm
$V_{\phi_{ein}}$ m ³ /h	0,33	0,6	6	0,15	0,025
T in °C	310	320	300 - 400	bis 410 °C	450
p_{CO} in bar	4	0,28	5,1** 0,47***	0,55	≈ 7,5
H ₂ /CO	3,2	3	3,1** 6,5***	3,1	3,1
$T_{mod,CO}$ in kg's/mol	20	47	170	40	unbekannt
MBR in 1/h	184	843	385	146	6538
GHSV in 1/h	775*	3 767*	2 050*	737*	30 000*
U_{CO} in %	97,2	100	100	99,1 (GGW)	≈ 96,6
S_{CH_4} in %	> 90	89,5	77	80	≈ 92,5

* ohne Inertgas und ggf. ohne Verdünnung des Festbettes, stöchiometrisch

** Feedgas vor Zumischung des Recycle-Stroms

*** Feedgas nach Zumischung des Recycle-Stroms

Fazit

Der Blasensäulen-Reaktor ist hinsichtlich Ausnutzung des Behältervolumens bisher schlechter als die zweiphasigen Systeme. Allerdings ist der Unterschied, vor allem zu adiabaten Festbettreaktoren, nicht zu groß, da keine Recycle-Ströme und keine Verdünnung mit Wasserdampf benötigt werden. Zudem besteht bei der Dreiphasen-Methanisierung noch großes Potential, falls eine Suspensionsflüssigkeit mit kleineren Henry-Koeffizienten für die Eduktgase zur Verfügung steht. DBT ist hinsichtlich Löslichkeit der Eduktgase eher ungeeignet, wurde aber vor allem wegen der hohen thermischen Stabilität eingesetzt. Die hohe Katalysatorausnutzung beim Blasensäulen-Reaktor eröffnet zudem die Möglichkeit, teurere aber aktivere Katalysatoren als in zweiphasigen Systemen einzusetzen.

7.4 CO₂-Methanisierung

7.4.1 Vergleich mit der CO-Methanisierung

Die Geschwindigkeit der CO₂-Methanisierung ist an Nickel-basierten Katalysatoren niedriger als die der CO-Methanisierung [26, 29]. Dazu passend wurden für gleiche Versuchsbedingungen für CO merklich höhere Umsätze als für CO₂ gemessen (Abb. 7.12). Dies spricht gegen eine reine Stofftransportlimitierung der Dreiphasen-Methanisierung im in Abb. 7.12 dargestellten Temperaturbereich, denn CO₂ weist eine bessere Löslichkeit als CO auf (siehe Kap. 4.3.3), sodass bei einer reinen Stofftransportlimitierung keine so große Umsatzminderung der CO₂- gegenüber der CO-Methanisierung zu erwarten wäre. Wahrscheinlich ist bei 230 °C die Kinetik geschwindigkeitsbestimmend, während bei 250 °C und 270 °C sowohl der Stofftransport als auch die Reaktionskinetik einen Einfluss auf die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit haben. Dass keine reine kinetische Limitierung vorliegt, lässt der für kinetisch limitierte Systeme unübliche Temperatur-Umsatzverlauf vermuten.

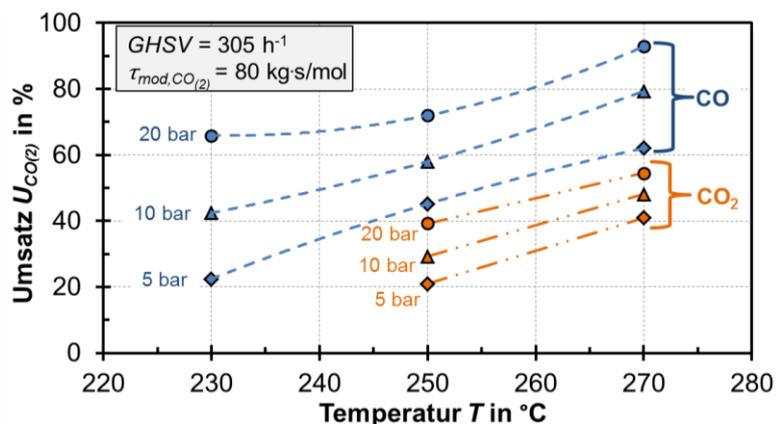


Abb. 7.12: Vergleich von CO- und CO₂-Umsätzen in DBT (Kampagne M-B-3)

Die **Selektivität** bei der CO₂-Methanisierung ist meist > 99 %. Das wichtigste Nebenprodukt ist CO. Der CO-Anteil liegt jedoch immer unter 0,5 Vol.-%, häufig unter 0,1 Vol.-%. Mit steigendem H₂/CO₂-Verhältnis nimmt der CO-Anteil ab (Tab. 7.5). Der geringe CO-Gehalt im Produktgas spricht für den zweistufigen Mechanismus der CO₂-Methanisierung und kann folgendermaßen erklärt werden. Einerseits wird die CO₂-Adsorption unterbunden, sobald der CO-Gehalt zu große Werte erreicht (siehe Kap. 2.1). Zudem könnte die CO-Methanisierungsreaktion im Vergleich zur rückwärts ablaufenden CO-Konvertierung so schnell sein, dass das gebildete CO sofort weiterreagiert. Da keine Kinetik der rückwärts ablaufenden CO-Konvertierung für den Katalysator NiKom2 vorliegt, kann dies nicht rechnerisch überprüft werden. Einige Mechanismen der CO-Methanisierung haben eine negative Reaktionsordnung für CO und eine positive für H₂ (siehe Kap. 2.3). Für eine solche Kinetik wären die geringen CO- und hohen H₂-Anteile optimal hinsichtlich hoher Reaktionsgeschwindigkeit der Methanisierung. Damit wäre die Geschwindigkeit der vorgelagerten CO₂-Umsetzung zu CO der Grund für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Methanisierung. Falls CO hingegen eine positive Reaktionsordnung hat, wären die

geringen p_{CO} bei der CO_2 -Methanisierung der Grund dafür, dass die CH_4 -Erzeugung aus CO_2 langsamer ist als die aus CO .

Neben CO kann bei einigen Versuchen Ethan nachgewiesen werden. Alle gemessenen C_2H_6 -Anteile liegen jedoch unter 0,1 Vol.-%. Selbst bei unterstöchiometrischer Fahrweise von $H_2/CO_2 = 3,8$ werden bei einem CO_2 -Umsatz von ca. 70 % lediglich 0,08 Vol.-% Ethan gemessen. Ethan konnte gar nicht nachgewiesen werden. Ein Grund für die geringe Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen ist die Temperatur, die bei der CO_2 -Methanisierung tendenziell höher als bei der CO -Methanisierung ist (mit steigender Temperatur nimmt die Selektivität zu C_{2+} ab (siehe Kap. 2.1)). Wichtig ist aber auch folgender Grund: Wird wieder davon ausgegangen, dass die CO_2 -Methanisierung über die Rückreaktion der CO -Konvertierung mit nachgeschalteter Methanisierung abläuft, so wird das H_2/CO -Verhältnis (nicht H_2/CO_2) für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe von Bedeutung sein. Wie Tab. 7.5 zu entnehmen ist, ist das H_2/CO -Verhältnis am Reaktoraustritt > 1000 . Mit zunehmendem H_2/CO -Verhältnis sinkt die Selektivität zu C_{2+} [25, 252].

Tab. 7.5: Ein- und Austrittszusammensetzung (Rest Argon) für verschiedene H_2/CO_2 -Verhältnisse (Kampagne M-B-20, 275 °C, 10 bar, $v_{C_{SL}} = 9\%$)

Fall	Ort	y_{H_2} in Vol.-%	y_{CO_2} in Vol.-%	y_{CH_4} in Vol.-%	y_{CO} in Vol.-%	H_2/CO_2	H_2/CO
1	Eintritt	64,6	15,4	0	0	4,2	-
	Austritt	54,6	13,1	5,89	0,04	4,2	1365
2	Eintritt	64,5	12,9	0	0	5	-
	Austritt	54,63	10,06	5,88	0,03	5,4	1821
3	Eintritt	64,5	10,2	0	0	6,3	-
	Austritt	55,10	7,40	5,14	0,02	7,5	2755

7.4.2 Einflussgrößen auf die Hydrodynamik und den Umsatz

Einfluss der Partialdrücke von H_2 und CO_2

Eine Besonderheit der CO_2 -Methanisierung ist, dass sich die Löslichkeit der beiden Eduktgase stark unterscheidet, wobei die CO_2 -Löslichkeit in DBT bei 200 °C ca. 4 mal und bei 300 °C ca. 2,5 mal höher ist als die von H_2 (siehe Kap. 4.3.4). Dies könnte zu unterstöchiometrischen H_2/CO_2 -Verhältnissen an der Katalysatoroberfläche führen, wodurch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von p_{CO_2} werden könnte. Um dies zu prüfen, wurde zunächst bei konstantem p_{H_2} die Größe p_{CO_2} variiert (Abb. 7.13 links). Dabei wurde, um u_G nicht zu verändern, der Partialdruck von Argon variiert. Da in Abb. 7.13 rechts Messungen mit unter- und mit überstöchiometrischen Einstellungen verglichen werden, dient die Methanbildungsrate MBR als charakteristische Größe für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Abb. 7.13 links zeigt, dass der **CO_2 -Partialdruck** im untersuchten Bereich kaum einen Einfluss auf MBR hat. Lediglich zum kleinsten CO_2 -Partialdruck hin ist eine Abnahme von MBR zur erkennen, wobei dies auch auf Messfehler zurückzuführen sein könnte (Punkt noch nicht stationär).

Der **H₂-Partialdruck** wurde nach dem gleichen Schema variiert (Abb. 7.13 rechts). Die Methanbildungsrate und der CO₂-Umsatz hängen stark von p_{H_2} ab. Auch wenn, ausgehend von dem bereits überstöchiometrischen Verhältnis H₂/CO₂ = 5, der H₂-Partialdruck weiter erhöht wird, zeigt sich noch immer eine Steigerung der Methanbildungsrate.

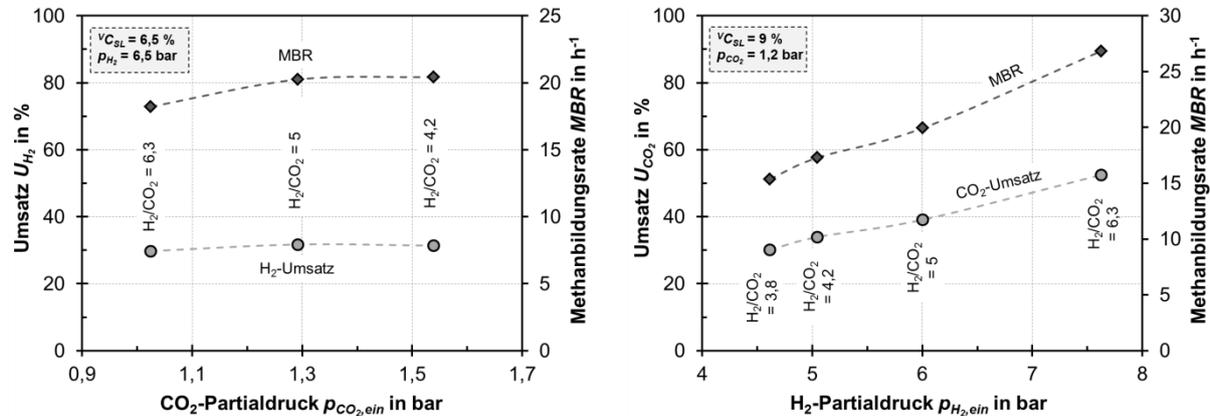


Abb. 7.13: Einfluss des CO₂- (links) und H₂-Partialdrucks (rechts) bei 275 °C, 10 bar und $u_G = 1,6\text{ cm/s}$ (Kampagne M-B-20)

Im interessierenden Bereich ist H₂ die geschwindigkeitslimitierende Komponente. Daher wird in erster Näherung von einer vereinfachten Reaktionskinetik nach Gl. 89 ausgegangen. Die verwendeten kinetischen Parameter (siehe Kap. 2.3, Tab. 2.5) wurden an einer Festbett-Methanisierungsanlage ermittelt.

$$m_{r_{CO_2, \text{Meth}}} = -^m k \cdot p_{H_2} \quad \text{Gl. 89}$$

Einfluss des Feststoffanteils

Eine Besonderheit der Dreiphasen- gegenüber der Zweiphasen-Methanisierung ist, dass eine Katalysatorzugabe auch zu einer Umsatzabnahme führen kann. Dies soll nachfolgend erläutert werden:

Wie in Abb. 5.13 (Kap. 5.2.3) gezeigt, nimmt der relative Gasgehalt mit Zunahme von $V_{C_{SL}}$ ab. Wenn ε_G sinkt, nimmt nach Gl. 90 auch k_{La} ab.

$$(k_{La})_i \sim \varepsilon_G^K \quad \text{mit } K \approx 1,18 [109] \text{ bzw. } K \approx 1,21 [249] \quad \text{Gl. 90}$$

Die Zunahme von $V_{C_{SL}}$ führt nach Gl. 91 durch die Abnahme von k_{La} im G/L-stofftransportlimitierten Bereich folglich zu einer Abnahme der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r_{i, \text{eff}} \cdot V_R = -^n \Phi_{iL} \Big|_{GL\text{-Grenzfläche}} = -(k_{La})_i \cdot V_R \cdot (c_{iL}^* - c_{iL}) \quad \text{Gl. 91}$$

Im kinetisch limitierten Bereich führt eine Erhöhung von $V_{C_{SL}}$ nach Gl. 92 zu einer Umsatzzunahme. Die Kurve U_{CO_2} vs. $V_{C_{SL}}$ muss also ein Maximum haben.

$$r_{i,eff} \cdot V_R = m r_i \cdot \rho_P \cdot V_{C_{SL}} \cdot V_R (1 - \varepsilon_L) \quad \text{Gl. 92}$$

Diese Hypothese wird in den Versuchen bestätigt (Abb. 7.14). Bis zu einer Feststoffkonzentration von etwa 6 % stellt die Reaktionskinetik den langsameren Teilschritt dar. Wird der Feststoffgehalt und damit die modifizierte Verweilzeit weiter erhöht, überwiegt die Stofftransporthemmung durch den verminderten relativen Gasgehalt. Die Reaktorauslegung bei der Blasensäulen-Methanisierung kann also nur dann sinnvoll erfolgen, wenn sowohl Stofftransport als auch die Reaktionskinetik bekannt sind.

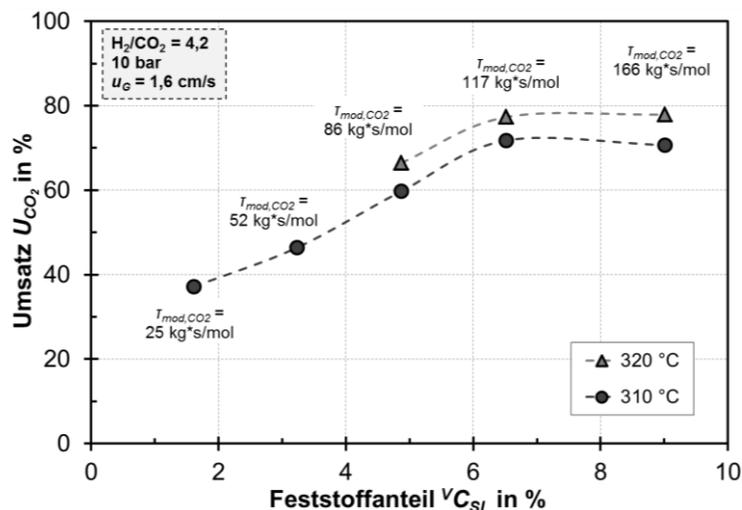


Abb. 7.14: Einfluss des Feststoffanteils auf den CO₂-Umsatz (Kampagne M-B-20)

Untersuchungen im Glasreaktor

Um einen möglichen Umsatzeinfluss bei Erreichen von Kolbenblasenströmung zu beobachten, wurden Methanisierungsversuche im Glasreaktor gemacht (Abb. 7.15 sowie Anhang Abb. 10.59 und Abb. 10.60). Bei 240 °C ist im homogenen sowie im heterogenen Regime zu erwarten, dass die Reaktion den limitierenden Schritt darstellt. Dies zeigt sich in Abb. 7.15 für die ersten drei gemessenen $V_{C_{SL}}$. Der Umsatz steigt mit steigendem $V_{C_{SL}}$ bei sinkendem ε_G .

Des Weiteren fallen die niedrigen ε_G im Vergleich zu den reinen Hydrodynamik-Messungen (Kap. 5.2.3) auf. Ein Grund könnte neben der vergleichsweise geringen Temperatur die Volumenabnahme durch die Reaktion sein. Für die gezeigten Bedingungen fällt u_G bei 30 % Umsatz von etwa 1,6 cm/s am Eintritt auf 1,4 cm/s am Austritt.

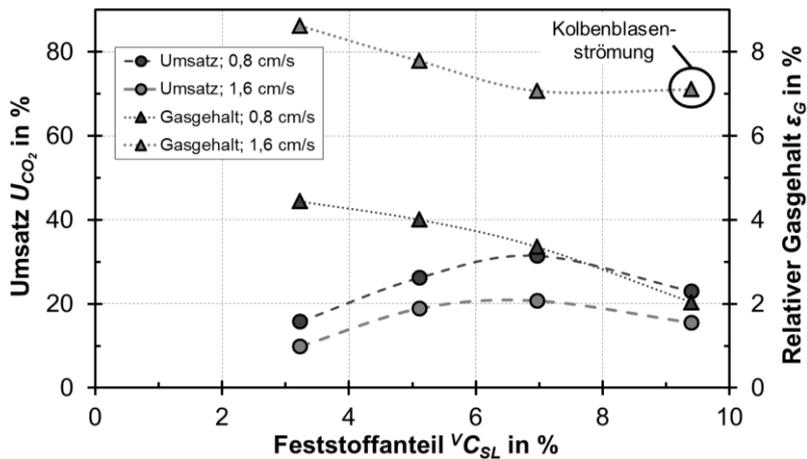


Abb. 7.15: Kombinierte Hydrodynamik- und Methanisierungsversuche im Glasreaktor bei 240 °C und 5 bar (Kampagne M-B-21)

Anhand des linearen Verlaufs der ϵ_G vs. u_G -Kurven (Abb. 7.16) ist zu sehen, dass für die kleineren Katalysatorkonzentrationen das pseudo-homogene Regime vorliegt, während hingegen für $V_{CSL} = 9,4$ % vermutlich bei $0,8 - 1$ cm/s ein Regimewechsel stattfindet. Für $u_G = 1,6$ cm/s und das höchste V_{CSL} liegt Kolbenblasenströmung vor. Bei den anderen V_{CSL} liegt für $u_G = 2,5$ cm/s ebenfalls Kolbenblasenströmung vor, d. h. es gibt nur einen kleinen oder gar keinen Bereich, in dem das heterogene Regime vorliegt. Dies ist nicht untypisch für kleine Reaktoren in dreiphasigen Systemen. Die verhältnismäßig hohen ϵ_G im Bereich der Kolbenblasenströmung werden durch Messungenauigkeiten verursacht. Die Phasengrenze schwankt stark und macht ein Ablesen des Füllstandes schwierig.

Wie Abb. 7.15 zu entnehmen ist, erfolgt bei der höchsten Feststoffkonzentration ein Umsatzeinbruch. Für $u_G = 0,8$ cm/s und $V_{CSL} = 9,4$ % ist dies auf den geringen relativen Gasgehalt (lediglich 2 %) und für $u_G = 1,6$ cm/s und $V_{CSL} = 9,4$ % auf die Kolbenblasenströmung zurückzuführen. Es kann also in gewissen Grenzen ein direkter Einfluss der Hydrodynamik auf den Umsatz erkannt werden.

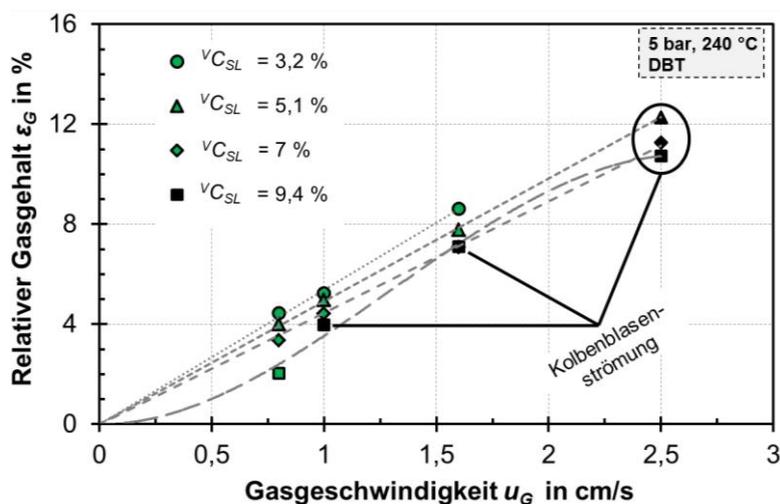


Abb. 7.16: Relativer Gasgehalt bei Kampagne M-B-21 im Glasreaktor; schwarz gefüllte Punkte stellen Punkte mit Kolbenblasenströmung dar

Einfluss des Reaktordurchmessers

Ein Nachteil von Blasensäulen ist das schwierige Upscaling. Um den Einfluss von d_R abschätzen zu können, wurden Versuche in zwei Reaktoren mit $d_R = 24,6$ bzw. $54,5$ mm durchgeführt, wobei sich A_R um den Faktor 5 unterscheidet (Tab. 7.1). Ein weiteres Problem beim Upscaling ist, dass bei konstanter $GHSV$ entweder das h_R/d_R -Verhältnis oder u_G geändert werden muss (Gl. 93). In diesem Fall wurde u_G konstant gehalten, um die hydrodynamischen Bedingungen nicht zu sehr zu verändern.

$$GHSV = \frac{V \Phi_{ein}}{V_R} = \frac{u_G}{h_R} \cdot \frac{p \cdot T^{NTP}}{T \cdot p^{NTP}} \quad \text{Gl. 93}$$

Unter Beachtung der Messgenauigkeit kann kein wesentlicher Umsatz-Unterschied zwischen den beiden Reaktoren festgestellt werden (Abb. 7.17). Tendenziell sollte der Einfluss von d_R für geringere Katalysatorbelastungen (Abb. 7.17 links) bzw. für höhere Temperaturen (Abb. 7.17 rechts) stärker werden, da dann der Stofftransport stärker limitierend wirkt. Solche Effekte sind jedoch nicht erkennbar. Wie in Kap. 3.2.4 gezeigt, hat der Reaktordurchmesser bis ca. $d_R = 150$ mm einen Einfluss auf ε_G , die Rückvermischung hängt auch bei Reaktoren mit über 150 mm noch von d_R ab. Der Reaktordurchmesser hat schließlich einen Einfluss auf den Regimewechsel. Diese Aspekte sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

Regimewechsel

Mit zunehmendem d_R wird das heterogene Regime bei kleineren u_G und Kolbenblasenströmung bei größeren u_G erreicht (siehe Kap. 3.2.4). In Abb. 7.15 ist am linearen ε_G vs. u_G -Verlauf zu erkennen, dass für kleine $V C_{SL}$ und bis $1,6$ cm/s das pseudo-homogene Regime vorliegt. Auch im Reaktor DN 50 wird vermutlich dieses Regime vorliegen, denn ein Wechsel des Strömungsregimes hätte durch eine Umsatzänderung erkennbar sein müssen.

Rückvermischung der Gasphase $D_{ax,G}$

Im homogenen Regime ist die Gasphasenrückvermischung gering. Daher ist auch kein Einfluss von d_R zu erwarten. Dies wird von Shetty et al. [253] und Deckwer [68] bestätigt, die einen Einfluss von d_R auf $D_{ax,G}$ nur im heterogenen Regime sehen. Somit ist für die in Abb. 7.17 gezeigten Versuche kein Einfluss durch unterschiedliche $D_{ax,G}$ zu erwarten.

Rückvermischung der Flüssigphase $D_{ax,L}$

Der Reaktordurchmesser ist eine zentrale Einflussgröße auf die Rückvermischung der Flüssigphase [68, 146]. Allerdings haben die Modellierungsergebnisse in Kap. 6 gezeigt, dass $D_{ax,L}$ nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz hat.

Relativer Gasgehalt

Nach der in Kap. 5.4 entwickelten Korrelation ist für kleine Reaktoren $\varepsilon_G \sim d_R^{-0,5}$. Damit wäre ε_G für den Reaktor DN 25 um den Faktor 1,5 größer ($d_{R,DN50}/d_{R,DN25} = 2,2$). Allerdings ist nach der Gleichung von Lemoine (Gl. 122) d_R auch eine direkte Einflussgröße auf $k_L a$, wobei $k_L a$ bei konstantem ε_G mit d_R steigt. Für die gezeigten

Versuche werden die ε_G -Unterschiede (teilweise) von dem Einfluss von d_R auf $k_L a$ kompensiert. Dies wird von Berechnungen mit dem Reaktormodell bestätigt. Beispielsweise beträgt der berechnete relative Umsatzunterschied zwischen den Reaktoren für 300 °C und $u_G = 0,8$ cm/s etwa 6 %. Details zu den Modellergebnissen für die Punkte in Abb. 7.17 rechts sind an anderer Stelle beschrieben (Kap. 7.6, Abb. 7.27 und Kap. 10.4, Abb. 10.23).

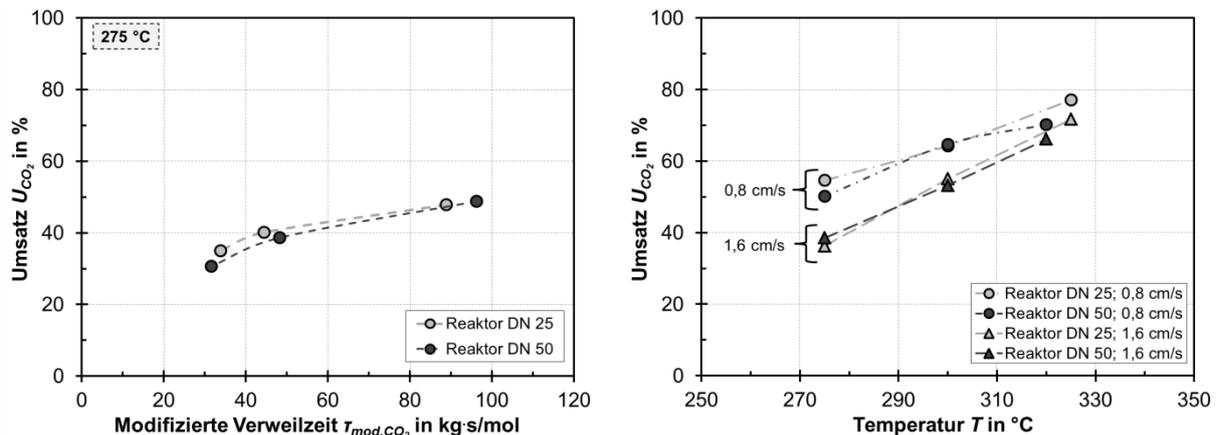


Abb. 7.17: Einfluss des Reaktordurchmessers auf den CO_2 -Umsatz bei 10 bar und $V_{CSL} = 3,5$ % (Reaktor DN 25: Kampagne M-B-19; Reaktor DN 50: M-B-22)

Folgerung für das Upscaling

Bei Betrieb unterschiedlich großer Reaktoren im gleichen Regime scheint der Durchmesser einfluss moderat zu sein. Allerdings kann beim Upscaling das h_R/d_R -Verhältnis nicht beliebig verringert werden. Aus Gl. 93 folgt somit, dass bei konstanter $GHSV$ die Gasgeschwindigkeit erhöht werden muss. Beispielsweise muss bei einem Upscaling von dem Reaktor DN 50 auf einen Reaktor mit $d_R = 1000$ mm bei Halbierung des h_R/d_R -Verhältnisses auf 5 die Gasgeschwindigkeit auf 10 cm/s erhöht werden (Tab. 7.6). Wie sich der Umsatz beim Upscaling verhält, kann nicht abschließend beurteilt werden. Bei $u_G = 10$ cm/s ist davon auszugehen, dass das heterogene Regime vorliegt. Dies wiederum lässt eine deutlich größere Rückvermischung in Gas- und Flüssigphase bei dem großtechnischen Reaktor erwarten. Allerdings wird auch das $k_L a$ durch das größere u_G steigen. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass durch die gesteigerte Rückvermischung und den Regimewechsel in großtechnischen Reaktoren eine Verringerung der $GHSV$ notwendig ist, um hohe Umsätze zu erreichen.

Tab. 7.6: Beispiel für die Änderung von u_G beim Upscaling bei konstanter $GHSV$

	Laborreaktor DN 50	Großtechnischer Reaktor
d_R in mm	54,5	1 000
h_R/d_R	9,2	5
u_G in cm/s	1	10

7.4.3 GHSV-Maximierung und Vergleich mit zweiphasigen Reaktoren

Um bei der CO₂-Methanisierung in der Blasensäule Umsatzgrade über 90 % zu erreichen, werden vergleichsweise hohe Katalysatorkonzentrationen und/oder ein stark überstöchiometrisches H₂/CO₂-Verhältnis benötigt (Punkte III und IV in Tab. 7.7). Die Methanbildungsrate ist etwa viermal kleiner als bei der CO-Methanisierung. Umsätze von 80 – 86 % sind mit viel weniger Aufwand zu erreichen. So wird bei Punkt I zwar nur ein Umsatz von 85,5 % erreicht, die Methanbildungsrate ist dafür etwa doppelt so hoch wie bei den anderen Messpunkten. Bei diesem Punkt ist auch die Katalysatorausnutzung hoch.

Die Ergebnisse gelten nur für den Einsatz von DBT. Bei Einsatz einer Flüssigkeit mit Eigenschaften wie X-BF ist eine merklich größere Reaktoreffizienz zu erwarten.

Tab. 7.7: Punkte mit den höchsten erzielten CO₂-Umsätzen (20 bar, Reduktionsmethode R-3)

Nummer	I	II	III	IV
Kampagne	M-B-19	M-B-20	M-B-20	M-B-22
Reaktor	DN 25	DN 25	DN 25	DN 50
H ₂ /CO-Verhältnis	4,2	4,2	6,1	6,3
v_{CSL} in %	3,5	9	9	3,5
T in °C	325	320	327	330
u_G in cm/s	1,7	0,8	0,9	0,8
T_{mod,CO_2} in kg s/mol	30	166	192	66
MBR in 1/h	110	59	57	62
GHSV in 1/h	763	381	406	400
U_{CO_2} in %	85,5	88	96	94,4

Im Vergleich mit isothermen Festbettreaktoren (Tab. 7.8) sind die Methanbildungs-raten der Blasensäule mit DBT erwartungsgemäß geringer. Lediglich Punkt I aus Tab. 7.8 liegt mit $MBR = 110 \text{ h}^{-1}$ im Bereich der Festbettreaktoren, wobei diese bei wesentlich geringeren Drücken betrieben wurden. Vorteilhaft ist die Blasensäule bei der Katalysatorausnutzung, da die notwendigen T_{mod,CO_2} mitunter wesentlich kleiner sind.

Interessant sind zudem die Ergebnisse von Tada et al. [254] mit Ni/CeO₂. Die Verwendung von CeO₂ führt zu einer wesentlich größeren Katalysatoraktivität. Offenbar unterstützt Ce die Konvertierung von CO₂ zu CO [255]. Neben Tada et al. berichten auch andere Autoren von einer hohen Katalysatoraktivität bei Zugabe von Ce [255, 256]. Dies wäre auch eine Möglichkeit, um die Reaktorleistung bei der Dreiphasen-Methanisierung weiter zu erhöhen.

Tab. 7.8: Literaturangaben zur Reaktorleistung bei der CO₂-Methanisierung (H₂/CO₂ = 4, alle Arbeiten im isothermen Festbett durchgeführt)

Autor	Schoder, 2013 [257]	Müller, 2013 [28]	Müller, 2013 [258]	Hoekman, 2010 [259]	Tada, 2012 [254]	Tada, 2012 [254]
Katalysator	Ni/Al ₂ O ₃	Ru/Al ₂ O ₃	Ni/SiO ₂	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂
T in °C	375	350	360	≈ 300	300	300
p _{CO2} in bar	0,1	0,2	0,1	unbekannt	0,2	0,2
T _{mod.CO2} in kg's/mol	223*	224	59	455*	8*	8*
MBR in 1/h	437	unbekannt	104	121	454	1812
GHSV in 1/h	3 000**	955	600**	889**	10 000	10 000
U _{CO2} in %	72,8	93,3 (GGW)	85,5 (GGW)	≈ 68	22,7	90,6

* Annahme: Schüttdichte = 1000 kg/m³

** ohne Inertgas

7.5 Katalysatorstabilität

7.5.1 CO-Methanisierung

Die Katalysatordesaktivierung ist ein bekanntes (und ungelöstes) Problem bei der CO-Methanisierung (siehe Kap. 2.3). Bei der Dreiphasen-Methanisierung mit vollständig aktiviertem Katalysator wird die Desaktivierung aufgrund der Stofftransportlimitierung gepuffert. Somit sind bei moderater Messdauer reproduzierbare Ergebnisse möglich. Die Umsatzabnahme über mehrere Stunden bei der CO-Methanisierung mit einem aktiven Katalysator kann Abb. 7.18 entnommen werden. Über 6 h werden ca. 5 % an Umsatzabnahme beobachtet, wobei der Katalysator zuvor schon über 405 h eingesetzt worden war (vor allem für CO₂-Versuche). Die Umsatzabnahme kann teilweise auch auf eine Füllstandsabnahme zurückzuführen sein (Abschätzung siehe Anhang, Kap. 10.5.4, Tab. 10.44), sodass die Desaktivierung nicht genau ermittelt werden kann.

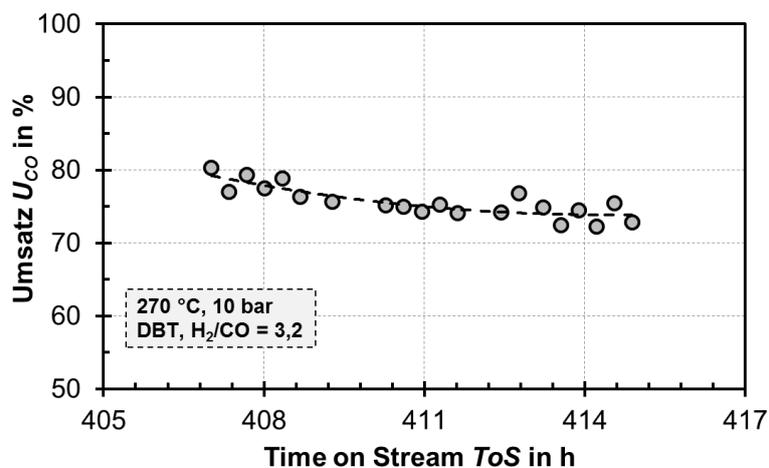


Abb. 7.18: Stabilität des Katalysators bei der CO-Methanisierung bei Kampagne M-B-19; Vorgeschichte: etwa 320 h CO₂-Versuche und 85 h CO-Versuche (z. B. Abb. 10.63)

Ein weiterer Grund, dass trotz möglicher Desaktivierung auch für die CO-Methanisierung reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können, ist, dass die

Desaktivierung teilweise reversibel ist. Dies ist in Abb. 7.19 zu erkennen. Zwischen Stunde 624 und 638 ist die typische CO-Desaktivierung zu erkennen. Wird dann für ca. 6 h der CO-Strom bei sonst konstantem Gasstrom ausgestellt, kann nach Wiederanschalten des CO merklich mehr Umsatz gemessen werden. Danach setzt die Desaktivierung erneut ein. In Abb. 7.19 sind Umsatzenschwankungen durch Temperaturschwankungen rausgerechnet, das Originalbild ist im Anhang (Abb. 10.62) zu finden. Durch Abstellen des CO-Stroms werden die verhältnismäßig reaktiven adsorbierten C_{α} -Kohlenstoffatome sowie die ebenfalls reaktiven polymeren C_{β} -Kohlenstoffatome durch Umsetzung mit H_2 wieder von der Oberfläche entfernt, was blockierte aktive Zentren freisetzt. Allerdings kann mit H_2 , vor allem bei den gezeigten Temperaturen, nicht der komplette Kohlenstoff vergast werden, sodass die Anfangsaktivität nicht mehr erreicht wird.

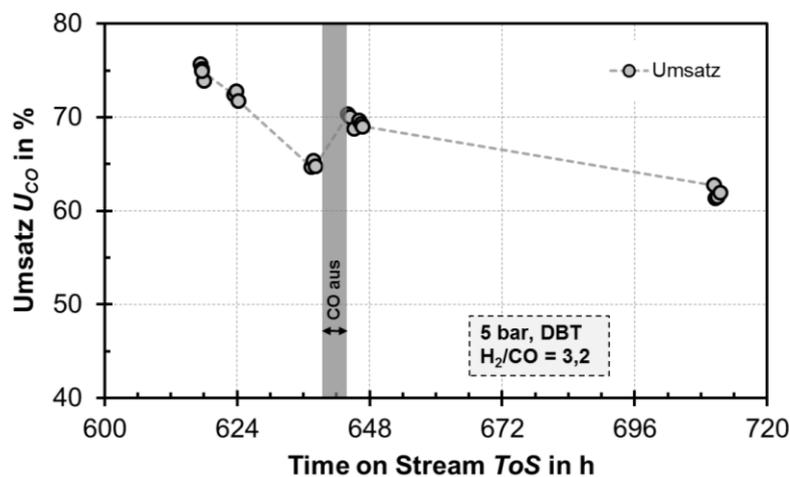


Abb. 7.19: Stabilität des Katalysators bei der CO-Methanisierung bei Kampagne M-B-18; Vorgeschichte: CO_2 -Versuche mit O_2 -Zugabe ; temperaturkorrigierte Daten

Wird der Katalysator vor der Methanisierung in der Flüssigphase reduziert (siehe Kap. 7.2), ist die Aktivität aufgrund unvollständiger Reduktion deutlich geringer. Somit lassen sich Desaktivierungsmechanismen schneller erkennen (keine Stofftransportlimitierung überlagert). Versuche mit in der Flüssigphase reduziertem Katalysator wurden so durchgeführt, dass bei allen Einstellungen $p_{CO, ein}$ sowie durch Variation des Inertgas-Partialdrucks u_G bzw. p konstant sind.

In Abb. 7.20 ist zu sehen, dass bereits bei überstöchiometrischem H_2/CO -Verhältnis eine Katalysator-desaktivierung beobachtet werden kann. Innerhalb der ersten 48 Stunden fällt der Umsatz auf ca. 67 % des Anfangswertes. Ein erneuter Reduktionsvorgang bei 270 °C für 2,5 Stunden steigert den Umsatz, jedoch nicht auf den Wert zu Beginn des Versuchs. Anschließend zeigt sich trotz zusätzlicher Wasserdampfzugabe ($y_{H_2O} = 10 \%$) eine ähnlich schnelle Katalysator-desaktivierung wie zu Beginn. In diesem Fall hat die Zumischung von Wasserdampf entgegen den Literaturangaben (siehe Kap. 2.3) keinen merklichen positiven Einfluss.

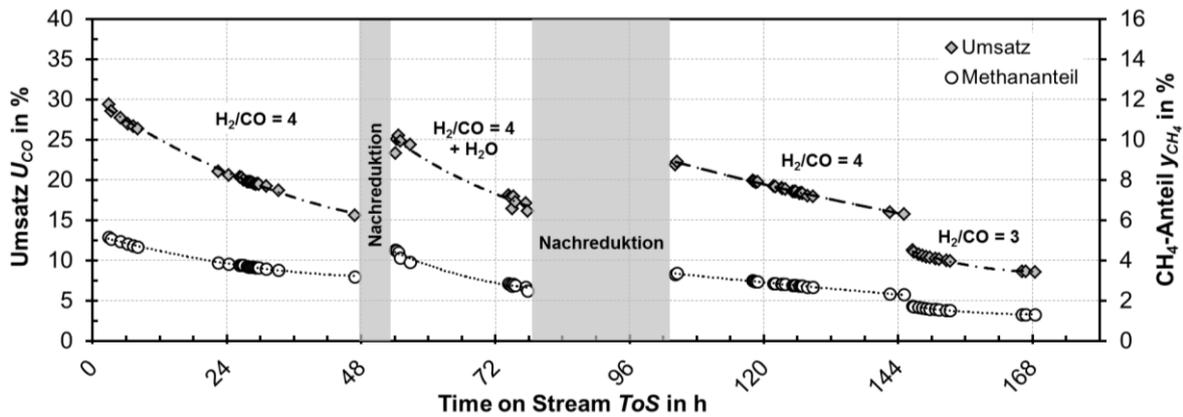


Abb. 7.20: Langzeitversuche zur Katalysatorstabilität bei der CO-Methanisierung unter Variation von H_2/CO mit und ohne Dampfzugabe (X-BF; 260 °C; 8,9 bar; Kampagne M-B-11)

Daraufhin wurde der Katalysator erneut nachreduziert, diesmal jedoch für 15 h bei 280 °C. Nach der Reduktion wurde wieder ein überstöchiometrisches Synthesegasgemisch ohne Wasserdampf verwendet. Wie bei der ersten Nachreduktion steigt der CO-Umsatz an, erreicht jedoch nicht den zu Beginn gemessenen Wert. Wie bereits oben geschrieben, kann eine H_2 -Beaufschlagung bei niedrigen Temperaturen nicht alle Kohlenstoffablagerungen entfernen.

Nach der 2. Nachreduktion setzt direkt wieder die Desaktivierung des Katalysators ein. Als letzte Versuchseinstellung wurde der Reaktor mit einem stöchiometrischen H_2/CO -Verhältnis betrieben. Erwartungsgemäß kann hier ebenfalls eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Die Desaktivierung bei $H_2/CO = 3$ erscheint jedoch nicht schneller zu sein als bei $H_2/CO = 4$. Zudem ist zu sehen, dass bei stöchiometrischer H_2/CO -Zugabe der Umsatz insgesamt geringer ist.

Des Weiteren wurde untersucht, ob eine weitere Erhöhung des H_2/CO -Verhältnisses die Desaktivierung vermindert. Zudem stellt sich die Frage, ob sich in absehbarer Zeit eine merkliche Restaktivität einstellt. Auch bei Versuchen mit $H_2/CO = 6$ findet jedoch noch eine Desaktivierung statt, wobei auch nach $ToS = 64$ h die Aktivität weiter abnimmt (siehe Anhang, Abb. 10.61).

Vermutlich ist der bei den Versuchen konstante CO-Partialdruck für die starke Desaktivierung verantwortlich. Möglich wäre zudem auch, dass das Fouling des Katalysators durch sich bei der Katalysatorreduktion zersetzendes/umwandelndes Silikonöl beschleunigt wird. Silikonöle können sich verzweigen und dann Poren verstopfen. Dafür spricht, dass auch das Spülen mit Argon zu einer kurzzeitigen Erhöhung des Umsatzes führt (siehe Anhang, Abb. 10.64). Durch das Inertgas werden die Zersetzungsprodukte von X-BF ausgetragen. Wird das System wieder mit Synthesegas beaufschlagt, bewirken der hohe H_2 -Partialdruck und/oder der H_2O -Partialdruck (siehe Kap. 4.3.1) die Fortsetzung der Zersetzung des Silikonöls.

7.5.2 CO_2 -Methanisierung

Bei der CO_2 -Methanisierung ist eine geringere Desaktivierung zu erwarten, da die CO-Partialdrücke gering sind und das H_2/CO -Verhältnis sehr groß ist. Auch das

erhöhte O/C-Verhältnis bei der CO₂-Methanisierung sollte einen positiven Effekt haben, da nach Hennings [63] C-Ablagerungen durch O wieder vergast werden. Dies hat sich bei den Versuchen bestätigt (Abb. 7.21). Bei knapp 24 h unter konstanten Bedingungen wird in den ersten 10 Versuchsstunden nach Einstellen des Punktes eine Umsatzzunahme beobachtet. Gegen Ende scheint der Umsatz leicht abzunehmen. Dies ist auf den sinkenden Füllstand und damit verringerte Blasenverweilzeit zurückzuführen, da die Verdunstung von DBT nicht zu vernachlässigen ist (Abschätzung siehe Anhang, Kap. 10.5.4, Tab. 10.44). Das Nachfüllen der Flüssigkeit kann nicht unter Druck erfolgen, sodass längere Versuche mit den gleichen Einstellungen nicht ohne Unterbrechung durchgeführt werden können. Versuche zur Katalysatorstabilität bei der CO₂-Methanisierung für einen in X-BF reduzierten Katalysator sind im Anhang zu finden (Abb. 10.64, Abb. 10.65). Da, wie bereits oben beschrieben, die Zersetzung von X-BF eine Desaktivierung bewirkt, wird auf diese Versuche nicht weiter eingegangen.

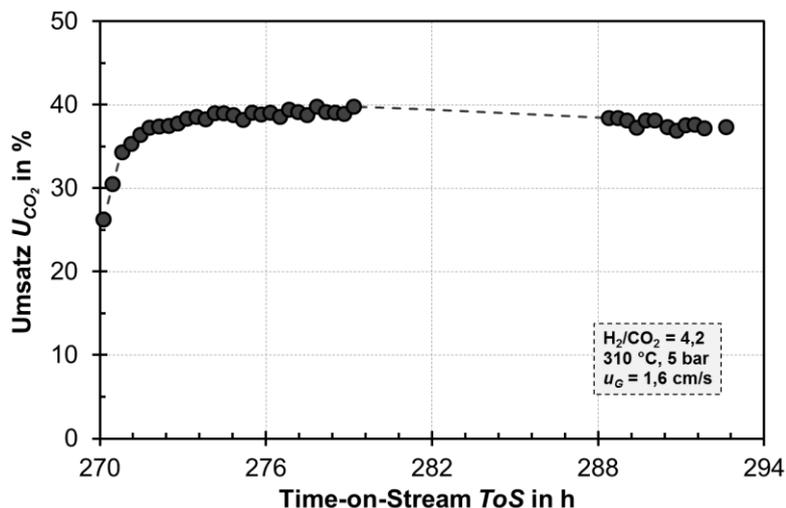


Abb. 7.21: Katalysatorstabilität bei der CO₂-Methanisierung mit aktivem Katalysator (DBT, Kampagne M-B-20); Umsatzzunahme zu Beginn ist auf Einlaufeffekte nach warmem Stand-by Betrieb über Nacht zurückzuführen

7.5.3 O₂-Einfluss auf die Katalysatorstabilität

Wird die Methanisierung im Rahmen der Power-to-Gas Prozesskette mit Biogas als CO₂-Quelle eingesetzt, sind Verunreinigungen des Gases durch O₂ möglich. Sauerstoff kann bei Einsatz von Luft zur Grobentschwefelung im Biogas-Fermenter oder durch die Regeneration bei physikalischen Wäschen (z. B. Druckwasserwäsche) ins Biogas gelangen. Daher wurden Langzeitversuche zur Stabilität des Katalysators bei Anwesenheit von O₂ durchgeführt. Im Biogas sollten die O₂-Anteile unter 0,5 % liegen, in Ausnahmefällen könnten Werte bis 1 % O₂ erreicht werden [260]. Da das Biogas mit dem H₂-Volumenstrom gemischt wird, sind O₂-Gehalte von über 0,25 % im Eduktgas der Methanisierung nicht zu erwarten.

Im Folgenden soll geprüft werden, ob die Dreiphasen-Methanisierung Vorteile bei der Sauerstoffverträglichkeit aufweist. Durch die stark exotherme Reaktion von O₂ mit H₂ könnte es bei zweiphasigen Systemen lokal zu Hot-Spots kommen, welche u. a.

katalysatorschädigende Sintervorgänge bewirken. Müller et al. [258] haben den Einfluss von O_2 in einem Festbettreaktor untersucht. Allerdings sind die Messungen bei Erreichen von thermodynamischem Gleichgewicht (siehe Anhang, Tab. 10.45) und für maximal 40 h durchgeführt worden. Wird Gleichgewicht erreicht, ist eine Katalysatordeaktivierung nicht zwangsläufig mit einem Umsatzrückgang verbunden, sodass die Messwerte von Müller et al. nicht aussagekräftig sind.

Bei der Dreiphasen-Methanisierung sollten diese Hot-Spots durch die Flüssigphase vermieden oder vermindert werden. Um dies zu prüfen, wurden zunächst für 120 h Versuche ohne O_2 -Zugabe durchgeführt, um die Aktivität des Katalysators zu testen. Danach wurden 0,25 % O_2 zu dem H_2/CO_2 -Gemisch bei 265 – 268 °C, 10 bar und $u_G = 0,9$ cm/s zugegeben. Diese Versuche sind im Anhang gezeigt (Tab. 10.46 und Abb. 10.66). Um einen Effekt von O_2 zu sehen, wurde der O_2 -Anteil anschließend auf 1 % erhöht. Zudem wurden u_G und T gesenkt, um den Austrag an DBT zu vermindern. Die Versuche ab diesem Zeitpunkt sind in Abb. 7.22 gezeigt. Über eine Versuchszeit bei diesen Einstellungen von über 370 h und bei fast 500 h unter O_2 -Zugabe wird kein Aktivitätsverlust erkannt. Die Umsätze schwanken, bedingt durch Temperatur- und Füllstandsschwankungen recht stark, jedoch ohne systematische Abnahme. Das zugegebene O_2 wird im Reaktor vollständig zu H_2O umgesetzt.

Nach den O_2 -Versuchen wurde für etwa 14 h der O_2 -Strom abgestellt, um den O_2 -Einfluss auf den Umsatz zu erkennen. Auch dabei hat sich keine Umsatzänderung gezeigt. Damit ist die Dreiphasen-Methanisierung ein O_2 -resistentes Methanisierungsverfahren. Bei der Integration in die PtG-Prozesskette kann auf eine vorgelagerte O_2 -Entfernung verzichtet werden. Zudem fungiert die Dreiphasen-Methanisierung selbst als O_2 -Entfernungsverfahren, sodass eine O_2 -Einspeisung ins Netz verhindert wird.

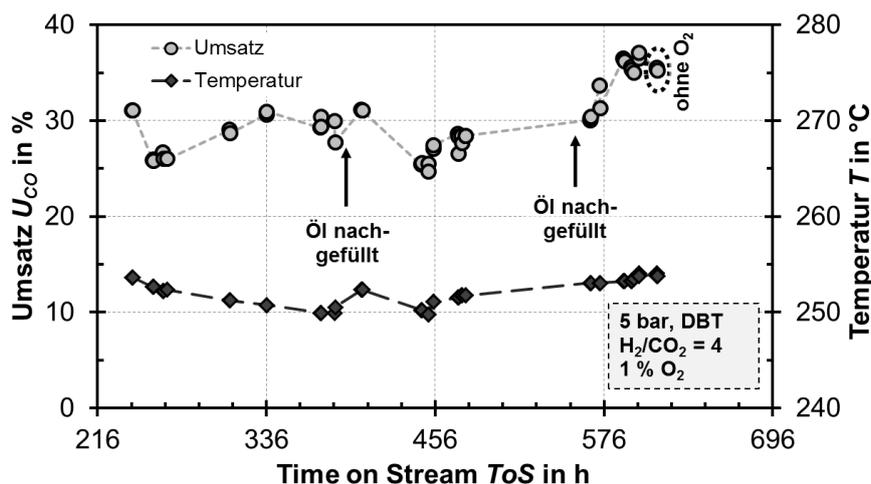


Abb. 7.22: Langzeitversuch zur Katalysatorstabilität bei der CO_2 -Methanisierung unter Zugabe von O_2 mit aktivem Katalysator (DBT; $u_G = 0,7$ cm/s; Kampagne M-B-18)

7.6 Vergleich experimenteller Ergebnisse mit Simulationsergebnissen

CO-Methanisierung

Die Simulationsergebnisse werden in Tab. 7.9 anhand von drei Beispielen mit Messwerten verglichen. Zur Umsatzberechnung wird die ε_G Korrelation von Behkish (Gl. 42) verwendet, da diese auch für das heterogene Regime gilt. Die Unterschiede zwischen den relativen Gasgehalten der verschiedenen Korrelationen sind für diese Beispiele jedoch moderat. Das Modell gibt die Größenordnung der Umsätze korrekt wieder. Die CO-Methanisierung ist eine schnelle Reaktion, sodass das System im gezeigten Temperaturbereich maßgeblich durch den Stofftransport beeinflusst wird. Der Stofftransportwiderstand R_{GL} (Gl. 86) ist selbst für das kleinste gezeigte $V_{C_{SL}}$ 4,6-mal größer als der Widerstand der Reaktion R_R (Gl. 87). Die Abhängigkeit des Umsatzes von $V_{C_{SL}}$ wird von dem Modell unterschätzt.

Tab. 7.9: Vergleich von Simulations- mit Messergebnissen (Messungen: M-B-20, Modell: ZMR mit $N_Z = h_R/d_R$, ε_G nach Behkish)

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Versuchsbedingungen	$V_{C_{SL}}$ in %	1,6	9	9
	p in bar	10	10	20
	T in °C	323	323	338
	$\tau_{mod,CO}$ in kg s mol ⁻¹	23	138	47
	GHSV in h ⁻¹	378	380	1090
	u_G in cm/s	1,6	1,6	2,4
Hydrodynamik ε_G in %	Behkish	14,9	14,0	19,2
	Diese Arbeit	13,0	10,8	18,5
	Gestrich	15,8	15,8	20,5
Widerstände	R_{GL} in s	5,38	5,82	4,06
	R_R in s	1,18	0,204	0,135
Umsätze U_{CO} in %	gemessen	61,7	88,8	89,0
	gerechnet	71,4	77,5	81,9

Nachfolgend soll geprüft werden, ob die Abweichungen zwischen Modell und Versuch auf die Beschreibung des Stofftransports oder auf die im zweiphasigen System gemessene CO-Kinetik zurückzuführen sind. Um dies zu prüfen, werden für eine geringere Temperatur berechnete mit den entsprechenden Versuchsergebnissen verglichen (Abb. 7.23). Die Einflüsse der Suspensionsflüssigkeit und des Drucks können mit dem Modell qualitativ zwar richtig beschrieben werden, die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Umsätzen sind jedoch groß.

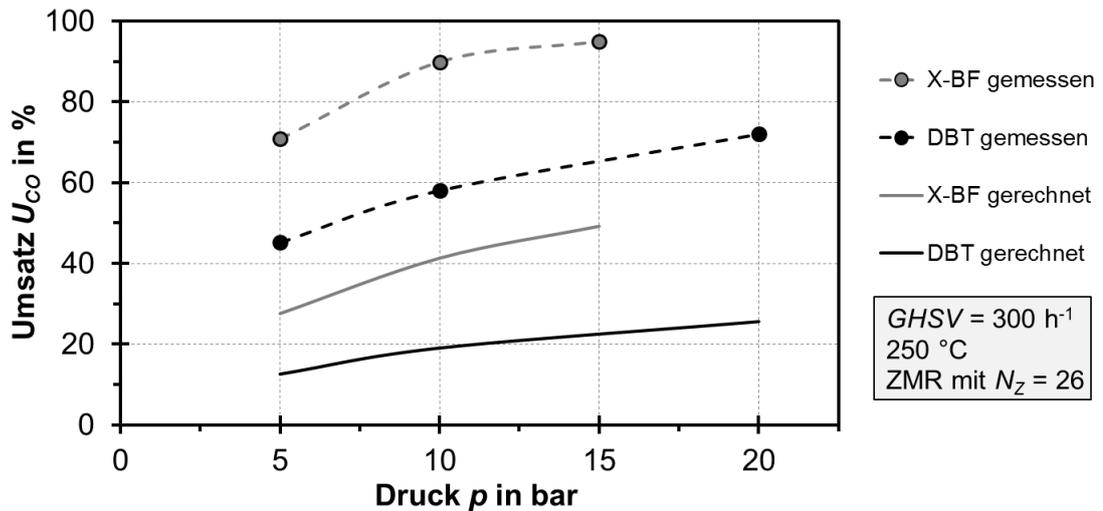


Abb. 7.23: Vergleich der Simulation mit den Messungen für eine geringe Temperatur bei konstanter $GHSV$ und damit unterschiedlichem u_G (Messungen: M-B-2 und M-B-3)

Für tiefe Temperaturen und einen unzureichend aktivierten Katalysator (Kampagne M-B-4) ergibt sich eine überraschend gute Übereinstimmung (Abb. 7.24). Sowohl die Versuchsergebnisse als auch die Simulation zeigen eine merkliche Umsatzabnahme mit zunehmender Gasgeschwindigkeit und sinkender Temperatur. Dies zeigt, dass die dem Modell zugrunde liegende Reaktionskinetik für kleine Temperaturen ($< 280 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$) zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten errechnet. Eventuell wurde der Katalysator für die Kinetikmessungen unzureichend reduziert.

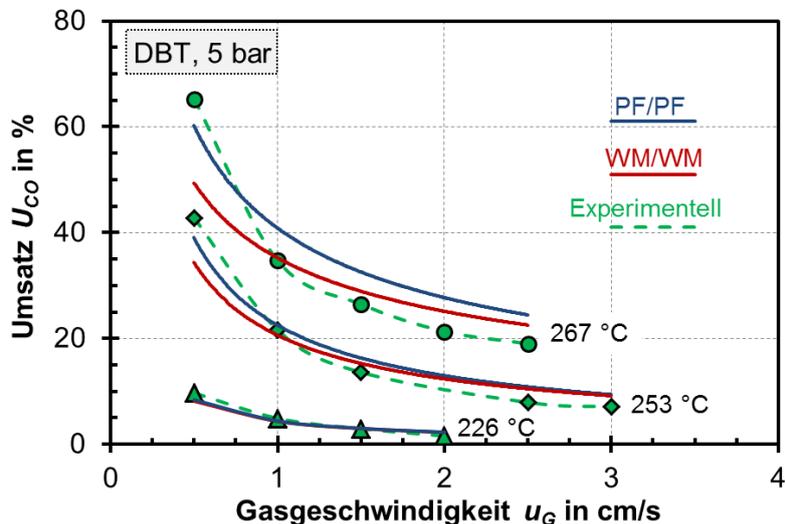


Abb. 7.24: Vergleich der Simulation mit Versuchen im Reaktor DN 50, bei denen der Katalysator aufgrund einer ungeeigneten Reduktionsmethode (R-3 entsprechend Tab. 7.2) eine geringe Aktivität aufwies (Messungen: M-B-4), die nicht im Modell berücksichtigt ist

Des Weiteren kann mit Abb. 7.24 gezeigt werden, dass die Rückvermischung der Gas- und Flüssigphase lediglich für höhere Umsatzbereiche einen merklichen Effekt auf die Ergebnisse hat. In der Abbildung sind die Extremfälle von keiner (PF/PF) und totaler Rückvermischung (WM/WM) in beiden Phasen gezeigt. Die Rückvermischung beeinflusst den treibenden Konzentrationsgradienten für den G/L-Stoffübergang und

die für die Reaktion relevante Konzentration an gelösten Edukten. Bei geringen Umsatzgraden ändern sich die Konzentrationen über die Reaktorlänge wenig, sodass die Dispersion nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz hat.

Zwischenfazit

Das entwickelte Modell kann die auftretenden Effekte qualitativ richtig beschreiben. Zudem werden für erhöhte Temperaturen mit dem Modell ähnliche Umsätze berechnet, wie sie die Messungen ergeben haben. Für tiefe Temperaturen und hohe Katalysatoraktivität sind die Abweichungen jedoch groß. Zukünftig sollte eine im Dreiphasen-System gemessene Kinetik für die CO-Methanisierung verwendet werden. Damit sollte die Genauigkeit des Modells merklich verbessert werden.

CO₂-Methanisierung

Falls das Modell helfen kann, einen sinnvollen Feststoffgehalt zu ermitteln, würde dies aufwändige Versuche ersetzen. Es zeigt sich, dass anhand des Modells der optimale Feststoffgehalt zumindest grob abgeschätzt werden kann (Abb. 7.25). Sowohl im Modell als auch bei den Versuchen ist bei einem V_{CSL} von 6 – 7 % keine Umsatzsteigerung mit weiterer Feststoffzugabe zu beobachten. Auch die Umsätze liegen in derselben Größenordnung, wobei die Übereinstimmung vor allem für kleine V_{CSL} gut ist. Für große V_{CSL} stimmt keines der Rückvermischungsmodelle mit den Berechnungen überein. Eine fehlerhaft angenommene Rückvermischung kann also nicht (alleine) für die Abweichungen für große V_{CSL} verantwortlich sein. Möglich wäre ein Regimewechsel, der vom Modell nicht wiedergegeben wird.

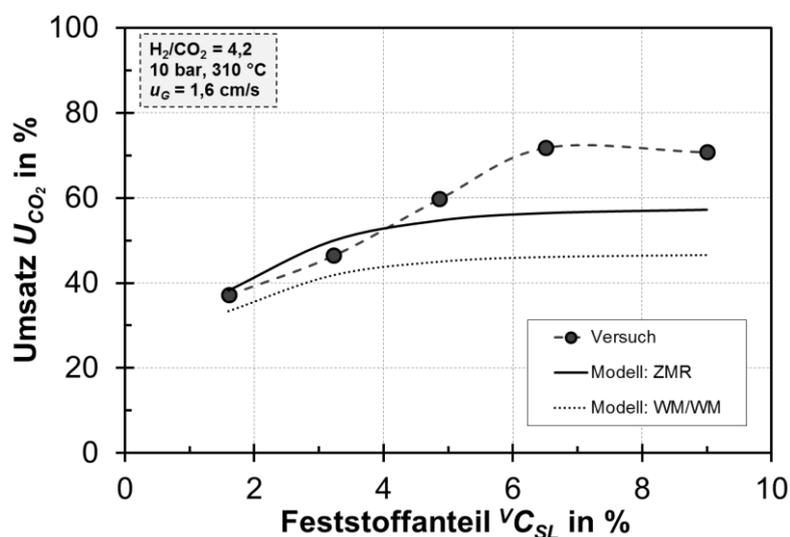


Abb. 7.25: Vergleich von mit dem Reaktormodell berechneten Umsätzen mit experimentell ermittelten bei Variation der Feststoffkonzentration in DBT (Messungen: Kampagne M-B-20; ZMR = Zellenmodell mit Rückströmung mit $N_Z = 27$)

Um herauszufinden, ob die Abweichungen zwischen Simulation und Messung für große V_{CSL} auf die Kinetik, die Korrelationen für ϵ_G und $k_L a$ oder auf beides zurückzuführen ist, kann die Kampagne M-B-21 im Glasreaktor herangezogen werden. Bei Kampagne M-B-21 wurde die Hydrodynamik bei parallel ablaufender Methanisierung untersucht. In Abb. 7.26 werden die gemessenen ϵ_G und CO₂-

Umsätze mit den Simulationsergebnissen verglichen. Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Korrelation für ε_G („ ε_G berechnet“) werden etwas zu große ε_G erhalten. Dabei ist jedoch anzumerken, dass die Messungen im Glasreaktor bei parallel ablaufender Reaktion fehlerbehaftet sind und auch nicht zur Anpassung der Korrelation verwendet wurden (bei der ε_G -Messung bei paralleler Reaktion ist der Füllstand (gasfrei) nicht genau genug bestimmbar, da das System bei Abstellen des Gasstroms schnell abkühlt). Wird die Korrelation nach Behkish (Gl. 42) verwendet, so sind die Abweichungen wesentlich größer.

Bei der Berechnung des Umsatzes ist der Einfluss der ε_G -Korrelation gering. Auch die Wahl der $k_L a$ -Korrelation hat nur einen geringen Einfluss, was aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht gezeigt wird. Damit ist die Abweichung zwischen Simulation und Experiment vermutlich (vor allem) auf die Kinetik oder auf Regimewechsel zurückzuführen. Mit Zunahme von V_{CSL} wird zunächst das heterogene und nachfolgend Kolbenblasenströmung erreicht, wobei das Modell die Übergänge nicht beschreiben kann.

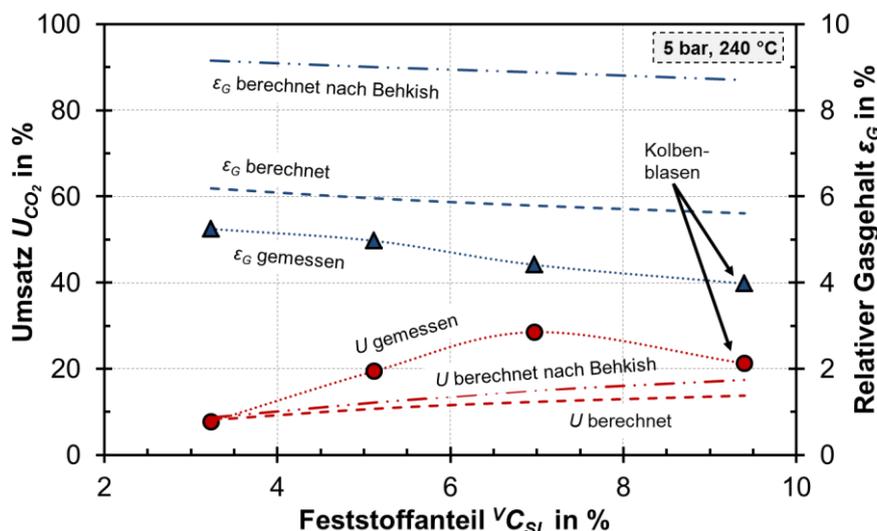


Abb. 7.26: Vergleich von berechnetem und gemessenem relativem Gasgehalt und CO_2 -Umsatz im Glasreaktor bei $u_G = 1 \text{ cm/s}$ in DBT (Messungen: M-B-21; Modell: ZMR)

Validierung des Ansatzes zur Berücksichtigung der u_G -Änderung über d_B

Schließlich soll der Ansatz, die Änderung von u_G im Reaktor über eine Abnahme von d_B zu berücksichtigen (siehe Kap. 6.6), validiert werden. Dazu wird die Korrelation von Gestrinch und Rähse für ε_G herangezogen. Diese gilt streng genommen nur für zweiphasige Systeme im homogenen Regime. Es werden folglich Versuche mit kleinen V_{CSL} und d_P und moderaten u_G benötigt. Dafür kann die Kampagne M-B-22 im Reaktor DN 50 herangezogen werden (Bedingungen siehe Anhang, Tab. 10.5). Im untersuchten Bereich werden mit dem Modell ähnliche Umsätze berechnet, wie sie gemessen wurden (Abb. 7.27). Der Vergleich für entsprechende Einstellungen im Reaktor DN 25 ist im Anhang gezeigt, wobei die Übereinstimmung besser ist (Kap. 10.4, Abb. 10.23). Es ist zu beachten, dass N_Z immer dem h_R/d_R -Verhältnis entspricht, deswegen wird beim Reaktor DN 50 $N_Z = 10$ verwendet. Der Einfluss von

u_G wird mit dem Modell korrekt beschrieben. Die mit dem Modell berechnete Temperaturabhängigkeit des Umsatzes ist für beide Reaktoren jedoch stärker als die gemessene. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, dass die dem Modell zugrunde liegende Kinetik im G/S-System bestimmt worden ist (Kap. 2.3). Bei den Kinetikmessungen könnte folgendes Problem aufgetreten sein: Mit steigender Temperatur steigt der Umsatz, wodurch mehr thermische Energie frei wird. Dies kann bei G/S-Versuchen zu Hot-Spots von einigen Kelvin auf der Katalysatoroberfläche führen, die messtechnisch nicht erfasst werden. Die aus solchen Messwerten bestimmte Kinetik weist folglich eine zu hohe Aktivierungsenergie auf. Da solche Hot-Spots im dreiphasigen System nicht auftreten, zeigt sich dann eine geringere Temperaturabhängigkeit.

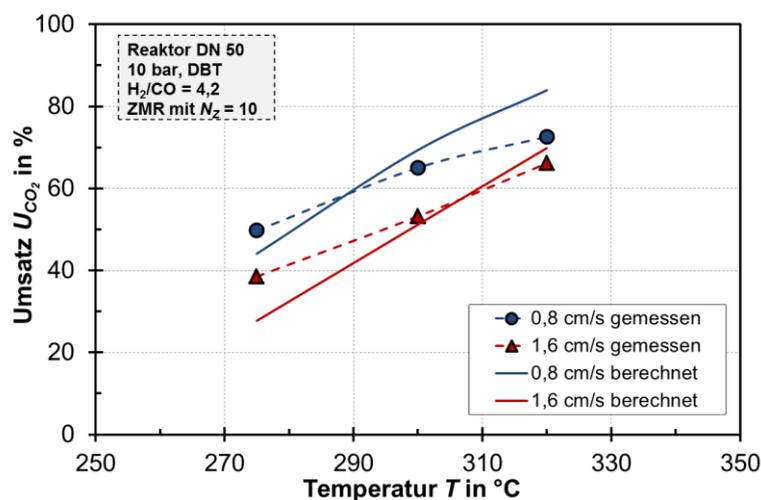


Abb. 7.27: Vergleich von berechnetem und gemessenem CO_2 -Umsatz im Reaktor DN 50 bei Berechnung von ϵ_G nach Gestrich und Rähse (Kap. 6.6) (Messungen: M-B-22)

Fazit

Das erstellte Reaktormodell kann die Größenordnung sowie die Trends der Versuche korrekt wiedergeben, allerdings sind die Abweichungen vor allem bei der CO -Methanisierung für tiefe Temperaturen noch zu groß. Das Modell hat jedoch zahlreiche Einflussgrößen. Neben den Stoffdaten von Gas-, Flüssig- und Feststoffphase werden Korrelationen für den relativen Gasgehalt und die Stoffübergangskoeffizienten G/L und L/S benötigt, die Kinetik der CO - bzw. CO_2 -Methanisierung muss bekannt sein, und auch die Rückvermischung der Gas- und Flüssigphase hat für größere Umsätze einen merklichen Einfluss. Dazu kommen Effekte wie die Katalysatorverteilung und Regimewechsel, die mitunter nicht oder nur teilweise bekannt sind.

Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass keine Modellparameter an die Versuchsergebnisse angepasst wurden. Vor diesem Hintergrund ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Versuchsergebnissen vor allem für die CO_2 -Methanisierung überraschend gut. Derzeit laufen Arbeiten am EBI zur Messung der Kinetik der Methanisierung in einem dreiphasigen System. Durch Integration dieser Kinetiken in das Modell wird die Vorhersagegüte des Modells wahrscheinlich wesentlich verbessert.

8. Prozessketten zur Erzeugung von SNG unter Verwendung der Dreiphasen-Methanisierung

CO₂-Methanisierung

Da zum Erreichen von hohen Umsatzgraden bei der Dreiphasen-Methanisierung unter Einsatz von DBT ein überstöchiometrisches H₂/CO₂-Verhältnis notwendig ist, kann mit einem einstufigen Reaktor kein einspeisefähiges Gas erzeugt werden.

Zur Lösung bieten sich zwei Möglichkeiten an. Zum einen könnte eine H₂-Abtrennung, beispielsweise mit Membranen, nach der Methanisierung installiert werden. Die H₂-Abtrennung wird großtechnisch unter anderem in Raffinerien eingesetzt. Die Dreiphasen-Methanisierung könnte dabei ähnlich den Punkten III bzw. IV in Tab. 7.7 betrieben werden. Abb. 8.1 zeigt eine solche Prozesskette für ein Beispiel, in dem die Eduktgase H₂ und CO₂ drucklos bereitgestellt werden. Nachteilig ist dabei, neben den Kosten für die H₂-Abtrennung, der finanzielle und energetische Aufwand für die Verdichtung des rückgeführten Gases.

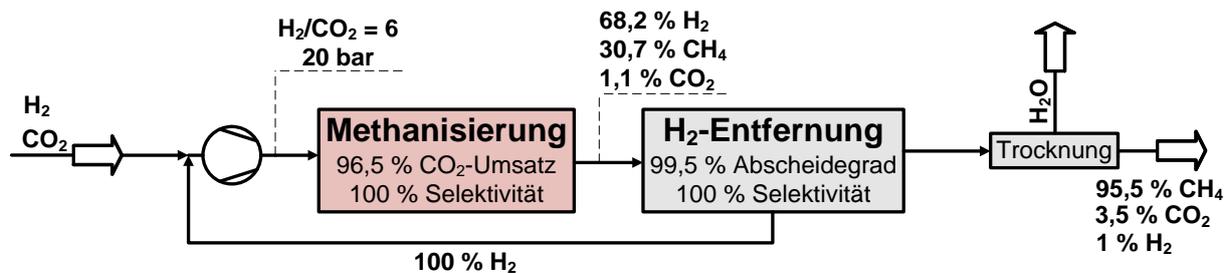


Abb. 8.1: Beispielhafte Prozesskette (vereinfacht) zur Erzeugung von SNG mit der Dreiphasen-Methanisierung bei überstöchiometrischem H₂/CO₂-Verhältnis (Wärmeübertrager nicht dargestellt)

Alternativ könnte dem Blasensäulenreaktor ein zweiphasiger Methanisierungsreaktor nachgeschaltet werden (Abb. 8.2). In der Blasensäule wird ein Umsatz von ca. 85,5 % bei einer GHSV von immerhin ca. 760 h⁻¹ erreicht (Punkt I in Tab. 7.7). Hier wird auch der Großteil der thermischen Energie frei und kann über die innenliegenden Wärmeübertrager einfach abgeführt werden. Für eine Anlage zur Produktion von 500 m³/CH₄ wären dies beispielsweise ca. 874 kW.

Das Produktgas aus der Dreiphasen-Methanisierung wird anschließend bei 20 bar auf beispielsweise 150 °C abgekühlt, um einen Großteil des Wassers auszukondensieren. Dies ist vorteilhaft für das Gleichgewicht im zweiten Methanisierungsreaktor. Der hohe H₂-Anteil nach der Dreiphasen-Methanisierung trotz hohem Umsatz ist auf die volumenmindernde Reaktion zurückzuführen. Vor dem Eintritt des Gases in den zweiten Reaktor wird das getrocknete Gas auf 240 °C erwärmt, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Im zweiten Reaktor wird eine Temperaturerhöhung auf 310 °C erlaubt (adiabate Temperatur ist 452 °C). Darüber hinaus freiwerdende Wärme muss abgeführt werden. Für das oben genannte Beispiel zur Erzeugung von 500 m³/CH₄ wären dies lediglich 114 kW. Mitunter kann dies über die Verlustwärmeströme an die Umgebung

bewerkstelligt werden, sodass keine aktive Kühlung erforderlich ist. Für die zweite Reaktionsstufe erscheint ein ebenfalls am Engler-Bunte-Institut untersuchter Wabenreaktor geeignet, da er eine Mischung aus einem adiabaten und einem isothermen Reaktor darstellt. Die gute Wärmeleitung von metallischen Waben verhindert zu starke Hot-Spots im Reaktor. Nach dem Waben-Reaktor kann bei entsprechender Dimensionierung Gleichgewichtsumsatz angenommen werden. Damit kann ein Gas erzeugt werden, das den vom DVGW-Arbeitsblatt G 262 [19] geforderten CH_4 -Gehalt von 95 % für H-Gase (siehe Tab. 1.2) erfüllt. Durch Senken der Temperatur im zweiten Reaktor auf 260 °C könnte der H_2 -Gehalt unter 2 % gesenkt werden, um auch den für Erdgasfahrzeuge geltenden Grenzwert der DIN 51624 [20] von $y_{\text{H}_2} < 2 \%$ einzuhalten. Der 2 % H_2 -Grenzwert gilt jedoch im Netzgebiet. Da das über PtG erzeugte Gas mit Erdgas/Biogas verdünnt wird, ist nicht damit zu rechnen, dass das einzuspeisende Gas immer weniger als 2 % H_2 aufweisen muss.

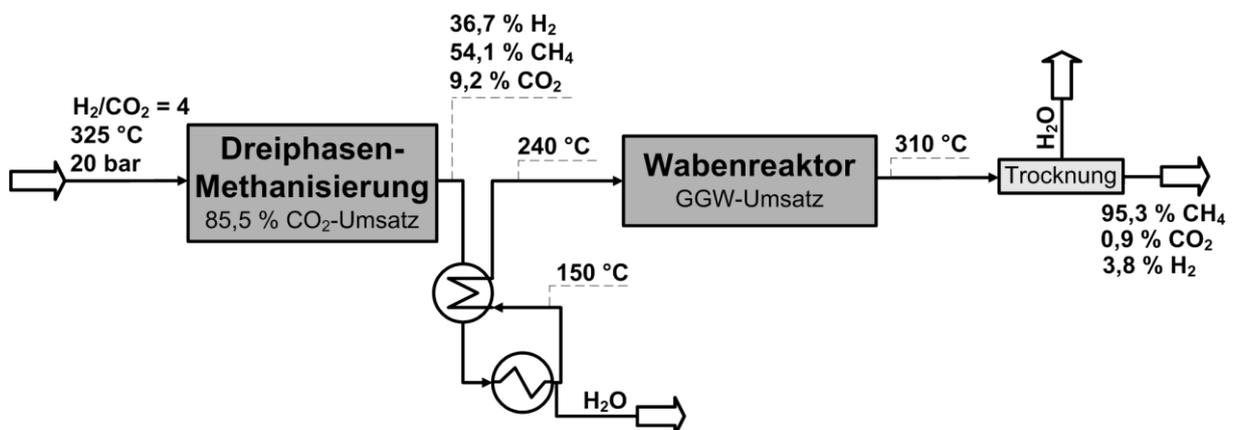


Abb. 8.2: Beispielhafte Prozesskette zur Erzeugung von SNG mit der Dreiphasen-Methanisierung und einer nachgeschalteten zweiten Methanisierung (alle Zusammensetzungen trocken)

Die Kopplung der Dreiphasen-Methanisierung mit einem kleinen Waben-Reaktor scheint die sinnvollste Variante zu sein, um großtechnisch SNG im Rahmen einer Power-to-Gas Prozesskette zu erzeugen. Bei der CO_2 -Methanisierung ist zu erwarten, dass auch alle zweiphasigen Verfahren mindestens zweistufig mit zwischengeschalteter H_2O -Abtrennung ausgeführt werden, falls H-Gas erzeugt werden soll. Kaltenmaier [29] schlägt dies beispielsweise für die Wirbelschicht-Methanisierung vor, während ein solches zweistufiges Verfahren für isotherme Festbettreaktoren vom Fraunhofer IWES, Kassel in Kooperation mit dem ZSW, Stuttgart umgesetzt wurde [261, 262].

CO-Methanisierung

Eine allgemeine Prozesskette kann für die CO-Methanisierung nicht aufgestellt werden, da die Gaszusammensetzung je nach Gasquelle (Vergasungsverfahren, Vergasung + Power-to-Gas, Kokereigase) unterschiedlich ist.

Wie in Kap. 7.3 gezeigt, kann bei der Dreiphasen-Methanisierung ein CO-Umsatz von mindestens 98 % mit DBT als Suspensionsflüssigkeit und (nahezu) Vollumsatz mit X-BF als Suspensionsflüssigkeit erreicht werden. Bei den Versuchen wurde kein CO₂ zugegeben. Aufgrund der bei der CO-Methanisierung dann als Nebenreaktion ablaufenden CO-Konvertierung kann für diesen Fall einstufig nur schwer einspeisefähiges Gas erzeugt werden (gilt für alle Verfahren). Die CO-Konvertierung sorgt für einen zu hohen H₂- und CO₂-Gehalt im Produktgas. Dies wird beispielhaft in Tab. 8.1 für einen typischen CO-Umsatz und eine typische CH₄-Selektivität gezeigt.

Tab. 8.1: Zusammensetzung (trocken) bei $U_{CO} = 98\%$ und $S_{CH_4} = 92\%$ (Rest CO₂) für $H_2/CO = 3$

y_{H_2} in %	y_{CO} in %	y_{CO_2} in %	y_{CH_4} in %	y_{H_2O} in %
27,2	1,5	5,7	65,6	37,5

In der Praxis ist jedoch mit CO₂ im Einsatzgas zu rechnen. CO₂ entsteht bei der Vergasung und in einer der Methanisierung eventuell vorgeschalteten CO-Konvertierungsstufe. Auch in Kokereigas, einer anderen möglichen Gasquelle, ist CO₂ enthalten. In diesem Fall ist eine verminderte CO₂-Erzeugung bei der Methanisierung zu erwarten. Das im Gas enthaltene CO₂ muss jedoch nach der Methanisierung entfernt werden (Abb. 8.3). Für die CO₂-Entfernung bietet sich eine chemische Wäsche an, da die für die Regeneration benötigte Abwärme von der Methanisierung bereitgestellt werden kann. Die Regeneration bei einer chemischen Wäsche (Aminwäsche) auf Basis von DEA (Diethanolamin) benötigt bei Biogas etwa 0,6 kWh/m³ Rohbiogas und ein Temperaturniveau von 140 – 160 °C [263]. Aufgrund des geringeren CO₂-Gehalts ist hier eine geringere volumenstromspezifische Wärmeleistung zu erwarten. Die Methanisierung liefert bei Vollumsatz $\approx 2,6$ kWh/m³ CH₄ bei einem Temperaturniveau von > 250 °C.

Ob eine Prozesskette nach Abb. 8.3 tatsächlich möglich ist, muss experimentell noch nachgewiesen werden, denn im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus neben Grundlagen-Untersuchungen auf der CO₂-Methanisierung.

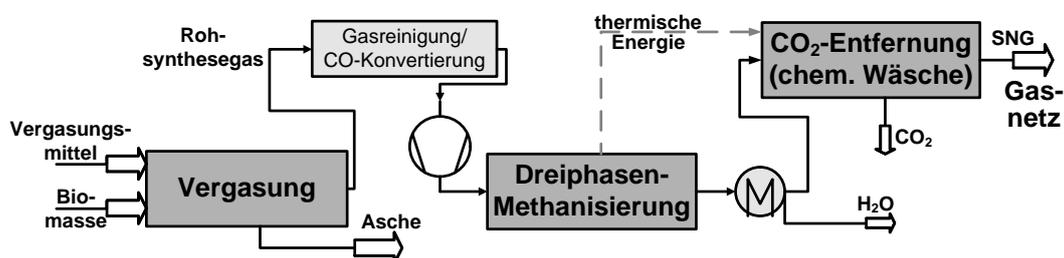


Abb. 8.3: Vereinfachte Darstellung einer BtG Prozesskette mit Dreiphasen-Methanisierung

Es wäre auch denkbar, das überschüssige CO₂ durch Zugabe von H₂ aus einer Wasser-Elektrolyse zu methanisieren, anstatt es zu entfernen. Dies wäre eine Kombination der BtG- mit der PtG-Prozesskette. In diesem Fall könnte der Dreiphasen-Methanisierung ein zweiphasiger Methanisierungsreaktor, ähnlich wie zuvor in Abb. 8.2 gezeigt, nachgeschaltet werden.

9. Zusammenfassung / Summary

9.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methanisierung in einem Blasensäulen-Reaktor untersucht. Bei dieser Form der katalytischen Methanisierung wird ein pulverförmiger Katalysator in einer bei Prozessbedingungen thermisch und chemisch stabilen Flüssigkeit suspendiert. Die Triebkraft zur Fluidisierung des Katalysators in der Flüssigkeit wird durch die aufsteigenden Gasblasen erzeugt. Ein Vorteil dieses Reaktorkonzeptes ist, dass die Reaktionswärme der exothermen Methanisierungsreaktion verhältnismäßig einfach abgeführt werden kann.

Eine Herausforderung für die Realisierung eines solchen Prozesses ist die Identifikation geeigneter **Flüssigkeiten**. Unter anderem sind folgende Anforderungen - mit absteigender Wichtigkeit - zu beachten:

- Hohe chemische und thermische Stabilität
- Hohe Löslichkeit für die Eduktgase
- Moderate/geringe Viskosität und Oberflächenspannung bei Betriebstemperatur
- Geringer Dampfdruck

Die durchgeführten Untersuchungen beschäftigen sich vor allem mit der Stabilität und der H₂-, CO- und CO₂-Löslichkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Stoffklassen untersucht. Verhältnismäßig teure Flüssigkeiten, denen aber vielversprechende Eigenschaften nachgesagt werden, sind ionische Flüssigkeiten (IL) und Perfluorpolyether. Es wurden etwa 30 IL untersucht, wobei sich [BTA] als das stabilste Anion herausstellte. In N₂-Atmosphäre sind die Kationen [N₁₁₁₄] und [P₍₁₄₎₆₆₆] bis ca. 250 – 300 °C stabil. Allerdings nimmt die Stabilität bei Anwesenheit von H₂ massiv ab. Keines der untersuchten IL weist unter Methanisierungsbedingungen eine ausreichende Stabilität auf. Zudem hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit der Eduktgase in den relevanten IL gleich der oder niedriger als die anderer untersuchter Flüssigkeiten ist.

Exemplarisch für die Perfluorpolyether wurde das Öl mit dem Handelsnamen Krytox XHT-1000 untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass der Träger (Al₂O₃) des eingesetzten Methanisierungskatalysators als Lewis-Säure wirkt und eine Zersetzung des Krytox-Öls katalysiert. Da bei der Zersetzung vermutlich HF entsteht, wurde von weiteren Versuchen mit dieser Stoffklasse abgesehen.

Als besser geeignet erwiesen sich Wärmeträgeröle, die unter anderem für HT-Thermostaten mit offenen Bädern eingesetzt werden, z. B. Silikonöle auf Polydimethylsiloxan-Basis (Handelsname des verwendeten Öls: X-BF). X-BF weist von den untersuchten Flüssigkeiten die höchste Löslichkeit für H₂, CO und CO₂ auf. Zudem sind Viskosität und Oberflächenspannung ausreichend gering. Allerdings wurde bei der Methanisierung bereits ab 250 °C Zersetzung festgestellt.

Ein weiteres getestetes Wärmeträgeröl ist Dibenzyltoluol (DBT). Nachteilig bei DBT ist die mäßige Löslichkeit für die Eduktgase und eine verhältnismäßig hohe

Oberflächenspannung. Dafür hat sich DBT als die stabilste der untersuchten Flüssigkeiten herausgestellt und kann bis ca. 330 °C eingesetzt werden.

Ein Nachteil der Dreiphasen-Methanisierung ist die mögliche Senkung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stoffübergangsschritt G/L. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden Untersuchungen zur **Hydrodynamik** durchgeführt. Diese Messungen umfassen die Bestimmung des relativen Gasgehaltes ϵ_G und der Blasengröße d_B sowie die Ermittlung der Einflussgrößen für die Ausbildung der möglichen Strömungsregime im zwei- und im dreiphasigen System. Dabei wurde nach vorliegender Literatur erstmals auch die Hydrodynamik von IL bei Temperaturen von über 100 °C untersucht. Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Der Gasdichte-Einfluss auf ϵ_G und d_B ist im homogenen Regime gering.
- Eine Viskositätserhöhung verschiebt die Regimeübergänge zu kleineren u_G .
- Bei hohen Temperaturen ist die Oberflächenspannung die wichtigste Flüssigkeitseigenschaft auf ϵ_G im homogenen Regime.
- Die Wärmeträgeröle zeigen bessere hydrodynamische Eigenschaften als die IL (höhere ϵ_G , größere Stabilität des homogenen Regimes).
 - ⇒ IL haben eine verhältnismäßig hohe Oberflächenspannung bei > 200 °C.
 - ⇒ Die Hydrodynamik von Ölen wird maßgeblich durch herstellungsbedingte oberflächenaktive Substanzen beeinflusst; diese Substanzen senken die Blasenkoaleszenz.
- Tendenziell nimmt ϵ_G ab, wenn der Feststoffanteil, die Partikelgröße und die Partikeldichte zunehmen.
- Bei großen Partikeln (300 μm) tritt das homogene Regime nicht auf und ab $u_G = 1 \text{ cm/s}$ liegt Kolbenblasenströmung vor (Reaktordurchmesser: 24,6 mm).
- Kleine Partikel (< 100 μm) können das homogene Regime stabilisieren.

Beim Vergleich der Messwerte mit vorhandenen Korrelationen für ϵ_G haben sich vor allem für kleine u_G große Abweichungen gezeigt. Zudem sind in vielen Korrelationen wichtige Einflussgrößen, beispielweise der Feststoffeinfluss, nicht berücksichtigt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Korrelation zur Berechnung des relativen Gasgehaltes im homogenen Regime für zwei- und dreiphasige Systeme entwickelt. Diese basiert auf knapp 1200 Messdaten (eigene und Literaturdaten), wobei die meisten Messdaten von der Korrelation mit einem Fehler von unter 30 % wiedergegeben werden.

Die Untersuchung der Dreiphasen-Methanisierung im Rahmen dieser Arbeit umfasst auch die Entwicklung eines umfangreichen **Reaktormodells**. Mit Hilfe dieses Modells kann für verschiedene Flüssigkeiten u. a. der Umsatz der CO- sowie der CO₂-Methanisierung berechnet werden. Im Modell stehen verschiedene Korrelationen für ϵ_G und für die Stoffübergangskoeffizienten sowie verschiedene Rückvermischungsmodelle zur Auswahl. Eines dieser Rückvermischungsmodelle umfasst das Zellenmodell, welches im Rahmen dieser Arbeit auf Semi-Batch Reaktoren erweitert wurde. Des Weiteren wurde ein Ansatz entwickelt, um die Volumenänderung der

Reaktion über eine Abnahme der Blasengröße, anstatt wie üblich über eine Änderung von u_G , zu berücksichtigen.

Die Effekte durch Änderung verschiedener Parameter können mit dem Modell qualitativ gut beschrieben werden, obwohl dieses nicht an Messwerte angepasst wurde. Für die CO_2 -Methanisierung sind die simulierten Umsätze ähnlich den gemessenen Umsätzen. Für die CO-Methanisierung bei Temperaturen unter ca. 280 °C sind die Abweichungen mitunter jedoch groß. Dies ist auf die dem Modell zugrundeliegende CO-Reaktionskinetik zurückzuführen. Durch Implementierung einer im dreiphasigen System gemessenen Kinetik ist zu erwarten, dass auch die CO-Methanisierung mit Hilfe des Modells akzeptabel beschrieben werden kann.

Schließlich konnte sowohl die Machbarkeit der **CO-** als auch die der **CO_2 -Methanisierung** im Blasensäulen-Reaktor nachgewiesen werden. Für die Versuche wurden meist X-BF und vor allem DBT sowie zwei verschiedene Reaktoren mit 24,6 mm und 54,5 mm eingesetzt. Dabei wurden im Rahmen der Messgenauigkeit keine Umsatzunterschiede zwischen den Reaktoren festgestellt. Weitere Erkenntnisse sind nachfolgend zusammengefasst:

- Die CO-Methanisierung ist schneller und weniger selektiv als die CO_2 -Methanisierung, zudem ist bei CO die Katalysatordeaktivierung wesentlich problematischer.
- Bei der CO_2 -Methanisierung kann hingegen auch bei Zugabe von O_2 (0,5 – 1 %) über 500 h keine Deaktivierung beobachtet werden.
- Bei Einsatz von X-BF werden bei sonst gleichen Bedingungen merklich höhere CO-Umsätze erreicht als bei DBT.
- Eine Druckerhöhung bei $u_G = \text{konst.}$ führt zu einer Umsatzzunahme.
- Eine Erhöhung der Feststoffkonzentration hemmt einerseits den Stofftransport und erhöht andererseits die intrinsische Reaktionsrate. Somit gibt es eine Konzentration, bei der der Umsatz maximal wird. In den in dieser Arbeit getesteten Fällen ($310 - 320\text{ °C}$, 10 bar) liegt diese Konzentration bei ca. 6 Vol.-%.
- Bei der CO_2 -Methanisierung hängt der gebildete CH_4 -Stoffmengenstrom auch bei überstöchiometrischem Betrieb stark vom H_2 -Partialdruck ab, wohingegen der CO_2 -Partialdruck nahezu keinen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit hat. Dies ist vermutlich auf die höhere CO_2 -Löslichkeit in DBT gegenüber H_2 zurückzuführen.

Bei der CO-Methanisierung kann bei einem Umsatz von $> 97\%$ eine *GHSV* von knapp 800 h^{-1} erreicht werden (310 °C , 20 bar, DBT). Die *GHSV* ist zwar um einen Faktor 3 – 5 geringer als bei zweiphasigen Reaktoren (Festbett adiabat und Wirbelschicht), die dabei verwendete modifizierte Verweilzeit $\tau_{\text{mod,CO}} = 20\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{mol}$ spricht aber für eine um den Faktor 2 – 9 bessere Katalysatorausnutzung bei der Dreiphasen-Methanisierung gegenüber dem Stand der Technik.

Das Erreichen hoher Umsatzgrade im dreiphasigen System ist für die CO₂-Methanisierung wesentlich aufwändiger. Bei einem H₂/CO₂ = 6,1 kann bei einer GHSV = 400 h⁻¹ immerhin ein CO₂-Umsatz von 96 % erreicht werden.

Für die Erzeugung von SNG mittels CO₂-Methanisierung wäre folgende Prozesskette nach jetzigem Stand jedoch sinnvoller:

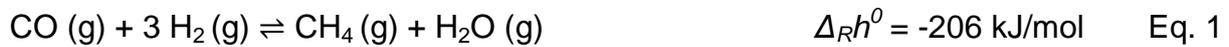
Die Blasensäule wird bei einem Umsatz von ca. 85 % betrieben (GHSV = 700 – 800 h⁻¹). Nach dieser Stufe wird Wasser aus thermodynamischen Gründen auskondensiert. Anschließend folgt ein zweiphasiger Methanisierungsreaktor (z. B. Waben- oder Festbettreaktor), in dem das verbleibende CO₂ bis zum Gleichgewichtsumsatz methanisiert wird. Durch den moderaten CO₂-Anteil und die hohe Verdünnung mit CH₄ im zweiten Reaktor ist die dort freiwerdende Reaktionswärme einfach handhabbar.

Die zuvor genannten Umsätze und GHSV's gelten für den Einsatz von DBT als Suspensionsflüssigkeit. Die Reaktoreffizienz könnte durch Einsatz besser geeigneter Flüssigkeiten merklich gesteigert werden. Zukünftige Arbeiten sollten sich daher vor allem mit der Identifikation geeigneter Suspensionsflüssigkeiten beschäftigen. Dabei sollten die für die Zersetzung relevanten Mechanismen untersucht werden. Mitunter kann schon die Änderung des Trägermaterials des Katalysators die Zersetzung einer sonst gut geeigneten Flüssigkeit unterbinden.

Die zweite noch offene Fragestellung umfasst die Methanisierungskinetik im dreiphasigen System. Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass vor allem die für die CO-Methanisierung verwendete, im zweiphasigen System gemessene, Kinetik nicht für das dreiphasige System geeignet ist. Der Einfluss der Flüssigphase auf die Kinetik ist in diesem Zusammenhang von besonderem wissenschaftlichem Interesse. Schließlich sollten die Hydrodynamik-Versuche zukünftig um Messungen zur Rückvermischung und zum Stoffübergang G/L erweitert werden. Hierzu wäre eine Kolonne mit einem Durchmesser von > 150 mm sinnvoll.

9.2 Summary

The aim of this work was to develop a novel concept for the production of SNG (Substitute Natural Gas) via the methanation process. The methanation reaction (Eq. 1 and Gl. 3) is an exothermic and catalytic reaction. The removal of the reaction heat is therefore a significant issue for reactor design.



In the 1970s and 1980s, many concepts were developed for the methanation reaction; however, these concepts were based on large-scale coal gasification. The current research focuses on the use of renewable sources for SNG production (Biomass-to-Gas and Power-to-Gas) resulting in smaller plant sizes. The concepts based on coal gasification cannot be downscaled economically. As a consequence, new technologies are required. A novel methanation concept implies the use of a three-phase reactor (slurry bubble column reactor). Generally, a slurry reactor is filled with a liquid phase, in which fine catalyst particles are suspended. The presence of the liquid phase having a high heat capacity and a high thermal conduction allows for effective and accurate temperature control. The reaction heat can be easily removed with internal cooling tubes, which enable almost isothermal operating conditions. These factors should lead to a simple process design and therefore a reduced CAPEX. The challenges related to the use of slurry reactors reside in (1) the decomposition and evaporation of the suspension liquid and (2) the additional gas/liquid mass transfer resistance of the liquid phase.

Thus, the **selection of the liquid phase** is one of the most important issues for the design, development, and optimization of the three-phase methanation process. The liquid phase used in the three-phase methanation has to meet the following requirements, whereas (b) and (c) are necessary to increase the gas/liquid mass transfer rate:

- a) High thermal stability and low vapor pressure to avoid product contamination and frequent refilling of the reactor
- b) High solubility for the feed gases H_2 and CO/CO_2
- c) Increase of the volumetric mass transfer coefficient $k_L a$

Several liquids have been tested for their applicability in three phase methanation including 30 ionic liquids (IL) and 17 heat transfer oils. Some ILs were found to be stable under an inert gas atmosphere up to 300 °C. However, a hydrogen containing atmosphere reduces the thermal stability of ILs drastically. Therefore, the tested ILs cannot be used for the three phase methanation process. In contrast, two heat-transfer oils, the silicon oil X-BF and the aromatic compound dibenzyltoluene (DBT), were found to meet the requirements of the methanation process. X-BF shows the highest solubilities for the feed gases. The solubilities of the feed gases in DBT were

lower than those in X-BF, whereas DBT was the most thermally stable liquid used. Due to the high thermal stability up to 330 °C under methanation conditions, DBT was used for most of the three phase methanation experiments carried out in this work.

As mentioned above, the reduction of the **gas/liquid mass transfer** resistance is important in order to improve the reactor performance of the three phase methanation. Hence, hydrodynamic parameters such as bubble diameter, gas holdup and flow regime were measured. The acquired information was used to improve the reactor setup and the operating parameters for the three phase methanation experiments. Some of the obtained results are:

- An increase in liquid viscosity reduces the stability of the homogenous regime.
- At elevated temperatures, surface tension is the most important liquid property concerning the hydrodynamics; the surface tension should be as small as possible.
- The heat transfer oils show a better hydrodynamic behavior compared with the ILs (higher gas holdup, smaller bubble diameter, greater stability of the homogeneous regime).
 - ⇒ Even at temperatures > 200 °C ILs have a relatively large surface tension.
- In the investigated range, the gas holdup decreases with increasing solid content, particle density, and particle diameter
- The use of large particles (300 μm) leads to slug flow even at low gas velocities.
- Small particles (< 100 μm) can stabilize the homogeneous regime.

Furthermore, a correlation for the calculation of the gas holdup was developed. The correlation is based on approximately 1200 data points (own measurements and literature data). It takes all the parameters influencing the gas holdup into account (property data of the phases, reactor dimensions). Most of the data points can be calculated with a relative error of < 30 % compared to the experimental values.

The gas holdup correlation was used as part of an extensive **reactor model** which was able to estimate the effects of different operating parameters on the conversion of CO and CO₂. The difference between the calculated and measured conversion is lower in the case of the CO₂ methanation.

Different correlations for the gas holdup and the mass transfer coefficient as well as several models for the description of backmixing can be used in the reactor model. The models used to describe backmixing include the cell model, whereas its applicability was extended to semi-batch reactors. In addition, a novel approach was developed to describe the reduction of the volumetric flow within the reactor due to the methanation reaction. Usually, the reduction of the volumetric flow is described by a decrease in gas velocity. In contrast, this novel approach takes into account the decrease in bubble size during the rise of the bubbles.

Finally, it was shown that the three phase reactor can be used for both **CO** and **CO₂ methanation**. Two different methanation reactors with inner diameters of 24.6 and 54.5 mm were used, respectively. For similar operating conditions, similar conversions were achieved. Further results are summarized as following:

- The CO methanation is the faster reaction. However, the selectivity of the CO₂ methanation is almost 100 %, whereas the selectivity of the CO methanation is significantly lower (≈ 90 %). Furthermore, the catalyst deactivation is much stronger during the CO methanation process.
- Elevated pressures should be used to improve the reactor performance (reactor performance = high conversion and high gas hourly space velocity).
- An increase in catalyst loading can either increase or decrease the conversion depending on whether the intrinsic reaction or the gas/liquid mass transfer is the rate limiting step for the effective reaction rate.
- The CO₂ partial pressure has no effect on the effective reaction rate whereas the H₂ partial pressure strongly influences the reaction rate even for hyperstoichiometric H₂/CO₂ ratios. This behavior is in contradiction to findings in two phase methanation reactors and it is caused by the relatively high solubility of CO₂ in DBT (compared to the H₂ solubility).

Regarding the **CO methanation**, a CO conversion of > 97 % with a gas hourly space velocity (*GHSV*) of 800 h^{-1} can be achieved ($310 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar, DBT). The *GHSV* is 3 – 5 times smaller compared with two phase state of the art reactors. However, the modified residence time of $\tau_{mod,CO} = 20 \text{ kg's/mol}$ indicates a 2 – 9 times higher catalyst utilization than for state-of-the-art reactors.

Regarding the **CO₂ methanation**, it is more difficult to achieve a high conversion in a single three phase reactor. To reach a conversion of more than 95 %, a hyperstoichiometric H₂/CO₂ ratio of 6.1 had to be used. Therefore, a second methanation reactor after the three phase reactor is necessary to achieve a certain gas quality of the produced SNG. In between these reactors, water needs to be removed to increase the equilibrium conversion in the second reactor.

The reactor performances shown in this work are only valid for DBT used as the liquid phase. Future work should focus on identifying other liquids which are better suited for the three phase methanation. Furthermore, it is necessary to measure the reaction kinetics of the methanation reaction in a three phase system. Currently, kinetics from two phase systems are used in the developed reactor model. Especially for the CO methanation, the accuracy of the reactor model could probably be distinctly improved by adding a reaction kinetic measured in a three phase system.

10. Anhang

10.1 Versuchsaufbau

10.1.1 Gasversorgung Blasensäule

Die Gase werden aus Druckgasflaschen der Firmen Air Liquide und BASI entnommen. Die Dosierung erfolgt über Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst. Die MFC werden über einen PC mit Hilfe der Software Flow DDE V4.62 der Firma Bronkhorst angesteuert. Weitere Informationen sind Tab. 10.1 zu entnehmen. Die Druckreglung ist ebenfalls von der Firma Bronkhorst. Zudem kann der Druck über separates ein Nadelventil langsam abgebaut werden. Wird der Druck zu schnell abgelassen, kann die Flüssigkeit durch desorbierendes CO₂ „aufkochen“. Zur Wasserdampf-Erzeugung wird ein CEM System (Controlled Evaporation and Mixing) von Bronkhorst verwendet. Dazu wird destilliertes Wasser in einem Vorlagebehälter mit einem Inertgaspolster beaufschlagt und über ein Durchflussregelgerät (Liqui-Flow) einem Verdampfer zugeführt. Im Verdampfer wird der Wasserdampf mit den Eduktgasen gemischt.

Tab. 10.1: Übersicht über Gasqualität und maximale Volumenströme

Gas	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	Ar	Druckluft
Qualität	5.0	1.8*	4.5	4.0	4.6	Unterschiedlich
Maximaler Volumenstrom (NTP) in l/h	1000	200	250	200	280	12

* Garantiewert; in der Regel ist die Reinheit deutlich größer; Rest vor allem CO₂

10.1.2 Gasverteiler

Als Gasverteiler wurden Lochplatten eingesetzt. Sie wurden mit Hilfe des Laserbohrverfahrens (Perkussionsbohren) von der Fa. LILA GmbH, Emmendingen hergestellt. Die Löcher haben einen Durchmesser von 100 oder 200 µm und sind auf der Lochplatte über den gesamten Innenquerschnitt des Reaktors gleichmäßig verteilt. Für die Reaktoren DN 25 und DN 50 sind zwei bzw. drei verschiedene Gasverteiler eingesetzt worden (Tab. 10.2). Die Gasverteiler sind aus Edelstahl gefertigt und haben eine Dicke von 1 mm. Die freie Lochfläche a_{frei} berechnet sich nach Gl. 94.

Tab. 10.2: Für Hydrodynamik- und Methanisierungsversuche eingesetzte Lochplatten

Gasverteiler	G-25-1	G-25-2	G-50-1	G-50-2	G-50-3 (Abb. 10.1)
Reaktor	DN 25	DN 25	DN 50	DN 50	DN 50
d_{Loch} in µm	100	100	100	200	100
P_{Loch} in mm	1	2	2	3	1
N_{Loch}	435	132	605	274	2403
a_{frei} in %	0,719	0,218	0,204	0,369	0,809
Für Kampagne	Rest DN 25	H-1	M-B-4; M-B-5	-	M-B-15; M-B-22

$$a_{frei} = \frac{N_{Loch} \cdot d_{Loch}^2}{d_R^2}$$

Gl. 94

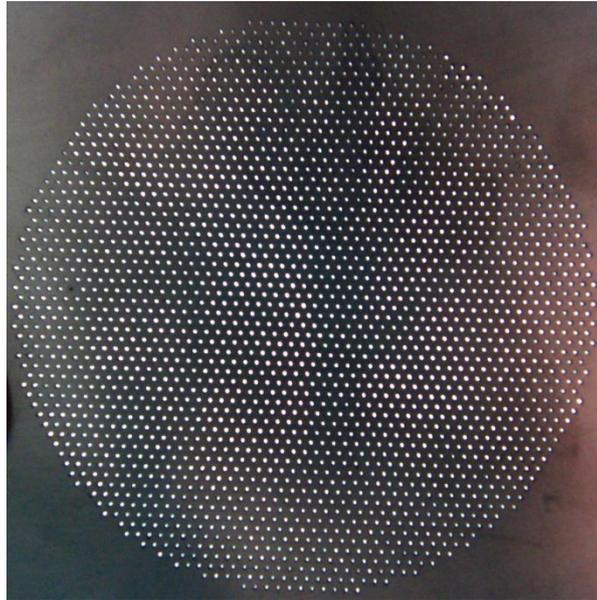


Abb. 10.1: Foto der Lochplatte G-50-3 des Reaktors DN 50 mit 2403 Löchern

10.1.3 Reaktoren und Versuchsübersicht

Reaktor DN 25

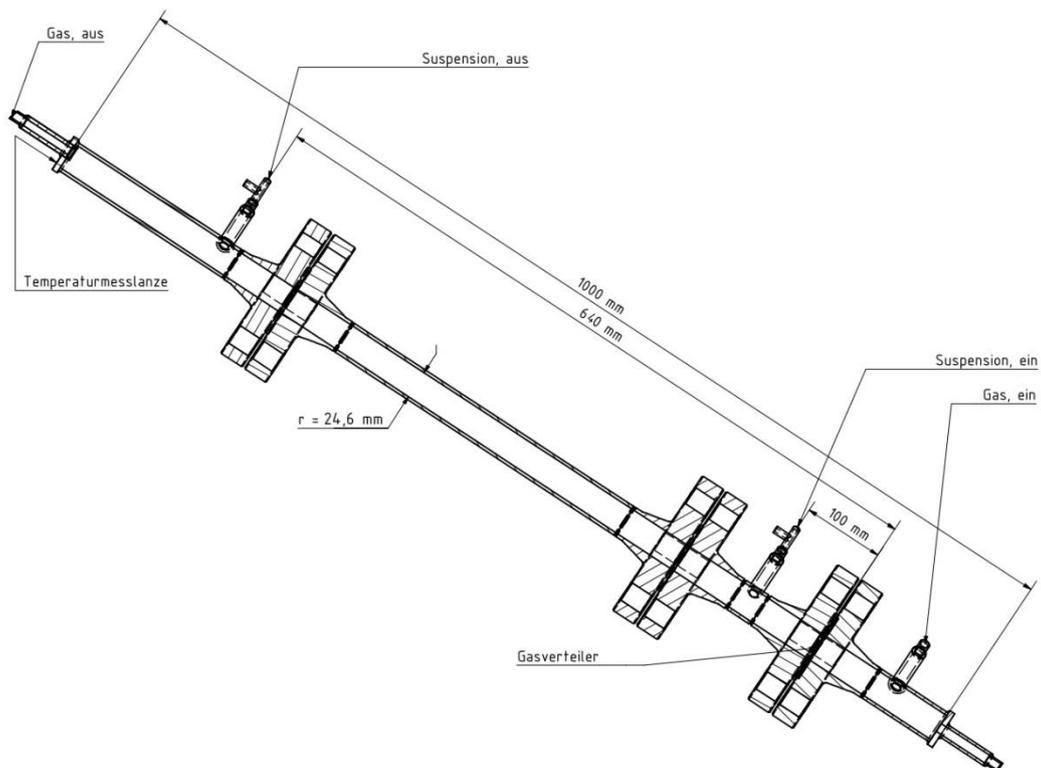


Abb. 10.2: Technische Zeichnung der 1. Version des Reaktors DN 25

Versuchskampagnen Reaktor DN 25 (Tab. 10.3 und Tab. 10.4)

Ziel der Kampagne M-B-1 war die erstmalige Erreichung von hohen Umsätzen an CO im Dreiphasen-System. Die Kampagnen M-B-2 und M-B-3 hatten das Ziel, die Ausnutzung des Behältervolumens gegenüber der Kampagne M-B-1 zu verbessern. Da für diese Kampagne ein vorreduzierter pulverförmiger Katalysator zur Verfügung stand, konnten kleinere Partikel als bei Kampagne M-B-1 eingesetzt werden.

Mit den Kampagnen M-B-6 – M-B-9 sollten zwei neue Flüssigkeiten, [N₁₁₁₄][BTA] und XHT-1000, getestet werden, wobei jeweils eine Referenzkampagne mit X-BF bzw. DBT durchgeführt wurde (Ergebnisse siehe Kap. 10.5.1). Die Kampagnen M-B-10 – M-B-14 und M-B-16 – M-B-18 wurden durchgeführt, um Reduktionsmethoden zu vergleichen und die Katalysatorstabilität zu untersuchen. Bei Kampagne M-B-18 wurde dabei die Katalysatorstabilität unter O₂-Einfluss betrachtet.

Die Kampagnen M-B-19 und M-B-20 dienten vor allem der Maximierung der *GHSV* bei gleichzeitig hohem Umsatz.

Tab. 10.3: Übersicht über die wichtigsten Kampagnen zur Methanisierung im Reaktor DN 25 (immer Gasverteiler G-25-1 sowie der Katalysator NiKom2)

Kampagne	M-B-1	M-B-2	M-B-3	M-B-18	M-B-19	M-B-20
Eduktgase	H ₂ /CO = 5	H ₂ /CO = 4	H ₂ /CO = 4 H ₂ /CO ₂ = 4; 5	H ₂ /CO ₂ = 4 H ₂ /CO = 3,2 O ₂ -Zugabe	H ₂ /CO H ₂ /CO ₂	H ₂ /CO H ₂ /CO ₂
Flüssigkeit	DBT	X-BF	DBT	DBT	DBT	DBT
u_G in cm/s	0,2 – 8	0,5 – 2	0,5 – 3,2	0,5 – 1	0,5 – 3	0,8; 1,6; 2,4; 2,6;
V_L (20 °C) in ml	200	220	220	210	220	220
GHSV in h⁻¹	130 - 1500	200 - 600	150 – 625	≈ 200; ≈ 530	100 – 990	200 – 1100
T_{mod,CO(2)} in kg·s/mol	30 – 350	80 – 160	40 – 175	68; 176; 286	40 – 160	16 – 211
T in °C	230; 280; 305	225; 250	230; 250; 270	250 – 270	270 – 380	270 – 380
p in bar	1; 5; 10; 20	5; 10; 15	5; 10; 20	5; 10	5; 10; 20	5; 10; 20
v_{CSL} in %	4,9	4,5	3,5	3,1	3,5	1,6 – 9
d_p in µm	100 – 200	50 – 100	50 – 100	50 – 100	50 – 100	50 – 100
Reduktionsmethode Tab. 7.1	R-1	R-2	R-2	R-4	R-4	R-4

Tab. 10.4: Übersicht über weitere durchgeführte Kampagnen zur Methanisierung im Reaktor DN 25 (immer Gasverteiler G-25-1 sowie der Katalysator NiKom2)

Kampagne	M-B-6 – M-B-9	M-B-10 – M-B-14	M-B-15	M-B-16	M-B-17
Eduktgase	H ₂ /CO ₂ = 4	H ₂ /CO H ₂ /CO ₂ H ₂ O-Zugabe	H ₂ /CO = 4	H ₂ /CO = 4	H ₂ /CO = 3,1; 4
Flüssigkeit	M-B-6: X-BF M-B-7: [N ₁₁₁₄][BTA] M-B-8: DBT M-B-9: XHT-1000	X-BF	DBT	DBT	DBT
u_G in cm/s	0,5; 1; 2	0,44	0,44	0,4 – 0,7	0,25; 0,37; 0,5
V_L (20 °C) in ml	M-B-6: 175 M-B-7: 120 M-B-8: 160 M-B-9: 170	175	163	220	160
GHSV in h⁻¹	120 – 1400	140	140	125 – 300	160; 220
T_{mod,CO(2)} in kg's/mol	11 – 140	160	160	110 – 290	39; 47
T in °C	220; 240; 260	260	260	250 – 290	255; 270
p in bar	5; 6,5; 10; 20	9	9	10; 15; 20	10; 20
v_{CSL} in %	Siehe Tab. 4.5	2,8	2,8	3,5	1
d_p in µm	50 – 100	< 100	< 100	25 – 50	50 – 100
Reduktions- methode Tab. 7.1	R-3	R-3	R-3	R-3	R-4

Reaktor DN 50

Anschlüsse oben
2 x Einschweißfitting 1/4"
Temperaturmessstelle
Druckmessstelle
2 x Einschweißfitting 3/8"
Gasausgang I
Gasausgang II

Anschlüsse seitlich
3 x Einschweißfitting 1/4"
Temperaturmessstellen
2 x Einschweißfitting 1/2"
Anschlüsse für Fluidumlauf

Anschlüsse unten
3 x Einschweißfitting 1/4"
Gaseingang
Entleerung
Reserve

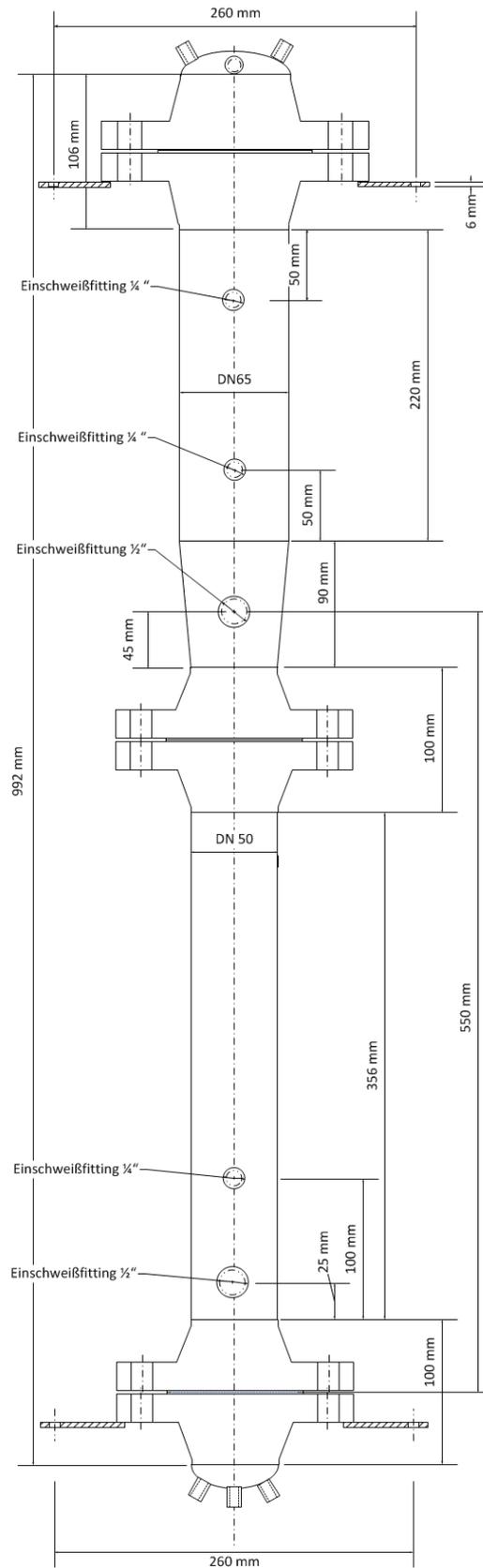


Abb. 10.3: Technische Zeichnung des Reaktors DN 50 (Innendurchmesser: $d_R = 54,5$ mm)



Abb. 10.4: Fotos des Reaktors DN 50 (links) und der 2. Version des Reaktors DN 25 (rechts)

Versuchskampagnen Reaktor DN 50 und Glasreaktor

Um den d_R -Einfluss auf den Umsatz zu ermitteln, wurden mehrere Kampagnen im Reaktor DN 50 durchgeführt (Tab. 10.5). Bei den Kampagnen M-B-4, M-B-5 und M-B-15 standen jedoch Probleme mit der Katalysatoraktivität im Vordergrund. Bei Kampagne M-B-22 konnte ein ausreichend aktiver Katalysator eingesetzt werden, sodass dies die wichtigste Kampagne im Reaktor DN 50 ist. Die Kampagne M-B-21 im Glasreaktor sollte ermöglichen, einen Zusammenhang zwischen hydrodynamischen Effekten und erreichbaren Umsätzen zu messen.

Tab. 10.5: Übersicht über durchgeführte Kampagnen zur Methanisierung im Glasreaktor DN 25 sowie im Reaktor DN 50 (DBT und $d_p = 50 - 100 \mu\text{m}$)

Kampagne	M-B-4	M-B-5	M-B-15	M-B-21	M-B-22
Eduktgase	$\text{H}_2/\text{CO} \approx 4,2$	$\text{H}_2/\text{CO} \approx 4,2$	$\text{H}_2/\text{CO} \approx 4,2$	$\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4,2$ – 4,3	H_2/CO H_2/CO_2
u_G in cm/s	0,5 – 3	0,5 – 3	0,5; 1	0,8 – 2,5	0,4 – 2,4
$V_L(20 \text{ }^\circ\text{C})$ in ml	935	935	936	140	1000
GHSV in h^{-1}	15 - 1000	15 - 1000	20 – 370	180 – 540	200 – 800
$T_{\text{mod,CO}(2)}$ in kg/s/mol	26 – 1500	51 – 2900	70 – 1500	40 – 370	25 – 350
T in $^\circ\text{C}$	225 – 270	250 – 300	253	240; 260	250 – 350
p in bar	1; 5; 10; 20	1; 5; 10; 20	1; 5; 10	5	5, 10, 20
$^v\text{C}_{\text{SL}}$ in %	3,5	6,5	3,5	3,2 – 9,4	3,5
Reaktor	DN 50	DN 50	DN 50	Glas	DN 50

Gasverteiler (Tab. 10.2)	G-50-1	G-50-1	G-50-3	G-25-1	G-50-3
Reduktions- methode (Tab. 7.1)	R-3	R-3	R-3	R-4	R-4

Glasreaktor

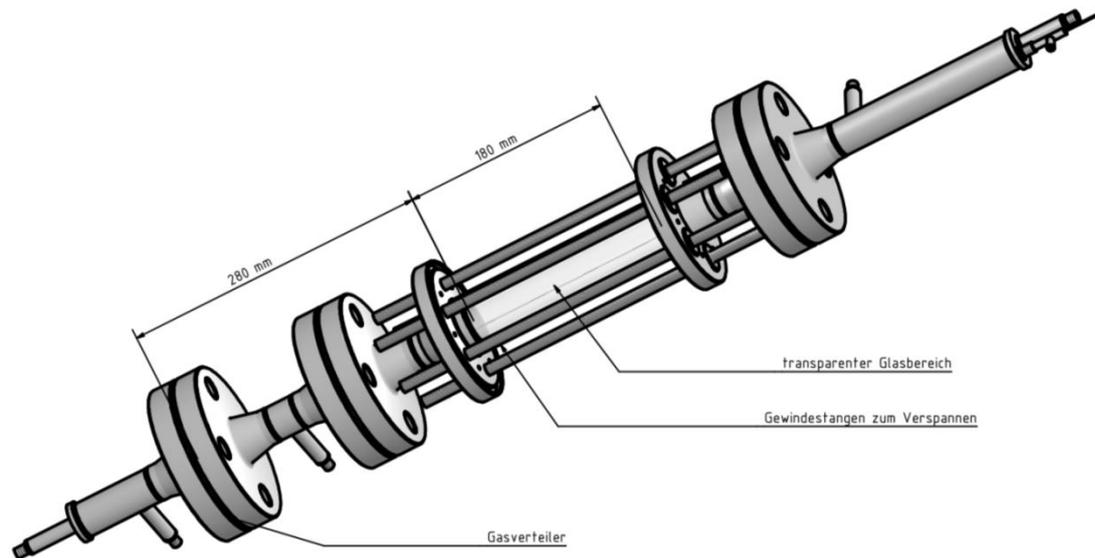


Abb. 10.5: Reaktor DN 25 mit Glaseinsatz



Abb. 10.6: In den Stahlreaktor eingebauter Glaszylinder

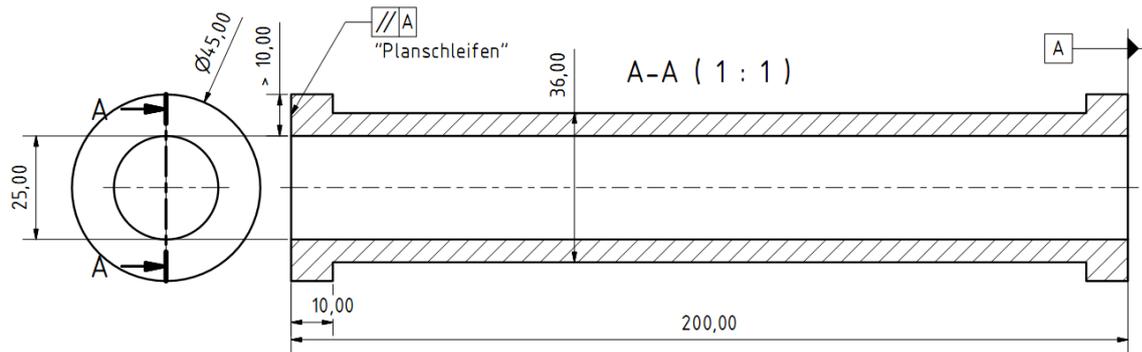


Abb. 10.7: Technische Zeichnung des in den Stahlreaktor integrierbaren Glaszylinders

Tab. 10.6: Technische Daten und Auslegungsdaten des Glasreaktors (Hersteller des Glasstückes und diesbezügliche Datenquelle: QSIL GmbH, Ilmenau)

<u>Glaszylinder:</u>	
Material	Quarzglas „ilmasil“
Betriebsdruck Glaszylinder, maximal	10 bar
Druckfestigkeit Glaszylinder, axial	1150 N/mm ²
Querschnittsfläche Kontakt: Glas – Dichtung - Flansch	1017,9 mm ²
Maximal zulässige Druckkraft auf Glasreaktor, axial	1170,6 kN
Notwendige Flächenpressung für Dichtigkeit	120 N/mm ²
Resultierende notwendige Kraft der Verspannung	122,1 kN
Wärmeausdehnungskoeffizient des Quarzglases	0,55·10 ⁻⁶ 1/K
Wärmeausdehnungskoeffizient der Gewindestäbe	1·10 ⁻⁵ 1/K
Längenänderung des Glaszylinders bei Erwärmung (20 °C – 300 °C)	0,011 mm
Längenänderung der Gewindestäbe bei Erwärmung (20 °C – 300 °C)	0,2 mm
Resultierende Kraft durch Ausdehnung	201,99 kN
Benötigte Kraftübertragung durch Tellerfedern (notwendige Flächenpressung plus Kompensation der resultierenden Kraft durch Ausdehnung)	324,14 kN
<u>Tellerfedern:</u>	
Außendurchmesser / Innendurchmesser / Stärke	20 mm / 10,2 mm / 1,5 mm
Benötigte Anzahl Federn in Serie (pro Seite jeder Gewindestange)	11
<u>Kunststoffeinhausung:</u>	
Material	PC, Polycarbonat <i>Makrolon</i> [®]

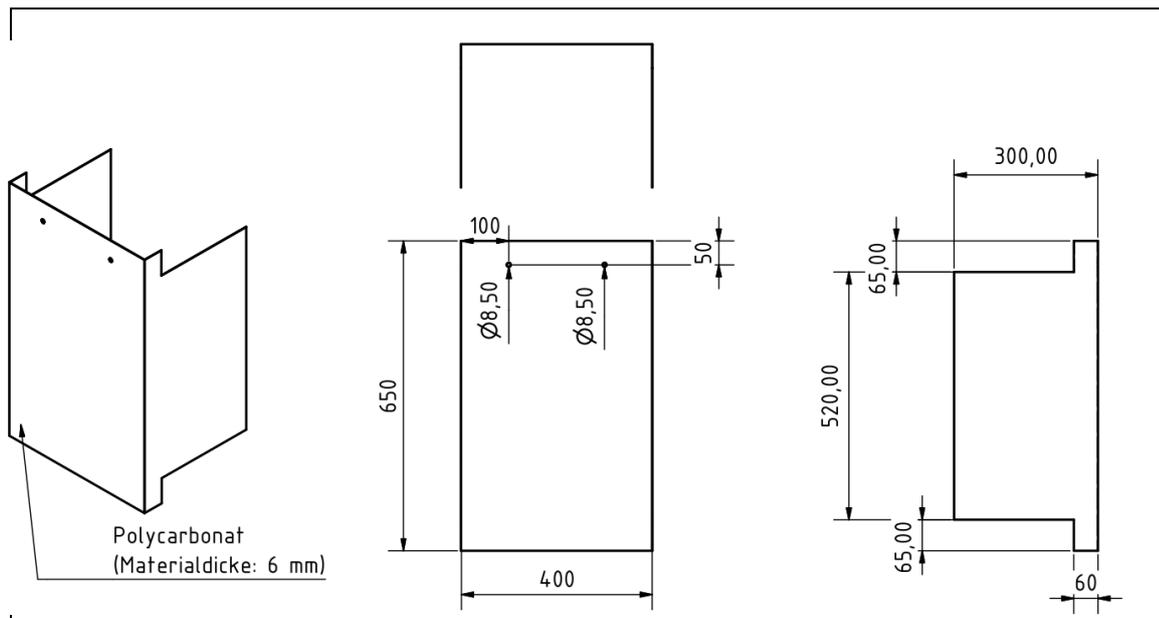


Abb. 10.8: Technische Zeichnung der Kunststoffeinhäusung um den Glasreaktor

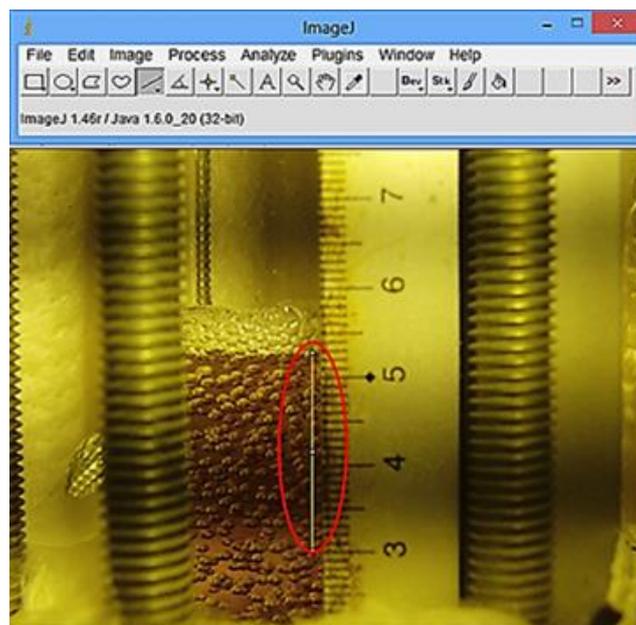


Abb. 10.9: Verdeutlichung der Methode zur Messung der hydrodynamischen Kenngrößen mit der Software IMAGEJ

10.1.4 Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris

Die Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris besteht aus einem Proben- und einem Wägeraum. Im Wägeraum befindet sich die Mikrowaage (Einwaage: max. 1 g). Der Wägeraum wird zum Schutz vor korrosiven Medien während der Versuche mit N_2 oder Ar (meist 10 ml/min) gespült. Der Probenraum wird separat mit maximal 2 verschiedenen Gasen/Gasgemischen durchströmt (Purge-Gase). Die Probentiegel können aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Abmessungen bestehen (hier eingesetzt: meist Al, selten Al_2O_3). Das Gewicht der Probe wird über den Probenträger auf die Wägeeinrichtung übertragen. Dieser ist mit einem

Thermoelement zur Erfassung der Temperatur direkt unter dem Probenriegel ausgestattet.

Jede neue Versuchstemperatur sowie ein Wechsel des Tiegels, der Gase oder der Gasvolumenströme erfordert die Aufzeichnung einer Korrekturkurve zur Berücksichtigung der Verfälschung der gemessenen Probemassenänderungen beispielsweise durch Auftriebseffekte. Dabei wird die Abweichung der gemessenen Gewichtskraft, bedingt durch die auftretende Konvektion beim Vorüberströmen und beim Erhitzen des Spülgases, bestimmt. Die Korrektur wird mit leerem Probenriegel durchgeführt.

10.1.5 Versuchsanlage Löslichkeitsversuche

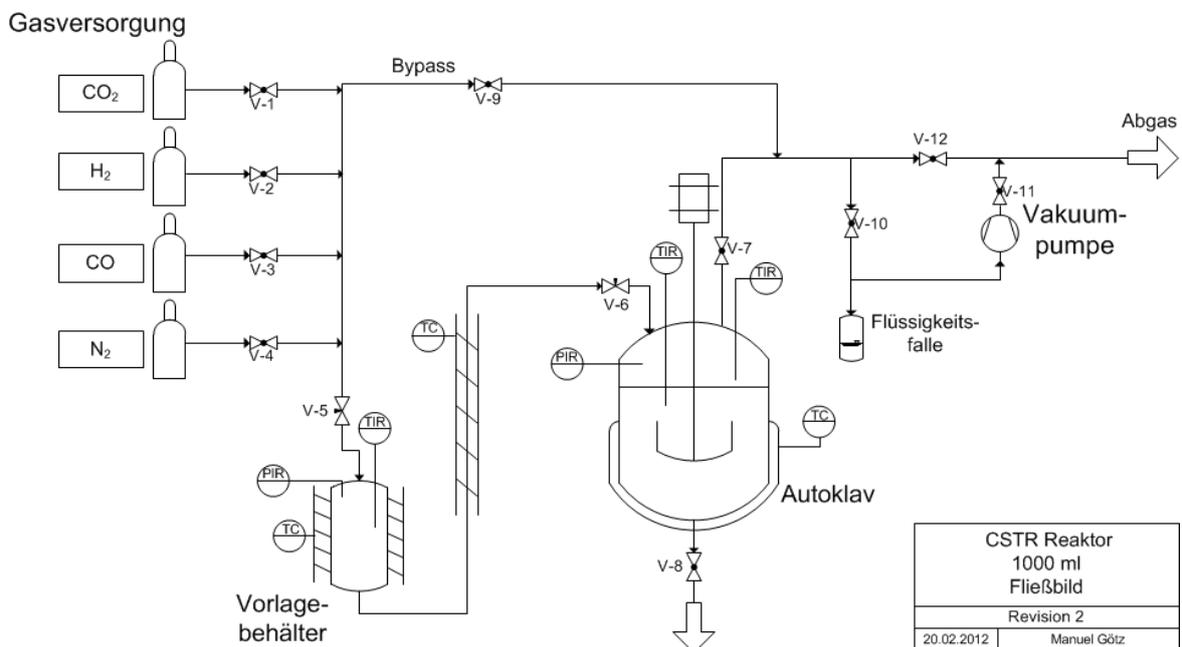


Abb. 10.10: Versuchsaufbau zur Messung der Gaslöslichkeit am Chemical and Petroleum Engineering Department der University of Pittsburgh, USA

10.2 Stoffdaten

10.2.1 Löslichkeit

Tab. 10.7: ${}^mH_{ioL}$ und $\Delta_L h$ entsprechend Gl. 28 für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssigkeiten (Druck: 1 – 40 bar)

	Gas	${}^mH_{ioL}$ in bar·kg/mol	$\Delta_L h$ in kJ/mol	Gültigkeitsbereich in °C
X-BF	H ₂	69,27	3,55	25 - 250
	CO	122,79	0,37	25 - 250
	CO ₂ *	576,17	-9,21	25 - 250
DBT	H ₂	57,80	7,25	100 - 300
	CO	74,84	5,34	25 - 300
[N ₁₁₁₄][BTA]	H ₂	178,29	3,91	100 - 220
	CO ₂ *	2588,67	-12,78	25 - 220
[PMPip][BTA]	CO ₂ *	2823,13	-12,83	25 - 220

* Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Lösungswärme

Tab. 10.8: A_H , B_H und C_H entsprechend Gl. 29 für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssigkeiten (Druck: 1 – 40 bar)

	Gas	A_H	B_H in K	C_H in K ²	Gültigkeitsbereich in °C
X-BF	H ₂	4,2380	426,5	0	25 - 250
	CO	4,8105	44,6	0	25 - 250
	CO ₂	4,9771	-16,4	-2,05·10 ⁵	25 - 250
DBT	H ₂	4,0570	872,1	0	100 - 300
	CO	4,3154	642,5	0	25 - 300
	CO ₂	3,9774	1060,6	-3,847·10 ⁵	25 - 300
[N ₁₁₁₄][BTA]	H ₂	5,1834	470,4	0	100 - 220
	CO ₂	5,7953	34,8	-2,89·10 ⁵	25 - 220
[PMPip][BTA]	CO ₂	5,4454	350,2	-3,46·10 ⁵	25 - 220

10.2.2 Ergänzungen zu Oberflächenspannung und Viskosität

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde, falls keine Literaturwerte vorhanden waren, durch Auftragsmessungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10.9 dargestellt.

Tab. 10.9: Oberflächenspannungs-Auftragsmessungen, durchgeführt von der Fa. IMETER® / MSB Breitwieser MessSysteme, für verschiedene im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Flüssigkeiten (Mittelwert über 7 Messungen)

T in °C	[PMPip][BTA]	DBT	X-BF	XHT-1000
145	30,40	28,89	13,12	12,23
120	31,35	31,01	14,37	13,48
95	32,30	33,25	15,72	14,79
70	33,32	35,7	17,16	16,16
45	34,36	38,43	18,72	17,70
20	35,44	41,20	20,43	19,41

Die Oberflächenspannung vieler Polymere, beispielsweise von Polydimethylsiloxan, kann mit der empirischen Gl. 95 beschrieben werden, wobei σ_∞ eine Konstante ist [199, 264]. Für unendlich lange Ketten nimmt die Oberflächenspannung den Wert σ_∞ an.

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{k_\sigma}{M^{\frac{2}{3}}} \quad \text{Gl. 95}$$

Wu gibt die Konstanten k_σ und σ_∞ für Polydimethylsiloxan in [199] an (Tab. 10.10). Die molare Masse des hier verwendeten Polydimethylsiloxans, X-BF, beträgt $M \approx 3200$ g/mol. Wird damit und mit den Konstanten von Wu die Oberflächenspannung bei 20 °C von X-BF berechnet, ergibt sich eine Abweichung von -0,34 % gegenüber dem Messwert für σ_{X-BF} .

Tab. 10.10: Konstanten für Gl. 95 [199] und Vergleich von errechnetem σ unter Annahme einer molaren Masse von $M = 3200$ g/mol mit Messwert von X-BF (alle Angaben für 20 °C)

	σ in mN/m		σ_∞ in mN/m	k_σ in (g/mol) ^{2/3} (mN/m)
	Messwert für X-BF	Gerechnet		
PDMS	20,43	20,50	21,26	166,1

Weitere Literaturdaten für σ_{PDMS} sind in Tab. 10.11 gegeben, wobei die molare Masse von PDMS meist nicht angegeben wird.

Tab. 10.11: Vergleich von Messwerten mit Literaturangaben für σ von Polydimethylsiloxan (alle Werte in mN/m)

	Diese Arbeit	Birdi [200]	Roe [198]	Wacker [163]
Handelsname	X-BF	-	-	AK50 (48 mPa's)
20 °C	20,43	19	20,4	-
25 °C	-	-	-	20,8
120 °C	14,37	-	≈ 15	-
145 °C	13,12	-	-	-
150 °C	-	-	13,6	-

Viskosität von Polydimethylsiloxan

Tab. 10.12: Abhängigkeit der Viskosität von Polydimethylsiloxan (PDMS) von der Kettenlänge bzw. der molaren Masse (alle Werte für 25 °C nach [163]); Aufbau PDMS siehe Kap. 4.2

Viskosität η in mPa's	Kettenlänge n	Molare Masse M in g/mol
0,6	0	162
48	40	3 000
96	70	5 000
970	200	15 000
9 700	500	37 000
970 000	1 000	74 000

Ansatz von Ghatee zur Berechnung der Viskosität von fragilen glasbildenden Flüssigkeiten

Die Viskosität von IL ist mit dem Ansatz von Ghatee [204, 212] beschreibbar. Laut diesem Ansatz ist $\eta^{-0,3} \sim T$ (siehe Kap. 4.3.2). Wie in Abb. 10.11 sichtbar ist,

beschreibt dieser Ansatz die Temperaturabhängigkeit von IL zufriedenstellend. Für DBT hingegen ist die oben genannte Proportionalität nicht erkennbar, stattdessen kann der Ansatz von Ghatee mit $\eta^{-0,545} \sim T$ verwendet werden. Für X-BF können gute Ergebnisse erzielt werden. Im Fall von XHT-1000 sind die absoluten Abweichungen vor allem für $T < 100\text{ °C}$ hoch (Tab. 10.13).

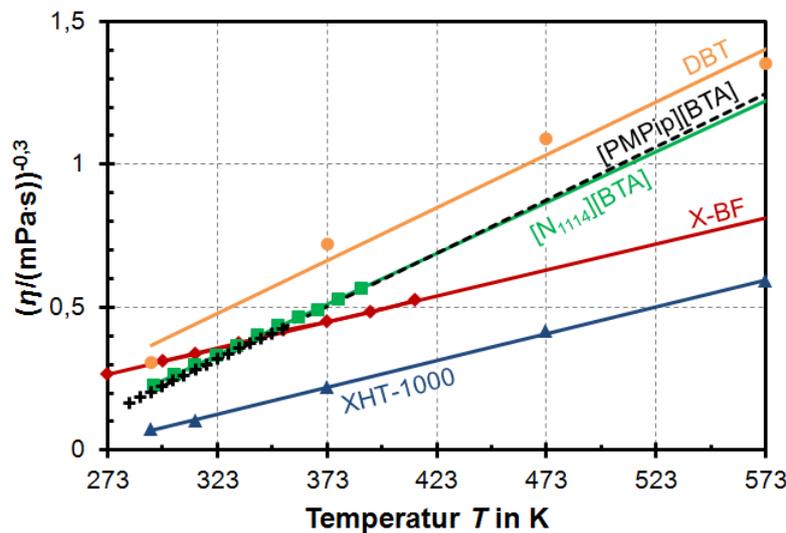


Abb. 10.11: Literaturdaten/Messwerte (Punkte) und Korrelationen basierend auf dem Ansatz von Ghatee (Kurven) ($C_{\eta,2} = -0,3$) für verschiedene Flüssigkeiten (Quellen siehe Kap. 4.3.2)

Tab. 10.13: Vergleich von Literaturdaten und Berechnungen nach dem Ansatz von Ghatee für XHT-1000 mit $A_{\eta,2} = -0,4806$ und $B_{\eta,2} = 1,8789 \cdot 10^{-3}/\text{K}$ (Quellen siehe Kap. 4.3.2)

T in °C	20	40	100	200	300
η (Literatur) in mPa's	6706,16	1925,33	157,53	18,35	5,79
η (Ghatee) in mPa's	7089,14	1691,20	154,95	19,83	5,61

10.2.3 Stoffdaten weiterer eingesetzter Flüssigkeiten

Tab. 10.14: Summenformel und molare Masse für weitere eingesetzte Flüssigkeiten

Abkürzung	[P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA] Ionische Flüssigkeit	[BMMIM][BTA] Ionische Flüssigkeit	X-MT Silikonöl
Name	Trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Polydimethylsiloxan
Summenformel	C ₃₄ H ₆₈ F ₆ NO ₄ PS ₂	C ₁₁ H ₁₇ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	(C ₂ H ₆ OSi) _n
Molare Masse in g/mol	764	433	Einheit: 74

Tab. 10.15: Dichte von $[P_{(14)666}][BTA]$ nach Esperança et al. [265] (bei 2,1 bar gemessen) und von $[BMMIM][BTA]$ nach Gacino et al. [266]

$[P_{(14)666}][BTA]$			
T in K	ρ_L in kg/m^3	T in K	ρ_L in kg/m^3
298,15	1066,62	323,33	1047,84
303,25	1062,61	328,39	1044,49
308,15	1058,87	333,43	1041,15
318,27	1051,54		
$[BMMIM][BTA]$			
T in K	ρ_L in kg/m^3	T in K	ρ_L in kg/m^3
273,15	1443,3	328,15	1391,8
278,15	1438,4	333,15	1387,3
283,15	1433,5	338,15	1382,8
288,15	1428,7	343,15	1378,4
298,15	1419,4	348,15	1373,9
303,15	1414,8	353,15	1369,3
308,15	1410,1	358,15	1364,4
313,15	1405,5	363,15	1359,8
318,15	1401	368,15	1355,5
323,15	1396,4	373,15	1351,3

Tab. 10.16: Viskosität von $[P_{(14)666}][BTA]$ nach Ito et al. [267] und von $[BMMIM][BTA]$ nach Gacino et al. [266]

$[P_{(14)666}][BTA]$			
T in K	η_L in mPa s	T in K	η_L in mPa s
298	277	343	39
318	102		
$[BMMIM][BTA]$			
T in K	η_L in mPa s	T in K	η_L in mPa s
273,15	518,55	328,15	28,913
278,15	353,44	333,15	24,536
283,15	249,26	338,15	21,026
288,15	180,5	343,15	18,172
293,15	134,22	348,15	15,831
298,15	102,19	353,15	13,899
303,15	79,465	358,15	12,296
308,15	62,974	363,15	10,942
313,15	50,755	368,15	9,7936
318,15	41,526	373,15	8,8135
323,15	34,445		

Die Oberflächenspannung von $[BMMIM][BTA]$ nach Carvalho et al. [268] nimmt ungewöhnlich stark mit der Temperatur ab im Vergleich zu anderen ionischen Flüssigkeiten (Tab. 10.17). Daher wurde mit den Werten von Klomfar et al. [269] gearbeitet.

Tab. 10.17: Oberflächenspannung von $[P_{(14)666}][BTA]$ nach Kilaru et al. [194], von $[BMMIM][BTA]$ nach Carvalho et al. [268] und von $[BMIM][BTA]$ nach Klomfar et al. [269]

$[P_{(14)666}][BTA]$			
T in K	σ_L in mN/m	T in K	σ_L in mN/m
298,2	33,08	327,9	30,65

303	32,57	332,9	30,28
308	32,15	338,9	29,68
313	31,77	344,2	29,45
318	31,40	349,8	28,93
323,3	31,09		
[BMMIM][BTA]			
T in K	σ_L in mN/m	T in K	σ_L in mN/m
293,15	37,4	323,15	32,2
303,15	35,54	333,15	30,49
313,15	33,83	343,15	28,74
[BMIM][BTA]			
T in K	σ_L in mN/m	T in K	σ_L in mN/m
284,15	33,46	322,99	31,74
287,81	33,27	327,92	31,58
294,2	33,02	332,97	31,3
298,35	32,85	337,12	31,17
301,96	32,66	343,28	30,91
306,81	32,44	347,82	30,76
310,81	32,26	351,56	30,53
317,94	31,97		

Die Extrapolation der Stoffdaten auf den gewünschten Temperaturbereich erfolgt mit den in Kap. 4.3.2 beschriebenen Formeln und den in Tab. 10.18 angegebenen Koeffizienten. X-MT basiert wie X-BF auf Polydimethylsiloxan. Da es sich um kürzere Ketten handelt, ist die Viskosität jedoch deutlich geringer. Für X-MT wurden die Oberflächenspannungswerte von X-BF verwendet, da die Oberflächenspannung kaum von der Kettenlänge abhängt.

Tab. 10.18: Konstanten in Gl. 22 - Gl. 25 zur Berechnung der Dichte, der Oberflächenspannung und der Viskosität von verschiedenen Flüssigkeiten (die Oberflächenspannung von [BMMIM][BTA] basiert auf Werten für [BMIM][BTA])

Flüssigkeit	Dichte		Viskosität			Oberflächenspannung	
	A_ρ in kg/m ³	B_ρ in kg/(m ³ ·K)	$A_{\eta,1}$ $A_{\eta,2}$	$B_{\eta,1}$ in K $B_{\eta,2}$ in 1/K	$C_{\eta,1}$ in K ² $C_{\eta,2}$	A_σ in mN/m	B_σ in mN/(m·K)
[P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]	1281,74	-0,7226	- -0,7970	- $3,294 \cdot 10^{-3}$	- -0,3	56,3866	-0,0785
[BMMIM][BTA]	1693,44	-0,9184	- -0,8553	- $3,7057 \cdot 10^{-3}$	- -0,3	45,6085	-0,0428
X-MT	1216,72	-0,9006	-2,4518 -	1610,95 -	0 -	Siehe X-BF (Tab. 4.7)	

10.3 Korrelationen und Berechnungsansätze

10.3.1 Berechnung des relativen Gasgehalts

Tab. 10.19: Ausgewählte Korrelationen zur Berechnung des relativen Gasgehalts

Autor	Formeln	Nr.
Koide, 1984 [109]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = \frac{A \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma_L}\right)^{0,918} \left(\frac{g \eta_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}\right)^{-0,252}}{1 + 4,35 ({}^v C_{SL})^{0,748} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L}\right)^{0,881} \left(\frac{d_R u_G \rho_L}{\eta_L}\right)^{-0,168}}$ <p>(heterogenes Regime; A: 0,277 für Wasser, 0,364 für wässrige Lösungen anorganischer Elektrolyte)</p>	Gl. 96
	$\varepsilon_G = \frac{[\varepsilon_{GH}]_0 \left[1 + M \cdot \exp\left\{-\left(\ln \frac{u_G}{u_{GC}}\right)^2\right\}\right]}{1 + 49,1 ({}^v C_{SL})^{0,619} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L}\right)^{1,14} \left(\frac{d_R u_G \rho_L}{\eta_L}\right)^{-0,496}}$ <p>(Übergangsbereich)</p>	Gl. 97
	$M = 2,52 \cdot 10^{-2} \left[\left(\frac{d_{Loch}}{P_{Loch}}\right) \left(\frac{d_R^2 g \rho_L}{N_{Loch} \sigma_L}\right)\right]^{-0,398} \left(\frac{g \eta_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}\right)^{-0,139}$	Gl. 98
	$u_{GC} = 9,59 \left(\frac{\sigma_L}{\eta_L}\right) \left[\left(\frac{d_{Loch}}{P_{Loch}}\right) \left(\frac{d_R^2 g \rho_L}{N_{Loch} \sigma_L}\right)\right]^{-0,521} \left(\frac{g \eta_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}\right)^{0,384}$	Gl. 99
	$\left[\frac{\varepsilon_{GH}}{(1 - \varepsilon_{GH})^4}\right]_0 = 0,277 \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma_L}\right)^{0,918} \left(\frac{g \eta_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}\right)^{-0,252}$	Gl. 100
Wilkinson, 1992 [105]	$\varepsilon_G = \frac{u_{G,trans}}{u_{B,SB}} + \frac{u_G - u_{G,trans}}{u_{B,LB}}$	Gl. 101
	$u_{B,SB} = 2,25 \cdot \frac{\sigma_L}{\eta_L} \left(\frac{\sigma_L^3 \rho_L}{\eta_L^4 g}\right)^{-0,273} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)^{0,03}$ <p>(SI-Einheiten)</p>	Gl. 102
	$u_{G,trans} = 0,5 \cdot u_{B,SB} \cdot \exp(-193 \cdot \rho_G^{-0,61} \eta_L^{0,5} \sigma_L^{0,11})$	Gl. 103
	$u_{B,LB} = u_{B,SB} + 2,4 \cdot \frac{\sigma_L}{\eta_L} \left(\frac{\eta_L (u_G - u_{G,trans})}{\sigma_L}\right)^{0,757} \left(\frac{\sigma_L^3 \rho_L}{\eta_L^4 g}\right)^{-0,077} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)^{0,077}$	Gl. 104
Behkish, 2006 [106]	$\varepsilon'_G = 4,94 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\rho_L^{0,415} \cdot \rho_G^{0,177}}{\eta_L^{0,174} \cdot \sigma_L^{0,27}}\right) u_G^{0,553} \left(\frac{p}{p - p_v}\right)^{0,203} \Gamma^{0,053} \left(\frac{d_R}{1 + d_R}\right)^{-0,117} e^Y$ <p>(SI-Einheiten)</p>	Gl. 105
	$Y = (-2,231 \cdot \frac{m_{Kat}/\rho_{skeletal}}{m_{Kat}/\rho_{skeletal} + V_L} - 0,157 \cdot \rho_{skeletal} \cdot d_P - 0,242 \cdot X_W)$ <p>X_W: Gewichtsanteil der Hauptkomponente in einer Flüssigkeitsmischung</p>	Gl. 106
	$\Gamma = K_d \cdot N_{Loch} \cdot d_{Loch}^\alpha$ <p>α hängt vom Gasverteiler-Typ ab (für G-25-1: $\alpha = 0,293$) K_d ist der Gasverteiler-Koeffizient (für Lochplatte: $K_d = 1,364$)</p>	Gl. 107
Mouza, 2005 [110]	$\varepsilon_G = 0,001 \left[\left(\frac{u_G^2}{d_R g}\right)^{0,5} \left(\frac{g \rho_L^2 d_R^3}{\eta_L^2}\right)^{0,1} \left(\frac{\rho_L g d_R^2}{\sigma_L}\right)^{2,2} \left(\frac{d_{GV}}{d_R}\right)^2\right]^{\frac{2}{3}} \varepsilon_G \text{ in \%}$	Gl. 108

Kazakis, 2007 [78]	$\varepsilon_G = 0,2 \left[\left(\frac{u_G^2}{d_R g} \right)^{0,8} \left(\frac{g \rho_L^2 d_R^3}{\eta_L^2} \right)^{0,2} \left(\frac{\rho_L g d_R^2}{\sigma_L} \right)^{1,6} \left(\frac{d_{GV}}{d_R} \right)^{0,9} \left(\frac{d_{Loch}}{d_{GV}} \right)^{0,03} \right]^{\frac{2}{5}} \varepsilon_G \text{ in \%}$	Gl. 109
Anastasiou, 2010 [124]	$\varepsilon_G = K_1 \left[\left(\frac{u_G^2}{d_R g} \right)^{K_2} \left(\frac{g \rho_L^2 d_R^3}{\eta_L^2} \right)^{0,15} \left(\frac{\rho_L g d_R^2}{\sigma_L} \right)^{1,85} \left(\frac{d_{GV}}{d_R} \right)^{0,2} \left(\frac{d_{Loch}}{d_{GV}} \right)^{-0,3} \right]^{K_7} \varepsilon_G \text{ in \%}$ Ionische oberflächenaktive Substanzen: $K_1 = 0,14$; $K_2 = 1$; $K_7 = 0,37$ Nichtionische oberflächenaktive Substanzen: $K_1 = 3,4 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 0,6$; $K_7 = 0,52$	Gl. 110
Gestrich und Rähse, 1975 [247]	$\varepsilon_G = 0,89 \cdot \left(\frac{h_L}{d_R} \right)^{0,035 \cdot (-15,7 + \lg(K_L))} \cdot \left(\frac{d_B}{d_R} \right)^{0,3} \cdot Fr_B^{2 \cdot 0,025 \cdot (2,6 + \lg(K_L))} \cdot K_f^{0,047} - 0,05$	Gl. 111
	Flüssigkeitskennzahl $K_f = \left(\frac{\rho_L \sigma_L^3}{g \eta_L^4} \right)$	Gl. 112
	$Fr_B^2 = \left(\frac{u_G^2}{g d_B} \right)$	Gl. 113

Tab. 10.20: Weitere Korrelationen zur Berechnung des relativen Gasgehalts

Autor	Formeln	Nr.
Akita und Yoshida, 1973 [234]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = 0,2 \cdot \left(\frac{u_G}{\sqrt{g d_R}} \right) \left(\frac{g d_R^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{\frac{1}{8}} \left(\frac{g d_R^3}{\eta_L^2} \right)^{\frac{1}{12}}$	Gl. 114
Mersman, 1977 [270]	$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = 0,14 u_G \left(\frac{\rho_L^2}{\sigma_L (\rho_L - \rho_G) g} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\rho_L^2 \sigma_L^3}{\eta_L^4 g (\rho_L - \rho_G)} \right)^{\frac{1}{24}} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{\frac{5}{72}} \left(\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} \right)^{\frac{1}{3}}$	Gl. 115
Hikita, 1980 [104]	$\varepsilon_G = 0,672 \cdot \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma_L} \right)^{0,578} \left(\frac{\eta_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,131} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,062} \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{0,107}$	Gl. 116
Luo, 1999 [95]	$\frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} = \frac{2,9 \left(\frac{u_G^4 \rho_G}{\sigma_L g} \right)^{0,21 \cdot Mo_{SL}^{0,0079}} \left(\frac{\rho_G}{\rho_{SL}} \right)^{0,096 \cdot Mo_{SL}^{-0,011}}}{\left(\cosh(Mo_{SL}^{0,054}) \right)^{4,1}}$	Gl. 117
	$Mo_{SL} = \frac{(\xi \cdot \eta_L)^4 \cdot g}{\sigma_L^3 \cdot \rho_{SL}}$	Gl. 118
	$\ln \xi = 4,6 \cdot v_{C_{SL}} \cdot \left\{ 5,7 \cdot v_{C_{SL}}^{0,58} \cdot \sinh \left[-0,71 \cdot e^{(-5,8 v_{C_{SL}})} \cdot \ln \left(\frac{\eta_L^4 \cdot g}{\sigma_L^3 \rho_L} \right)^{0,22} \right] + 1 \right\}$	Gl. 119
Jordan und Schumpe, 2001 [239]	$\frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} = K \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma_L} \right)^{0,7} \left(\frac{g \rho_L^2 d_B^3}{\eta_L^2} \right)^{0,04} \left(\frac{g d_B^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{0,16} \left(1 + 27 \cdot \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma_L} \right)^{0,52} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,58} \right)$ K hängt vom Gasverteiler ab (0,109 – 0,153)	Gl. 120

10.3.2 Stoffübergangskoeffizienten und Blasengröße

Um die Hydrodynamik beschreiben zu können, werden Korrelationen für die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten G/L und L/S sowie eventuell für die Blasengröße d_B benötigt.

Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient G/L ($k_L a$)

Es gibt zahlreiche Korrelationen für den Stoffübergangskoeffizienten G/L (z. B. in [107, 111, 122, 234]). Es werden hier jedoch nur solche berücksichtigt, die für dreiphasige Systeme gelten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Stofftransportmessungen durchgeführt. Daher werden nur Korrelationen berücksichtigt, die in Kombination mit einer Korrelation für ε_G aufgestellt wurden. So kann die Gültigkeit für das hier benutzte System anhand von ε_G abgeschätzt werden. Damit verbleiben zwei Korrelationen, Koide et al. [109] sowie Lemoine et al. [249]. Erstere ist in Gl. 121 gezeigt. Der Aufbau ähnelt dem für ε_G mit einem Term für das zweiphasige System im Zähler, während der Nenner die Abnahme von $k_L a$ durch Feststoffe beschreibt. Die Korrelation gilt streng genommen lediglich für den Übergangsbereich sowie für das heterogene Regime.

$$k_L a = \frac{\rho_L D_{iL} g}{\sigma_L} \cdot \frac{2,11 \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_{iL}} \right)^{0,5} \left(\frac{g \cdot \eta_L^4}{\rho_L \cdot \sigma_L^3} \right)^{-0,159} \varepsilon_G^{1,18}}{1 + 1,47 \cdot 10^4 (v_{C_{SL}})^{0,612} \left(\frac{u_{p, set \infty}}{\sqrt{d_R \cdot g}} \right)^{0,486} \left(\frac{d_R^2 g \rho_L}{\sigma_L} \right)^{-0,477} \left(\frac{d_R u_G \rho_L}{\eta_L} \right)^{-0,345}} \quad \text{Gl. 121}$$

Die Korrelation von Lemoine ist in Gl. 122 gegeben. Sie baut auf der Korrelation von Behkish für ε_G auf (Gl. 42). Neben ε_G müssen zunächst die Blasengröße d_B (Gl. 123) sowie die Parameter Γ (Gasverteiler Einfluss, siehe Anhang, Gl. 107) und Y (Feststoffeinfluss, Gl. 124) berechnet werden. Der Einfluss von d_B auf $k_L a$ ist mit der Potenz 0,09 jedoch gering. Ein Nachteil der Korrelation ist, dass sie nicht aus einheitenlosen Kennzahlen besteht. Zudem ist es fraglich, ob die Temperatur T wirklich eine direkte Einflussgröße auf $k_L a$ ist.

$$k_L a' = 6,14 \cdot 10^4 \frac{\rho_L^{0,26} \eta_L^{0,12} (\varepsilon'_G)^{1,21} D_{iL}^{0,5}}{\sigma_L^{0,12} \rho_G^{0,06} u_G^{0,12} d_B^{0,05} T^{0,68}} \Gamma^{0,11} \left(\frac{d_R}{1 + d_R} \right)^{0,4} \quad \text{Gl. 122}$$

$$d_B = 37,19 \cdot \frac{\sigma_L^{1,22} \rho_G^{0,02} \eta_L^{0,08} T^{1,66}}{\rho_L^{1,52} M_G^{0,12}} u_G^{0,14} \cdot (1 - \varepsilon'_G)^{1,56} \cdot \Gamma^{-0,02} \left(\frac{d_R}{1 + d_R} \right)^{0,3} e^Y \quad \text{Gl. 123}$$

$$Y = \left(2,81 \cdot \frac{\frac{m_{Kat}}{\rho_{skeletal}}}{\frac{m_{Kat}}{\rho_{skeletal}} + V_L} \right) + 2,77 \cdot \rho_{skeletal} \cdot d_p - 2,29 \cdot X_W \quad \text{Gl. 124}$$

Für den heterogenen Bereich wird die Blasengröße der Großblasen mit Gl. 125 berechnet, wofür der Gasgehalt der großen Blasen (Gl. 126) benötigt wird.

$$d_{B, LB} = d_B^{0,96} \cdot (1 - 10^{-5} \cdot \rho_L^{0,22} \eta_L^{0,03} \sigma_L^{8,6} u_G^{0,04} (\varepsilon'_G)^{2,37} (\varepsilon'_{LB})^{2,74}) \quad \text{Gl. 125}$$

$$\varepsilon'_{LB} = (\varepsilon'_G)^{0,84} \cdot \left(1 - 3,04 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\rho_L^{0,97}}{\eta_L^{0,16}} \cdot \exp \left(4,5X_W - 4,49 \frac{\frac{m_{Kat}}{\rho_{skeletal}}}}{\frac{m_{Kat}}{\rho_{skeletal}} + V_L} \right) \right) \quad \text{Gl. 126}$$

Beim Vergleich der Korrelationen von Koide und Lemoine fallen zwei wichtige Gemeinsamkeiten auf. Erstens ist die $k_L a$ -Abhängigkeit von ε_G ähnlich. Auch Akita und Yosihda ($k_L a \sim \varepsilon_G^{1,1}$) [234] und Lau et al. ($k_L a \sim \varepsilon_G^{1,2}$) [122] sehen eine solche Abhängigkeit. Der relative Gasgehalt kann somit als die wichtigste Einflussgröße auf $k_L a$ bezeichnet werden. Des Weiteren ist bei beiden Korrelationen $k_L a \sim D_{iL}^{0,5}$, was für die Stofftransportmodelle wie die Penetrationstheorie (siehe Kap. 10.4) und gegen die Gültigkeit des Filmmodells spricht. Gupta et al. [271] haben zahlreiche Korrelationen für k_L und $k_L a$ zusammengetragen, die überwiegende Anzahl basiert auf dem Ansatz $k_L a \sim D_{iL}^{0,5}$.

Für die Berechnungen im nachfolgenden Kapitel wird die Korrelation von Lemoine trotz der genannten Schwächen ausgewählt. Erstens basiert sie auf einer großen Datenbasis von vielen Autoren, zweitens hat die zugehörige ε_G -Korrelation noch die besten Übereinstimmungen mit den hier erhaltenen Messwerten gezeigt (siehe Kap. 5.3) und drittens gilt die Korrelation von Koide nicht für das homogene Regime. Wie Tab. 10.21 zeigt, unterscheiden sich die $k_L a$ -Werte der Korrelationen jedoch nicht so stark, wenn jeweils ε_G nach Behkish et al. berechnet wird. Für zukünftige Arbeiten sollten jedoch eigene $k_L a$ -Messungen durchgeführt werden.

Tab. 10.21: Vergleich der Berechnungen für $(k_L a)_{H_2}$ von Lemoine (Gl. 122) und Koide (Gl. 121) (Reaktor DN 25, Gasverteiler G-25-1, $H_2/CO = 3$, ε_G berechnet nach Behkish (Gl. 42))

	Bedingungen	Lemoine	Koide
Beispiel 1	250 °C, 1 bar, 0,6 cm/s, $V_{C_{SL}} = 0 \%$, X-BF	0,086 s ⁻¹	0,100 s ⁻¹
Beispiel 2	200 °C, 20 bar, 1,7 cm/s, $V_{C_{SL}} = 3,4 \%$, $d_P = 75 \mu\text{m}$, DBT	0,102 s ⁻¹	0,102 s ⁻¹
Beispiel 3	300 °C, sonst wie Beispiel 2	0,207 s ⁻¹	0,290 s ⁻¹

Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient L/S ($k_S a$)

Der Stoffübergangskoeffizient L/S (k_S) wird in der Regel direkt berechnet (nicht $k_S a$), da die Phasengrenze a_{LS} der äußeren Oberfläche des Katalysators entspricht, womit a_{LS} für Kugeln über Gl. 127 einfach zugänglich ist.

$$a_{LS} = \frac{6 \cdot m_{Kat}}{d_P \cdot \rho_P \cdot V_R} \quad \text{Gl. 127}$$

Da in Blasensäulen $d_B \gg d_P$ ist, ist die spezifische Phasengrenzfläche a_{LS} in der Regel um eine Größenordnung höher als a_{GL} . Beispielsweise ergibt sich für X-BF bei 250 °C, $V_{C_{SL}} = 4,6 \%$ und $d_P = 75 \mu\text{m}$ (Versuche dazu siehe Kap. 5.2.3) ein $a_{GL} \approx 300 \text{ m}^{-1}$ bei einem $a_{LS} \approx 3000 \text{ m}^{-1}$. Häufig wird der Stofftransportwiderstand L/S vernachlässigt. Im Rahmen dieser Arbeit wird er der Vollständigkeit halber berücksichtigt, für die Modellierung in Kap. 6 hat $k_S a$ jedoch nur einen geringen Effekt auf die Berechnung des Umsatzgrades (siehe Kap. 10.4, Tab. 10.34).

Zur Berechnung von k_S werden vor allem zwei Ansätze häufig verwendet. Der erste basiert auf der (in technischen Systemen schwer zugänglichen) Relativgeschwindigkeit zwischen Partikeln und der Flüssigkeit und der zweite auf Kolmogoroff's Theorie der isotropen Turbulenz [65].

Im Tab. 10.22 und Tab. 10.23 sind einige Korrelationen zur Berechnung von k_S zusammengestellt. Für die in dieser Arbeit gezeigten Berechnungen wird der Ansatz nach Sängler und Deckwer, 1981 [272] verwendet.

Tab. 10.22: Berechnung des L/S Stoffübergangskoeffizienten k_S

Autor	Formeln	Nr.
Ansatz basierend auf der Relativgeschwindigkeit L/S		
Satterfield, 1970 [273]	$Sh^2 = 4 + 1,21 \cdot \left(\frac{u_{rel,LS} \cdot d_P}{D_{iL}} \right)^{\frac{2}{3}}$	Gl. 128
Ansätze nach Kolmogoroff's Theorie der isotropen Turbulenz [65] (A und B siehe Tab. 10.23)		
	$Sh = 2 + A \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{u_G \cdot g \cdot d_P^4 \cdot \rho_P^3}{\eta_L^3} \right)^B$	Gl. 129
	$Sh = \frac{k_S \cdot d_P}{D_{iL}}$	Gl. 130
	$Sc = \frac{\eta_L}{D_{iL} \cdot \rho_L}$	Gl. 131

Tab. 10.23: Koeffizienten und Gültigkeitsbereiche für Ansätze nach Kolmogoroff's Theorie der isotropen Turbulenz (Gl. 129)

	Sano, 1974 [274]	Sängler und Deckwer, 1981 [272]	Lazaridis, 1990 [275]
A	0,4	0,545	0,368
B	0,25	0,264	0,229
d_P in μm	60 - 2900	1100 - 8700	280 - 3200
d_R in mm	100 - 200	80	150
u_G in cm/s	5 - 17	1 - 10	2 - 10

Blasengröße (d_B)

Für die Reaktormodellierung wird keine separate Korrelation für die Blasengröße benötigt, da für die $k_L a$ -Korrelation von Lemoine (Gl. 122) die dafür mit angegebene Korrelation für d_B verwendet werden sollte.

Zur Abschätzung des Blasendurchmessers liefert die Korrelation von Geary und Rice [86] jedoch gute Ergebnisse (Abb. 10.12). Dabei wird ein Kräftegleichgewicht am Gasverteiler um die entstehende Blase aufgestellt. Die Korrelation ist damit allerdings nur im homogenen Regime für das Blasengasen gültig. Da für das Reaktormodell keine d_B -Korrelation benötigt wird, ist das jedoch für diese Arbeit unproblematisch.

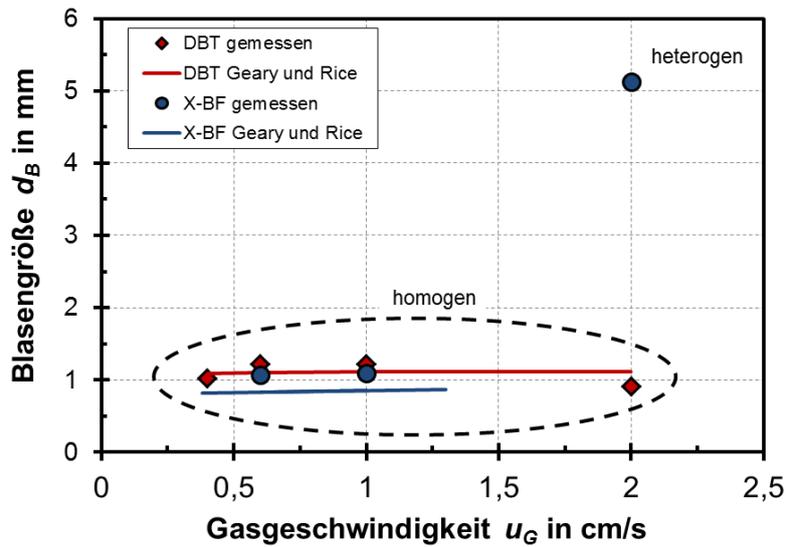


Abb. 10.12: Vergleich von Messwerten aus Kampagne H-1 mit der Korrelation nach Geary und Rice [86] (300 °C, 1 bar, N₂, zweiphasig)

10.3.3 Sonstige Korrelationen und Berechnungsvorschriften

Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Wilke Chang [276]

$$D_{iL} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T \cdot M_L^{0,5}}{\eta_L \cdot V_{i,A,Wilke}^{0,6}} \quad \text{Gl. 132}$$

Für Wasser als zu lösendes Gas [226]:

$$D_{iL} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T \cdot M_L^{0,5}}{\eta_L \cdot (4,5 \cdot V_{i,A,Wilke})^{0,6}} \quad \text{Gl. 133}$$

[T] = K; [M_L] = g/mol; [η_L] = mPa·s; [D_{iL}] = cm²/s;

Die atomspezifische Größe $V_{i,A,Wilke}$ ist Tab. 10.24 zu entnehmen.

Tab. 10.24: „Atomvolumen“ nach Wilke Chang für verschiedene Gase

Gas	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂ O
$V_{i,A,Wilke}$	14,3	34	30,7	29,6	18,9

Tab. 10.25: Korrelationen und Ansätze zur Berechnung von Sinkgeschwindigkeit und Mindestgasgeschwindigkeit zur Fluidisierung von Feststoffen

Autor / Bereich	Formeln	Nr.
Koide, 1983 [192]	$\frac{u_{G,crit}}{u_{p,set\infty}} = 0,801 \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0,6} (v_{C_{SL}})^{0,146} \left(\frac{\sqrt{d_R g}}{u_{p,set}} \right)^{0,24} \left(1 + 807 \left(\frac{g \eta_L^4}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{0,578} \right)$ (für $d_{GV} = d_R$)	Gl. 134
-	$Re_P = \frac{u_{p,set} \cdot d_P \cdot \rho_L}{\eta_L}$	Gl. 135
Stokes Bereich ($Re_P \leq 0,25$ [233])	$u_{p,set\infty} = \frac{g \cdot d_P^2 \cdot (\rho_P - \rho_L)}{18 \cdot \eta_L}$	Gl. 136
Übergangsbereich ($0,25 < Re_P < 1000$ [233])	$Re_P = 18 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{9} \sqrt{Ar}} - 1 \right]^2$ nach Martin [277] mit $Ar = \frac{g \cdot (\rho_P - \rho_L) \cdot \rho_L}{\eta_L^2} \cdot d_P^3$	Gl. 137 Gl. 138
Kato, 1972 [278]	$u_{p,set} = 1,2 \cdot u_{p,set\infty} \cdot \left(\frac{u_G}{u_{p,set\infty}} \right)^{0,25} \left(\frac{(1 - v_{C_{SL}})}{\left(1 - \frac{0,1 \text{ g/cm}^3}{\rho_P} \right)} \right)^{2,5}$ (ρ_P in g/cm^3)	Gl. 139

Tab. 10.26: Berechnung von Slurry-Eigenschaften

Autor	Formeln	Nr.
-	$\rho_{SL} = \frac{\rho_L(1 - v_{C_{SL}}) + \rho_P \cdot v_{C_{SL}}}{1 - v_{C_{SL}} \cdot \epsilon_P}$ Poren sind mit Flüssigkeit gefüllt	Gl. 140
-	$\rho_{SL} = \rho_L \cdot (1 - v_{C_{SL}}) + \rho_P \cdot (v_{C_{SL}})$ Poren sind nicht mit Flüssigkeit gefüllt	Gl. 141
Saxena und Chen, 1994 [279]	$\eta_{SL} = \eta_L \cdot (1 + 4,5 \cdot v_{C_{SL}})$	Gl. 142

10.4 Reaktormodellierung

10.4.1 Weitere Stofftransportmodelle

Bei der Penetrationstheorie nach Higbie [280] wird angenommen, dass eine Gasblase, die sich durch eine Flüssigkeit bewegt, die Flüssigkeit beim Aufstieg teilt. Ein Flüssigkeitsvolumenelement aus dem Kernvolumen streicht mit gleichförmiger Relativgeschwindigkeit an der Blasenoberfläche entlang und beschreibt dabei einen Halbkreis, bevor es erneut in das Kernvolumen der Flüssigphase gelangt. Für den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_{iL} ergibt sich nach Higbie (Gl. 143):

$$k_{iL} = 2 \left(\frac{D_{iL}}{\pi \cdot t} \right)^{0,5}$$

Gl. 143

Dabei ist t die Kontaktzeit des Fluidelements mit der Grenzfläche, die nach Higbie für alle Fluidelemente gleich ist.

Dankwerts [281] erweitert das Modell von Higbie, indem er von einer Verweilzeitverteilung der Fluidvolumenelemente an der Phasengrenze ausgeht, da die Fluidvolumenelemente auch durch lokale Wirbel ausgetauscht werden können. Dankwerts beschreibt den Stoffübergangskoeffizienten k_{iL} entsprechend Gl. 144, jedoch fasst er die Strömungseffekte in einem Faktor, hier mit A bezeichnet, zusammen.

$$k_{iL} = (A \cdot D_{iL})^{0,5} \quad \text{Gl. 144}$$

Das Film-Penetrationsmodell von Toor und Marchello [282] kombiniert das Filmmodell mit dem Penetrationsmodell. Bevor ein Flüssigkeitsvolumenelement aus dem Kernvolumen der Flüssigphase mit einer Blase in Kontakt kommt, weist es eine verhältnismäßig geringe Konzentration c_{iL} an Stoffen aus der Gasphase auf. Deshalb wird der Diffusionsstrom aus der Gasblase in dieses Volumenelement zunächst sehr groß sein, um dann aber schnell abzunehmen. Nachdem genügend Zeit vergangen ist, ist das Flüssigkeitsvolumenelement mit den Komponenten aus der Gasphase gesättigt. Dann findet keine weitere Akkumulation in dem Volumenelement mehr statt und es stellt sich ein stationärer Stoffstrom durch das Flüssigkeitsvolumenelement hindurch ein. Für große Kontaktzeiten geht das Film-Penetrationsmodell in das Filmmodell über, für kleine in das Penetrationsmodell.

Das Problem all dieser Modelle ist, dass sie Größen beinhalten, die für komplexere Systeme nicht zugänglich sind (Filmdicke im Filmmodell, Kontaktzeit bei anderen Modellen). Daher muss in der Praxis auf empirischen Korrelationen zurückgegriffen werden (siehe Kap. 10.3.2). Von praktischer Bedeutung ist jedoch, ob k_{iL} proportional zu D_{iL} ist wie im Filmmodell, oder ob k_{iL} proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten ist wie bei den anderen Stofftransportmodellen (auch Kap. 10.3.2).

10.4.2 Blasenbildung

Die Blasenbildung findet in zwei Stufen statt, der Expansions-/Wachstumsstufe und der Aufstiegs-/Ablösungsstufe. Nach Fan et al. [103] wirken, mit Ausnahme der Basset-Kraft, in beiden Stadien der Blasenbildung dieselben Kräfte. Das Kräftegleichgewicht ist in Abb. 3.8 (Kap. 3.2.3) dargestellt, die Ausdrücke für die Kräfte sind Tab. 10.27 zu entnehmen.

Tab. 10.27: Ausdrücke für die Kräfte in Abb. 3.8 nach [86, 89, 103]

Kraft	Expansionsstufe	Ablösungsstufe	Nummer
$F_A - F_G$	$\frac{\pi}{6} d_B^3 (\rho_L - \rho_G) g$	Siehe links	Gl. 145
F_I	$\frac{\pi}{4} d_{Loch}^2 u_{G,Loch}^2 \rho_G$	Siehe links	Gl. 146
F_G	$\pi \sigma_L d_{Loch} \cos \theta$	Siehe links	Gl. 147
F_W	$c_W \left(\frac{\pi}{4} d_B^2 \right) \frac{1}{2} \rho_L u_B^2$	Siehe links	Gl. 148
$F_{T,B}$	$\frac{d}{dt} \left[\rho_G \left(\frac{\pi}{6} d_B^3 \right) u_B \right]$	Siehe links	Gl. 149
$F_{T,SL}$	$3,86 \frac{d}{dt} \left[\rho_{SL} \left(\frac{\pi}{6} d_B^3 \right) u_B \right]$	Siehe links	Gl. 150
F_{Ba}	vernachlässigbar	$\frac{3}{2} d_B^2 \sqrt{\pi \rho_L \eta_L} \int_0^t \frac{du}{\sqrt{t-t'}} dt'$	Gl. 151
$F_{I,S}$	$\frac{\pi}{4} d_{Loch}^2 (1 + k_{SZ}) \varepsilon_S \rho_P u_B^2$	Gl. 152	$\frac{\pi}{4} d_B^2 \varepsilon_S \rho_P u_{B,d}^2$

10.4.3 Modellaufbau

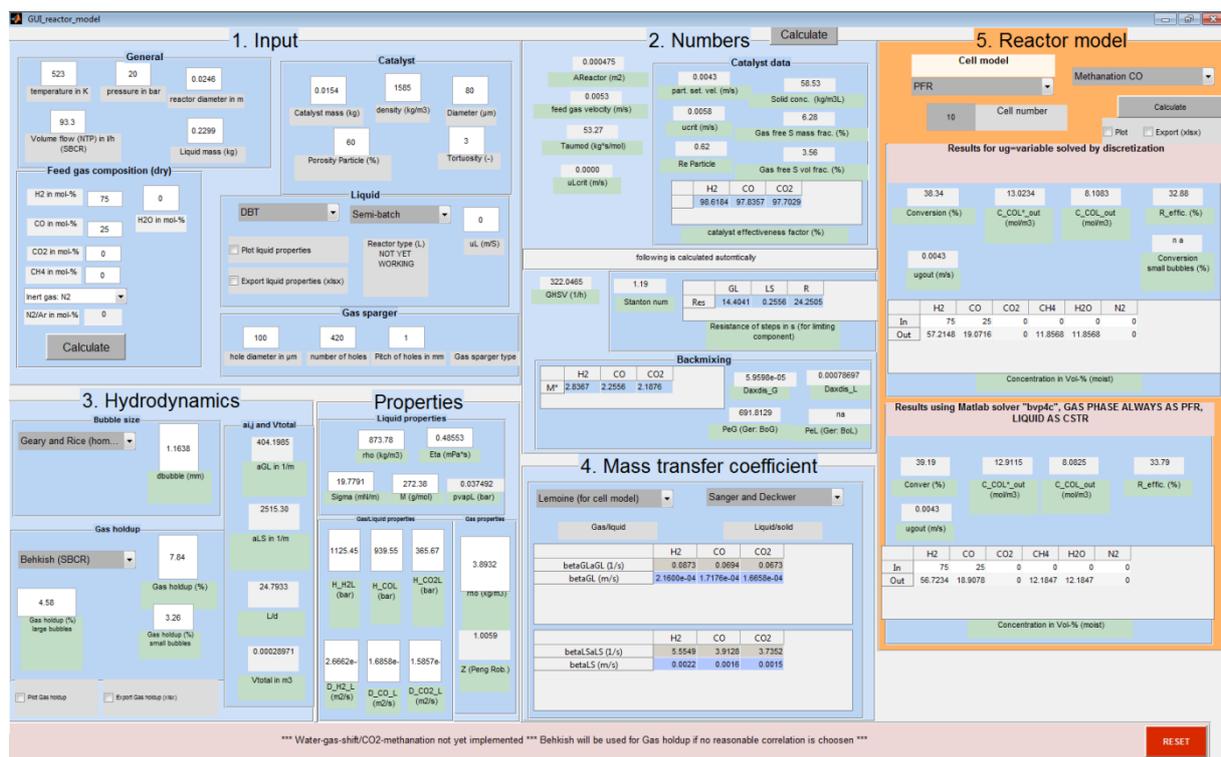


Abb. 10.13: Graphische Oberfläche des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Reaktormodells (erstellt mit dem MATLAB GUI)

Tab. 10.28: Auswahlmöglichkeiten und ausgegebene Größen für das hier erstellte Reaktormodell (nicht vollständig)

Block 1 Eingabe	Gase	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ oder Ar, H ₂ O	Ideales Gasgesetz (Peng-Robinson)	
	Flüssigkeiten	DBT, X-BF, [N ₁₁₁₄][BTA], [PMPip][BTA], XHT-1000	Berechnung siehe Kap. 4.3 und Kap. 10.2	
	Flüssigkeitsführung	Batch, kontinuierlich, Rückführung	-	
Block 2 Kennzahlen	Ausgabe- größen	Direkt berechenbare Größen	$u_{G,ein}, A_R, T_{mod,i}, GHSV, v_{CSL}, v_{BSL}, m_{CSL}, St_i$	
		$u_{G,crit}$	Koide (Gl. 134)	
		η_{Kat}	Berechnung siehe Tab. 10.29	
		Re_P	Gl. 135	
		$u_{P,set}$	Tab. 10.25	
		Widerstände	R_{GL}, R_{LS}, R_R	
		Stoffdaten Flüssigphase	$\rho_L, \eta_L, \sigma_L, M_L, p_v$	
		Stoffdaten Gasphase	ρ_G, Z	
Stoffdaten G/L	H_{iL}, D_{iL}			
Block 3 Hydro- dynamik	d_B	Geary und Rice	Siehe auch Kap. 10.3.2	
	ϵ_G	Behkish (Gl. 105) Gestrich und Rähse (Gl. 111) Eigene (siehe Kap. 5.4) Koide heterogen (Gl. 96) Koide Übergang (Gl. 97) Kazakis (Gl. 109)	Siehe auch Kap. 5.3 und Kap. 10.3.1	
		a_{GL}	Gl. 10	-
		a_{LS}	Gl. 127	-
Block 4 Stoff- transport	$(k_L a)_i$	Lemoine (Gl. 122) Koide (Gl. 121)	Siehe auch Kap. 10.3.2	
	$(k_{Sa})_i$	Sänger und Deckwer (Gl. 129 mit Tab. 10.23) Lazaridis (Gl. 129 mit Tab. 10.23) Satterfield (Gl. 128)	Siehe auch Kap. 10.3.2 sowie Tab. 10.22 und Tab. 10.23	
Block 5 Berechnung Umsatz	Rückvermischungsmodelle	Zellenmodell (Kap. 6.4.1) Zellenmodell mit Gasphase als PF (Kap. 6.4.2) Zellenmodell mit Rückströmung (Kap. 6.5) 2-Blasengrößen-Modell (Kap. 10.4.5)	Siehe auch Kap. 6	
	Reaktionen	CO- oder CO ₂ -Methanisierung	-	
	Ausgabe- größen	$U_i, U_{i,SB}, U_{i,LB}, u_{G,aus}, y_{i,aus}, c_{iL,aus}$	-	

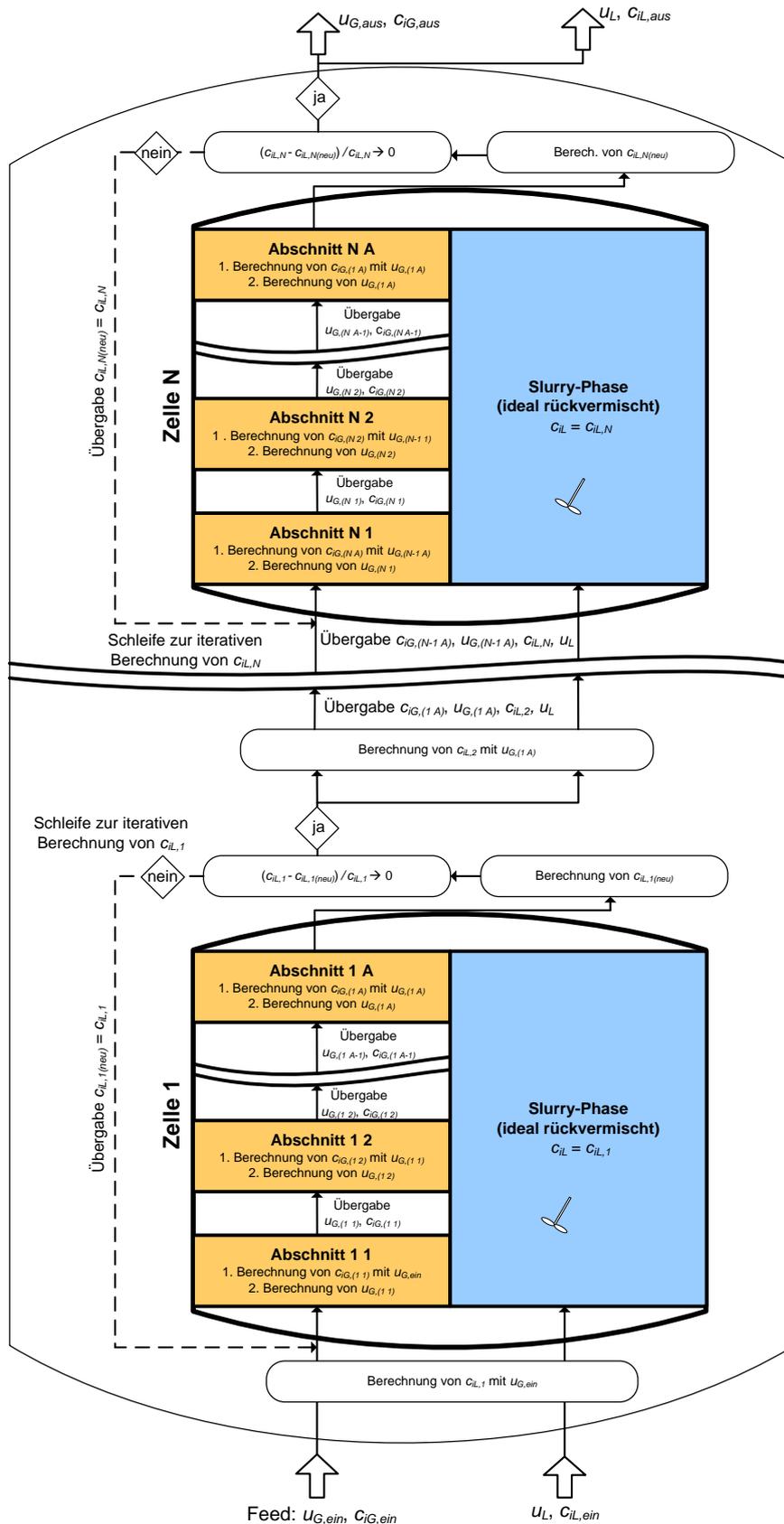


Abb. 10.14: Modell zur Berechnung der Rückvermischung eines Blasensäulenreaktors im homogenen Regime unter Verwendung von Plug flow für die Gasphase und dem Zellenmodell für die Flüssigphase (Beschreibung siehe Kap. 6.4.2)

10.4.4 Bilanzgleichungen für die Reaktormodellierung

Gasphase ohne Rückvermischung

Die formal über alle Blasen integrierte Bilanz für die dispersionsfrei und stationär strömende Gasphase und für eine ideal rückvermischte Flüssigphase ergibt Gl. 154.

$$\frac{d({}^n\phi_{iG})}{A_R \cdot dx} = -(k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{iG}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) \quad \text{Gl. 154}$$

Zur Lösung von Gl. 154 muss die im Stoffmengenstrom enthaltene Konzentration herausgeschrieben werden (Gl. 155).

$${}^n\phi_{iG} = V\phi_G \cdot c_{iG} = u_G \cdot A_R \cdot c_{iG} \quad \text{Gl. 155}$$

$$\frac{d(u_G \cdot c_{iG})}{dx} = -(k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{iG}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) \quad \text{Gl. 156}$$

Das Lösen von Gl. 156 wird dadurch erschwert, dass sich u_G , c_{iG} als auch $k_L a$ über die Reaktorlänge ändern. Die Berechnung der Umsätze erfolgt daher in dieser Arbeit über Diskretisierung des Reaktors mit der Software MATLAB. Dazu wird der Reaktor in A Abschnitte (hier: $A = 1000$) aufgeteilt (Achtung: Abschnittszahl $A \neq$ Zellenzahl N). Innerhalb eines Abschnittes kann die Änderung der Gasgeschwindigkeit und damit auch die von $k_L a$ vernachlässigt werden. Details sind Kap. 6.4.2 zu entnehmen. Falls die Änderungen von u_G und $k_L a$ über die Reaktorlänge vernachlässigt werden können (z. B. bei geringen Umsätzen oder bei hoher Inertgas-Verdünnung), kann die Differentialgleichung Gl. 156 gelöst werden (Gl. 157):

$$c_{iG} = c_{iG, \text{ein}} \cdot e^{-St_i} + c_{iL, \text{aus}} \cdot H'_{iL} \cdot (1 - e^{-St_i}) \quad \text{Gl. 157}$$

Die dimensionslose Stanton-Kennzahl ist in Gl. 158 definiert.

$$St_i = \frac{(k_L a)_i \cdot h_R}{u_{G, \text{ein}} \cdot H'_{iL}} \quad \text{Gl. 158}$$

Sonstige Berechnungen

Für Semi-Batch Reaktoren mit $u_L = 0$ vereinfacht sich die Berechnung der Flüssigphasen-Konzentration (Gl. 69) zu Gl. 159.

$$c_{iL} = \frac{\frac{(k_L a)_i \cdot c_{iG, \text{aus}}}{H'_{iL}}}{(k_L a)_i + (k_S a)_i - \frac{(k_S a)_i}{1 + \frac{-k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot \nu_i}{(k_S a)_i}}} \quad \text{Gl. 159}$$

Tab. 10.29: Berechnung des Porennutzungsgrades für kugelförmige Partikel

Größe	Formel	Nummer
Effektiver Diffusionskoeffizient	$D_{iL,eff} = \frac{D_{iL} \cdot \varepsilon_P}{\tau_P}$ Annahme: $\tau_P = 3$	Gl. 160
CO-Methanisierung (CO limitierend)		
Thiele-Modul (für Kinetik 1. Ordnung)	$\Phi_{CO} = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{m k_{CO-Meth} \cdot \rho_P}{D_{CO,eff}}}$	Gl. 161
Poren-nutzungsgrad	$\eta_{Kat} = \frac{\tanh \Phi_{CO}}{\Phi_{CO}}$	Gl. 162
CO₂-Methanisierung (H₂ limitierend)		
Thiele-Modul (für Kinetik 1. Ordnung)	$\Phi_{H_2} = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{4 \cdot m k_{CO_2-Meth} \cdot \rho_P}{D_{H_2,eff}}}$	Gl. 163
Poren-nutzungsgrad	$\eta_{Kat} = \frac{\tanh \Phi_{H_2}}{\Phi_{H_2}}$	Gl. 164

Tab. 10.30: Gleichungen für das Zellenmodell ohne Rückströmung

Fall	Formel	Nummer
Gas- und Flüssigphase mit Zellen (Kap. 6.4.1)		
Zelle N, Gasphase	$c_{iG,N} - \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{iG,N}}{c_{iG,ein}}\right)} \cdot c_{iG,N} = St_{i,N} \cdot c_{iG,N} - \frac{(k_L a)_{i,N}}{u_{G,N}} \cdot c_{iL,N}$	Gl. 165
Zelle N, L-Phase	$c_{iL,N} = \frac{\frac{u_L \cdot c_{iL,N-1}}{h_Z} + \frac{(k_L a)_{i,N} \cdot c_{iG,N}}{H'_{iL}}}{\frac{u_L}{h_Z} + (k_L a)_{i,N} + (k_S a)_i - \frac{(k_S a)_i}{1 + \frac{-k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i}{(k_S a)_i}}}$	Gl. 166
Gasphase als PF (Kap. 6.4.2)		
Zelle 1, Abschnitt 1	$u_{G,(1\ 1)} = u_{G,ein} \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{iG,(1\ 1)}}{c_{iG,ein}}\right)}$	Gl. 167
Zelle N _Z , Abschnitt N _A	$u_{G,aus} = u_{G,ein} \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{iG,aus}}{c_{iG,ein}}\right)}$	Gl. 168
Mittlere Ab-schnitte	$u_{G,(N\ A)} = u_{G,ein} \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{iG,(N\ A)}}{c_{iG,ein}}\right)}$	Gl. 169

Zelle N, kontinuierlich und Recycle	$c_{iL,N} = \frac{\left(\frac{u_L \cdot c_{iL,N-1}}{h_Z} + \sum_{A=1}^{N_A} \left(\frac{(k_L a)_{i,(N A)} \cdot c_{iG,(N A)}}{H'_{iL} \cdot N_A} \right) \right)}{\frac{u_L}{h_Z} + \sum_{A=1}^{N_A} \frac{(k_L a)_{i,(N A)}}{N_A} + (k_S a)_i - \frac{(k_S a)_i}{1 + \frac{-k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i}{(k_S a)_i}}}$	Gl. 170
Semi-batch	$c_{iL,N} = \frac{\left(\sum_{A=1}^{N_A} \left(\frac{(k_L a)_{i,(N A)} \cdot c_{iG,(N A)}}{H'_{iL} \cdot N_A} \right) \right)}{\sum_{A=1}^{N_A} \frac{(k_L a)_{i,(N A)}}{N_A} + (k_S a)_i - \frac{(k_S a)_i}{1 + \frac{-k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i}{(k_S a)_i}}}$	Gl. 171

Die Berücksichtigung der Volumenminderung bei der CO₂-Methanisierung mit H₂ als limitierende Komponente geschieht nach Gl. 172 und Gl. 173.

$$u_{G,aus} = u_{G,ein} \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{CO_2G,aus}}{c_{CO_2G,ein}} \right)} \quad \text{Gl. 172}$$

$$c_{H_2G,ein} - \frac{(1 + \zeta)}{\left(1 + \zeta \cdot \frac{c_{CO_2G,aus}}{c_{CO_2G,ein}} \right)} \cdot c_{H_2G,aus} = St_{H_2} \cdot c_{H_2G,aus} - \frac{(k_L a)_{H_2}}{u_{G,ein}} \cdot c_{H_2L,aus} \quad \text{Gl. 173}$$

Tab. 10.31: Gleichungen für das Zellenmodell mit Rückströmung in der Flüssigphase

Fall	Formel	Nummer
Allgemein (Kap. 6.5)		
Zelle N, Gasphase	Siehe Tab. 10.30, Gl. 165	-
Zelle N, Feststoff	$c_{iS,N}^* = \frac{(k_S a)_i \cdot c_{iL,N}}{(k_S a)_i - k_R \cdot \eta_{Kat} \cdot v_i}$	Gl. 174
Kontinuierlich und Recycle (Kap. 6.5.1)		
Bilanz Flüssigphase, Zelle 1	$(k_L a)_{i,1} \left(\frac{c_{iG,1}}{H'_{iL}} - c_{iL,1} \right) + \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,ein} - \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,1} (1 + BCR) + BCR \frac{u_L}{h_R} c_{iL,2} - (k_S a)_i (c_{iL,1} - c_{iS,1}^*) = 0$	Gl. 175
Anmerkung	Für den Fall <i>Recycle</i> gilt $c_{iL,ein} = c_{iL,aus}$	
Bilanz Flüssigphase, Zelle N	$(k_L a)_{i,N} \left(\frac{c_{iG,N}}{H'_{iL}} - c_{iL,N} \right) - \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,N} (1 + BCR) + BCR \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,N+1} + \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,N-1} (1 + BCR) - BCR \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,N} - (k_S a)_i (c_{iL,N} - c_{iS,N}^*) = 0$	Gl. 176
Bilanz Flüssigphase, Zelle N _Z	$(k_L a)_{i,N_Z} \left(\frac{c_{iG,aus}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) + \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,N_Z-1} (1 + BCR) - \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,aus} - BCR \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,aus} - (k_S a)_i (c_{iL,aus} - c_{iS,N_Z}^*) = 0$	Gl. 177
Semi-Batch (Kap. 6.5.2)		

Bilanz Flüssigphase, Zelle 1	$(k_L a)_{i,1} \left(\frac{c_{iG,1}}{H'_{iL}} - c_{iL,1} \right) - \frac{u_{L,1}}{h_Z} c_{iL,1} + \frac{u_{L,2}}{h_Z} c_{iL,2} - (k_S a)_i (c_{iL,1} - c_{iS,1}^*) = 0$	Gl. 178
Zelle N _Z , Abschnitt N _A	$(k_L a)_{i,N} \left(\frac{c_{iG,N}}{H'_{iL}} - c_{iL,N} \right) - \frac{u_{L,N}}{h_Z} c_{iL,N} + \frac{u_L}{h_Z} c_{iL,N+1} + \frac{u_{L,N-1}}{h_Z} c_{iL,N-1} - \frac{u_{L,N-1}}{h_Z} c_{iL,N} - (k_S a)_i (c_{iL,N} - c_{iS,N}^*) = 0$	Gl. 179
Bilanz Flüssigphase, Zelle N _Z	$(k_L a)_{i,N_Z} \left(\frac{c_{iG,aus}}{H'_{iL}} - c_{iL,N_Z} \right) + \frac{u_{L,N-1}}{h_Z} c_{iL,N-1} - \frac{u_{L,N-1}}{h_Z} c_{iL,N} - (k_S a)_i (c_{iL,N_Z} - c_{iS,N_Z}^*) = 0$	Gl. 180

10.4.5 Modell für zwei Blasengrößen

Hintergrund

Ein Modell speziell zur Beschreibung des heterogenen Regimes ist das als „2-Blasengrößen-Modell“ bezeichnete Modell von Krishna und Maretto [236]. Es findet häufig bei der Modellierung von Fischer-Tropsch Reaktoren Anwendung. In dem Modell wird die Gasphase vereinfachend in große und kleine Blasen aufgeteilt. Die aus Großblasen gebildete Gasphase wird als nicht rückvermischt angenommen, da die Großblasen sehr schnell aufsteigen, während die aus kleinen Blasen gebildete Gasphase die gleiche Rückvermischung wie die Slurry-Phase aufweist. Zunächst wurde die Slurry-Phase als ideal rückvermischt angenommen. Später kombinierten Krishna und Maretto ihr Modell mit dem Zellenmodell (ohne Rückstromterme) [283], um die Rückvermischung in der Slurry-Phase einzustellen (Abb. 10.15). Die Blasentypen haben jeweils eigene, einheitliche Blasendurchmesser, relative Gasgehalte und Stoffübergangskoeffizienten.

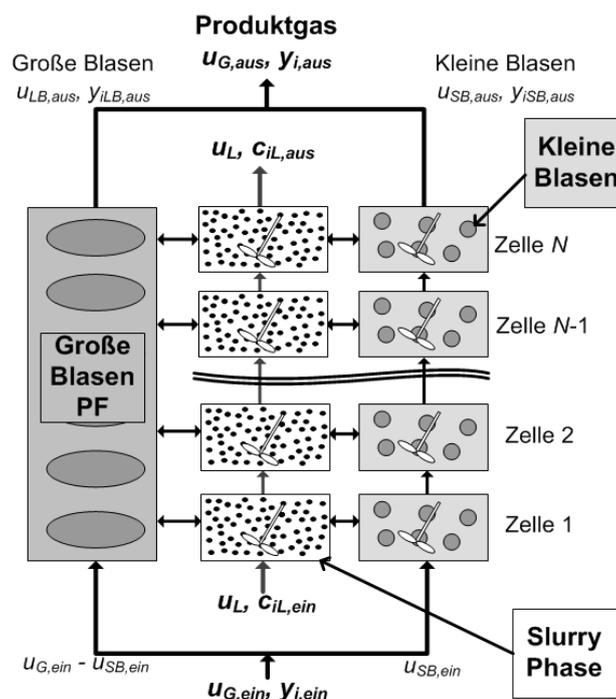


Abb. 10.15: 2-Blasengrößen-Modell für das heterogene Regime kombiniert mit dem Zellenmodell, bearbeitet nach [283]

Bilanzen

Der aus kleinen Gasblasen bestehende Teil der Gasphase wird (innerhalb einer Zelle) als vollständig rückvermischt und die Gasphase der großen Blasen als nicht rückvermischt bilanziert. Damit gilt Gl. 181 für die kleinen und Gl. 182 für die großen Blasen, Gl. 183 gilt für die Flüssigphase. Die Bilanz um den Feststoff wurde bereits in Kap. 6.3.2, Gl. 65 bzw. Gl. 66 aufgestellt. Es ist zu beachten, dass u_{LB} und u_{SB} die Gasleerrohrgeschwindigkeiten der Gasphasen der großen bzw. der kleinen Blasen darstellen. Alle Gleichungen wurden der Übersichtlichkeit wegen für eine Zellenzahl $N_Z = 1$ aufgestellt.

$$\left(\frac{u_{SB,ein} \cdot c_{iG,ein} - u_{SB,aus} \cdot c_{iSB,aus}}{h_R} \right) = (k_L a)_{iSB} \cdot \left(\frac{c_{iSB,aus}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) \quad \text{Gl. 181}$$

$$\frac{d({}^n\Phi_{iLB})}{dx} = -(k_L a)_{iLB}(x) \cdot \left(\frac{c_{iLB}(x)}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) \cdot A_R \quad \text{Gl. 182}$$

$$\frac{u_L}{h_R} \cdot (c_{iL,ein} - c_{iL,aus}) + (k_L a)_{iSB} \cdot \left(\frac{c_{iSB,aus}}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) + \int_0^{h_R} \frac{(k_L a)_{iLB}(x)}{h_R} \cdot \left(\frac{c_{iLB}(x)}{H'_{iL}} - c_{iL,aus} \right) dx = (k_S a)_i \cdot (c_{iL,aus} - c_{iS}^*) \quad \text{Gl. 183}$$

Die Größen der aus großen Blasen gebildeten Gasphase ($u_{LB}(x)$, $(k_L a)_{iLB}(x)$ und $c_{iLB}(x)$) sind vom Ort x im Reaktor abhängig. Dies macht eine analytische Lösung der Differenzialgleichung problematisch. Das Gleichungssystem wird daher wieder numerisch gelöst, indem in diesem Modell bei der Bilanzierung der großen Blasen der Reaktor (bzw. die Zelle) in N_A Abschnitte unterteilt wird. Das Vorgehen ist analog zu dem in Kap. 6.4.2 und wird hier nur kurz beschrieben. Innerhalb eines Abschnittes werden die großen Blasen als ideal rückvermischt und damit $u_{LB,(N_A)}$ als konstant angenommen. In jedem Abschnitt wird aus der neu berechneten Konzentration einer Spezies i in den großen Blasen, $c_{iLB,(N_A)}$, ein neues $u_{LB,(N_A)}$ berechnet. Bei ausreichend hoher Abschnittszahl werden die großen Blasen als nicht rückvermischt berechnet.

Da die Konzentrationen in der Gas- und Flüssigphase voneinander abhängen, wird eine Iterationsschleife innerhalb einer Zelle / des Reaktors benötigt. Zu Beginn der Berechnung wird ein Startwert für $c_{iL,N}$ auf Basis von $u_{G,ein}$ ermittelt, mit welchem die erste Berechnung der Schleife durchgeführt wird. Am Ende jeder Berechnung wird mit den aktualisierten Werten ein neues $c_{iL,N}$ berechnet, welches an den Anfang der Schleife übergeben wird. Der Durchlauf der Schleife wird beendet, wenn die Differenz zwischen altem und neuem $c_{iL,N}$ einen bestimmten Wert unterschreitet.

Korrelationen für die hydrodynamischen Größen

Um das 2-Blasengrößen-Modell anwenden zu können, werden Korrelationen für $(k_L a)_{iSB}$ und $(k_L a)_{iLB}$ benötigt. Dafür können lediglich die Arbeiten von Behkish und Lemoine et al. [249] herangezogen werden. Die Korrelationen von Krishna et al. [236] gelten nur für FT-Wachs als Flüssigkeit.

Zunächst werden die relativen Gasgehalte der beiden Blasentypen benötigt. Das gesamte ε_G berechnet sich nach Behkish et al. (siehe Kap. 5.3, Gl. 42). Der Gasgehalt der großen Blasen berechnet sich nach Gl. 126, der Gasgehalt der kleinen Blasen folgt dann aus Gl. 184. Des Weiteren ergibt sich für die Leerrohrgeschwindigkeiten u_{LB} Gl. 185 und für u_{SB} Gl. 186.

$$\varepsilon_{SB} = \varepsilon_G - \varepsilon_{LB} \quad \text{Gl. 184}$$

$$u_{LB} = \frac{\varepsilon_{LB}}{\varepsilon_G} \cdot u_G \quad \text{Gl. 185}$$

$$u_{SB} = u_G - u_{LB} \quad \text{Gl. 186}$$

Die Größen $(k_L a)_{iSB}$ und $(k_L a)_{iLB}$ können dann mit Gl. 122 (Kap. 10.3.2) berechnet werden, wobei ε_{SB} und d_{SB} (Gl. 187) für $(k_L a)_{iSB}$ beziehungsweise ε_{LB} und d_{LB} (Gl. 125) für $(k_L a)_{iLB}$ eingesetzt werden. Es ist zu beachten, dass jedoch immer das u_G der gesamten Gasphase verwendet wird (Vorgabe aus [249]).

$$d_{SB} = \frac{\varepsilon_{SB}}{\frac{\varepsilon_G}{d_B} - \frac{\varepsilon_{LB}}{d_{LB}}} \quad \text{Gl. 187}$$

In Gl. 187 [249] berechnet sich d_B mit Gl. 123 (Kap. 10.3.2). Dabei stellt d_B den Sauterdurchmesser aller Blasen (große + kleine) dar. Werden die Korrelationen von Behkish und Lemoine für das 2-Blasengrößen-Modell verwendet, führt die Berücksichtigung der veränderlichen Gasgeschwindigkeit u_G zu folgendem Widerspruch:

Bei Behkish ist ε_{LB} eine Funktion von u_G (Gl. 185). Durch die großen Blasen mit Plug flow-Charakteristik ist u_G ortsabhängig, also muss nach Behkish auch ε_{SB} über Gl. 184 ortsabhängig sein. Im 2-Blasengrößen-Modell werden die kleinen Blasen jedoch als ideal rückvermischt angenommen, daher darf ε_{SB} nicht ortsabhängig sein. Dieser Widerspruch setzt sich auch bei der Berechnung der volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten G/L nach Lemoine (Gl. 122) fort, da die Größen $(k_L a)_{iSB}$ und $(k_L a)_{iLB}$ wiederum von ε_{SB} bzw. ε_{LB} abhängen.

Es müssten also Korrelationen sowohl für den relativen Gasgehalt, als auch für die Stoffübergangskoeffizienten G/L gefunden werden, bei denen dieser Widerspruch nicht auftritt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch keine Alternativen zu den Korrelationen von Behkish und Lemoine für das 2-Blasengrößen-Modell und das vorhandene System gefunden werden.

Um trotzdem mit den diskutierten Korrelationen arbeiten zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit folgender Lösungsansatz entwickelt.

In jedem Abschnitt A einer Zelle N wird eine gesamte Gasgeschwindigkeit $u_{G,(N A)}$ nach Gl. 188 gebildet. Da es sich jeweils um die Leerrohrgeschwindigkeit handelt und A_R konstant ist, können die Geschwindigkeiten addiert werden.

$$u_{G,(N A)} = u_{LB,(N A)} + u_{SB,N} \quad \text{Gl. 188}$$

Mit $u_{G,(N A)}$ werden in jedem Abschnitt $\varepsilon_{G,(N A)}$, $\varepsilon_{SB,N}$, $\varepsilon_{LB,(N A)}$, $(k_L a)_{iSB,N}$ und $(k_L a)_{iLB,(N A)}$ berechnet. Damit für die kleinen Blasen mit einem konstanten $(k_L a)_{iSB,N}$ gerechnet werden kann, wird nach der Berechnung aller Abschnitte ein Durchschnittswert für $(k_L a)_{iSB}$ nach Gl. 189 berechnet, der dann für die kleinen Blasen verwendet wird.

$$\overline{(k_L a)_{iSB,N}} = \sum_{A=1}^{N_A} \frac{(k_L a)_{iSB,(N A)}}{N_A} \quad \text{Gl. 189}$$

Ergebnisse

Aufgrund des Fehlens geeigneter Korrelationen für das 2-Blasengrößen-Modell werden nur wenige Berechnungsergebnisse gezeigt.

Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse sind mit folgenden Betriebsparametern berechnet worden:

- Reaktor DN 25, Gasverteiler G-25-1 (Siehe Kap. 10.1.2)
- $\rho_P = 1585 \text{ kg/m}^3$, $d_P = 75 \text{ }\mu\text{m}$

Die Verwendung des 2-Blasengrößen-Modells ist nur sinnvoll, wenn die dabei zum Einsatz kommenden Korrelationen für die Dreiphasen-Methanisierung anwendbar sind. Die Korrelation von Behkish et al. berücksichtigt, dass im homogenen Regime nur eine Größenklasse vorliegt. Nach den Autoren liegt nur eine Größenklasse vor, wenn ε'_{LB} (Gl. 126) $>$ ε'_G (Gl. 42) werden würde (Umrechnung von ε_G auf ε'_G siehe Gl. 9).

Bei kleinen Gasgeschwindigkeiten von $u_G = 0,5 - 1 \text{ cm/s}$ liegt im hier betrachteten System das homogene Regime vor (siehe Messwerte in Kap. 5.2.3). Nach der Korrelationen von Behkish et al. wäre hingegen der Anteil der großen Blasen höher als der der kleinen Blasen (Abb. 10.16). Mit steigendem u_G nehmen die Anteile am relativen Gasgehalt beider Blasengrößen gleichermaßen zu. Nach Krishna hingegen, der das 2-Blasengrößen-Modell eingeführt hat, wächst im heterogenen Regime lediglich der Anteil an großen Blasen (siehe Kap. 3.2.4). Die Ergebnisse der Korrelationen widersprechen also sowohl den eigenen Messergebnissen als auch den theoretisch zu erwartenden Effekten.

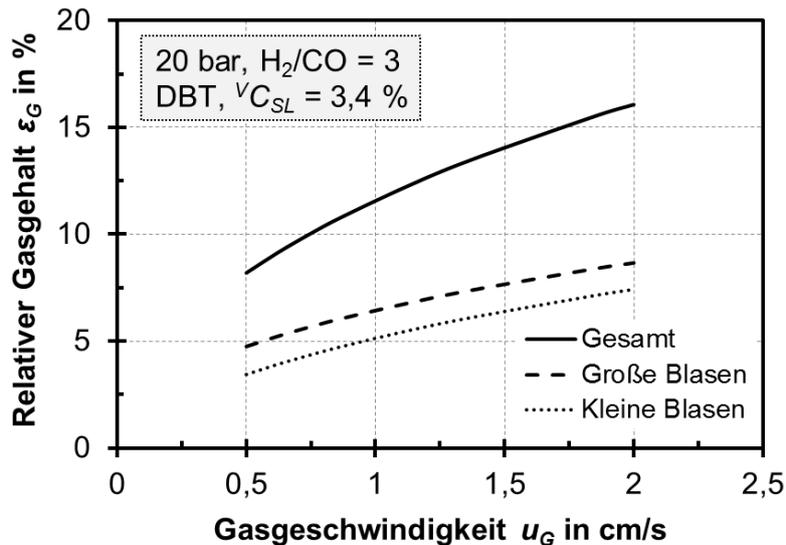


Abb. 10.16: Relativer Gasgehalt mit Aufteilung nach kleinen und großen Blasen nach der Korrelation von Behkish et al. (siehe Gl. 42, Gl. 126 und Gl. 184)

Aufgrund des Fehlens geeigneter Korrelationen für die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten der kleinen und großen Blasen wird auf eine weitere Betrachtung des 2-Blasengrößen-Modells im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Sollten zukünftig jedoch geeignete Korrelationen vorhanden sein, wäre das 2-Blasengrößen-Modell eine interessante Alternative zu den in Kap. 6.4 und Kap. 6.5 gezeigten Modellen für die Beschreibung des heterogenen Regimes.

10.4.6 Weitere Ergebnisse zu den Kap. 4 - 7

Ergänzungen zur Plausibilitätsprüfung

Die Volumenminderung durch die Reaktion ist bei der mit unverdünntem, stöchiometrisch eingestelltem Synthesegas durchgeführten CO-Methanisierung maximal. Beispielhaft für einen solchen Fall zeigt Abb. 10.17 das Profil von $u_G(x)$ im Reaktor. Die Volumenabnahme der Gasphase führt zum Schrumpfen der Gasblasen. Mit abnehmendem Gasblasenvolumen wird die Flüssigphase weniger durchmischt. Die Zirkulationszellen im oberen Teil der Blasensäule weisen somit eine geringere Flüssigkeitsgeschwindigkeit auf (Abb. 10.17). Dabei ist zu beachten, dass $u_L(x)$ hier die nach oben strömende Flüssigkeits-Leerrohrgeschwindigkeit bezeichnet. Da im Semi-Batch Betrieb $u_{L, \text{ein}} = u_{L, \text{aus}} = 0$ gilt, ist die auf A_R bezogene Leerrohrgeschwindigkeit der in den Randbereichen wieder abfließenden Flüssigkeit $u_{LR}(x)$ genauso groß wie $u_L(x)$.

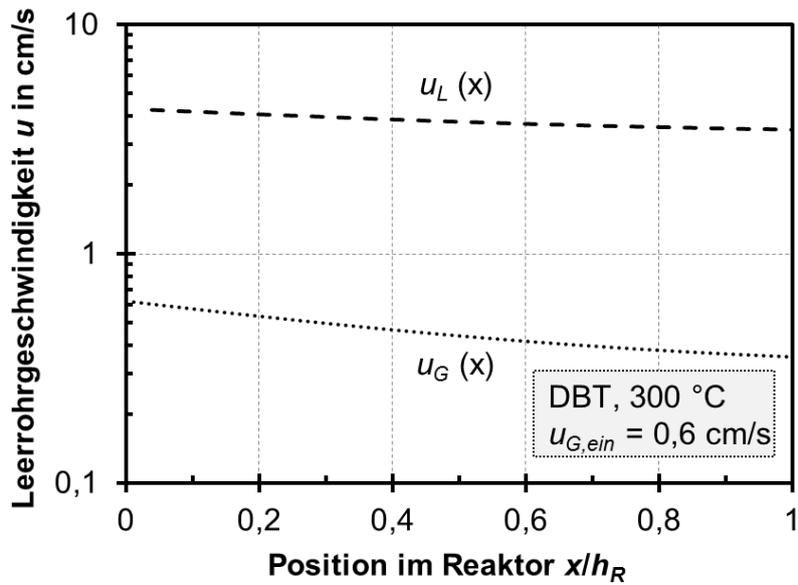


Abb. 10.17: Profile für u_G und die interne Flüssigkeitsgeschwindigkeit $u_L(x)$ für das Zellenmodell mit Rückströmung und $N_Z = 26$ (sonstige Bedingungen wie in Abb. 6.9; $U_{CO} = 86\%$)

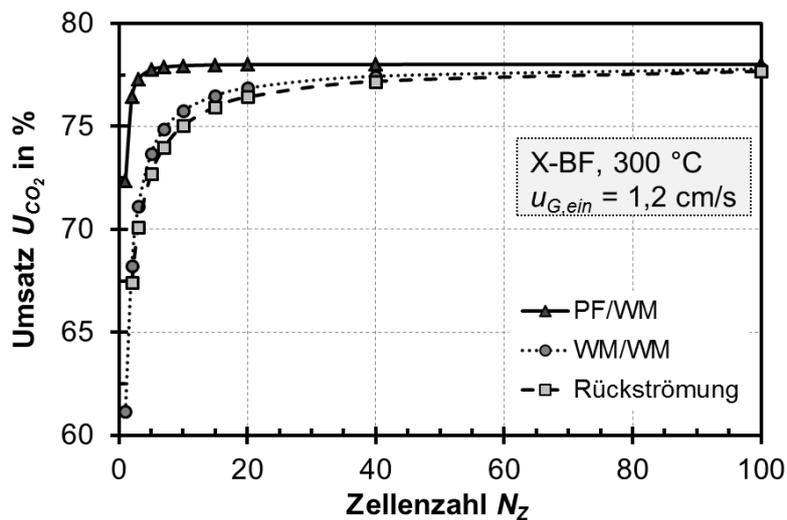


Abb. 10.18: Vergleich verschiedener Modelle bei der CO_2 -Methanisierung unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Korrelation für ε_G (siehe Kap. 5.4)

Einfluss Reaktordurchmesser

Tab. 10.32: Randbedingungen für die Berechnungen in Abb. 6.13, Abb. 10.19, Abb. 10.21 und Abb. 10.20

Flüssigkeit	DBT
T in °C	300
$v_{C_{SL}}$ in %	3,4
d_{Loch} in μm	100
a_{frei} in %	0,72

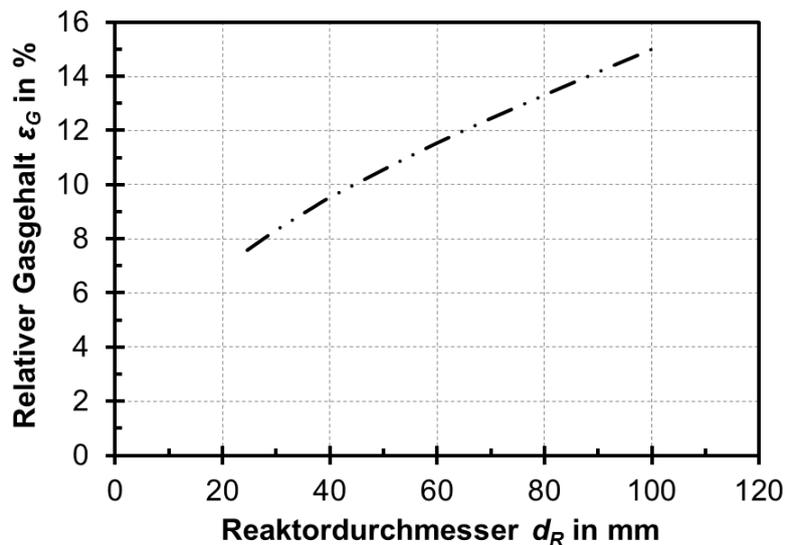


Abb. 10.19: Relativer Gasgehalt ergänzend zu Abb. 6.13, berechnet mit $u_{G, \text{ein}}$ (konstante $GHSV$ und konstantes $h_R/d_R \approx 11$; damit variables $u_{G, \text{ein}}$; weitere Randbedingungen siehe Tab. 10.32)

Mit steigendem d_R sinkt entsprechend Abb. 10.20 der relative Gasgehalt, der Stoffübergangskoeffizient steigt jedoch nach Gl. 122 (Lemoine) bzw. Gl. 121 (Koide). Zudem wird die Zellenzahl wieder dem h_R/d_R -Verhältnis gleichgesetzt, was einer steigenden Rückvermischung mit steigendem d_R gleichzusetzen ist. Bei Verwendung der $k_L a$ -Korrelation nach Lemoine überwiegt zunächst die Abnahme von ε_G und N_Z , bevor für größere Durchmesser der Umsatz schließlich mit d_R zunimmt (Abb. 10.21). Bei Verwendung der $k_L a$ -Korrelation nach Koide hingegen nimmt U_{CO} erst mit d_R zu und dann ab. Vermutlich sind die Berechnungen mit Lemoine realistischer, da der Korrelation eine größere Datenbasis zugrunde liegt.

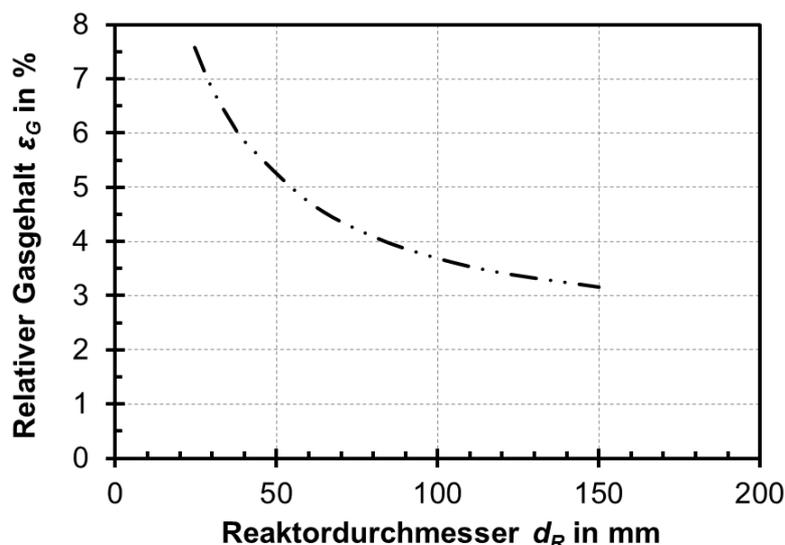


Abb. 10.20: Relativer Gasgehalt ergänzend zu Abb. 10.21, berechnet mit $u_{G, \text{ein}}$ (konstante $GHSV$ und konstantes $u_{G, \text{ein}}$; damit variables h_R/d_R ; weitere Randbedingungen siehe Tab. 10.32)

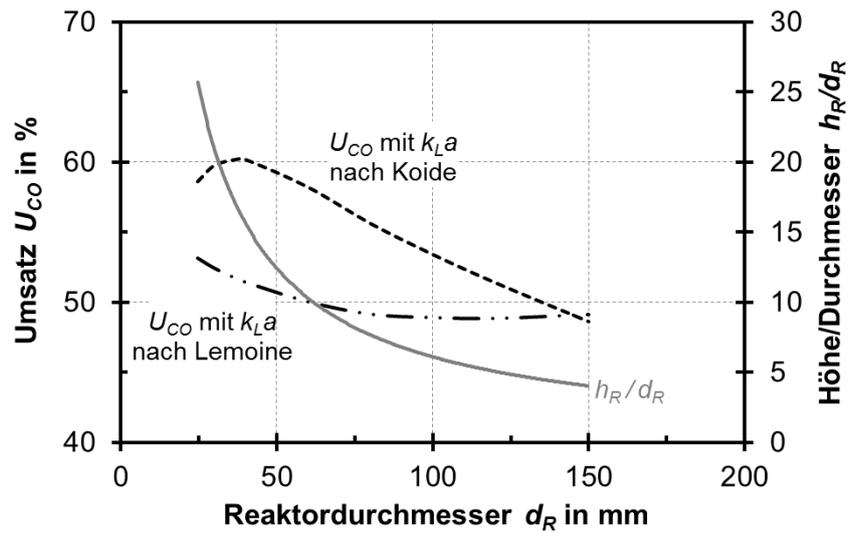


Abb. 10.21: Variation des Reaktordurchmessers bei konstanter $GHSV$ und konstantem $u_{G, \text{ein}} = 1 \text{ cm/s}$; Randbedingungen siehe Tab. 10.32

Ergänzung großtechnische Anlage

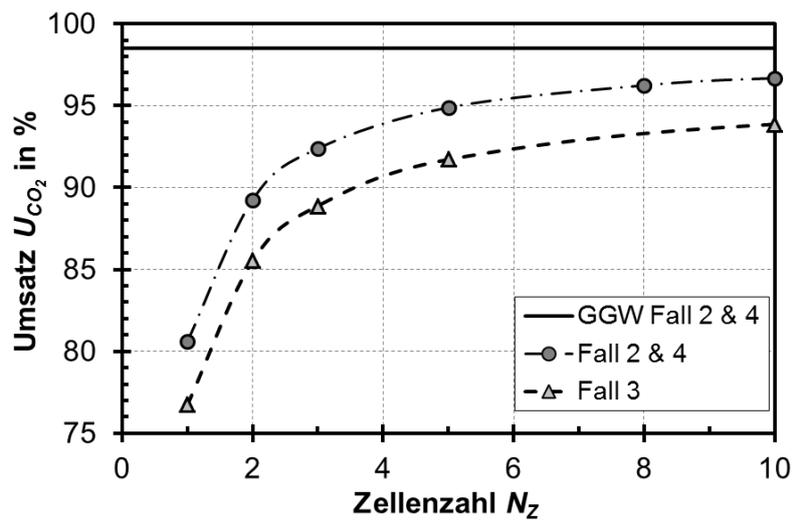


Abb. 10.22: Ausschnitt von Abb. 6.16

Untersuchung sonstiger Einflussgrößen

Tab. 10.33: Einfluss der Gasdichte auf den Umsatz bei $u_G = \text{konst.}$ (ermöglicht über große Verdünnung mit Stickstoff oder Argon) am Beispiel der CO-Methanisierung; sonstige Bedingungen siehe Kap. 6.7

Flüssigkeit	DBT	
T in °C	300	
u_G in cm/s	1	
Inertgas	N ₂	Ar
$y_{\text{inert,ein}}$ in %	99,99	
ρ_G in kg/m³	11,8	16,8
U_{CO} in %	56,5	57,9

Tab. 10.34: Einfluss der Korrelation für k_S auf den CO-Umsatz; sonstige Bedingungen siehe Kap. 6.7

Flüssigkeit	DBT		
T in °C	300		
$u_{G,\text{ein}}$ in cm/s	1		
Korrelation k_S (s. Tab. 10.23)	Sänger und Deckwer	Lazaridis	Satterfield
$(k_S a)_{\text{CO}}$ in 1/s	6,58	4,4	2,79
U_{CO} in %	52,3	52,1	51,9

Vergleich Modell mit Messwerten

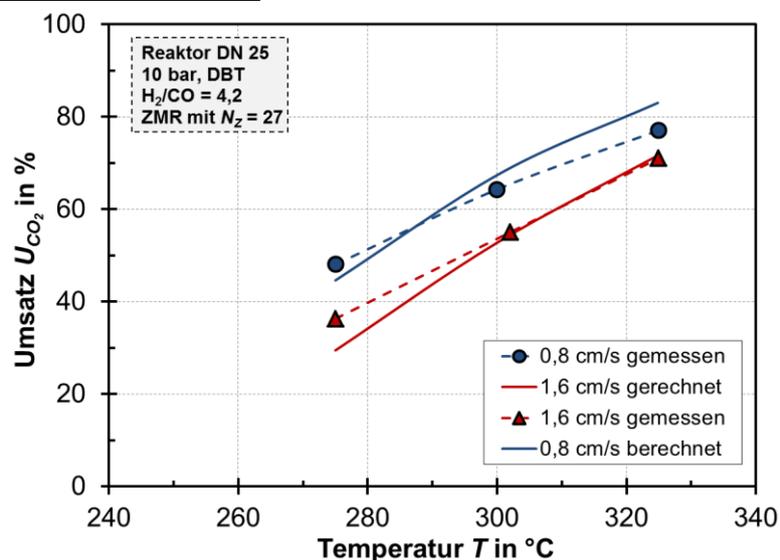


Abb. 10.23: Vergleich von berechnetem und gemessenem CO₂-Umsatz im Reaktor DN 25 bei Berechnung von ε_G nach Gestrich und Rähse (Kap. 6.6) (Messungen: M-B-19)

10.5 Messwerte und eigene Berechnungen

10.5.1 Thermische Stabilität verschiedener Flüssigkeiten

Screening Wärmeträgeröle

Wärmeträgeröle können mit der vorhandenen Thermowaage nicht hinsichtlich thermischer Stabilität getestet werden. Trotz Verwendung des minimalen Gasvolumenstroms und maximaler Flüssigkeitsmenge verdunstet das Öl bereits beim Aufheizvorgang vollständig (Abb. 10.24).

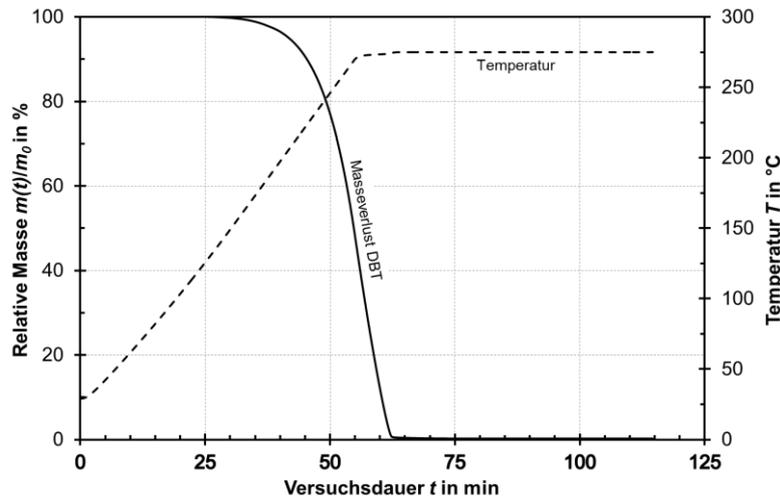


Abb. 10.24: TG-Versuch für DBT in einem Platin-Tiegel (kein Spülgas, 10 ml/min Schutzgas für Wägeraum)

Um trotzdem einen groben Überblick über Verdunstungs- bzw. Zersetzungsanteile verschiedener Wärmeträger zu bekommen, wurden Versuche bei Temperaturen von ca. 190 °C und 250 °C in dem einfachen Versuchsaufbau nach Abb. 10.25 durchgeführt. Dabei werden jeweils 100 ml in das Glasgefäß eingefüllt, und das Gesamtgewicht wird mittels einer Waage bestimmt. Danach wird das Glasgefäß verschlossen, so dass keine Flüssigkeit beim Aufheizvorgang verloren geht. Die Temperatur kann mittels eines Thermoelements gemessen werden. Nach dem Aufheizvorgang wird die Abdeckung entfernt und das Öl für 1 h auf Temperatur gehalten. Danach wird die Massenabnahme ermittelt.

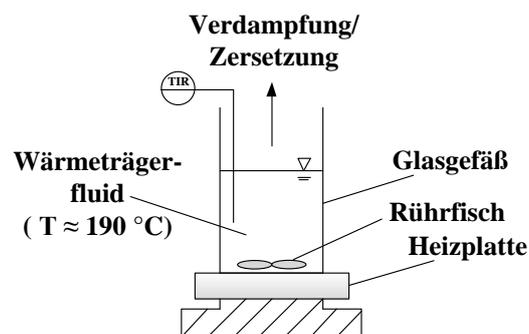


Abb. 10.25: Versuchsaufbau für das Screening der Wärmeträgeröle

Die Ergebnisse des Screenings sind Abb. 10.26 zu entnehmen. Basierend auf diesen Ergebnissen in Verbindung mit den vom Hersteller angegebenen maximalen Einsatztemperaturen sowie Dampfdrücken wurden das Silikonöl Fragoltherm X-BF sowie der Aromat Total Jarytherm DBT für die weiterführenden Betrachtungen ausgewählt. Fragoltherm S-20-A soll laut Hersteller bis maximal 240 °C eingesetzt werden und wurde daher nicht weiter betrachtet.

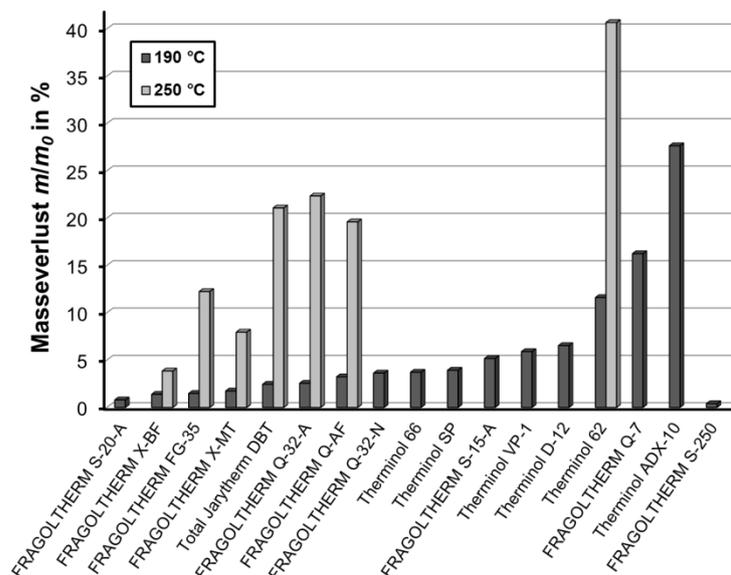


Abb. 10.26: Ergebnisse des Screenings von Wärmeträgerölen (1 h auf 190 °C bzw. 250 °C erhitzt)

Thermowaagen-Versuche mit ionischen Flüssigkeiten

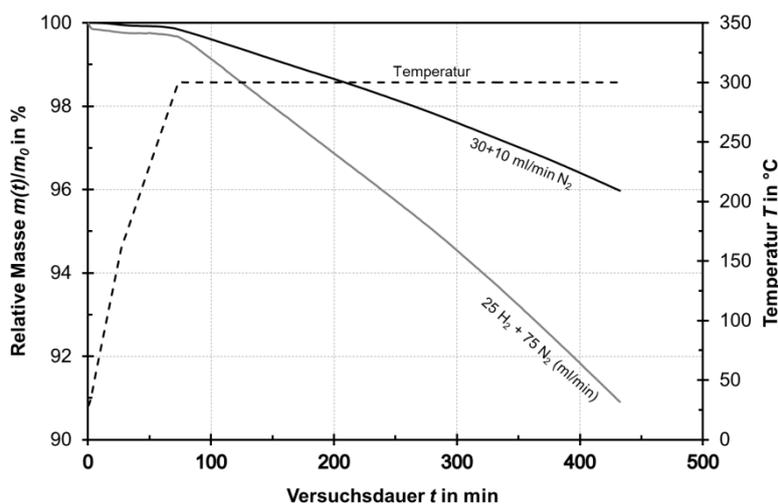


Abb. 10.27: Einfluss von H₂ auf die thermische Stabilität des IL [N₁₁₁₄][BTA], (TG-Versuche)

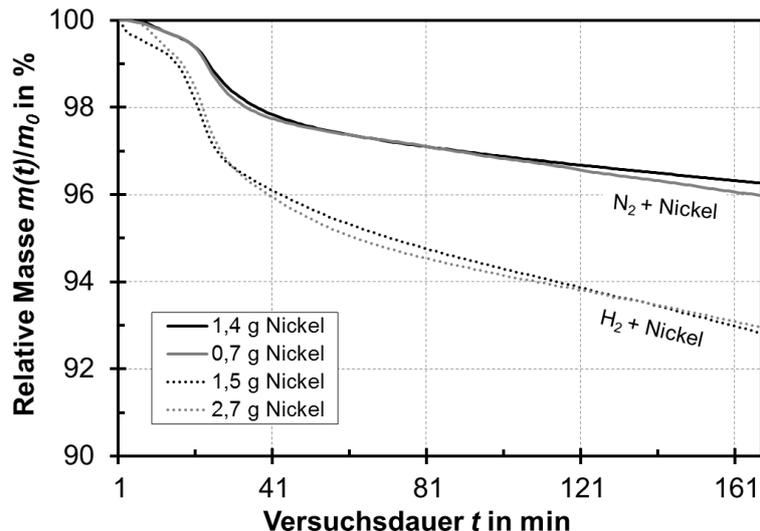


Abb. 10.28: Einfluss der Katalysatormasse (Nickel-basiert, vorreduziert) auf die thermische Stabilität des IL $[P_{(14)666}][BTA]$ (30 ml/min Spülgas, 10 ml/min N_2 als Schutzgas); (TG-Versuche; $t = 0$ beschreibt hier das Ende des Aufheizvorgangs auf 250 °C)

Stabilität von $[N_{1114}][BTA]$ und XHT-1000 unter Methanisierungsbedingungen

$[N_{1114}][BTA]$ (Kampagne M-B-7)

Bei den Versuchen mit $[N_{1114}][BTA]$ wurden bei vergleichbaren Bedingungen deutlich geringere Umsätze als mit X-BF gemessen, die Umsätze lagen bei $\ll 1\%$ und damit außerhalb des kalibrierten Messbereichs des Gaschromatographen (Abb. 10.29). Die Versuchsergebnisse mit $[N_{1114}][BTA]$ deuten auf eine Zersetzung des IL mit einer nachfolgenden Desaktivierung des Katalysators hin. Nach [284] ist das Katalysatorgift SO_2 ein Zersetzungsprodukt des $[BTA]$ -Anions.

Wie in den Chromatogrammen zu den Versuchen zu entnehmen ist (Abb. 10.30 und Abb. 10.31), wurde neben den Edukten bei den Methanisierungsversuchen jeweils Methan und Ethen sowie im Falle der CO_2 -Methanisierung CO und im Fall der CO -Methanisierung CO_2 detektiert. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass das Methan aus der Methanisierung, das detektierte CO/CO_2 aus der Wassergas-Shift-Reaktion und das Ethen größtenteils aus einer Zersetzung des IL stammen. Die Entstehung des Ethen aus der Methanisierung ist aus folgenden Gründen unwahrscheinlich:

- Es entsteht nur Ethen und praktisch kein Ethan (Abb. 10.30 und Abb. 10.31)
- Bei dem Versuch mit CO_2 wurde ebenfalls Ethen gemessen (Abb. 10.31)
- Ethen- und Methanpeak sind ähnlich groß (Abb. 10.30 und Abb. 10.31)

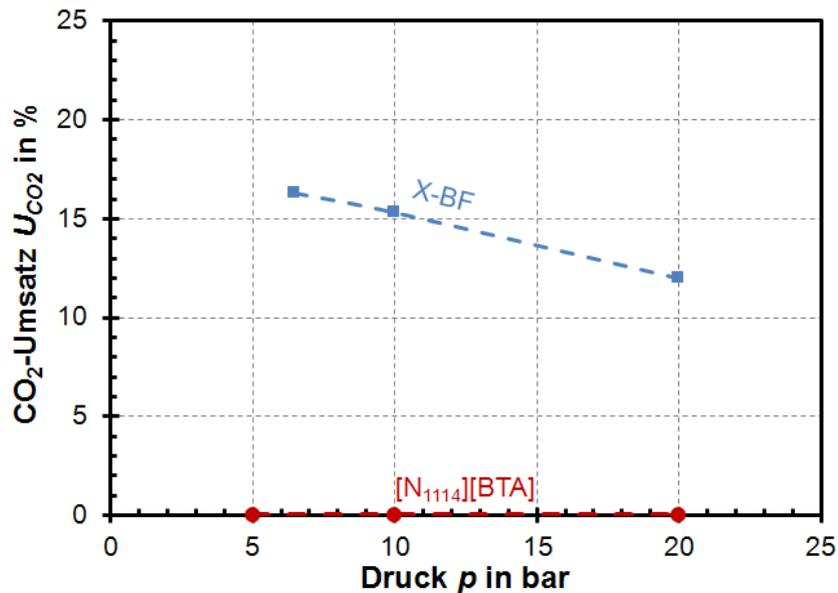


Abb. 10.29: Vergleich der Umsätze bei der CO₂-Methanisierung in X-BF (Kampagne M-B-6) und [N₁₁₁₄][BTA] ($T = 260\text{ °C}$, $u_G = 0,5\text{ cm/s}$) (M-B-7)

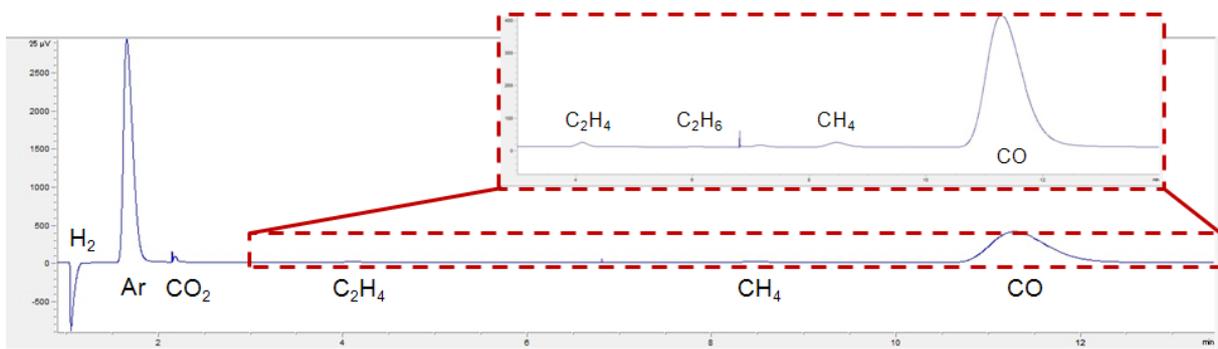


Abb. 10.30: Chromatogramm eines CO-Methanisierungsversuchs (5 bar, 270 °C und $u_G = 1\text{ cm/s}$)

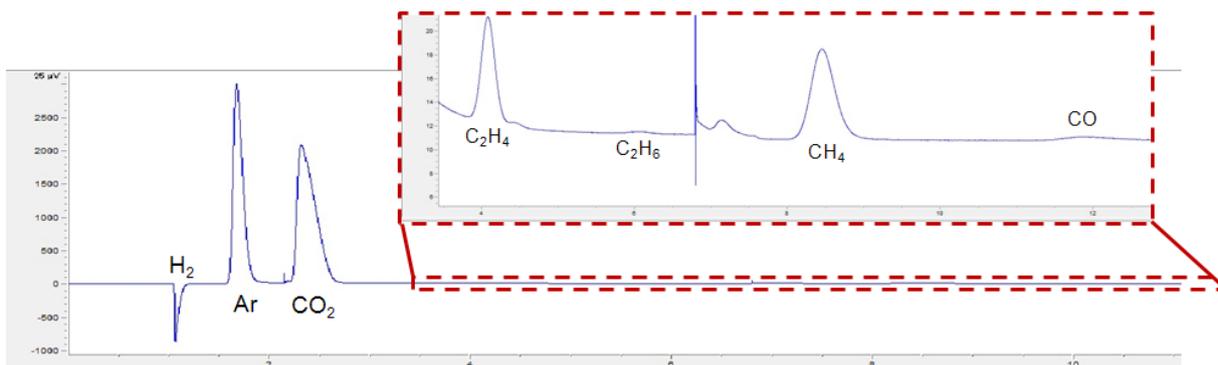


Abb. 10.31: Chromatogramm eines CO₂-Methanisierungsversuchs (5 bar, 270 °C und $u_G = 1\text{ cm/s}$)

Weitere Indizien für eine Zersetzung von [N₁₁₁₄][BTA] sind eine aufgetretene Farbänderung sowie ein charakteristischer Geruch. Schließlich haben verschiedene Untersuchungen des Herstellers (Fa. IoliTec) mit der untersuchten Probe gezeigt, dass sich das Kation umgesetzt hat, während das Anion hingegen bei Reaktionstemperatur stabil war. [N₁₁₁₄][BTA] ist damit keine geeignete Suspensionsflüssigkeit für die Methanisierung.

XHT-1000 (Kampagne M-B-9)

Bei den Versuchen mit XHT-1000 als Suspensionsflüssigkeit konnten am ersten Versuchstag noch Umsätze nachgewiesen werden. Nach etwa zwei Versuchstagen war der Methangehalt im Produktgas jedoch unterhalb der Detektionsgrenze. Zudem wurde im Kondensatbehälter nach dem Reaktor eine grüne, stark saure und nach Essig riechende Flüssigkeit aufgefangen. Vermutlich handelt es sich bei der grünen Flüssigkeit um Nickeltrifluoracetat, welches nach dem in Abb. 10.32 gegebenen Reaktionsmuster entstanden sein könnte.

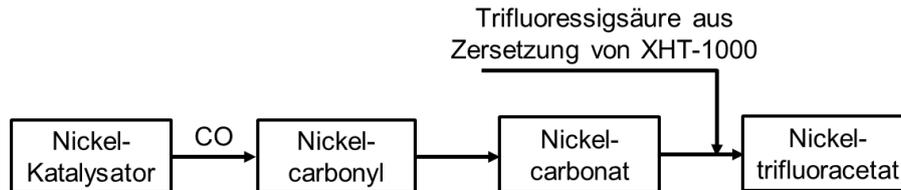


Abb. 10.32: Mögliches Reaktionsschema zur Bildung von Nickeltrifluoracetat bei Einsatz von XHT-1000 im Dreiphasen-Reaktor

Die Trifluoressigsäure als Vorstufe des Nickeltrifluoracetats ist dabei vermutlich aus einer Zersetzung des Perfluorpolyethers entstanden. Als weiteres Zersetzungsprodukt konnte HF (Flusssäure) nachgewiesen werden. Die höchste im Reaktor gemessene Temperatur bei den Versuchen mit XHT-1000 lag bei 280 °C und damit unter der von DuPont angegebenen Zersetzungstemperatur (siehe Kap. 4.2). Laut Experten von DuPont ist die Zersetzung von XHT-1000 wohl durch den Träger des Katalysators, Al_2O_3 , welches als Lewis-Säure wirkt, katalysiert worden [285]. Damit sind Perfluorpolyether bei Verwendung eines typischen Methanisierungskatalysators keine geeigneten Suspensionsflüssigkeiten.

10.5.2 Hydrodynamik

Gasdichte

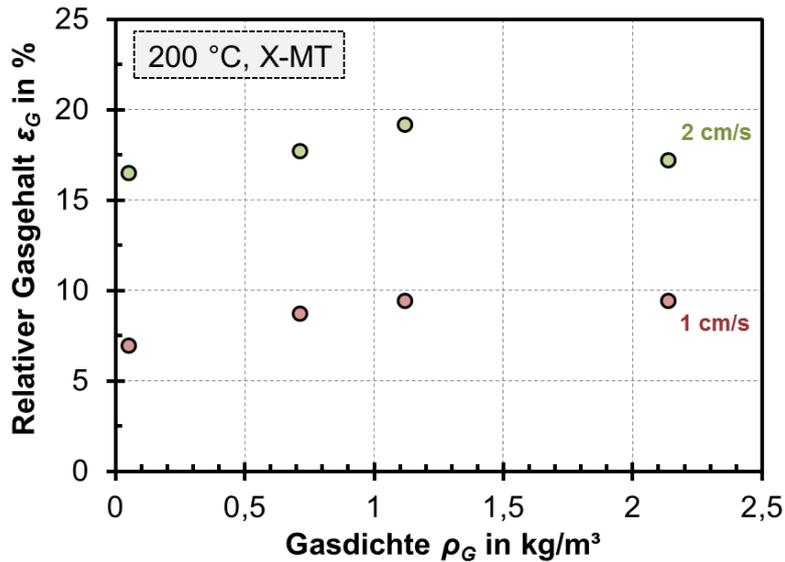


Abb. 10.33: Einfluss der Gasdichte auf ϵ_G bei 2 verschiedenen u_G bei Kampagne H-1 (Gase: H_2 , N_2 , CO_2)

Abb. 10.34 zeigt für 3 Gase und 2 Flüssigkeiten jeweils die größte gemessene Gasgeschwindigkeit, bei der noch das homogene Regime vorliegt, sowie die erste gemessene Gasgeschwindigkeit, bei der bereits das heterogene Regime erreicht wird. Für die grün ausgefüllten Symbole ($[\text{P}_{(14)666}][\text{BTA}]$) liegt beispielsweise $u_{G,trans}$ bei 200 °C und bei Einsatz von Argon zwischen 1,2 cm/s und 1,5 cm/s, bei H_2 hingegen zwischen 0,7 cm/s und 0,9 cm/s.

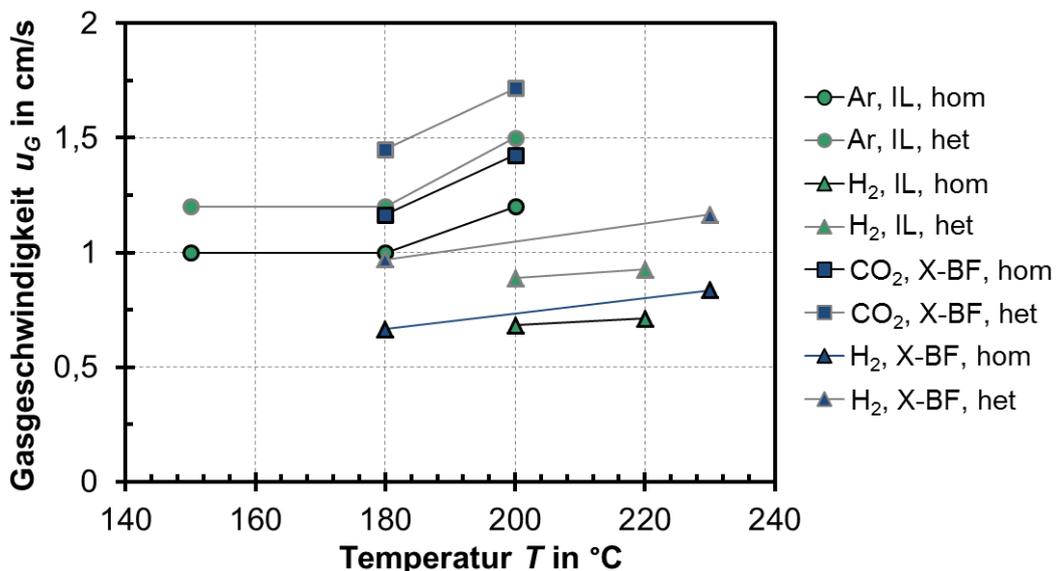


Abb. 10.34: Letzte gemessene u_G im homogenen Regime (schwarze Umrandung) und erste gemessene u_G im heterogenen Regime (graue Umrandung) für X-BF und $[\text{P}_{(14)666}][\text{BTA}]$ sowie für 3 Gase bei 1 bar (kein Feststoff, Kampagne H-3)

Flüssigkeitseinfluss

Durch ihre höhere Dichte ist bei IL die Dichtedifferenz zwischen L- und S-Phase und damit die Relativgeschwindigkeit zwischen diesen Phasen geringer (Details siehe Kap. 5.2.3). In den mit Feststoffen durchgeführten Versuchen konnten die Ergebnisse aus den vorherigen Messungen (Kap. 5.2) jedoch dahingehend bestätigt werden, dass die relativen Gasgehalte mit IL geringer sind als mit DBT (Abb. 10.35).

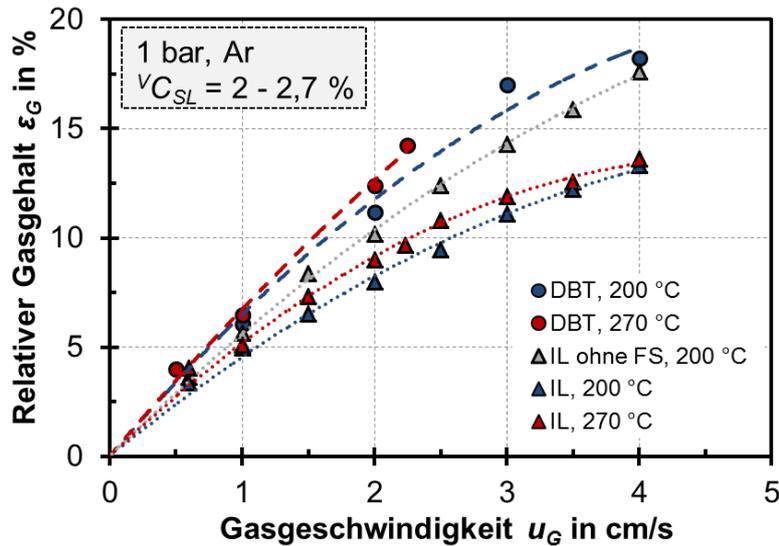


Abb. 10.35: Vergleich von $[N_{1114}][BTA]$ und DBT bei Kampagne H-2 im dreiphasigen System ($d_p = 50 - 100 \mu\text{m}$)

Feststoffeinfluss

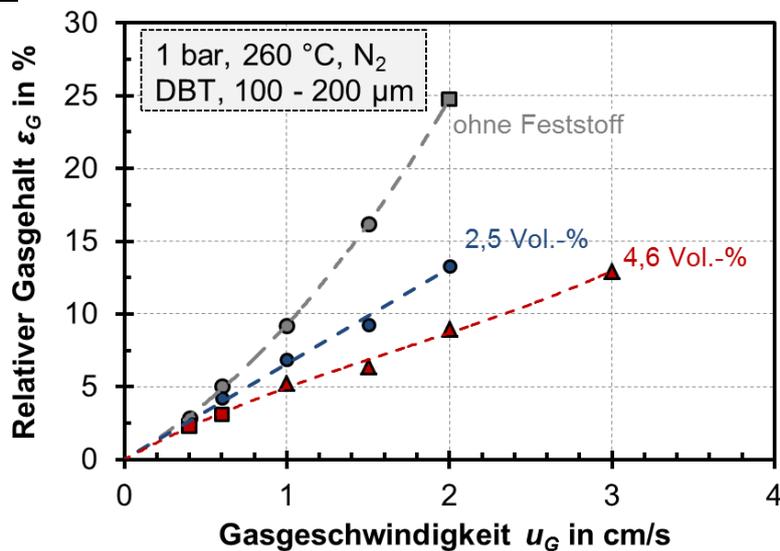


Abb. 10.36: Feststoffeinfluss auf ϵ_G für DBT bei Kampagne H-1 (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)

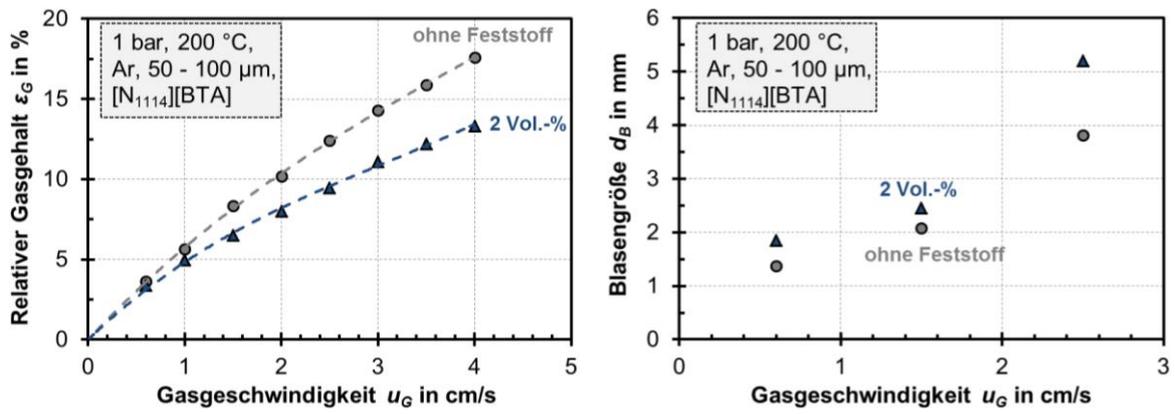


Abb. 10.37: Feststoffeinfluss auf ϵ_G und d_B für das IL [N₁₁₁₄][BTA] bei Kampagne H-2

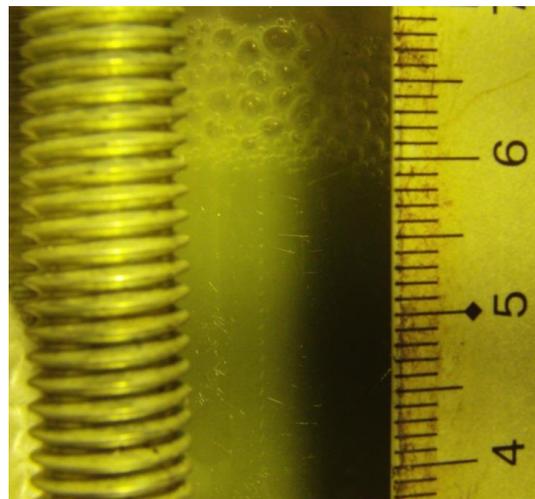


Abb. 10.38: Blasensäule mit Feststoff für Ar/X-BF bei 200 °C und 2 cm/s bei Kampagne H-3

Sonstige Messwerte

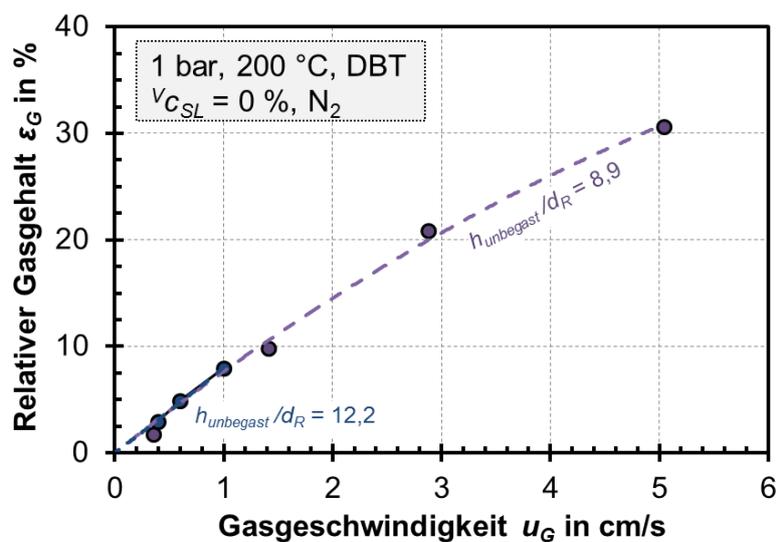


Abb. 10.39: Einfluss der Säulenhöhe auf den relativen Gasgehalt (Kampagne H-1)

Vergleich von mit Korrelationen berechneten Werten für ϵ_G mit eigenen Messungen

Die Korrelationen von Kazakis et al. und Koide et al. unterschätzen ϵ_G deutlich (Abb. 10.40). Die Korrelation von Behkish et al. weist die geringste Abweichung auf, allerdings wird der Verlauf des relativen Gasgehaltes mit u_G falsch wiedergegeben. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Korrelation teilweise an sehr hohe Gasgeschwindigkeiten im heterogenen Regime angepasst wurde. Der lineare Verlauf für DBT im heterogenen Regime bis $u_G = 3$ cm/s ist darauf zurückzuführen, dass, wie auf dem Foto der Blasensäule in Abb. 10.40 rechts erkennbar, der Anteil an Großblasen sehr gering ist. Der Verlauf von ϵ_G vs. u_G ähnelt also dem im homogenen Regime („pseudo-homogen“). Wie in Kap. 5.2.2 erläutert wird, kann davon ausgegangen werden, dass DBT koaleszenzmindernde Substanzen enthält. Solche Einflüsse kann keine der gezeigten Korrelationen abbilden.

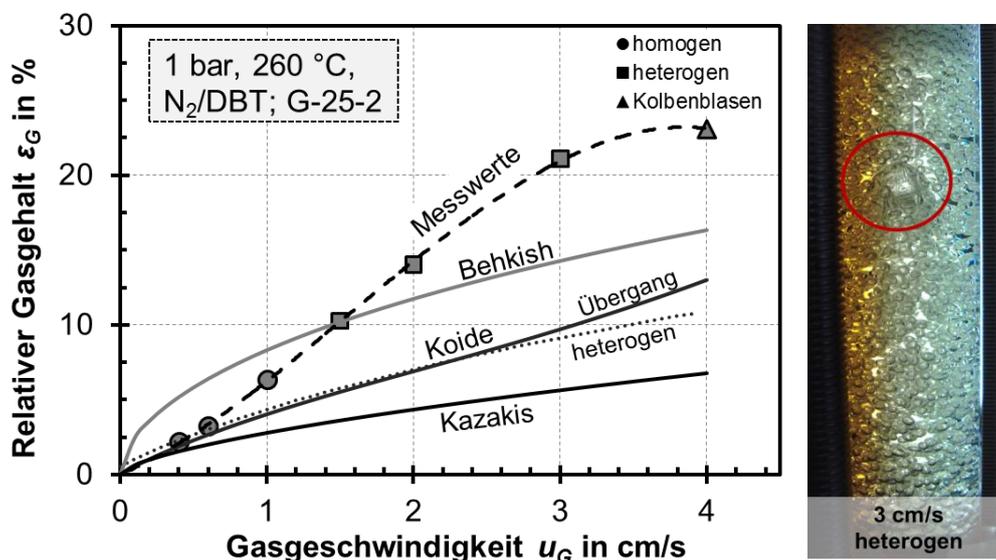


Abb. 10.40: Vergleich von N₂/DBT-Messwerten aus Kampagne H-1 (Gasverteiler G-25-2) mit Berechnungen der bereits in Abb. 5.20 gezeigten Korrelationen sowie ein zugehöriges Foto der Blasensäule

Ergänzende Informationen zur entwickelten Korrelation für ϵ_G

Datenbasis

Tab. 10.35 gibt einen Überblick über die Daten, die zusätzlich zu den eigenen verwendeten wurden. Bei weiteren, nicht aufgeführten, werden Messfehler vermutet, da die Ergebnisse deutlich von denen anderer in der Literatur abweichen. Die Daten von Jiang et al [286] wurden nicht verwendet, da sie zu klein erschienen. Daten von Krishna et al. [287] und Rabha et al. [133, 288] erschienen zu groß und wurden daher ebenfalls nicht berücksichtigt. Beispielsweise haben Rabha et al. im drucklosen System Wasser/Luft gemessen, sodass mehrere vergleichbare Datensätze vorhanden sind. Die Werte von Rabha liegen bei der kleinsten u_G von 2 cm/s um einen Faktor 2 – 3 über denen anderer Autoren in Tab. 10.35.

Tab. 10.35: Zur Anpassung der Korrelation (Gl. 49, Gl. 53 und Gl. 54) eingesetzte Messwerte (OS = oberflächenaktive Substanzen); bei fettgedruckten Namen wurde auch im dreiphasigen System gemessen

Autor	Verwendete Messpunkte	System	u_G in cm/s	d_R in mm	Gasverteiler
Idogawa, 1986 [154]; 1987 [289]	77	H ₂ , He, Luft bis 110 bar Wasser + Lösungen, Aceton, Ethanol, Methanol,	1 - 4	50	Einzellöcher Lochplatte Sinterplatten
Öztürk, 1987 [107]	32	H ₂ , He, N ₂ , CO ₂ , Luft Xylol, Ethanol, Toluol, Anilin, Nitrobenzol, Aceton, Ethylacetat	0,6 – 4,5	95	Einzelloch
Wilkinson, 1992 [105]	42	N ₂ bis 15 bar Wasser, Monoethylglykol, n- Heptan	2,3 – 10	150 230	Ring
Chabot, 1993 [290]	4	N ₂ Paraffinöl (LP-100)	2,2 – 4,1	200	Lochplatte
Reilly, 1994 [98]	74	N ₂ , CO ₂ , Ar, Luft bis 11 bar Wasser, Trichlor- ethylen, Isopar-G	0,4 – 6,7	150	Kreuz
Stegeman, 1996 [97]	4	N ₂ bis 56 bar Wasser	1 – 1,5	156	Lochplatte
Zahradnik, 1997 [74]	8	Luft Wasser	1,6 – 5,4	150	Lochplatten
Li, 1998 [138]	11	Luft Wasser Glasperlen	5; 6	280	Spinne
Sarrafi, 1999 [150]	21	Luft Wasser	1 – 4	80 155	Lochplatte
Gandhi, 1999 [291]	4	Luft Wasser Glasperlen	5	150	Spinne
Luo, 1999 [95]	36	N ₂ bis 56 bar Paratherm NF Al₂O₃	0,9 – 8,2	100	Lochplatte
Shimizu, 2000 [292]	13	Luft Wasser	0,8 – 3,3	155 200	Ring Lochplatte
Bouaifi, 2001 [240]	6	Luft Wasser	1,1	150 200	Lochplatte Sinterplatte
Jordan und Schumpe, 2001 [239]	51	N ₂ , He bis 40 bar EtOH, 1-Butanol, Toluol	2,1 – 5,3	100	Einzellöcher Lochplatte

Lau, 2004 [122]	6	N ₂ Wasser, Paratherm NF	1,9 – 5,8	58 101,6	Lochplatte
Urseanu, 2003 [293]	16	N ₂ bis 10 bar Tellus Öl, Glukose/H ₂ O	0,4 – 3,3	150 230	Ring Lochplatte
Vandu, 2003 [294]	15	Luft Ethanol Raney Cobalt	0,5 – 2,6	51	Sinterplatte
Vandu, 2004 [295]	29	Luft Paraffinöl Al₂O₃	0,7 – 4,5	Rechteck (100 X 20)	Lochplatte
Chilekar, 2007 [96]	40	N ₂ bis 13 bar Wasser, Isopar-M, Natriumgluconat- Lösung SiO₂	1 – 8	150	Lochplatte
Al-Dahhan, 2007 [152]	15	Luft Wasser	0,9 – 6,7	162	2 Lochplatten 1 Kreuz
Anas- tasiou, 2010 [124]	96	Luft Wasser + OS	0,1 – 3,1	90	Sinterplatte
Yang, 2010 [79]	38	Luft Wasser + OS	0,47 – 5,64	150	Lochplatte
Zhang, 2012 [116]	68	N ₂ , CO ₂ [BMIM][BF ₄]	0,09 – 0,6	52	Nadeln

Ergebnisse

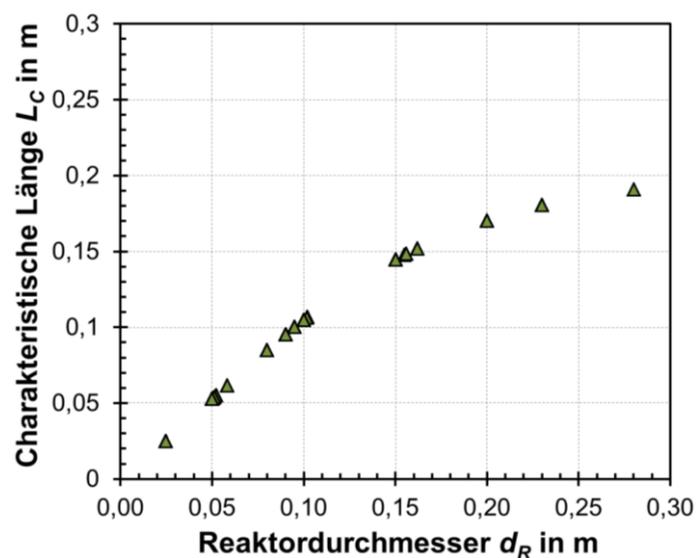


Abb. 10.41: Charakteristische Länge für die Froude-Zahl (Kap. 5.4.2, Gl. 43), berechnet nach Gl. 44, für alle Reaktordurchmesser die zur Anpassung der Korrelation in Kap. 5.4 verwendet wurden

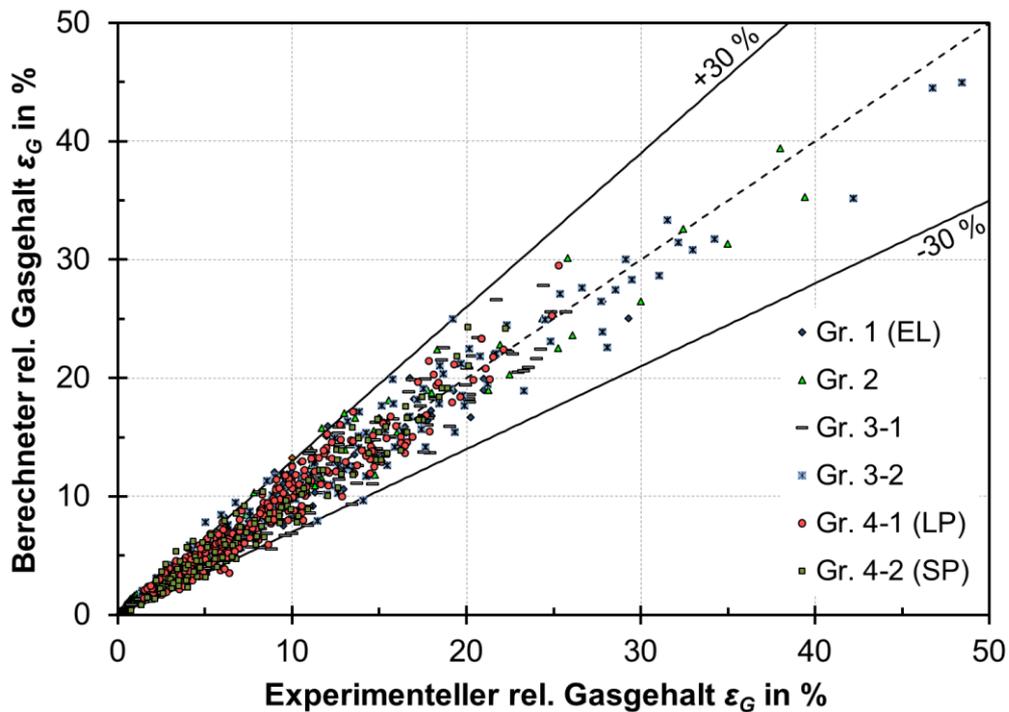


Abb. 10.42: Paritätsdiagramm für alle Messwerte im G/L-System (Berechnungen nach Gl. 49, Kap. 5.4); Einteilung nach Gasverteilern; eigene Messwerte sind rot dargestellt

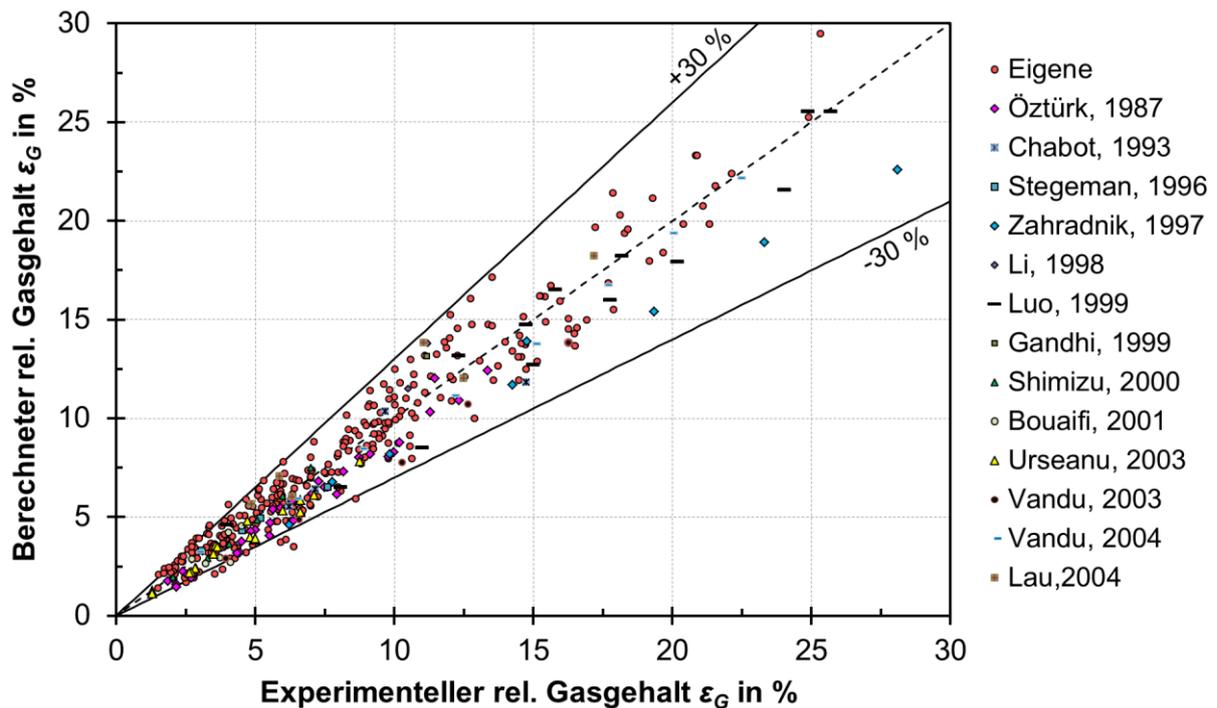


Abb. 10.43: Paritätsdiagramm für Messwerte im G/L-System geordnet nach Autoren (Teil 1) (Berechnungen nach Gl. 49, Kap. 5.4)

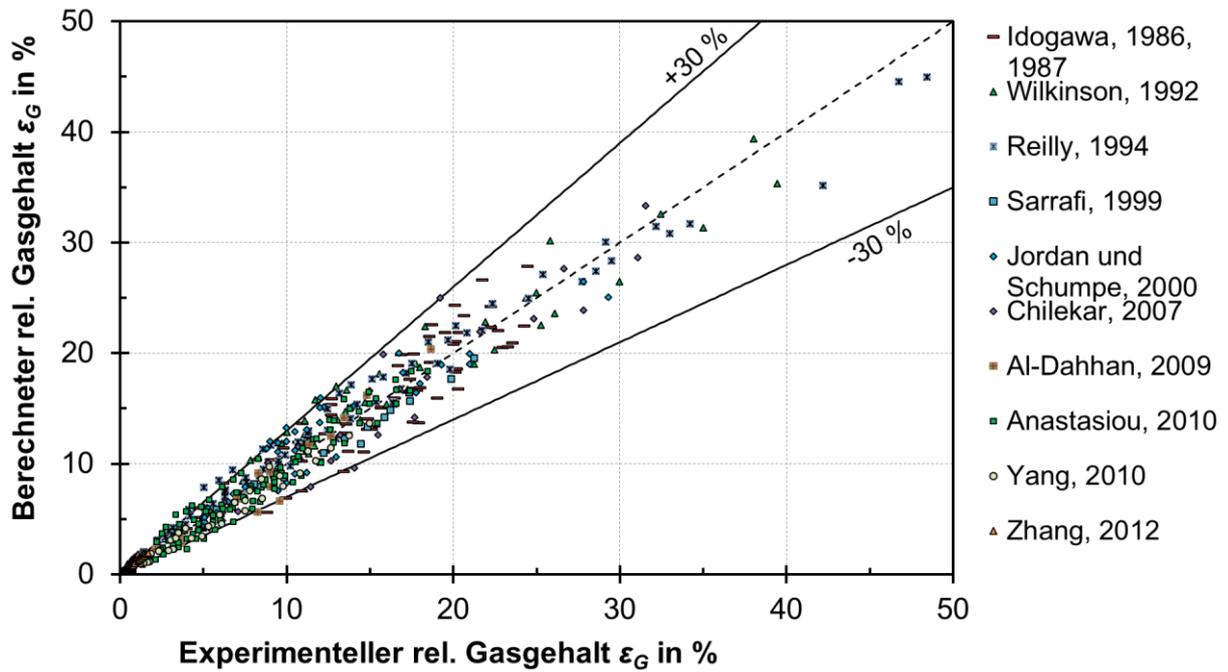


Abb. 10.44: Paritätsdiagramm für Messwerte im G/L-System geordnet nach Autoren (Teil 2) (Berechnungen nach Gl. 49, Kap. 5.4)

Für die eigenen Messwerte im G/L-System ergibt sich eine gute Übereinstimmung, wie Abb. 10.45 am Beispiel von 300 °C zeigt. Die relativen Gasgehalte werden mit der Korrelation in diesem Beispiel etwas unterschätzt. Die qualitative Erkenntnis, dass $\varepsilon_{G,X-MT} > \varepsilon_{G,X-BF} > \varepsilon_{G,DBT}$ ist, wird richtig wiedergegeben. Deutlich wird auch, dass die Eötvös-Zahl Eo und damit die Oberflächenspannung den größeren Einfluss hat als die Archimedes-Zahl Ar bzw. η_L .

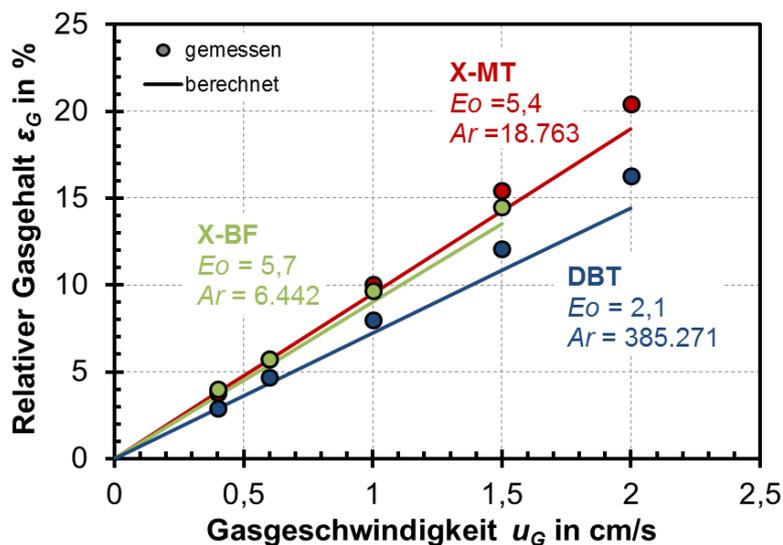


Abb. 10.45: Vergleich eigener Messwerte im G/L-System mit Berechnungen der in dieser Arbeit entwickelten Korrelation (Gl. 49) (N_2 , 300 °C, 1 bar)

Tab. 10.36: Vergleich der Messwerte für $[N_{1114}][BTA]$ bei 270 °C mit Berechnungen der entwickelten Korrelation unter Annahme des Stokes-Bereichs sowie des Übergangsbereichs ($d_p = 75 \mu\text{m}$, $v_{C_{SL}} = 2,5 \%$, $Re_{p\infty} = 0,23$; Kampagne H-2 nach Tab. 5.1)

u_G in cm/s	Re_p Partikel-Reynoldszahl im Schwarm ($u_{p,set}$ nach Gl. 139)	ϵ_G in %		
		Gemessen	Berechnet nach Gl. 53 (Stokes-Bereich)	Berechnet nach Gl. 54 (Übergangsbereich)
0,6	0,43	4,05	3,25	2,89
1	0,48	5,08	5,42	4,81
1,5	0,53	7,31	8,13	7,22

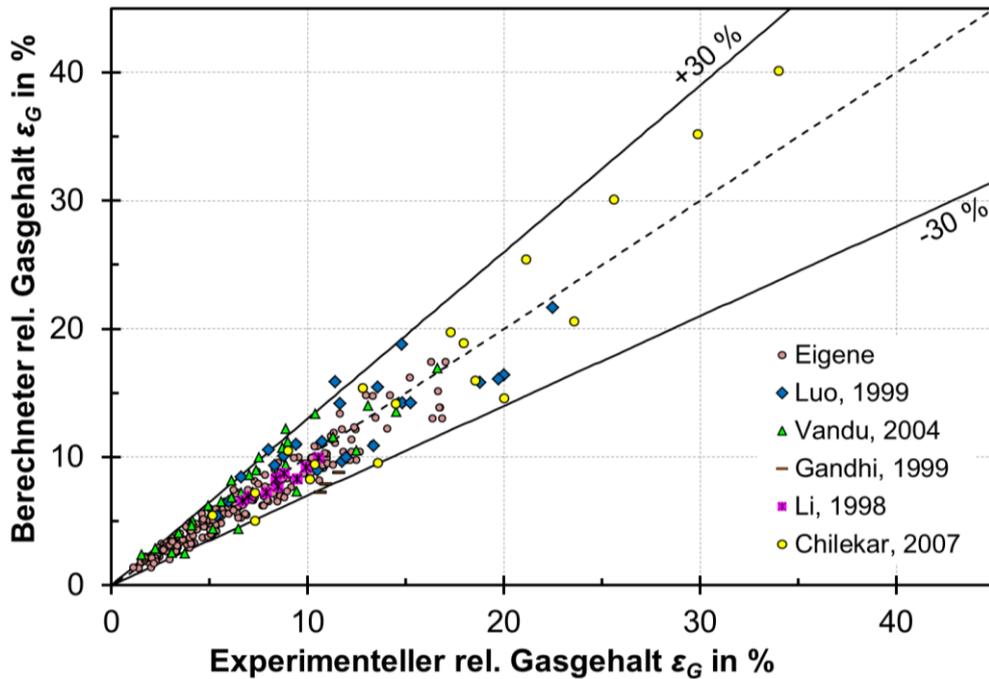


Abb. 10.46: Paritätsdiagramm für alle Messwerte im G/L/S-System, geordnet nach Autoren

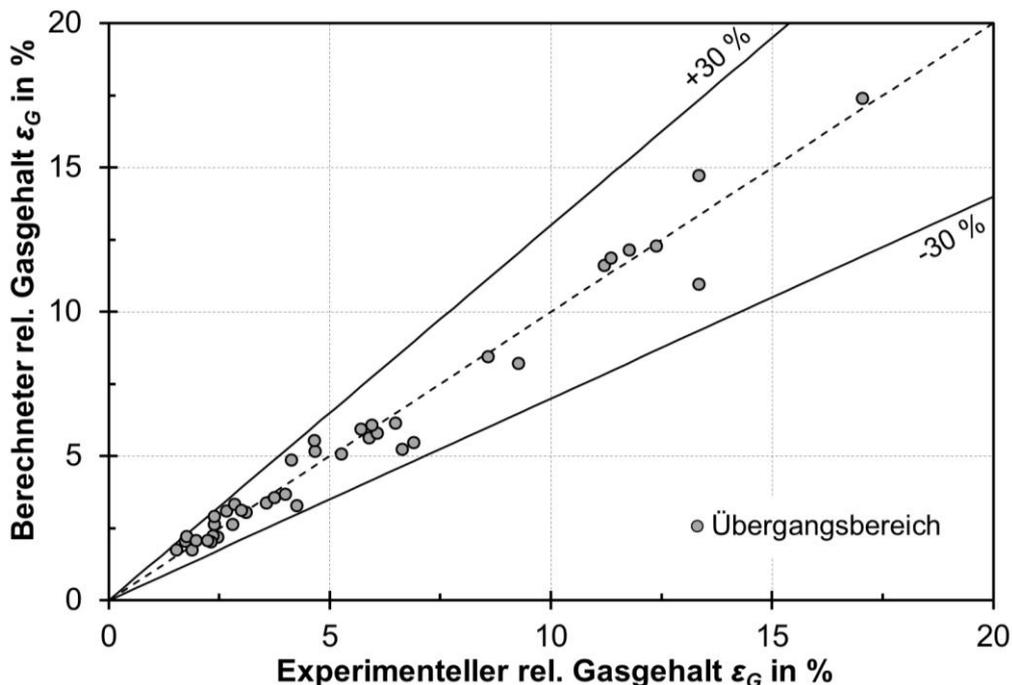


Abb. 10.47: Paritätsdiagramm für Messwerte im G/L/S-System mit $Re_{p\infty} > 0,25$ (Übergangsbereich)

Tab. 10.37: Wertebereich für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Korrelation

Größe	Minimum	Maximum
u_G in cm/s	0,1	10
d_R in mm	24,6	280
N_{Loch}	1	$> 10^6$ (Sinterplatten)
d_{Loch} in mm	0,002	7
a_{frei} in %	0,01	35
ρ_L in kg/m ³	684	1462
η_L in mPa·s	0,31	187,8
σ_L in mN/m	5,1	76
ρ_G in kg/m ³	0,042	178,4
ρ_P in kg/m ³	1170	8900
d_P in μ m	16	300
v_{CSL} in %	0,3	30 (alle Daten) 25 (± 30 % Vertrauensbereich)
$(\rho_P - \rho_L) / \rho_L$	0,24	10,21

Einfluss des Referenzblasendurchmessers $d_{B,Ref}$

Bei der Verwendung der Korrelation für ε_G muss in jedem Fall der Referenzblasendurchmesser verwendet werden, auch wenn der tatsächliche Blasendurchmesser bekannt ist. Nachfolgend wird hingegen gezeigt, wie sich die Korrelation verändert, wenn sie einmal mit $d_{B,Ref} = 1,5$ mm und einmal mit $d_{B,Ref} = 2$ mm angepasst wird. Die Korrelation in allgemeiner Schreibweise ist in Gl. 190 gegeben. Die Konstanten K_4 , K_7 , K_{S2} , und K_{S3} sowie K_{S1} und K_{S4} im Stokes-Bereich sind für beide Korrelationen gleich und werden hier nicht erneut angegeben. Die restlichen Konstanten sind Tab. 10.38 und Tab. 10.39 zu entnehmen. Die Summe der Fehlerquadrate unterscheidet sich bei den beiden Anpassungen um lediglich 0,28 %. Ein Paritätsdiagramm für die Korrelation mit $d_{B,Ref} = 1,5$ mm ist in Abb. 10.48 gegeben (analog zu Abb. 10.42 für $d_{B,Ref} = 2$ mm). Beim Vergleich der Abbildungen zeigt sich erneut der geringe Einfluss von $d_{B,Ref}$.

$$\varepsilon_G = \frac{K_1^{K_2} \cdot Gv^{K_3} \cdot K_4^{0S} \cdot Fr \cdot Eo^{K_5} \cdot Ar^{K_6} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{K_7}}{1 + \left(K_{S1} \cdot \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L}\right)^{K_{S2}} \cdot \left(\frac{v_{CSL}}{(1 - v_{CSL})^2}\right)^{K_{S3}} \cdot \left(\exp\left(\frac{d_P}{d_{B,Ref}}\right)\right)^{K_{S4}} \right)} \quad \text{Gl. 190}$$

Tab. 10.38: Konstanten für die ε_G -Korrelation nach Gl. 190 bei Annahme zwei verschiedener $d_{B,Ref}$

Name	K_1	K_5	K_6	K_{S1} (Übergangsbereich)	K_{S4} (Übergangsbereich)
$d_{B,Ref} = 2$ mm	9,404	0,2204	0,0476	1,224	4,413
$d_{B,Ref} = 1,5$ mm	11,871	0,2166	0,0492	1,277	3,131

Tab. 10.39: Konstanten für verschiedene Gasverteiler für die ε_G -Korrelation nach Gl. 190 bei Annahme zwei verschiedener $d_{B,Ref}$

Gruppe	1	2	3		4	
Untergruppe	-	-	3-1	3-2	4-1	4-2
$d_{B,Ref} = 2 \text{ mm}$						
K_2	0,7443	0,7494	0,7190	0,9649	0,2591	
K_3	0,0976	0	0	0	0,6356	$GV^{K_3} = 2,9258$
$d_{B,Ref} = 1,5 \text{ mm}$						
K_2	0,7539	0,7389	0,7124	0,9340	0,3162	
K_3	0,0886	0	0	0	0,6107	$GV^{K_3} = 2,3331$

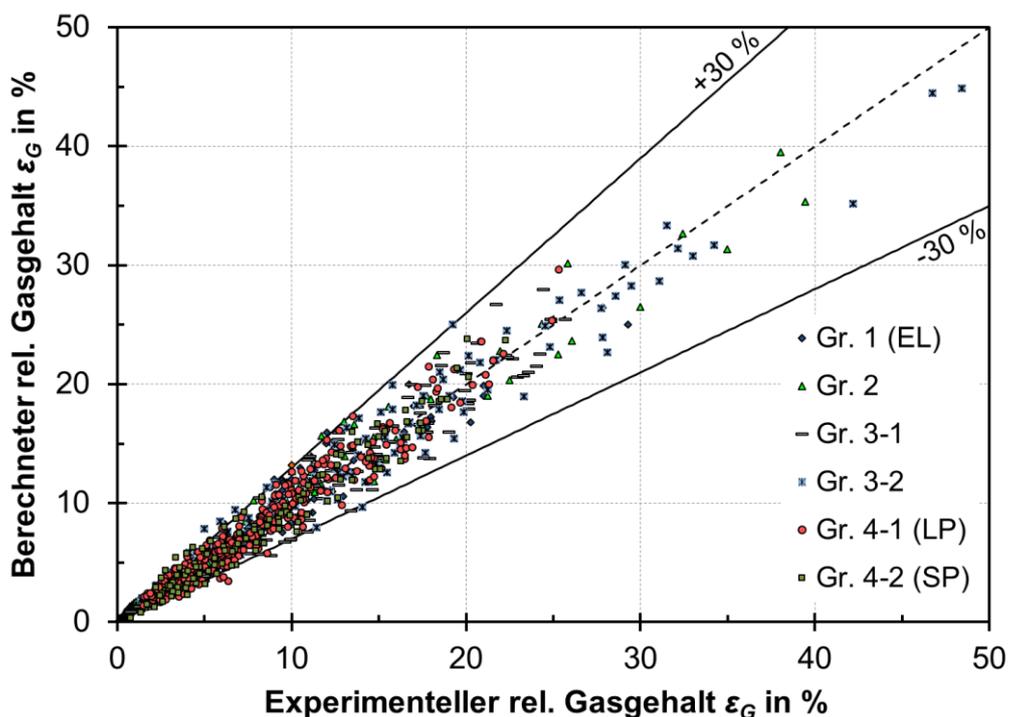


Abb. 10.48: Paritätsdiagramm für die G/L-Messwerte; Korrelation mit $d_{B,Ref} = 1,5 \text{ mm}$ gerechnet

10.5.3 Methanisierung im Festbettreaktor

Versuchsaufbau und -durchführung

Aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität der Suspensionsflüssigkeiten (siehe Kap. 4.3.1) sind für die Dreiphasen-Methanisierung Katalysatoren notwendig, die bereits bei Temperaturen um 300 °C eine ausreichende Aktivität und eine möglichst hohe Selektivität zu Methan zeigen. Daher wurden zunächst Festbettversuche im G/S-System am Beispiel der CO-Methanisierung durchgeführt. Es wurden ein kommerzieller Nickel-basierter Katalysator (NiKom1) und ein Al_2O_3 -geträgerter Katalysator mit 5 Ma.-% Ruthenium verglichen. Der Ruthenium-basierte Katalysator wurde von der Fa. Heraeus beschichtet, zum Katalysator NiKom1 können aus Gründen der Geheimhaltung keine Angaben gemacht werden. Die G/S-

Methanisierungsversuche wurden an einer am EBI vorhandenen Apparatur zur CO-Methanisierung durchgeführt, welche jedoch modifiziert wurde.

Die Versorgung der Anlage mit Synthesegas erfolgt aus einer vorgemischten Gasflasche mit einem H_2/CO -Verhältnis von 3. Zusätzlicher H_2 (zur Erhöhung des H_2/CO -Verhältnisses) und N_2 werden aus dem Hausversorgungsnetz des EBI entnommen. Die Dosierung der Gase erfolgt mit Massendurchflussreglern der Fa. Bronkhorst. Die Temperatur im Festbettreaktor ($d_R = 22$ mm) wird mit Hilfe eines Thermoelements (Typ K) gemessen. Nach ersten Versuchen wurde der vorhandene Reaktor umgebaut und mit einem neuen Gasverteiler ausgestattet. Der Umbau ermöglicht den Einsatz von pulverförmigen Katalysatoren und den Betrieb des Reaktors als Blasensäule. Für die Versuche im Dreiphasen-System wurde jedoch eine komplett neue Anlage aufgebaut (Vergleich Kap. 7.1). Die Versuche mit Nickel-Katalysatoren wurden vor den Änderungen durchgeführt, der Ruthenium-Katalysator wurde danach untersucht. Die beiden Konfigurationen sind in Abb. 10.49 dargestellt. Zur Homogenisierung und Temperierung durchströmt das Gas eine Einlaufschüttung aus SiC-Partikeln, bevor es in die ebenfalls mit SiC-Partikeln verdünnte Katalysatorschüttung eintritt. Der Druck lässt sich bis 4,5 bar einstellen. Das Produktgas wird nach dem Reaktor durch eine mit Eiswasser temperierte Kühlfalle geleitet, in der Wasser auskondensiert wird. Anschließend wird das trockene Gas in einem Mikro-Gaschromatographen – Modell: CP-2003 der Fa. Varian - analysiert.

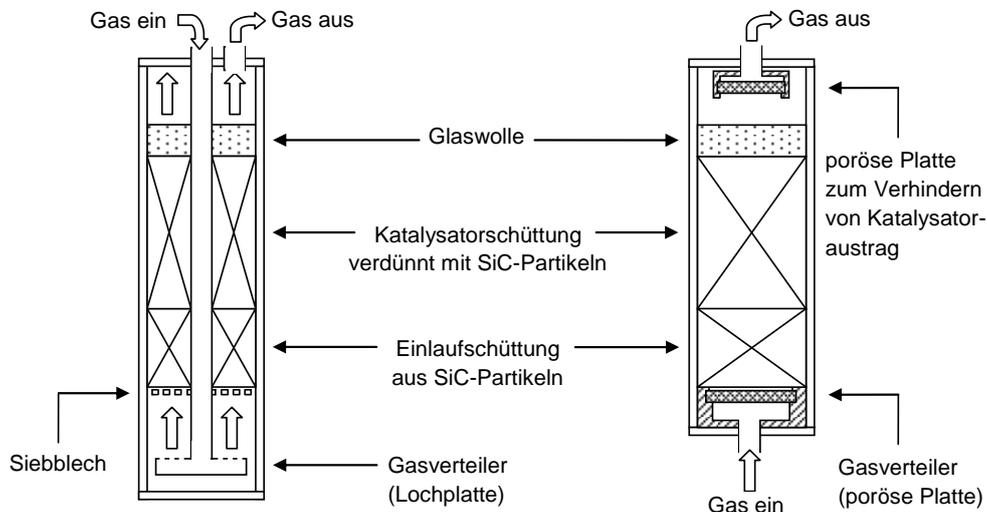


Abb. 10.49: Reaktoraufbau G/S-Versuche: Konfigurationen bei Nickel (links) und Ruthenium (rechts); Höhe Katalysatorfestbett: 85 mm bzw. 100 mm

Alle in der Gasphase reduzierten Katalysatoren wurden nach dem in Abb. 10.50 gezeigten Temperatur-Zeit-Programm reduziert. Die Reduktionsmethode basiert auf Vorgaben des Herstellers von Katalysator NiKom1. Der Anteil an N_2 während der Reduktion beträgt 75 Vol.-%. Anfangs wurde der Katalysator nach der Reduktion bei der Temperatur des ersten Messpunktes mit Wasserdampf aktiviert. Auf diese Aktivierung wurde später verzichtet, da kein merklicher Effekt auf die Aktivität oder Stabilität des Katalysators beobachtet werden konnte.

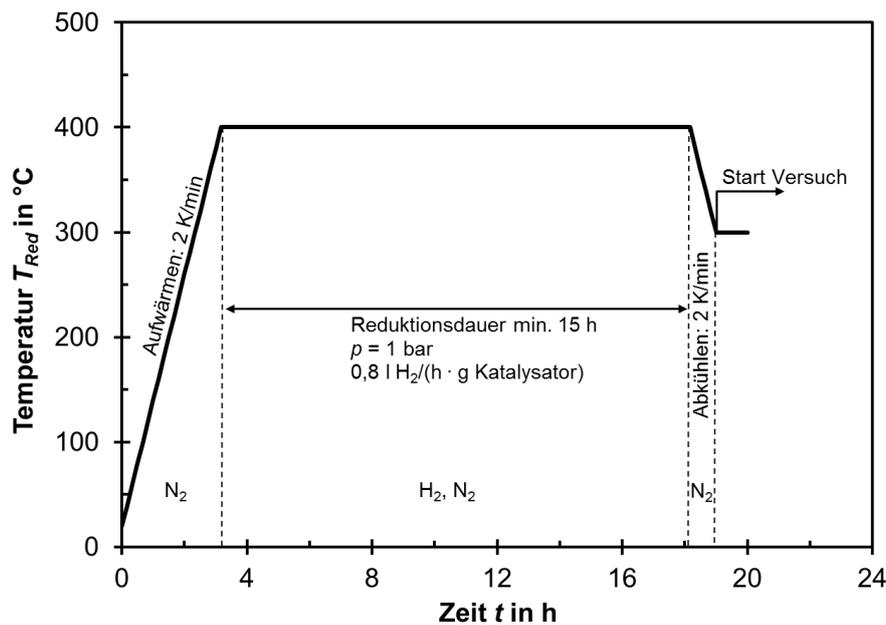


Abb. 10.50: Vorgehen bei der Reduktion der eingesetzten Katalysatoren

Es wurden H_2/CO -Verhältnisse von 4 – 7,15 und Temperaturen von 180 – 300 °C eingestellt. Stöchiometrische Verhältnisse wurden im Rahmen der G/S-Versuche nicht eingestellt, um Katalysatordeaktivierung zu vermeiden. Als interner Standard wurde N_2 verwendet. Die Messdaten wurden auf Reproduzierbarkeit geprüft.

Ergebnisse

Am Nickel-basierten Katalysator ist bereits bei 180 °C CO -Umsatz messbar (Abb. 10.51). Ab ca. 247 °C reichen die Verlustwärmeströme über die Reaktorwand nicht mehr aus, um die Reaktionswärme abzuführen. Dadurch steigen die Temperatur und damit der Umsatz unkontrolliert bis zum Erreichen des Gleichgewichtes an, es kommt zu Hot-Spots im Festbett.

Manche Autoren [23, 257] berichten von einer höheren Methanisierungsaktivität für Ruthenium gegenüber Nickel. Zudem besteht bei Nickel die Gefahr der Carbonylbildung bei niedrigen Temperaturen, sodass außerdem Ruthenium getestet wurde. Das Edelmetall ist mit über 1000 €/kg wesentlich teurer als Nickel (Größenordnung 10 €/kg), sodass der Einsatz nur Sinn macht, wenn sich mit wesentlich weniger Aktivmasse-Anteil eine höhere Aktivität zeigt. Der Anteil an Aktivkomponente bei dem kommerziellen Katalysator ist nicht bekannt, ist typischerweise aber deutlich höher als 5 Ma.-%. Verglichen wird im Folgenden der Umsatz bei gleichem Gesamtgewicht des Katalysators.

Der eingesetzte Ruthenium-Katalysator zeigt im direkten Vergleich mit dem Nickel-Katalysator NiKom1 bei gleicher Temperatur einen wesentlich geringeren Umsatz (Abb. 10.51). Der Ruthenium-Katalysator weist bei gleichem Umsatz ein höheres $S_{CH_4,CO}$ auf, was vermutlich mit der verminderten Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen zu erklären ist. Bei gleicher Temperatur zeigt der Nickel-basierte Katalysator eine höhere Methan-Selektivität.

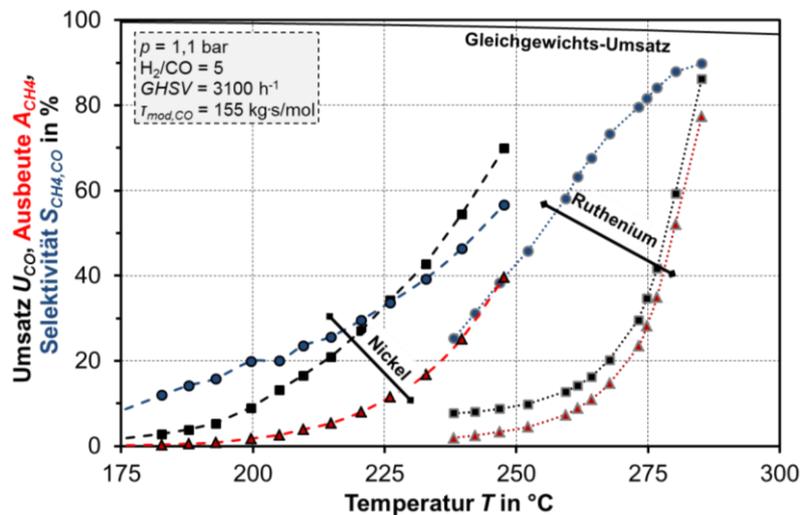


Abb. 10.51: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des kommerziellen Nickel-basierten Katalysators NiKom1 mit einem mit 5 Ma.-% Ruthenium beschichteten Katalysator

Der geringere Massenanteil an Aktivkomponente könnte die geringere Aktivität des Ruthenium-Katalysators erklären. Zudem wird ein mit Promotoren optimierter kommerzieller Methanisierungskatalysator mit einem einfachen beschichteten Katalysator verglichen. Es hat sich aber gezeigt, dass für die Methanisierung bei tiefen Temperaturen auf kommerziell erhältlich Methanisierungskatalysatoren zurückgegriffen werden kann.

Neben der Aktivität ist die Selektivität wichtig. Die CH₄-Selektivität beträgt bei 200 °C lediglich ca. 20 % (Abb. 10.52). Bei niedrigen Temperaturen wird demnach ein großer Anteil an Nebenprodukten gebildet. Zusätzlich zu den gemessenen Komponenten (bis einschließlich C₄) können Kohlenwasserstoffe mit größerer Anzahl an C-Atomen gebildet werden. Diese Anteile kondensieren in der Kühlfalle, welche der Analytik vorgeschaltet ist, aus. Im Kondensat konnte eine ölige Phase ausgemacht werden. Die messtechnisch nicht erfassbaren Produktkomponenten sind über eine Kohlenstoff-Bilanz zugänglich und werden als C₅₊ zusammengefasst (gerechnet mit fünf C-Atomen pro Molekül). Es zeigt sich, dass über den gemessenen Temperaturbereich die Selektivität des Ni-Katalysators für höhere Kohlenwasserstoffe abnimmt. Mit steigender Temperaturen nimmt auch die Selektivität zu CO₂ zu, was für ein verstärktes Ablaufen der CO-Konvertierung (Gl. 2) spricht. Beide Erkenntnisse decken sich mit denen aus der Literatur (Kap. 2.1). Die Methan-Selektivität steigt im untersuchten Bereich mit zunehmender Temperatur. Für höhere Temperaturen ist ein Maximum zu erwarten. Sobald der Anteil an C₂₊-Komponenten sehr gering wird, führt eine weitere Temperaturerhöhung durch die Zunahme an CO₂ zu einer Abnahme der Selektivität. Inui et al [26] haben dieses Maximum für die CH₄-Selektivität bei etwa 260 – 270 °C gemessen. Der Vorteil der isothermen Reaktorkonzepte wie der Dreiphasen-Methanisierung könnte also eine höhere Selektivität gegenüber adiabaten Festbettreaktoren sein.

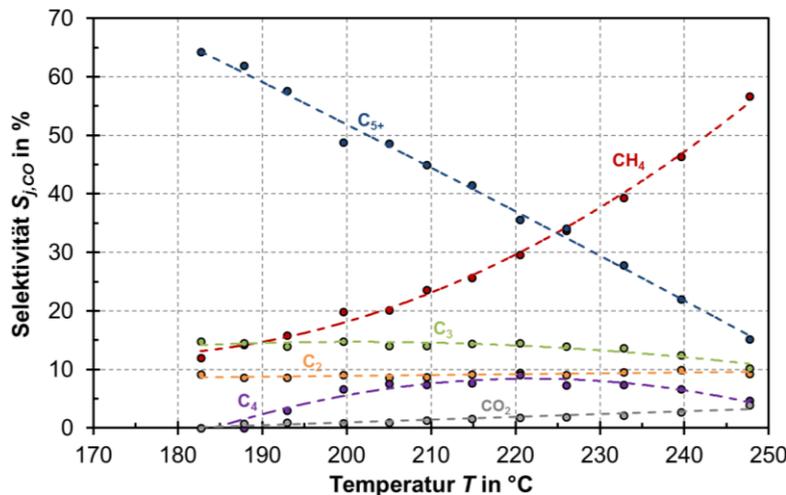


Abb. 10.52: Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten für die in Abb. 10.51 gezeigten Versuche mit dem Nickel-Katalysator

Für den Katalysator NiKom1 wurde, wie nachfolgend beschrieben, eine Formalkinetik ermittelt. Ruthenium als Aktivkomponente wurde aufgrund der gezeigten Ergebnisse nicht weiter untersucht. Nach Beendigung der Versuche wurde die Versuchsanlage zur Festbett-Methanisierung demontiert, um eine Blasensäulen-Methanisierung aufzubauen. Nach der Demontage konnte ein weiterer kommerzieller Nickel-basierter Katalysator, NiKom2, erhalten werden. Da dieser eine höhere Aktivität als NiKom1 aufweist (siehe Abb. 10.54), wurde der neue Nickel-basierte Katalysator NiKom2 für alle Versuche im Blasensäulenreaktor eingesetzt.

Bestimmung der Kinetik von Katalysator NiKom1

Zur Ermittlung der Kinetik wird der Reaktor als PFR (plug flow reactor) ausgewertet. Für die Kinetik wird ein einfacher Potenzansatz nach Gl. 191 verwendet. Durch Variation des Geschwindigkeitskoeffizienten $^m k$ und der Reaktionsordnungen in Kohlenstoffmonoxid (a) und Wasserstoff (b) werden die Kurvenverläufe in der Auftragung des Gesamtumsatzes U_{CO} über $t_{mod,CO}$ an die Messdaten angepasst. Die Bestimmung von $^m k$ erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe der Software MATLAB.

$$^m r_{CO} = -^m k \cdot p_{CO}^a \cdot p_{H_2}^b \quad \text{Gl. 191}$$

Die Anpassung wird bei 4 Temperaturen im Bereich zwischen 220 °C und 245 °C für jeweils drei H₂/CO-Verhältnisse (4; 5; 7,15) und drei $t_{mod,CO}$ pro Temperatur und H₂/CO-Verhältnis durchgeführt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 10.40 aufgelistet. Die Werte liegen im typischen Bereich für die CO-Methanisierung (Vergleich Kap. 2.3). Interessant ist, dass für CO eine positive Reaktionsordnung ermittelt wurde. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Messwerte mit Wasserstoffüberschuss durchgeführt wurden, sodass der Effekt der CO-Vergiftung des Katalysators weniger ins Gewicht fällt.

Tab. 10.40: Ermittelte kinetische Parameter für den kommerziellen Nickel-basierten Katalysator NiKom1

Parameter	E_A in kJ/mol	${}^m k_0$ in mol \cdot bar $^{-0,85}$ /(kg \cdot s)	a (CO)	b (H ₂)
Wert	95,9	1,008 10 ⁸	0,15	0,7

Abb. 10.53 zeigt die nach der Anpassung der kinetischen Parameter mit Gl. 191 berechneten Umsatzverläufe und im Vergleich die Messdaten für H₂/CO = 4 und 5 bei konstantem $\tau_{mod,CO} = 155$ kg \cdot s/mol. Es wird deutlich, dass die Messdaten mit der ermittelten Kinetik ab etwa 200 °C gut abgebildet werden können. Im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 200 °C fallen die berechneten Umsätze zu hoch aus. Ein Grund dafür könnte sein, dass die kinetischen Parameter im Temperaturbereich von 220 – 245 °C bestimmt wurden. Im unteren Temperaturbereich zeigt der Katalysator sehr geringe Selektivitäten, höhere Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt gebildet.

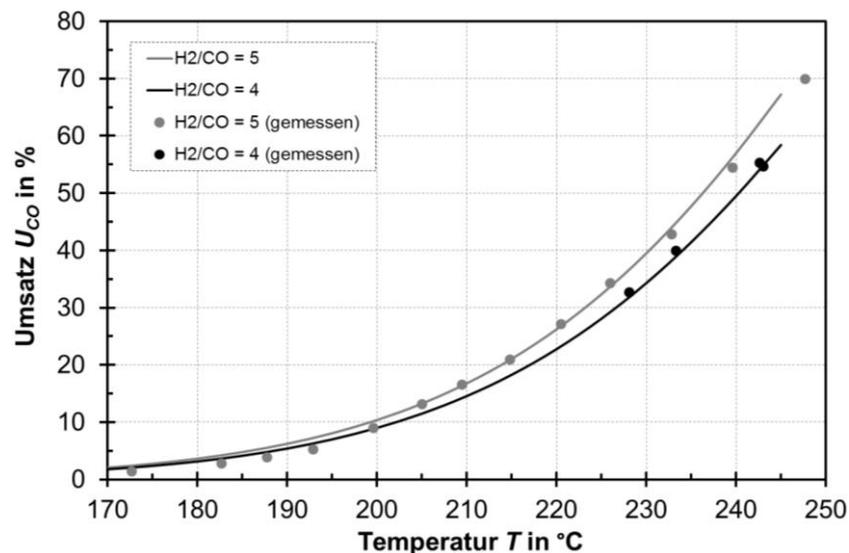


Abb. 10.53: Vergleich von Messwerten mit berechneten Werten für $\tau_{mod,CO} = 155$ kg \cdot s/mol

Vergleich der kommerziellen Nickel-Katalysatoren NiKom1 und NiKom2 (A. Baudry, 2011)

A. Baudry hat 2011 an einer weiteren Methanisierungsanlage am Engler-Bunte-Institut die kommerziellen Nickel-basierten Katalysatoren NiKom1 und NiKom2 in einem stark verdünnten, isothermen Festbettreaktor mit Pulverschüttung ($d_p = 100 - 200$ μ m) verglichen. Wie Abb. 10.54 zeigt, ist die Aktivität von NiKom2 bei gleicher Temperatur merklich höher, sodass bereits bei 280 °C Vollumsatz erreicht wird. Daher wurde in der Blasensäule lediglich der Katalysator NiKom2 eingesetzt. Für NiKom2 wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings keine Kinetik bestimmt.

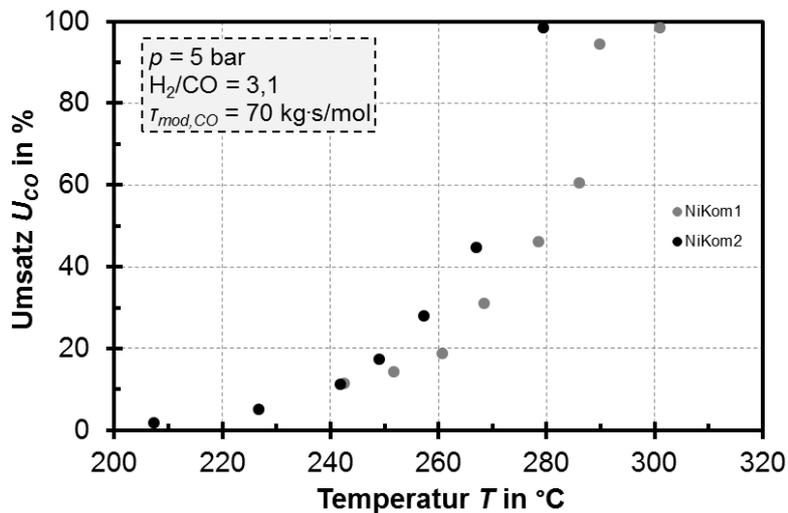


Abb. 10.54: Vergleich zweier Nickel-basierter kommerzieller Katalysatoren in einem Festbettreaktor mit stark verdünnter Pulverschüttung

Tab. 10.41: Vergleich der Reaktorleistungen bei der CO-Methanisierung (Literatur, Versuche vom Engler-Bunte-Institut und Versuche aus dieser Arbeit)

Autor	Baudry (EBI), 2011	Diese Arbeit (Kap. 10.5.3)	Inui, 1978 [26]	Liu, 2012 [251]
Katalysator	NiKom2	NiKom1	Ni/SiO ₂	Ni-basiert
Verfahren	Festbett isotherm	Festbett isotherm	Festbett isotherm	Mikro-Kanal, isotherm
T in °C	≈ 290	242	310	350
p _{CO} in bar	0,11	0,08	0,06	≈ 7,5
H ₂ /CO	3,1	5	3	3,1
T _{mod,CO} in kg·s/mol	70	107	unbekannt	unbekannt
MBR in 1/h	700	122	325	1427
GHSV in 1/h	4611*	1800*	2400*	30 000*
U _{CO} in %	98	45,2	67,3	≈ 19,5
S _{CH4} in %	≈ 62	60	80,6	≈ 100

* ohne Inertgas und ggf. ohne Verdünnung des Festbettes, stöchiometrisch

10.5.4 Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor

Katalysatorreduktion in der Flüssigphase

Da die Reduktion in der Flüssigphase die einfachste Variante wäre, wurden verschiedene Ansätze untersucht, um diese zu optimieren. Die in Abb. 10.55 dargestellten Messpunkte zeigen die gemessenen Umsätze der CO-Methanisierung direkt nach der Reduktion des Katalysators in der Flüssigphase. Bei dem zuerst durchgeführten Reduktionsversuch (Reduktion bei 270 °C und 1 bar) konnten hohe Umsätze von über 80 % gemessen werden. Diese Messung sollte als neuer Referenzpunkt dienen, um die zu untersuchenden Reduktionsmethoden beurteilen zu können. Aufgrund des guten Umsatzes sollte der Referenzpunkt reproduziert werden. Bei der Reduktion lagen die Umsätze jedoch wesentlich unter dem zuvor gemessenen CO-Umsatz.

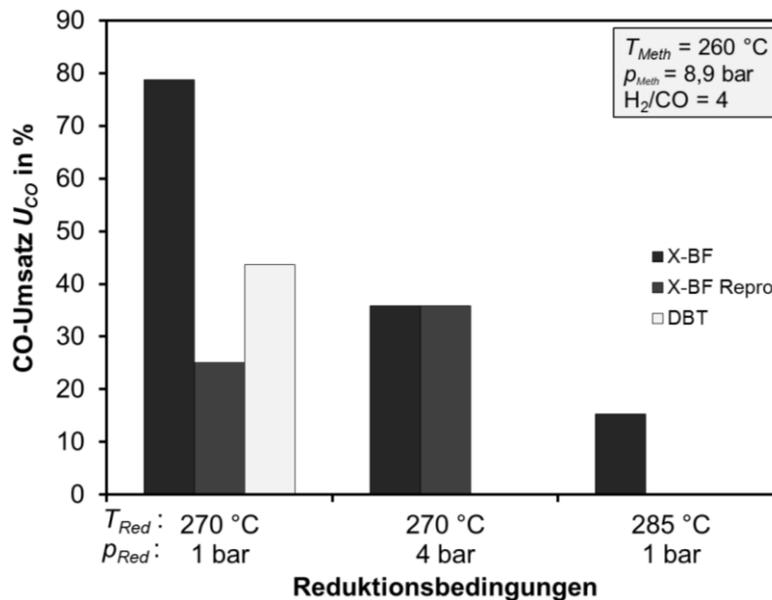


Abb. 10.55: Vergleich der CO-Umsätze bei verschiedenen Reduktionsmethoden in der Flüssigphase (Kampagnen M-B-10 – M-B-15); $y_{H_2,Red} = 100\%$

Der nächste Reduktionsversuch wurde bei gleicher Temperatur, aber erhöhtem Druck (4 bar) durchgeführt. Durch Drucksteigerung sollte der G/L-Stoffübergang des Wasserstoffs verbessert werden. Bei der Durchführung dieses Reduktionsversuches konnte ein Druckanstieg auf über 20 bar innerhalb der Laboranlage festgestellt werden. Dieser Druckanstieg ist vermutlich auf eine Verstopfung des Kühlrohres nach dem Reaktor zurückzuführen. Jedoch normalisierte sich der Druck in der Anlage wieder und der Reduktionsversuch wurde fortgesetzt. Entgegen den Erwartungen liegen die Umsätze unterhalb des Referenzpunktes. Bei der Reproduktion dieses Versuches konnte wieder ein Druckanstieg auf über 20 bar in der Laboranlage beobachtet werden. Als Ursache hierfür konnte eine Verstopfung durch einen weißen, bei Umgebungsbedingungen sublimierenden Stoff am Eintritt des Kühlrohres ($T \approx 3\text{ °C}$) lokalisiert werden (siehe Kap. 7.2, Abb. 7.4). Eine IR-Analyse des Feststoffes ergab, dass dieser aus Silizium und Sauerstoff-Komponenten besteht. Dies lässt vermuten, dass eine Zersetzung des eingesetzten Silikonöls beim Reduzieren unter Druck stattfindet. Nachdem die Verstopfung beseitigt wurde, konnte die Reproduktion fortgesetzt werden. Die anschließende Messung des CO-Umsatzes zeigt ähnliche Ergebnisse wie der vorhergegangene Reduzierversuch unter gleichen Bedingungen. Die Reduktion des Katalysators unter erhöhtem Druck in X-BF hat sich als ungeeignet herausgestellt, da reproduzierbar eine Verstopfung des Kühlrohres durch Zersetzungsprodukte des Silikonöls auftritt.

Der Reduktionsversuch mit erhöhter Temperatur führt zu den geringsten Umsätzen bei Referenzbedingungen. Insgesamt kann festgehalten werden, dass bei der Verwendung von X-BF und Reduktion in der Flüssigphase keine Bedingungen eingestellt werden können, bei denen der Katalysator ausreichend reduziert wird, ohne die Flüssigkeit zu zersetzen. Zudem kann durch die überlagerte Zersetzung von X-BF während der Reduktion keine reproduzierbare Aktivität eingestellt werden.

Auch bei der Reduktion in DBT konnte keine reproduzierbare Aktivität erreicht werden. Tab. 10.42 vergleicht 2 Messpunkte im Reaktor DN 50, bei denen der Katalysator auf gleiche Weise reduziert wurde. Der Umsatz unterscheidet sich dabei um den Faktor 2.

Tab. 10.42: Vergleich der Umsätze eines Referenzpunktes zweier Kampagnen bei gleicher Reduktion in der Flüssigphase bei 270 °C und 1 bar

Kampagne	Umsatz U_{CO} in %	Bedingungen
M-B-4	34,05	Reaktor DN 50, $T_{Meth} = 253$ °C, $\rho_{Meth} = 5$ bar, $u_G = 0,5$ cm/s
M-B-15	15,22	

Siebanalyse Katalysator

Die Siebanalyse des Katalysators NiKom2, gesiebt auf 50 – 100 μm , ist in Abb. 10.56 gegeben.

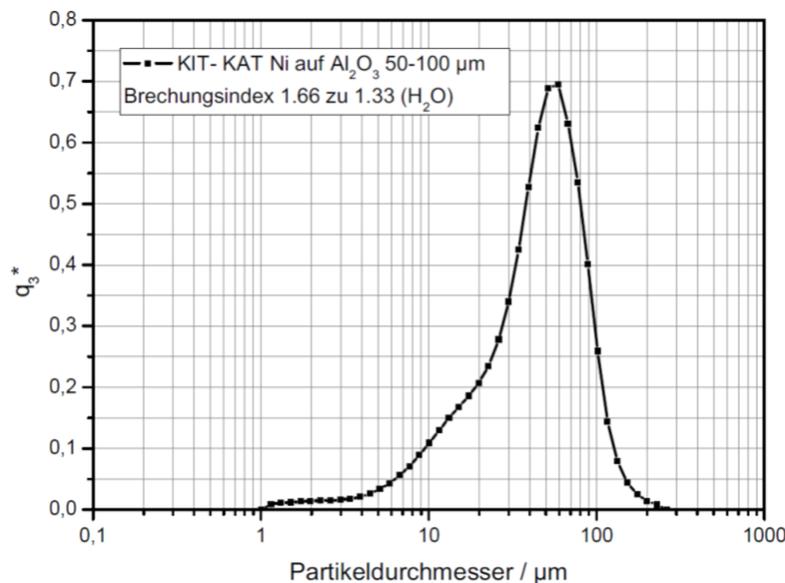


Abb. 10.56: Volumen-Partikelgrößenverteilung für den in der Blasensäule eingesetzten kommerziellen Nickel-basierten Katalysator; gesiebt auf 50 – 100 μm

CO-Methanisierung

Änderung des Umsatzes bei Druckänderung

Der Gesamtdruck ist keine direkte Einflussgröße auf den Umsatz, stattdessen bewirkt eine Partialdruckerhöhung eine verbesserte Gaslöslichkeit und damit eine höhere Reaktionsrate. Zudem wird $k_L a$ über die Gasdichte-Änderung beeinflusst. Je nach Aktivität des Katalysators kann sich die (indirekte) Druckabhängigkeit des Umsatzes ändern. Nachfolgend soll eine Druckerhöhung bei $u_G = \text{konst.}$ betrachtet werden, damit bleibt die Verweilzeit konstant. Wie Abb. 10.57 zeigt, bewirkt eine Druckerhöhung beim aktiveren Katalysator (extern reduziert) eine Umsatzzunahme, während beim in der Flüssigphase reduzierten Katalysator eine Druckerhöhung eine Umsatzabnahme bewirkt. Bei gleichem u_G bewirkt eine Verdopplung des Drucks eine Verdopplung der Katalysatorbelastung. Bei den Versuchen mit dem aktiven Katalysator liegt vermutlich keine kinetische Limitierung vor, sodass die positiven Effekte der Druckerhöhung (Erhöhung Löslichkeit und $k_L a$) gegenüber der erhöhten

Katalysatorbelastung überwiegen. Beim unzureichend reduzierten Katalysator liegt vermutlich eine mikrokinetische Limitierung vor und der überproportional positive Effekt der Druckerhöhung auf den Stoffübergang (Erklärung siehe Seite 126) kommt nicht zum Tragen.

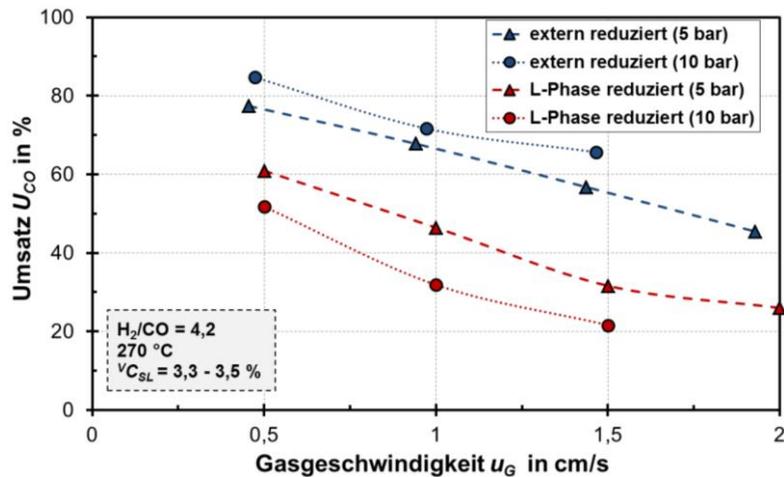


Abb. 10.57: Einfluss der Katalysatoraktivität auf die Druckabhängigkeit des Umsatzes im Reaktor DN 50 (Kampagnen M-B-4 und M-B-22 entsprechend Tab. 10.5)

Einfluss des Feststoffanteils

Wie Abb. 10.58 zu entnehmen ist, nimmt der Umsatz mit zunehmendem v_{CSL} im untersuchten Bereich zu. Allerdings wurden aufgrund der drohenden Desaktivierung des Katalysators bei der CO-Methanisierung keine Punkte zwischen 3,2 % und 9 % mehr gemessen. Daher ist unklar, ob dazwischen ein Maximum des Umsatzes zu erwarten ist. Details zum Einfluss von v_{CSL} auf Mikro- und Makrokinetik sind in Kap. 7.4 am Beispiel der CO_2 -Methanisierung beschrieben.

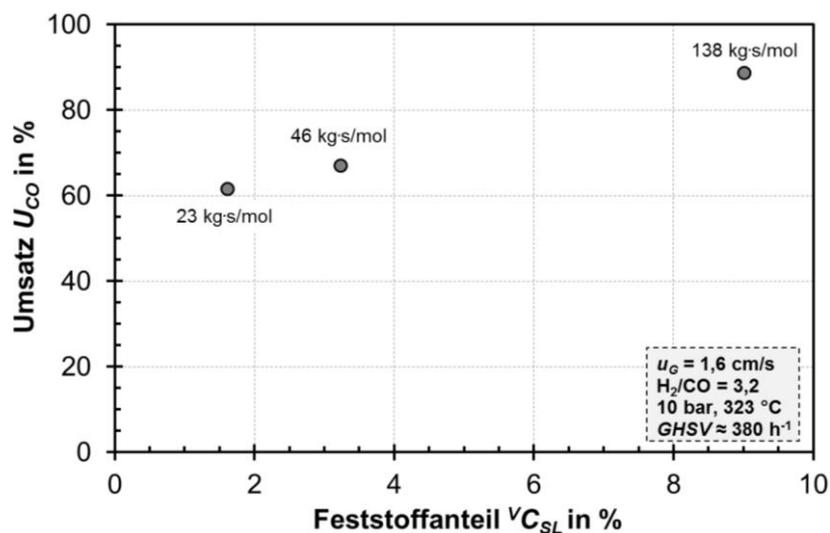


Abb. 10.58: Einfluss des Feststoffgehalts auf den CO-Umsatz im Reaktor DN 25 (Kampagne M-B-20) mit Angabe von $t_{mod,CO}$ für den jeweiligen Messpunkt

Einfluss des Synthesegasverhältnisses

Der Einfluss des H₂/CO-Verhältnisses ist bei der Methanisierung von CO geringer als bei der CO₂-Methanisierung (CO: Tab. 10.43, CO₂: Kap. 7.4). Bei gleichem u_G , allerdings unterschiedlicher Katalysatorbelastung, lässt sich der Umsatz durch eine Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses von 3,2 auf 4,05 um ca. 9 % steigern. Hierbei fällt jedoch auf, dass die Methanbildungsrate nur unwesentlich zunimmt. Der bessere Umsatz bei H₂/CO = 4,05 ist vermutlich (auch) auf die geringere Katalysatorbelastung zurückzuführen.

Tab. 10.43: Vergleich zwischen zwei Punkten (CO-Methanisierung) mit unterschiedlichem H₂/CO-Verhältnis (270 °C, 10 bar, 16 Vol.-% Argon im Eduktgas, Kampagne M-B-19)

H ₂ /CO	u_G in cm/s	$T_{mod,CO}$ in kg's/mol	GHSV in h ⁻¹	MBR in h ⁻¹	U_{CO} in %
3,2	1,1	54	≈ 300	31,5	59
4,05	1,1	63	≈ 300	32	68

CO₂-Methanisierung

Abschätzung des Flüssigkeitsverlustes für DBT

In Tab. 10.44 wird der Austrag an DBT durch Verdunstung abgeschätzt. Die Bedingungen entsprechen denen für Abb. 7.21. Bei der Berechnung wird angenommen, dass das austretende Gas mit DBT gesättigt ist. Das Flüssigkeitsinventar des Reaktors beträgt bei Kampagne M-B-20 etwa 230 g DBT, sodass bei hohen Austrittstemperaturen mit einer merklichen Füllstandsabnahme zu rechnen ist (> 10 %/h bei $T_{aus} = 310$ °C). Bei den Versuchen in dieser Arbeit wurde der Reaktor jedoch so beheizt, dass der Reaktorteil am Kopf des Reaktors, in dem keine Flüssigkeit vorliegt, kälter ist als der mit Flüssigkeit gefüllte Teil (schätzungsweise 200 – 250 °C). Damit konnte der Austrag an DBT deutlich vermindert werden. Die genaue Austrittstemperatur des Gases konnte jedoch nicht messtechnisch erfasst werden, da aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit der Wärmeübergang an das Thermoelement zu gering war im Vergleich zur Wärmeleitung im Thermoelement.

Tab. 10.44: Berechnung des Austrags an DBT für verschiedene Austrittstemperaturen ergänzend zu Abb. 7.21 (5 bar); Annahme: Gas mit DBT gesättigt

T_{aus} in °C	p_v in bar	$^v\phi_{aus}$ in l/h	$^n\phi_{aus}$ in mol/h	$y_{DBT,aus}$ in %	$^m\phi_{DBT,aus}$ in g/h
250	0,037	50	2,23	0,74	4,5
280	0,099			1,98	12
310	0,223			4,46	27

Hydrodynamische Untersuchungen mit parallel ablaufender Reaktion

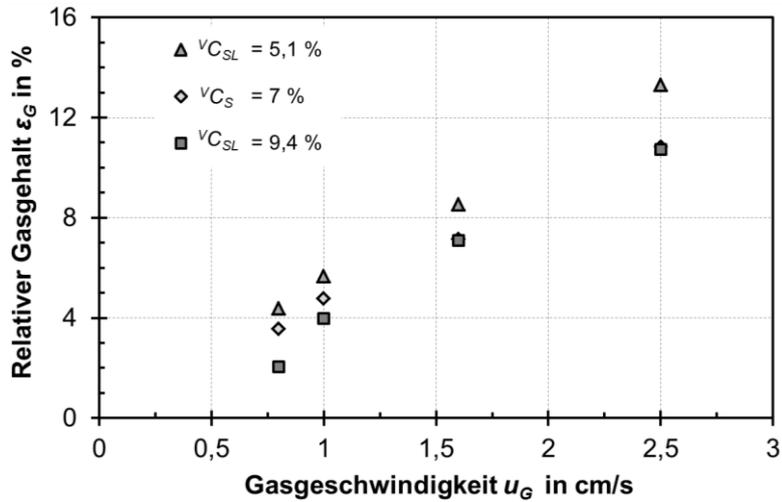


Abb. 10.59: Relativer Gasgehalt bei Kampagne M-B-21 im Glasreaktor (5 bar, 260 °C)

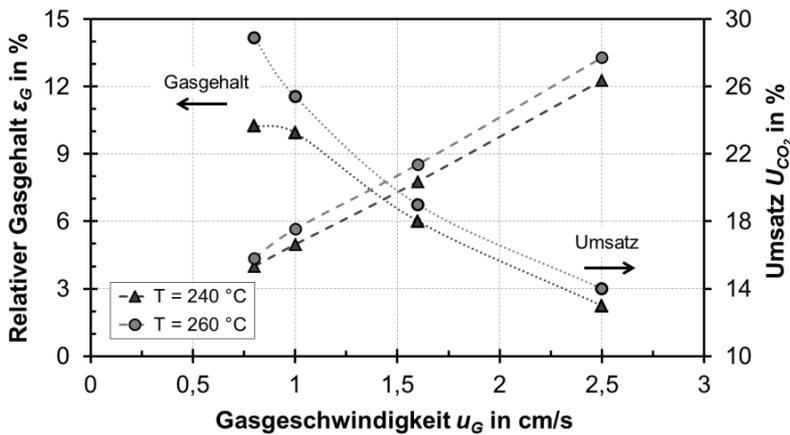


Abb. 10.60: Relativer Gasgehalt und CO₂-Umsatz bei Kampagne M-B-21 im Glasreaktor (5 bar, $v_{C_{SL}} = 5,1\%$)

Katalysatorstabilität

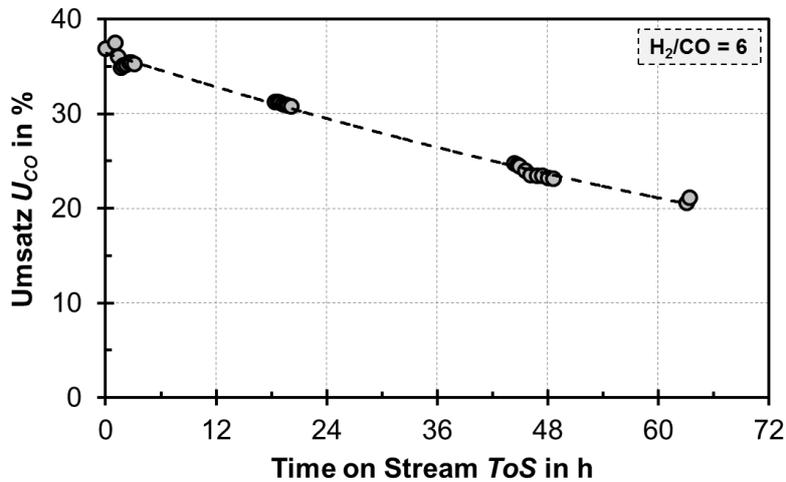


Abb. 10.61: Katalysatorstabilität bei überstöchiometrischer CO-Methanisierung mit in X-BF reduziertem Katalysator (270 °C; 10,5 bar; Kampagne M-B-14)

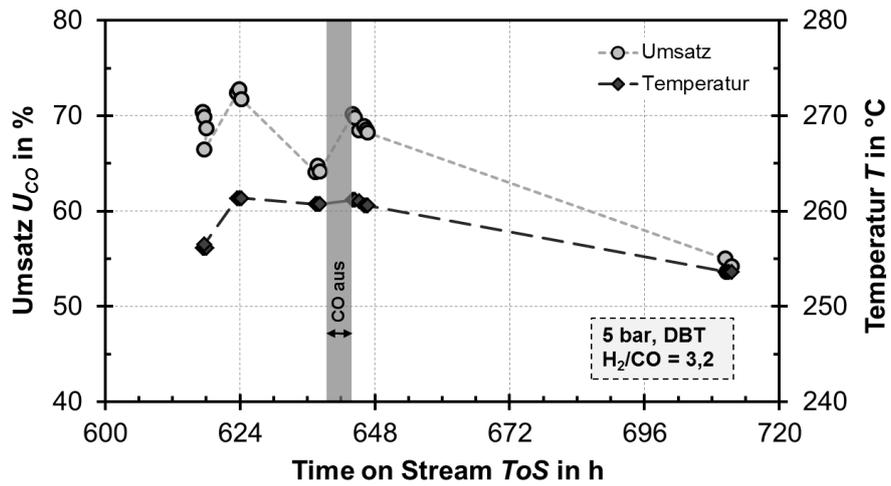


Abb. 10.62: Stabilität des Katalysators bei der CO-Methanisierung bei Kampagne M-B-18; Vorgeschichte: CO₂-Versuche mit O₂-Zugabe

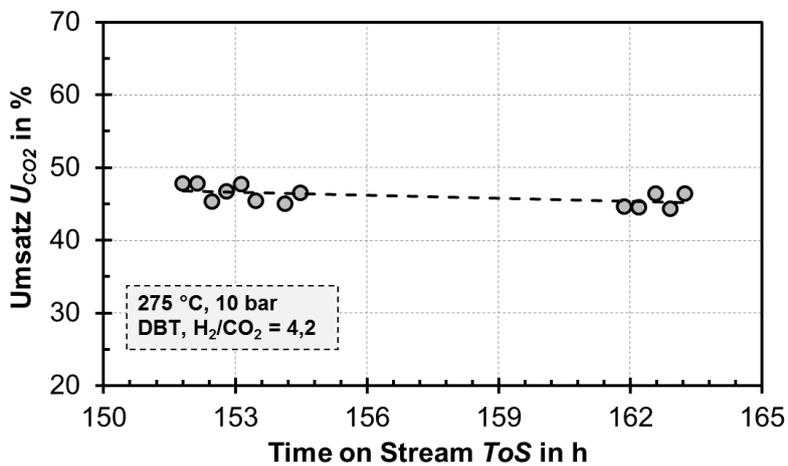


Abb. 10.63: Stabilität des Katalysators bei der CO₂-Methanisierung bei Kampagne M-B-19

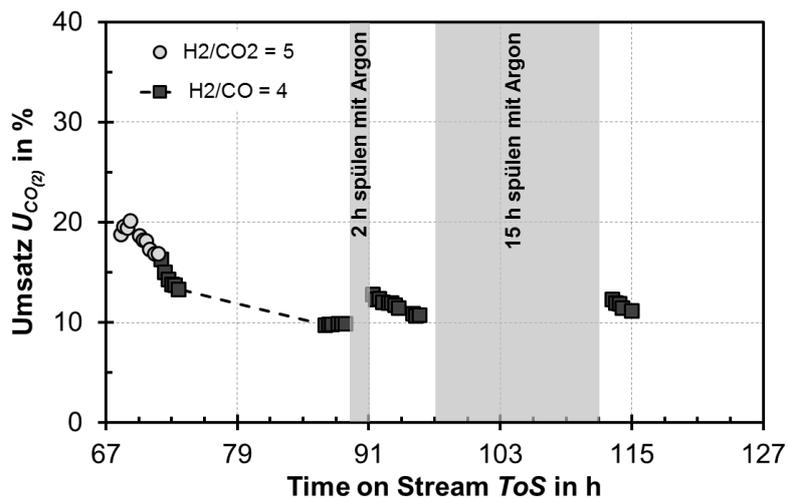


Abb. 10.64: Einfluss von Argon-Spülung auf die Aktivität des Katalysators (X-BF, 280 °C; 1 bar; Kampagne M-B-14)

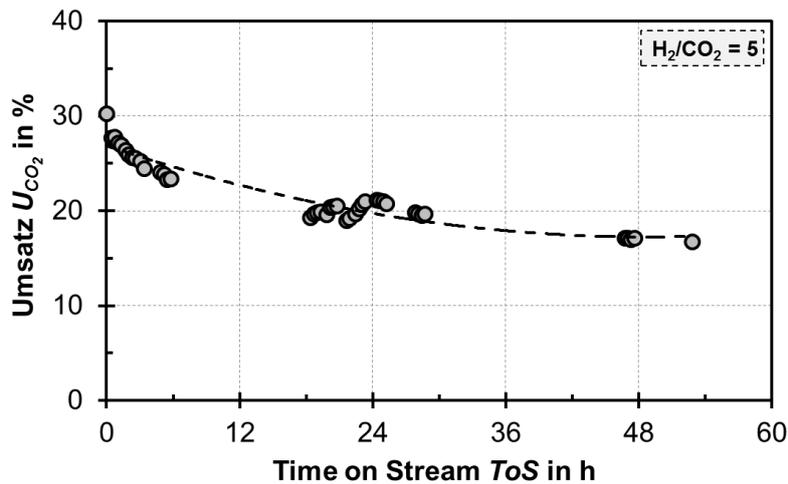


Abb. 10.65: Katalysatorstabilität bei überstöchiometrischer CO_2 -Methanisierung mit in X-BF reduziertem Katalysator (260 °C; 5 bar; Kampagne M-B-12)

Tab. 10.45: Vergleich der von Müller et al. [258] unter O_2 -Zugabe gemessenen Umsätze mit eigenen Gleichgewichtsberechnungen (360 °C, 1 bar, $H_2/CO_2 = 4$)

y_{O_2} in %	U_{CO_2} nach Müller et al.	U_{CO_2} im GGW
0	85,5	85,6
3,1	71,4	71,4
5	63,0	62,8

Die Stabilität des Katalysators NiKom2 bei der CO_2 -Methanisierung unter O_2 -Zugabe ist in Abb. 10.66 gezeigt. Der Umsatzabfall zwischen Stunde 144 und 210 ist auf die Temperaturabnahme zurückzuführen, nicht auf eine Desaktivierung. Die Versuchsstunden vor der O_2 -Zugabe wurden verwendet, um die Aktivität des Katalysators ohne O_2 -Zugabe zu testen. Die dabei eingestellten Punkte sind in Tab. 10.46 dargestellt.

Tab. 10.46: Vorversuche zum Test der Katalysatoraktivität vor den Versuchen zum O_2 -Einfluss auf die Katalysatorstabilität (DBT; Kampagne M-B-18)

	p in bar	T in °C	Gas	u_G in cm/s	U_{CO_2} in %
Punkt 1	5	265	$H_2/CO = 4$	0,5	57
Punkt 2	10	268	$H_2/CO = 4$	0,25	70,5
Punkt 3	10	270	$H_2/CO_2 = 4$	0,9	53

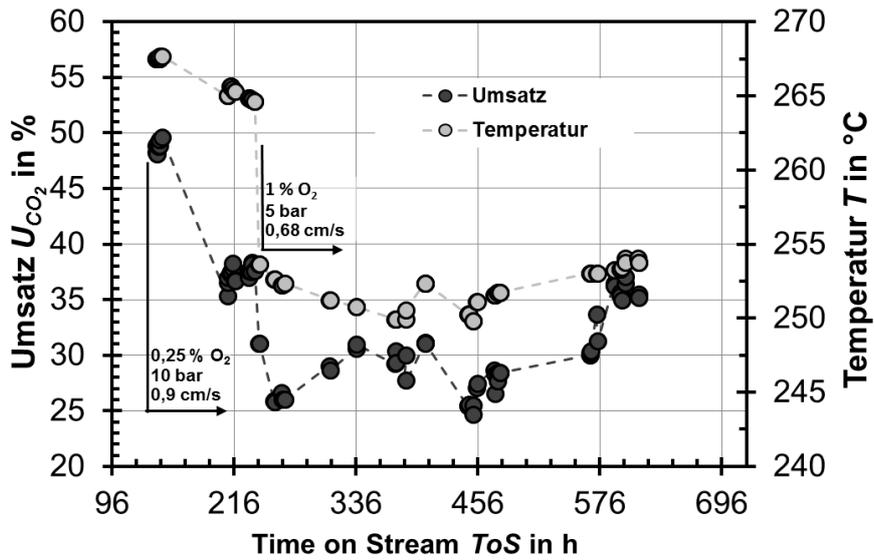


Abb. 10.66: Katalysatorstabilität bei der CO_2 -Methanisierung unter Zugabe von O_2 mit in der Flüssigkeit reduziertem Katalysator ($H_2/CO_2 = 4$; DBT; Kampagne M-B-18)

Zersetzung von DBT bei Methanisierungsversuchen

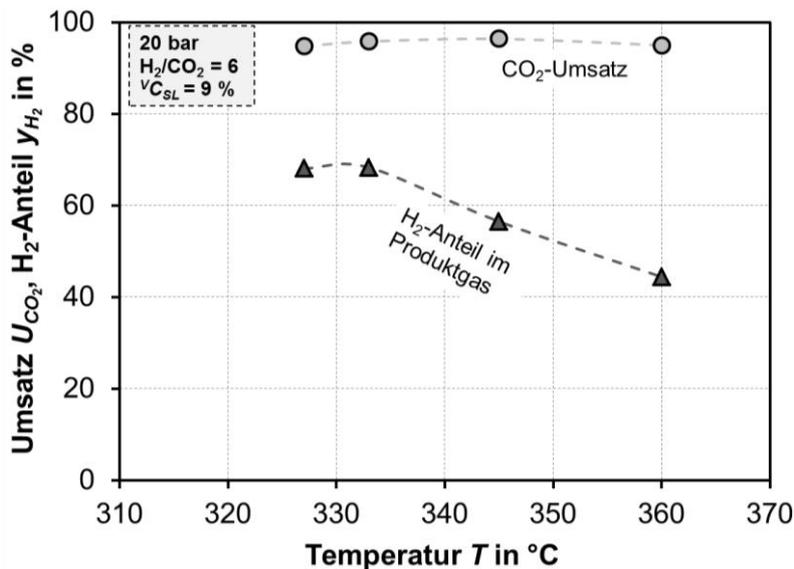


Abb. 10.67: Durch Hydrierung von DBT verursachter Abfall im H_2 -Anteil im Produktgas bei der CO_2 -Methanisierung (Kampagne M-B-20)

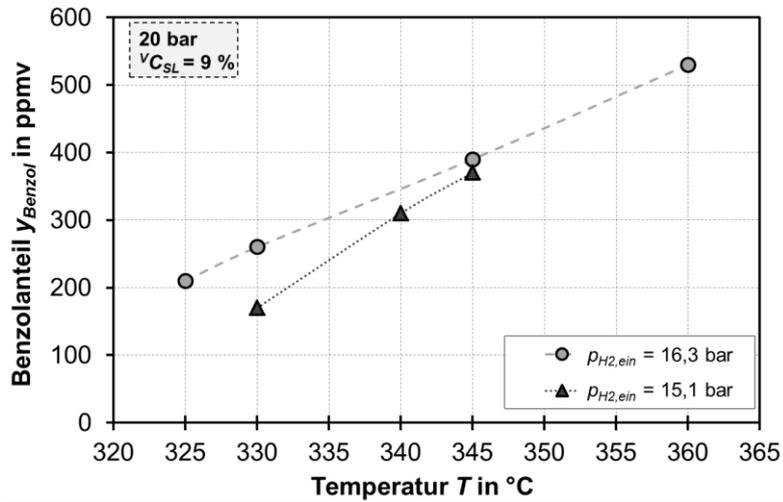


Abb. 10.68: Benzol als Zersetzungsprodukt von DBT im Produktgas der CO₂-Methanisierung bei Kampagne M-B-20 (Probenahme mit Gasbeutel nach der Kühlfalle, Messung an einem μ -GC, Messung daher lediglich grober Richtwert)

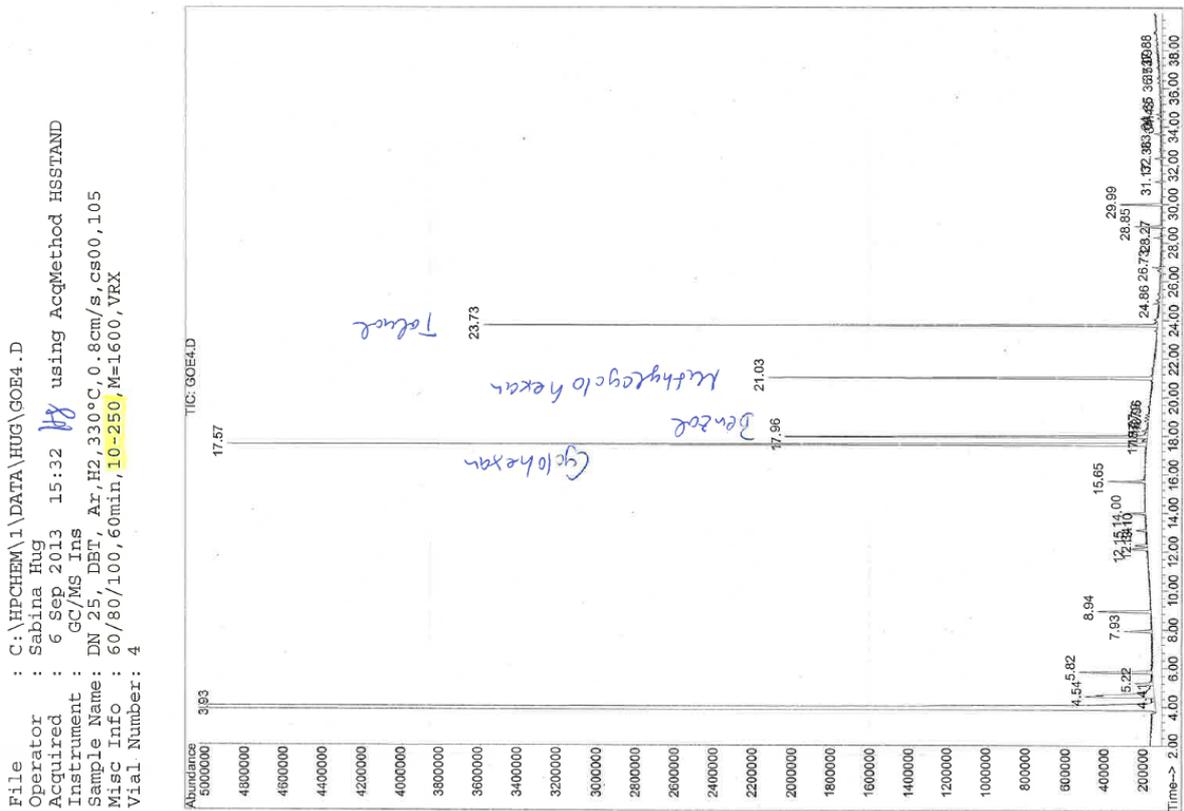


Abb. 10.69: GC-MS-Analyse für einen Versuchspunkt in DBT ohne CO bzw. CO₂ bei T = 330 °C, p = 20 bar, p_{H₂} = 14 bar, p_{Ar} = 6 bar, u_G = 0,8 cm/s und V_{CSL} = 9 %

11. Literaturverzeichnis

- [1] P. SABATIER, J.B. SENDERENS: Nouvelles synthèses du méthane. C. R. Acad. Sci. Paris, 1902, pp. 514-516.
- [2] B.E. KOEL, J. KIM: *Promoters and Poisons*. In: Handbook of heterogeneous catalysis. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schuth, J. Weitkamp (Eds.), WILEY-VCH, Weinheim, 2008.
- [3] M. WOLF: *Minimierung des Druckverlusts durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für ein stationäres PEM-Brennstoffzellenheizgerät*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Dissertation. 2010
- [4] W.R. MILLER, F.I. HONEA, R.A. LANG, T.E. BERTY, R.C. DELANEY: Great Plains Coal Gasification Plant Start-Up and Modification Report. DOE/CH/10088-2018, Fluor Technology, Inc., Irvine, CA, 1986.
- [5] C.-J. YANG, R.B. JACKSON: China's synthetic natural gas revolution. In: *Nature Clim. Change* 3 (2013), S. 852-854.
- [6] W. KÖPPEL, S. BAJOHR, F. GRAF, R. REIMERT: SNG aus Biomasse - Verfahrenstechnische Grundlagen und Herausforderungen. In: *Gwf-Gas Erdgas* 148 (2007), S. 87-94.
- [7] M. GASSNER, F. MARÉCHAL: Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. In: *Biomass and Bioenergy* 33 (2009), S. 1587-1604.
- [8] S. BAJOHR, R. REIMERT: Production of Methane (SNG) from Biomass via the Thermochemical Route. World Gas Conference (WGC), Buenos Aires 2009.
- [9] C.M. VAN DER MEIJDEN, H.J. VERINGA, L.P.L.M. RABOU: The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency. In: *Biomass and Bioenergy* 34 (2010), S. 302-311.
- [10] J. KOPYSCINSKI, T.J. SCHILDHAUER, S.M.A. BIOLLAZ: Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I—Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), S. 924-934.
- [11] S. HEYNE, H. THUNMAN, S. HARVEY: Extending existing combined heat and power plants for synthetic natural gas production. In: *International Journal of Energy Research* 36 (2012), S. 670-681.
- [12] I. GUNNARSSON: Efficient transfer of biomass to bio-SNG of high quality: The GoBiGas-project. G.E. AB, Nordic Baltic BIOENERGY, Oslo, 2013.
- [13] S. RIEKE: Das Erdgasnetz als Systemintegrator zur Verstetigung von Wind- und Solarstrom. In: *energie/wasser-praxis* 61 (2010), S. 66-72.
- [14] M. GÖTZ, F. ORTLOFF, S. BAJOHR, F. GRAF: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur. In: *gwf-Gas Erdgas* 152 (2011), S. 200-210.
- [15] M. GÖTZ, R. REIMERT, D. BUCHHOLZ, S. BAJOHR: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation. International Gas Union Research Conference, Seoul, Republic of Korea 2011.
- [16] M. STERNER, M. JENTSCH, U. HOLZHAMMER: Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes. Gutachten für Greenpeace Energy e.G., Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES), Kassel, 2011.

- [17] S. BAJOHR, M. GÖTZ, F. GRAF, T. KOLB: Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette. In: *gwf-Gas Erdgas* 153 (2012), S. 328-335.
- [18] DVGW: G 260 : Gasbeschaffenheit. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches Bonn, 2013.
- [19] DVGW: G 262 : Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches Bonn, 2011.
- [20] DIN 51624 : Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2008.
- [21] D.B. BLUM, M.B. SHERWIN, M.E. FRANK: *Liquid-Phase Methanation of High Concentration CO Synthesis Gas*. In: *Methanation of Synthesis Gas*. American Chemical Society, 1975, pp. 149-159.
- [22] G.A. MILLS, F.W. STEFFGEN: Catalytic Methanation. In: *Catalysis Reviews* 8 (1974), S. 159-210.
- [23] M.A. VANNICE: The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals. In: *Journal of Catalysis* 37 (1975), S. 462-473.
- [24] S.-I. FUJITA, N. TAKEZAWA: Difference in the selectivity of CO and CO₂ methanation reactions. In: *Chemical Engineering Journal* 68 (1997), S. 63-68.
- [25] J. BECKER: *Untersuchungen zur Deaktivierung von Nickelkatalysatoren und Kinetik der gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Gase unter Druck*. Universität Karlsruhe, Dissertation. 1982
- [26] T. INUI, M. FUNABIKI, M. SUEHIRO, T. SEZUME: Methanation of CO₂ and CO on supported nickel-based composite catalysts. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 75 (1979), S. 787-802.
- [27] G.D. WEATHERBEE, C.H. BARTHOLOMEW: Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. In: *Journal of Catalysis* 77 (1982), S. 460-472.
- [28] K. MÜLLER, M. STÄDTER, F. RACHOW, D. HOFFMANNBECK, D. SCHMEISER: Sabatier-based CO₂-methanation by catalytic conversion. In: *Environ Earth Sci* (2013), S. 1-8.
- [29] K. KALTENMAIER: *Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken*. Universität Karlsruhe Dissertation. 1988
- [30] S. BAJOHR, F. GRAF, M. GÖTZ: Bewertung der Kopplung von PtG-Konzepten mit einer Biomassevergasung. In: *Gwf-Gas Erdgas* 154 (2013), S. 222-227.
- [31] G. MÜLLER-SYRING: Wasserstoff im Erdgasleitungsnetz. In: *HZwei* 11 (2011), S. 24-25.
- [32] G. MÜLLER-SYRING, M. HENEL, W. KÖPPEL, H. MLAKER, M. STERNER, T. HÖCHER: Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz. Abschlussbericht DVGW-Projekt G1-07-10, DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH. Bonn, 2013.
- [33] J. KOPYSCINSKI, T.J. SCHILDHAUER, S.M.A. BIOLLAZ: Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. In: *Fuel* 89 (2010), S. 1763-1783.
- [34] HALDOR TOPSØE: From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP™ - Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process. 2009.
- [35] A. ANDERLOHR: *Untersuchungen zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Gase in einer katalytischen Wirbelschicht*. Universität Karlsruhe, Chemieingenieurwesen, Dissertation. 1979

- [36] H. TOPSØE: Topsoe awarded the third coke oven gas to SNG plant in China. URL <http://www.topsoe.com/Media/News/2012/030112.aspx>. - Aktualisierungsdatum: 24.01.2014.
- [37] HALDOR TOPSØE: From coke oven gas to SNG using TREMP™ process. 2012.
- [38] Schutzrecht DE102011121930 A1. Patent (2013). M. BUXBAUM.
- [39] S. RIEKE: Erste industrielle Power-to-Gas-Anlage mit 6 Megawatt In: *gwf - Gas/Erdgas* 154 (2013), S. 660-664.
- [40] O. KURT, T. GÖTZE, J.A. SCHÖNROCK: Das e-gas-Projekt am Biogasanlagenstandort in Werlte In: *gwf - Gas/Erdgas* 155 (2014), S. 304-309.
- [41] R.P.W.J. STRUIS, T.J. SCHILDHAUER, I. CZEKAJ, M. JANOUSCH, S.M.A. BIOLLAZ, C. LUDWIG: Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. In: *Applied Catalysis A: General* 362 (2009), S. 121-128.
- [42] H. HAMMER: *Zur Reaktionstechnik von Blasensäulen-Reaktoren mit suspendiertem Katalysator*. Technische Universität Berlin, Habilitationsschrift. 1968
- [43] J.W. MARTIN: Liquid-Phase Methanation/Shift Process Development - Final Technical Report. Chem Systems, Inc., 1982.
- [44] I. CHEM SYSTEMS: Liquid Phase Methanation/Shift Pilot Plant Operation and Laboratory Support Work - Final Report New York, 1979.
- [45] G.H. GRAAF, H.J. SMIT, E.J. STAMHUIS, A.A.C.M. BEENACKERS: Gas-liquid solubilities of the methanol synthesis components in various solvents. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 37 (1992), S. 146-158.
- [46] M. ŠETINC, J. LEVEC: Dynamics of a mixed slurry reactor for the three-phase methanol synthesis. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), S. 6081-6087.
- [47] K. SALEHI, S.M. JOKAR, J. SHARIATI, M. BAHMANI, M.A. SEDGHAMIZ, M.R. RAHIMPOUR: Enhancement of CO conversion in a novel slurry bubble column reactor for methanol synthesis. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 21 (2014), S. 170-183.
- [48] H. OHYA, J. FUN, H. KAWAMURA, K. ITOH, H. OHASHI, M. AIHARA, S. TANISHO, Y. NEGISHI: Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. In: *Journal of Membrane Science* 131 (1997), S. 237-247.
- [49] K.P. BROOKS, J. HU, H. ZHU, R.J. KEE: Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 1161-1170.
- [50] J. KOPYSCINSKI, T.J. SCHILDHAUER, F. VOGEL, S.M.A. BIOLLAZ, A. WOKAUN: Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. In: *Journal of Catalysis* 271 (2010), S. 262-279.
- [51] J. KLOSE, M. BAERNS: Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst. In: *Journal of Catalysis* 85 (1984), S. 105-116.
- [52] J. ZHANG, N. FATAH, S. CAPELA, Y. KARA, O. GUERRINI, A.Y. KHODAKOV: Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. In: *Fuel* 111 (2013), S. 845-854.
- [53] M.A. VANNICE: The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals. In: *Journal of Catalysis* 37 (1975), S. 449-461.
- [54] J.H. CHIANG, J.R. HOPPER: Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22 (1983), S. 225-228.
- [55] Y. TRAA, J. WEITKAMP: Kinetik der Methanisierung von Kohlendioxid an Ruthenium auf Titandioxid. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998), S. 1428-1430.

- [56] J. SEHESTED, S. DAHL, J. JACOBSEN, J.R. ROSTRUP-NIELSEN: Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2004), S. 2432-2438.
- [57] D.C. GARDNER, C.H. BARTHOLOMEW: Kinetics of carbon deposition during methanation of carbon monoxide. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 20 (1981), S. 80-87.
- [58] W.M. SHEN, J.A. DUMESIC, C.G. HILL JR: Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: Nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl. In: *Journal of Catalysis* 68 (1981), S. 152-165.
- [59] C.H. BARTHOLOMEW: Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. In: *Catalysis Reviews* 24 (1982), S. 67-112.
- [60] C.H. BARTHOLOMEW: Mechanisms of catalyst deactivation. In: *Applied Catalysis A: General* 212 (2001), S. 17-60.
- [61] J.A. MOULIJN, A.E. VAN DIEPEN, F. KAPTEIJN: Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? In: *Applied Catalysis A: General* 212 (2001), S. 3-16.
- [62] C. MIRODATOS, H. PRALIAUD, M. PRIMET: Deactivation of nickel-based catalysts during CO methanation and disproportionation. In: *Journal of Catalysis* 107 (1987), S. 275-287.
- [63] U. HENNINGS: *Sulfur-tolerant Natural Gas Reforming for Fuel-Cell Applications*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Dissertation. 2009
- [64] J.L. CONTRERAS, G.A. FUENTES: *Sintering of Supported Metal Catalysts*. In: *Sintering - Methods and Products*. V. Shatokha (Ed.), InTech (Verlag), Rijeka, Croatia, 2012.
- [65] W.-D. DECKWER, E. ALPER: Katalytische Suspensions-Reaktoren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 52 (1980), S. 219-228.
- [66] Y.T. SHAH, M.M. SHARMA: *Gas-Liquid-Solid Reactors*. In: *Chemical reaction and reactor engineering*. J.J. Carberry (Ed.), Dekker, New York Basel, 1987.
- [67] R.H. PERRY, D.W. GREEN: *Perry's chemical engineers handbook*. McGraw-Hill: New York 2008. - ISBN 0-07-142294-3
- [68] W.D. DECKWER: *Reaktionstechnik in Blasensäulen*. Otto Salle Verlag: Frankfurt, Berlin, München, 1985. - ISBN 9783794126064
- [69] M. KRAUME: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik : Grundlagen und apparative Umsetzungen*. Springer Vieweg: Berlin ; Heidelberg 2012. - ISBN 978-3-642-25148-1
- [70] A.V. KULKARNI, J.B. JOSHI: Design and selection of sparger for bubble column reactor. Part I: Performance of different spargers. In: *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011), S. 1972-1985.
- [71] A.V. KULKARNI, J.B. JOSHI: Design and selection of sparger for bubble column reactor. Part II: Optimum sparger type and design. In: *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011), S. 1986-1995.
- [72] A. BEHKISH: *Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large-Scale Slurry Bubble Column Reactors*. University of Pittsburgh, Swanson School of Engineering, Doctoral Dissertation. 2005
- [73] R. KRISHNA, J.M. VAN BATEN: Mass transfer in bubble columns. In: *Catalysis Today* 79-80 (2003), S. 67-75.
- [74] J. ZAHRADNÍK, M. FIALOVÁ, M. RŮŽIČKA, J. DRAHOŠ, F. KAŠTÁNEK, N.H. THOMAS: Duality of the gas-liquid flow regimes in bubble column reactors. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), S. 3811-3826.

- [75] J.W.A. DE SWART, R.E. VAN VLIET, R. KRISHNA: Size, structure and dynamics of “large” bubbles in a two-dimensional slurry bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 51 (1996), S. 4619-4629.
- [76] C.O. VANDU, K. KOOP, R. KRISHNA: Volumetric mass transfer coefficient in a slurry bubble column operating in the heterogeneous flow regime. In: *Chemical Engineering Science* 59 (2004), S. 5417-5423.
- [77] E. OLMOS, C. GENTRIC, S. PONCIN, N. MIDOUX: Description of flow regime transitions in bubble columns via laser Doppler anemometry signals processing. In: *Chemical Engineering Science* 58 (2003), S. 1731-1742.
- [78] N.A. KAZAKIS, I.D. PAPADOPOULOS, A.A. MOUZA: Bubble columns with fine pore sparger operating in the pseudo-homogeneous regime: Gas hold up prediction and a criterion for the transition to the heterogeneous regime. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 3092-3103.
- [79] J.H. YANG, J.-I. YANG, H.-J. KIM, D.H. CHUN, H.-T. LEE, H. JUNG: Two regime transitions to pseudo-homogeneous and heterogeneous bubble flow for various liquid viscosities. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49 (2010), S. 1044-1050.
- [80] A. SHAIKH, M.H. AL-DAHMAN: A Review on Flow Regime Transition in Bubble Columns. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5 (2007).
- [81] W.K. LEWIS, W.G. WHITMAN: Principles of Gas Absorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 16 (1924), S. 1215-1220.
- [82] *Bildung und Bewegung von Tropfen und Blasen*. In: VDI-Wärmeatlas. Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 1099-1113.
- [83] K. IDOGAWA, K. IKEDA, T. FUKUDA, S. MOROOKA: Formation and Flow of Gas Bubbles in a Pressurized Bubble Column with a Single Orifice or Nozzle Gas Distributor. In: *Chemical Engineering Communications* 59 (1987), S. 201-212.
- [84] A.A. KULKARNI, J.B. JOSHI: Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas-Liquid Systems: A Review. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), S. 5873-5931.
- [85] S. RAMAKRISHNAN, R. KUMAR, N.R. KULLOOR: Studies in bubble formation—I bubble formation under constant flow conditions. In: *Chemical Engineering Science* 24 (1969), S. 731-747.
- [86] N.W. GEARY, R.G. RICE: Bubble size prediction for rigid and flexible spargers. In: *AIChE Journal* 37 (1991), S. 161-168.
- [87] D. BRÖDER: *Anwendung optischer Messtechniken zur Untersuchung disperser Gas-Flüssigkeits-Strömungen*. Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Dissertation. 2003
- [88] M. BOTHE, M. SCHLÜTER: Modellierungsparameter für Blasenströmungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), S. 1023-1035.
- [89] X. LUO, G. YANG, D.J. LEE, L.-S. FAN: Single bubble formation in high pressure liquid—solid suspensions. In: *Powder Technology* 100 (1998), S. 103-112.
- [90] M.J. PRINCE, H.W. BLANCH: Bubble coalescence and break-up in air-sparged bubble columns. In: *AIChE Journal* 36 (1990), S. 1485-1499.
- [91] R.V. CHAUDHARI, H. HOFMANN: Coalescence of Gas Bubbles in Liquids. In: *Reviews in Chemical Engineering* 10 (1994), S. 131-190.
- [92] A. VRIJ: Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. In: *Discussions of the Faraday Society* 42 (1966), S. 23-33.
- [93] R.E. BELLMAN, R.H. PENNINGTON: Effects of surface tension and viscosity on Taylor instability. In: *Quarterly Journal of Applied Mathematics* 12 (1953), S. 151-162.

- [94] P.M. WILKINSON, L.L. v. DIERENDONCK: Pressure and gas density effects on bubble break-up and gas hold-up in bubble columns. In: *Chemical Engineering Science* 45 (1990), S. 2309-2315.
- [95] X. LUO, D.J. LEE, R. LAU, G. YANG, L.-S. FAN: Maximum stable bubble size and gas holdup in high-pressure slurry bubble columns. In: *AIChE Journal* 45 (1999), S. 665-680.
- [96] V.P. CHILEKAR: *Hydrodynamics and Mass Transfer in Slurry Bubble Columns: Scale and Pressure Effects*. Technische Universiteit Eindhoven, Doctoral Dissertation. 2007
- [97] D. STEGEMAN, P.A. KNOP, A.J.G. WIJNANDS, K.R. WESTERTERP: Interfacial Area and Gas Holdup in a Bubble Column Reactor at Elevated Pressures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), S. 3842-3847.
- [98] I.G. REILLY, D.S. SCOTT, T.J.W. DEBRUIJN, D. MACINTYRE: The role of gas phase momentum in determining gas holdup and hydrodynamic flow regimes in bubble column operations. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 (1994), S. 3-12.
- [99] R. KRISHNA: A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Oil & Gas Science and Technology* 55 (2000), S. 359-393.
- [100] I. DEWES, A. SCHUMPE: Gas density effect on mass transfer in the slurry bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), S. 4105-4109.
- [101] H. KOJIMA, J. SAWAI, H. SUZUKI: Effect of pressure on volumetric mass transfer coefficient and gas holdup in bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), S. 4111-4116.
- [102] U. JORDAN, A. SCHUMPE, K. TERASAKA, G. KUNDU: Stoffübergang in Druckblasensäulen mit organischen Flüssigkeiten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), S. 982-985.
- [103] L.S. FAN, G.Q. YANG, D.J. LEE, K. TSUCHIYA, X. LUO: Some aspects of high-pressure phenomena of bubbles in liquids and liquid–solid suspensions. In: *Chemical Engineering Science* 54 (1999), S. 4681-4709.
- [104] H. HIKITA, S. ASAI, K. TANIGAWA, K. SEGAWA, M. KITAO: Gas hold-up in bubble columns. In: *The Chemical Engineering Journal* 20 (1980), S. 59-67.
- [105] P.M. WILKINSON, A.P. SPEK, L.L. VAN DIERENDONCK: Design parameters estimation for scale-up of high-pressure bubble columns. In: *AIChE Journal* 38 (1992), S. 544-554.
- [106] A. BEHKISH, R. LEMOINE, R. OUKACI, B.I. MORSI: Novel correlations for gas holdup in large-scale slurry bubble column reactors operating under elevated pressures and temperatures. In: *Chemical Engineering Journal* 115 (2006), S. 157-171.
- [107] S.S. ÖZTÜRK, A. SCHUMPE, W.D. DECKWER: Organic liquids in a bubble column: Holdups and mass transfer coefficients. In: *AIChE Journal* 33 (1987), S. 1473-1480.
- [108] D.H. LIM, J.H. PARK, Y. KANG, K.W. JUN: Structure of bubble holdups in a viscous slurry bubble column with low surface tension media. In: *Fuel Processing Technology* 108 (2013), S. 2-7.
- [109] K. KOIDE, A. TAKAZAWA, M. KOMURA, H. MATSUNAGA: Gas holdup and volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in solid-suspended bubble columns. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 17 (1984), S. 459-466.
- [110] A.A. MOUZA, G.K. DALAKOGLU, S.V. PARAS: Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), S. 1465-1475.

- [111] M. SHAH, A.A. KISS, E. ZONDERVAN, J. VAN DER SCHAAF, A.B. DE HAAN: Gas Holdup, Axial Dispersion, and Mass Transfer Studies in Bubble Columns. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012), S. 14268-14278.
- [112] M.C. RUZICKA, J. DRAHOŠ, P.C. MENA, J.A. TEIXEIRA: Effect of viscosity on homogeneous–heterogeneous flow regime transition in bubble columns. In: *Chemical Engineering Journal* 96 (2003), S. 15-22.
- [113] E. CAMARASA, C. VIAL, S. PONCIN, G. WILD, N. MIDOUX, J. BOUILLARD: Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 38 (1999), S. 329-344.
- [114] H. GERSTENBERG: Blasensäulen-Reaktoren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 51 (1979), S. 208-216.
- [115] R. KAJI, D. ZHAO, P. LICENCE, B.J. AZZOPARDI: Studies of the Interaction of Ionic Liquid and Gas in a Small-Diameter Bubble Column. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 7938-7944.
- [116] X. ZHANG, H. DONG, Y. HUANG, C. LI, X. ZHANG: Experimental study on gas holdup and bubble behavior in carbon capture systems with ionic liquid. In: *Chemical Engineering Journal* 209 (2012), S. 607-615.
- [117] A. SHARMA, C. JULCOUR, A.A. KELKAR, R.M. DESHPANDE, H. DELMAS: Mass Transfer and Solubility of CO and H₂ in Ionic Liquid. Case of [Bmim][PF₆] with Gas-Inducing Stirrer Reactor. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 4075-4082.
- [118] D. BHAGA, B.B. PRUDEN, M.E. WEBER: Gas holdup in a bubble column containing organic liquid mixtures. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 49 (1971), S. 417-420.
- [119] C. TANG, T.J. HEINDEL: Time-dependent gas holdup variation in an air–water bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 59 (2004), S. 623-632.
- [120] M.C. RUZICKA, M.M. VECER, S. ORVALHO, J. DRAHOŠ: Effect of surfactant on homogeneous regime stability in bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), S. 951-967.
- [121] H. CHAUMAT, A.M. BILLET, H. DELMAS: Hydrodynamics and mass transfer in bubble column: Influence of liquid phase surface tension. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 7378-7390.
- [122] R. LAU, W. PENG, L.G. VELAZQUEZ-VARGAS, G.Q. YANG, L.S. FAN: Gas–Liquid Mass Transfer in High-Pressure Bubble Columns. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004), S. 1302-1311.
- [123] E.M. CACHAZA, M. ELENA DÍAZ, F.J. MONTES, M.A. GALÁN: Unified study of flow regimes and gas holdup in the presence of positive and negative surfactants in a non-uniformly aerated bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), S. 4047-4058.
- [124] A.D. ANASTASIOU, N.A. KAZAKIS, A.A. MOUZA, S.V. PARAS: Effect of organic surfactant additives on gas holdup in the pseudo-homogeneous regime in bubble columns equipped with fine pore sparger. In: *Chemical Engineering Science* 65 (2010), S. 5872-5880.
- [125] P. DARGAR, A. MACCHI: Effect of surface-active agents on the phase holdups of three-phase fluidized beds. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45 (2006), S. 764-772.
- [126] A.M. DEHKORDI, C. SAVARI: Effects of Contaminants on the Mass-Transfer Characteristics of a Two-Impinging-Streams Gas-Liquid Reactor. In: *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011), S. 1797-1806.

- [127] K. LOUBIÈRE, G. HÉBRARD: Influence of liquid surface tension (surfactants) on bubble formation at rigid and flexible orifices. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43 (2004), S. 1361-1369.
- [128] D. MYERS: *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 2nd Edition*. Wiley-VCH: New York, 1999. - ISBN 978-0-471-33060-8
- [129] G. VÁZQUEZ, G. ANTORRENA, J.M. NAVAZA: Influence of Surfactant Concentration and Chain Length on the Absorption of CO₂ by Aqueous Surfactant Solutions in the Presence and Absence of Induced Marangoni Effect. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000), S. 1088-1094.
- [130] G. HEBRARD, J. ZENG, K. LOUBIERE: Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. In: *Chemical Engineering Journal* 148 (2009), S. 132-138.
- [131] S. BANISI, J.A. FINCH, A.R. LAPLANTE, M.E. WEBER: Effect of solid particles on gas holdup in flotation columns—I. Measurement. In: *Chemical Engineering Science* 50 (1995), S. 2329-2334.
- [132] A. BEHKISH, R. LEMOINE, L. SEHABIAGUE, R. OUKACI, B.I. MORSI: Gas holdup and bubble size behavior in a large-scale slurry bubble column reactor operating with an organic liquid under elevated pressures and temperatures. In: *Chemical Engineering Journal* 128 (2007), S. 69-84.
- [133] S. RABHA, M. SCHUBERT, U. HAMPEL: Intrinsic flow behaviour in a slurry bubble column: A study on the effect of particle size. In: *Chemical Engineering Science* 93 (2013), S. 401-411.
- [134] S. BANISI, J.A. FINCH, A.R. LAPLANTE, M.E. WEBER: Effect of solid particles on gas holdup in flotation columns—II. Investigation of mechanisms of gas holdup reduction in presence of solids. In: *Chemical Engineering Science* 50 (1995), S. 2335-2342.
- [135] P.C. MENA, M.C. RUZICKA, F.A. ROCHA, J.A. TEIXEIRA, J. DRAHOŠ: Effect of solids on homogeneous–heterogeneous flow regime transition in bubble columns. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), S. 6013-6026.
- [136] R. KRISHNA, J.M. VAN BATEN: A Strategy for Scaling Up the Fischer–Tropsch Bubble Column Slurry Reactor. In: *Topics in Catalysis* 26 (2003), S. 21-28.
- [137] H. LI, A. PRAKASH: Heat Transfer and Hydrodynamics in a Three-Phase Slurry Bubble Column. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), S. 4688-4694.
- [138] H. LI: *Heat Transfer and Hydrodynamics in a Three-Phase Slurry Bubble Column*. The University of Western Ontario, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dissertation. 1998
- [139] A.B. PANDIT, J.B. JOSHI: Three Phase Sparged Reactors — Some Design Aspects. In: *Reviews in Chemical Engineering* 2 (1984), S. 1-80.
- [140] E. SADA, H. KUMAZAWA, C.H. LEE: Influences of suspended fine particles on gas holdup and mass transfer characteristics in a slurry bubble column. In: *AIChE Journal* 32 (1986), S. 853-856.
- [141] J. GARCIA-OCHOA, R. KHALFET, S. PONCIN, G. WILD: Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), S. 3827-3834.
- [142] M. JAMIALAHMADI, H. MÜLLER-STEINHAGEN: Effect of solid particles on gas hold-up in bubble columns. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69 (1991), S. 390-393.
- [143] D. LINDNER, M. WERNER, A. SCHUMPE: Hydrogen transfer in slurries of carbon supported catalyst (HPO process). In: *AIChE Journal* 34 (1988), S. 1691-1697.

- [144] H. EICKENBUSCH, P.O. BRUNN, A. SCHUMPE: Mass transfer into viscous pseudoplastic liquid in large-diameter bubble columns. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 34 (1995), S. 479-485.
- [145] M.C. RUZICKA, J. DRAHOŠ, M. FIALOVÁ, N.H. THOMAS: Effect of bubble column dimensions on flow regime transition. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), S. 6117-6124.
- [146] A. FORRET, J.M. SCHWEITZER, T. GAUTHIER, R. KRISHNA, D. SCHWEICH: Influence of scale on the hydrodynamics of bubble column reactors: an experimental study in columns of 0.1, 0.4 and 1 m diameters. In: *Chemical Engineering Science* 58 (2003), S. 719-724.
- [147] R. KRISHNA, S.T. SIE: Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor. In: *Fuel Processing Technology* 64 (2000), S. 73-105.
- [148] A. SCHUMPE, W.D. DECKWER: Viscous media in tower bioreactors: Hydrodynamic characteristics and mass transfer properties. In: *Bioprocess Engineering* 2 (1987), S. 79-94.
- [149] Y.T. SHAH, B.G. KELKAR, S.P. GODBOLE, W.D. DECKWER: Design parameters estimations for bubble column reactors. In: *AIChE Journal* 28 (1982), S. 353-379.
- [150] A. SARRAFI, H. MÜLLER-STEINHAGEN, J.M. SMITH, M. JAMIALAHMADI: Gas holdup in homogeneous and heterogeneous gas–liquid bubble column reactors. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 77 (1999), S. 11-21.
- [151] F. KASTANECK, J. ZAHRADNIK, J. KRATOCHVIL, J. CERMAK: *Modeling of Large-Scale Bubble Column Reactors for Nonideal Gas-Liquid Systems*. In: *Frontiers in chemical reaction engineering*. L.K. Doraiswamy, R.A. Mashelkar (Eds.), Wiley, Bombay, India, 1984.
- [152] L. HAN, M.H. AL-DAHMAN: Gas–liquid mass transfer in a high pressure bubble column reactor with different sparger designs. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 131-139.
- [153] S. ŞAL, Ö.F. GÜL, M. ÖZDEMİR: The effect of sparger geometry on gas holdup and regime transition points in a bubble column equipped with perforated plate spargers. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 70 (2013), S. 259-266.
- [154] K. IDOGAWA, K. IKEDA, T. FUKUDA, S. MOROOKA: Behavior of bubbles of the air-water system in a column under high pressure. In: *International Chemical Engineering* 26 (1986), S. 468-474.
- [155] I.B. JOHNS, E.A. MCELHILL, J.O. SMITH: Thermal Stability of Organic Compounds. In: *I&EC Product Research and Development* 1 (1962), S. 2-6.
- [156] W. WAGNER: *Wärmeträgertechnik mit organischen Fluiden*. Vogel Buchverl.: Würzburg, 2011. - ISBN 978-3-8343-3204-2
- [157] S. JANSSEN (FRAGOL): *AW: Feststoff X-BF*. Persönliche Kommunikation: e-mail, 19. Februar 2013.
- [158] SOLUTIA: Therminol66 - High Performance Highly Stable Heat Transfer Fluid. Solutia, 1998.
- [159] TOTAL DEUTSCHLAND GMBH: JARYTHERM® DBT. TOTAL Deutschland GmbH, 2010.
- [160] DOW CHEMICAL COMPANY: DOWTHERM RP Heat Transfer Fluid - Product Technical Data. 1996.
- [161] A. RELLER, M. BRAUNGART, J. SOTH, O. UEXKÜLL: Silicone - eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n). In: *GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society* 9 (2000), S. 13-24.

- [162] J. ACKERMANN, V. DAMRATH: Chemie und Technologie der Silicone II. Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren. In: *Chemie in unserer Zeit* 23 (1989), S. 86-99.
- [163] WACKER-CHEMIE GMBH: Wacker Siliconöle AK. 2001.
- [164] C. POP: *Herstellung von monodispersen Polydimethylsiloxan-Netzwerken und Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften*. Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Dissertation. 2006
- [165] S. SEETHAPATHY, T. GÓRECKI: Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. In: *Analytica Chimica Acta* 750 (2012), S. 48-62.
- [166] R. DE JAEGER, M. GLERIA: *Inorganic polymers*. Nova Science Publishers, 2007. - ISBN 9781600216565
- [167] SOLVAY SOLEXIS: PERFLUORPOLYETHER - FOMBLIN[®] Y, M und Z Öle + FOMBLIN[®] Fette. SOLVAY SOLEXIS, 2004.
- [168] DUPONT: DuPont[™] Krytox[®] Performance Lubricants - Product Overview. DuPont, 2002.
- [169] COSTENOBLE GMBH & Co.KG: Typische Eigenschaften der Krytox XHT Öle. Costenoble GmbH & Co.KG
- [170] G. SIEGEMUND, W. SCHWERTFEGER, A. FEIRING, B. SMART, F. BEHR, H. VOGEL, B. MCKUSICK: *Fluorine Compounds, Organic*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [171] K.N. MARSH, J.A. BOXALL, R. LICHTENTHALER: Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. In: *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004), S. 93-98.
- [172] A. FINOTELLO, J.E. BARA, D. CAMPER, R.D. NOBLE: Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2007), S. 3453-3459.
- [173] J. JACQUEMIN, P. HUSSON, V. MAJER, M. COSTA GOMES: Influence of the Cation on the Solubility of CO₂ and H₂ in Ionic Liquids Based on the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion. In: *Journal of Solution Chemistry* 36 (2007), S. 967-979.
- [174] J. EARLE MARTYN, R. SEDDON KENNETH: Ionic liquids. Green solvents for the future. In: *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000), S. 1391-1398.
- [175] Y.U. PAULECHKA, G.J. KABO, A.V. BLOKHIN, O.A. VYDROV, J.W. MAGEE, M. FRENKEL: Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 48 (2002), S. 457-462.
- [176] Y.J. HEINTZ, L. SEHABIAGUE, B.I. MORSI, K.L. JONES, D.R. LUEBKE, H.W. PENNLIN: Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Removal from Dry Fuel Gas Streams Using an Ionic Liquid as a Physical Solvent. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), S. 4822-4830.
- [177] S. RAEISSI, C.J. PETERS: A potential ionic liquid for CO₂-separating gas membranes: selection and gas solubility studies. In: *Green Chemistry* 11 (2009), S. 185.
- [178] E. ÖCHSNER, M.J. SCHNEIDER, C. MEYER, M. HAUMANN, P. WASSERSCHIED: Challenging the scope of continuous, gas-phase reactions with supported ionic liquid phase (SILP) catalysts—Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate. In: *Applied Catalysis A: General* 399 (2011), S. 35-41.
- [179] C. YE, W. LIU, Y. CHEN, L. YU: Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. In: *Chemical Communications* (2001), S. 2244-2245.
- [180] BASF: BASIL[™]- Der erste kommerzielle Prozess mit ionischen Flüssigkeiten. URL <http://www.basf.com/group/corporate/de/innovations/publications/innovation-award/2004/basil>. - Aktualisierungsdatum: 11.11.2013.

- [181] S. KESKIN, D. KAYRAK-TALAY, U. AKMAN, Ö. HORTAÇSU: A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 43 (2007), S. 150-180.
- [182] N.V. PLECHKOVA, K.R. SEDDON: Applications of ionic liquids in the chemical industry. In: *Chem Soc Rev* 37 (2008), S. 123-150.
- [183] M. KOSMULSKI, J. GUSTAFSSON, J.B. ROSENHOLM: Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. In: *Thermochimica Acta* 412 (2004), S. 47-53.
- [184] T.J. WOOSTER, K.M. JOHANSON, K.J. FRASER, D.R. MACFARLANE, J.L. SCOTT: Thermal degradation of cyano containing ionic liquids. In: *Green Chemistry* 8 (2006), S. 691.
- [185] A. SEEBERGER, A.K. ANDRESEN, A. JESS: Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetric analysis. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 9375-9381.
- [186] R.E. DEL SESTO, T.M. MCCLESKEY, C. MACOMBER, K.C. OTT, A.T. KOPPISCH, G.A. BAKER, A.K. BURRELL: Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. In: *Thermochimica Acta* 491 (2009), S. 118-120.
- [187] F. HEYM, B.J.M. ETZOLD, C. KERN, A. JESS: Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum. In: *Green Chemistry* 13 (2011), S. 1453.
- [188] J. STOHRER (WACKER CHEMIE AG): Persönliche Kommunikation: Gespräch bei 3rd ICEPE, Frankfurt, 5. Juni 2013.
- [189] W. KEIM: Nickel: Ein Element mit vielfältigen Eigenschaften in der technisch-homogenen Katalyse. In: *Angewandte Chemie* 102 (1990), S. 251-260.
- [190] A. STANISLAUS, B.H. COOPER: Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review. In: *Catalysis Reviews* 36 (1994), S. 75-123.
- [191] S. BOSSLER (DUPONT): *Krytox XHT-1000*. Persönliche Kommunikation: e-mail,
- [192] K. KOIDE, T. YASUDA, S. IWAMOTO, E. FUKUDA: Critical gas velocity required for complete suspension of solid particles in solid-suspended bubble columns. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (1983), S. 7-12.
- [193] M. TARIQ, M.G. FREIRE, B. SARAMAGO, J.A.P. COUTINHO, J.N.C. LOPES, L.P.N. REBELO: Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. In: *Chemical Society Reviews* 41 (2012), S. 829-868.
- [194] P. KILARU, G.A. BAKER, P. SCOVAZZO: Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 52 (2007), S. 2306-2314.
- [195] A. WANDSCHNEIDER, J.K. LEHMANN, A. HEINTZ: Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 53 (2008), S. 596-599.
- [196] R. SEDEV: Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16 (2011), S. 310-316.
- [197] G. KOROSI, E.S. KOVATS: Density and surface tension of 83 organic liquids. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 26 (1981), S. 323-332.
- [198] R.-J. ROE: Surface tension of polymer liquids. In: *The Journal of Physical Chemistry* 72 (1968), S. 2013-2017.
- [199] S. WU: Interfacial and Surface Tensions of Polymers. In: *Journal of Macromolecular Science, Part C* 10 (1974), S. 1-73.
- [200] K.S. BIRDI: *Surface and colloid chemistry : principles and applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, Fla. , 2010.

- [201] J. JACQUEMIN, P. HUSSON, A.A.H. PADUA, V. MAJER: Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. In: *Green Chemistry* 8 (2006), S. 172.
- [202] FRAGOL SCHMIERSTOFF GMBH + CO. KG: FRAGOLTHERM X-BF. FRAGOL SCHMIERSTOFF GMBH + CO. KG, 2010.
- [203] J. RAUCH: *Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen*. Universität Bayreuth, Dissertation. 2006
- [204] M.H. GHATEE, M. ZARE: Power-law behavior in the viscosity of ionic liquids: Existing a similarity in the power law and a new proposed viscosity equation. In: *Fluid Phase Equilibria* 311 (2011), S. 76-82.
- [205] S.G. CHARATI, S.A. STERN: Diffusion of Gases in Silicone Polymers: Molecular Dynamics Simulations. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 5529-5535.
- [206] C.A. ANGELL: Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133 (1991), S. 13-31.
- [207] P.B. MACEDO, T.A. LITOVITZ: On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids. In: *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965), S. 245-256.
- [208] H. VOGEL: Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. In: *Physikalische Zeitschrift* 22 (1921), S. 645-646.
- [209] G.S. FULCHER: Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. In: *Journal of the American Ceramic Society* 8 (1925), S. 339-355.
- [210] G. TAMMANN, W. HESSE: Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 156 (1926), S. 245-257.
- [211] F. MALLAMACE, C. BRANCA, C. CORSARO, N. LEONE, J. SPOOREN, S.-H. CHEN, H.E. STANLEY: Transport properties of glass-forming liquids suggest that dynamic crossover temperature is as important as the glass transition temperature. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), S. 22457–22462.
- [212] M.H. GHATEE, M. ZARE, A.R. ZOLGHADR, F. MOOSAVI: Temperature dependence of viscosity and relation with the surface tension of ionic liquids. In: *Fluid Phase Equilibria* 291 (2010), S. 188-194.
- [213] S. SEKI, T. KOBAYASHI, Y. KOBAYASHI, K. TAKEI, H. MIYASHIRO, K. HAYAMIZU, S. TSUZUKI, T. MITSUGI, Y. UMEBAYASHI: Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids. In: *Journal of Molecular Liquids* 152 (2010), S. 9-13.
- [214] H. TOKUDA, K. HAYAMIZU, K. ISHII, M.A.B.H. SUSAN, M. WATANABE: Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 6103-6110.
- [215] M. TARIQ, P.J. CARVALHO, J.A.P. COUTINHO, I.M. MARRUCHO, J.N.C. LOPES, L.P.N. REBELO: Viscosity of (C2–C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. In: *Fluid Phase Equilibria* 301 (2011), S. 22-32.
- [216] O.O. OKOTURO, T.J. VANDERNOOT: Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004), S. 167-181.
- [217] R. LEMOINE: *Hydrodynamics, Mass Transfer and Modeling of the Toluene Oxidation Process*. University of Pittsburgh, SCHOOL OF ENGINEERING, Doctoral Dissertation. 2005
- [218] M. SANOJA: *On Hydrocracking of Vacuum Residues in Slurry Reactors*. University of Pittsburgh Swanson School of Engineering, Doctoral Dissertation. 2012

- [219] Y.J. HEINTZ: *Carbon Dioxide Capture from Fuel Gas Streams under Elevated Pressures and Temperatures Using Novel Physical Solvents*. University of Pittsburgh, Swanson School of Engineering, Doctoral Dissertation. 2011
- [220] M.B. MILLER, D.-L. CHEN, H.-B. XIE, D.R. LUEBKE, J. KARL JOHNSON, R.M. ENICK: Solubility of CO₂ in CO₂-philic oligomers; COSMOtherm predictions and experimental results. In: *Fluid Phase Equilibria* 287 (2009), S. 26-32.
- [221] M.B. MILLER, D.R. LUEBKE, R.M. ENICK: CO₂-philic Oligomers as Novel Solvents for CO₂ Absorption. In: *Energy & Fuels* 24 (2010), S. 6214-6219.
- [222] R.M. ENICK, M.B. MILLER: Using Novel Phase-Change Solvents, or CO₂-philic Hydrophobic Liquid Polymers for the Pre-Combustion Capture of CO₂ International Pittsburgh Coal Conference (IPCC), Pittsburgh, USA, 2011.
- [223] C. CADENA, J.L. ANTHONY, J.K. SHAH, T.I. MORROW, J.F. BRENECKE, E.J. MAGINN: Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 5300-5308.
- [224] J. BLATH, M. CHRIST, N. DEUBLER, T. HIRTH, T. SCHIESTEL: Gas solubilities in room temperature ionic liquids – Correlation between RTiL-molar mass and Henry's law constant. In: *Chemical Engineering Journal* 172 (2011), S. 167-176.
- [225] D.M. HIMMELBLAU: Solubilities of Inert Gases in Water. 0° C. to Near the Critical Point of Water. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 5 (1960), S. 10-15.
- [226] H.A. KOOIJMAN: A Modification of the Stokes–Einstein Equation for Diffusivities in Dilute Binary Mixtures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), S. 3326-3328.
- [227] J.J. MARANO, G.D. HOLDER: Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations. In: *Fluid Phase Equilibria* 138 (1997), S. 1-21.
- [228] B.M. KARANDIKAR, B.I. MORSI, Y.T. SHAH, N.L. CARR: Effect of water on the solubility and mass transfer coefficients of CO and H₂ in a Fischer-Tropsch liquid. In: *The Chemical Engineering Journal* 33 (1986), S. 157-168.
- [229] H. BRAUER: *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen*. Sauerländer: Aarau, 1971.
- [230] J.R. GRACE, T. WAIREGI, T.H. NGUYEN: Shapes and Velocities of Single Drops and Bubbles Moving Freely Through Immiscible Liquids. In: *Chemical Engineering Research and Design* 54a (1976), S. 167-173.
- [231] M.T. ITYOKUMBUL, N. KOSARIC, W. BULANI: Effect of fine solids and frother on gas hold-up and liquid mixing in a flotation column. In: *Minerals Engineering* 8 (1995), S. 1369-1380.
- [232] W.-D. DECKWER, Y. LOUISI, A. ZAIDI, M. RALEK: Hydrodynamic Properties of the Fischer-Tropsch Slurry Process. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 19 (1980), S. 699-708.
- [233] M. STIEß: *Fluidmechanische Grundlagen*. In: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 105-160.
- [234] K. AKITA, F. YOSHIDA: Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. Effects of Liquid Properties. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 12 (1973), S. 76-80.
- [235] R. KRISHNA, P.M. WILKINSON, L.L. VAN DIERENDONCK: A model for gas holdup in bubble columns incorporating the influence of gas density on flow regime transitions. In: *Chemical Engineering Science* 46 (1991), S. 2491-2496.
- [236] C. MARETTO, R. KRISHNA: Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. In: *Catalysis Today* 52 (1999), S. 279-289.
- [237] R. KRISHNA, J. ELLENBERGER: Gas holdup in bubble column reactors operating in the churn-turbulent flow regime. In: *AIChE Journal* 42 (1996), S. 2627-2634.

- [238] P.M. WILKINSON: *Physical aspects and scale-up of high pressure bubble columns*. University of Groningen, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Doctoral Dissertation. 1991
- [239] U. JORDAN, A. SCHUMPE: The gas density effect on mass transfer in bubble columns with organic liquids. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), S. 6267-6272.
- [240] M. BOUAIFI, G. HEBRARD, D. BASTOUL, M. ROUSTAN: A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 40 (2001), S. 97-111.
- [241] K. UYAMA, T. MIYAUCHI: Properties of recirculating turbulent two phase flow in gas bubble columns. In: *AIChE Journal* 25 (1979), S. 258-266.
- [242] J.B. JOSHI, M.M. SHARMA: Circulation Cell Model for Bubble Columns. In: *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 57 (1979), S. 244-251.
- [243] P.A. RAMACHANDRAN, J.M. SMITH: Mixing-cell method for design of trickle-bed reactors. In: *The Chemical Engineering Journal* 17 (1979), S. 91-99.
- [244] J.R. TURNER, P.L. MILLS: Comparison of axial dispersion and mixing cell models for design and simulation of fischer-tropsch slurry bubble column reactors. In: *Chemical Engineering Science* 45 (1990), S. 2317-2324.
- [245] H.-P. RIQUARTS: Strömungsprofile, Impulsaustausch und Durchmischung der flüssigen Phase in Blasensäulen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 53 (1981), S. 60-61.
- [246] J. CHEN, A. KEMOUN, M.H. AL-DAHAN, M.P. DUDUKOVIĆ, D.J. LEE, L.-S. FAN: Comparative hydrodynamics study in a bubble column using computer-automated radioactive particle tracking (CARPT)/computed tomography (CT) and particle image velocimetry (PIV). In: *Chemical Engineering Science* 54 (1999), S. 2199-2207.
- [247] W. GESTRICH, W. RÄHSE: Der relative Gasgehalt von Blasenschichten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 47 (1975), S. 8-13.
- [248] P. SCHOUBE: Methanation of CO on a Ni catalyst. In: *Journal of Catalysis* 18 (1970), S. 118-119.
- [249] R. LEMOINE, A. BEHKISH, L. SEHABIAGUE, Y.J. HEINTZ, R. OUKACI, B.I. MORSI: An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble column reactors. In: *Fuel Processing Technology* 89 (2008), S. 322-343.
- [250] P. HAYNES W, J. FORNEY A, J. ELLIOTT J, W. PENNLINE H: *Synthesis of Methane in Hot Gas Recycle Reactor Pilot Plant Tests*. In: Methanation of Synthesis Gas. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1975, pp. 87-112.
- [251] J. LIU, W. SHEN, D. CUI, J. YU, F. SU, G. XU: Syngas methanation for substitute natural gas over Ni-Mg/Al₂O₃ catalyst in fixed and fluidized bed reactors. In: *Catalysis Communications* 38 (2013), S. 35-39.
- [252] H. SCHULZ, E. VAN STEEN, M. CLAEYS: Specific inhibition as the kinetic principle of the Fischer-Tropsch synthesis. In: *Topics in Catalysis* 2 (1995), S. 223-234.
- [253] S.A. SHETTY, M.V. KANTAK, B.G. KELKAR: Gas-phase backmixing in bubble-column reactors. In: *AIChE Journal* 38 (1992), S. 1013-1026.
- [254] S. TADA, T. SHIMIZU, H. KAMEYAMA, T. HANEDA, R. KIKUCHI: Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 5527-5531.
- [255] I. GRAÇA, L.V. GONZÁLEZ, M.C. BACARIZA, A. FERNANDES, C. HENRIQUES, J.M. LOPES, M.F. RIBEIRO: CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014), S. 101-110.
- [256] S. SHARMA, Z. HU, P. ZHANG, E.W. MCFARLAND, H. METIU: CO₂ methanation on Ru-doped ceria. In: *Journal of Catalysis* 278 (2011), S. 297-309.

- [257] M. SCHODER, U. ARMBRUSTER, A. MARTIN: Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drücken. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), S. 344-352.
- [258] K. MÜLLER, M. FLEIGE, F. RACHOW, D. SCHMEIßER: Sabatier based CO₂-methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants. In: *Energy Procedia* 40 (2013), S. 240-248.
- [259] S.K. HOEKMAN, A. BROCH, C. ROBBINS, R. PURCELL: CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010), S. 44-50.
- [260] M. GÖTZ, W. KÖPPEL, R. REIMERT, F. GRAF: Optimierungspotenzial von Wäschen zur Biogasaufbereitung. Teil 1. Physikalische Wäschen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), S. 858-866.
- [261] FRAUNHOFER IWES: Power-to-Gas läuft auch an kleinen Biogasanlagen – Pilotversuch am Hessischen Biogas-Forschungszentrum zur direkten Methanisierung erfolgreich abgeschlossen. URL <http://www.iwes.fraunhofer.de/de/Presse-Medien/Pressemitteilungen/2013/power-to-gas-laeuft-auch-an-kleinen-biogasanlagen.html>. - Aktualisierungsdatum: 27.01.2014.
- [262] J. BARD (IWES): Persönliche Kommunikation: Gespräch Kassel, 21. Januar 2014.
- [263] M. GÖTZ, W. KÖPPEL, R. REIMERT, F. GRAF: Optimierungspotenzial von Wäschen zur Biogasaufbereitung. Teil 2. Chemische Wäschen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012), S. 81-87.
- [264] D.G. LEGRAND, G.L. GAINES JR: The molecular weight dependence of polymer surface tension. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 31 (1969), S. 162-167.
- [265] J.M.S.S. ESPERANÇA, H.J.R. GUEDES, M. BLESIC, L.P.N. REBELO: Densities and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. 3. Phosphonium-Based Ionic Liquids over an Extended Pressure Range. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 51 (2005), S. 237-242.
- [266] F.M. GACIÑO, T. REGUEIRA, L. LUGO, M.J.P. COMUÑAS, J. FERNÁNDEZ: Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011), S. 4984-4999.
- [267] N. ITO, S. ARZHANTSEV, M. HEITZ, M. MARONCELLI: Solvation Dynamics and Rotation of Coumarin 153 in Alkylphosphonium Ionic Liquids. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), S. 5771-5777.
- [268] P.J. CARVALHO, C.M.S.S. NEVES, J.O.A.P. COUTINHO: Surface Tensions of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion-Based Ionic Liquids. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010), S. 3807-3812.
- [269] J. KLOMFAR, M. SOUČKOVÁ, J. PÁTEK: Surface tension measurements with validated accuracy for four 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010), S. 323-329.
- [270] A. MERSMANN: Auslegung und Maßstabsvergrößerung von Blasen- und Tropfensäulen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 49 (1977), S. 679-691.
- [271] P.P. GUPTA, S.S. MERCHANT, A.U. BHAT, A.B. GANDHI, S.S. BHAGWAT, J.B. JOSHI, V.K. JAYARAMAN, B.D. KULKARNI: Development of Correlations for Overall Gas Hold-up, Volumetric Mass Transfer Coefficient, and Effective Interfacial Area in Bubble Column Reactors Using Hybrid Genetic Algorithm-Support Vector Regression Technique: Viscous Newtonian and Non-Newtonian Liquids. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 9631-9654.
- [272] P. SÄNGER, W.D. DECKWER: Liquid—Solid Mass Transfer in Aerated Suspensions. In: *The Chemical Engineering Journal* 22 (1981), S. 179-186.

- [273] C.N. SATTERFIELD: *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. M.I.T.: Cambridge, Mass, 1970. - ISBN 9780262190626
- [274] Y. SANO, N. YAMAGUCHI, T. ADACHI: Mass Transfer Coefficients for Suspended Particles in Agitated Vessels and Bubble Columns. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 7 (1974), S. 255-261.
- [275] S. LAZARIDIS: *Stoffübergang in einem Blasensäulenreaktor mit suspendiertem Feststoff an der Phasengrenze fest-flüssig in Newton'schen und nicht-Newton'schen Flüssigkeiten*. RWTH Aachen, Dissertation. 1990
- [276] C.R. WILKE, P. CHANG: Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. In: *AIChE Journal* 1 (1955), S. 264-270.
- [277] H. MARTIN: Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht. In: *Chemie Ingenieur Technik* 52 (1980), S. 199-209.
- [278] Y. KATO, A. NISHIWAKI, T. FUKUDA, S. TANAKA: The Behavior of Suspended Solid Particles and Liquid in Bubble Columns. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 5 (1972), S. 112-118.
- [279] S.C. SAXENA, Z.D. CHEN: Hydrodynamics and Heat Transfer of Baffled and Unbaffled Slurry Bubble Columns. In: *Reviews in Chemical Engineering* 10 (1994), S. 193-400.
- [280] R. HIGBIE: The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure. In: *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* 35 (1935), S. 36-60.
- [281] P.V. DANCKWERTS: Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 43 (1951), S. 1460-1467.
- [282] H.L. TOOR, J.M. MARCHELLO: Film-penetration model for mass and heat transfer. In: *AIChE Journal* 4 (1958), S. 97-101.
- [283] C. MARETTO, R. KRISHNA: Design and optimisation of a multi-stage bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. In: *Catalysis Today* 66 (2001), S. 241-248.
- [284] M.C. KROON, W. BUIJS, C.J. PETERS, G.-J. WITKAMP: Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids. In: *Thermochimica Acta* 465 (2007), S. 40-47.
- [285] J. HOWELL (DUPONT): *Fw: Methanisierungsversuche in XHT-1000, Zersetzung?* Persönliche Kommunikation: e-Mail, 10. September 2012.
- [286] P. JIANG, T.J. LIN, X. LUO, L.S. FAN: Flow Visualization of High Pressure (21 MPa) Bubble Column: Bubble Characteristics. In: *Chemical Engineering Research and Design* 73 (1995), S. 269-274.
- [287] R. KRISHNA, J.W.A. DE SWART, J. ELLENBERGER, G.B. MARTINA, C. MARETTO: Gas holdup in slurry bubble columns: Effect of column diameter and slurry concentrations. In: *AIChE Journal* 43 (1997), S. 311-316.
- [288] S. RABHA, M. SCHUBERT, M. WAGNER, D. LUCAS, U. HAMPEL: Bubble size and radial gas hold-up distributions in a slurry bubble column using ultrafast electron beam X-ray tomography. In: *AIChE Journal* 59 (2013), S. 1709-1722.
- [289] K. IDOGAWA, K. IKEDA, T. FUKUDA, S. MOROOKA: Effect of gas and liquid properties on the behavior of bubble in a column under high pressure. In: *International Chemical Engineering* 27 (1987), S. 93-99.
- [290] J. CHABOT, H.I. DE LASA: Gas holdups and bubble characteristics in a bubble column operated at high temperature. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993), S. 2595-2601.
- [291] B. GANDHI, A. PRAKASH, M.A. BERGOUNOU: Hydrodynamic behavior of slurry bubble column at high solids concentrations. In: *Powder Technology* 103 (1999), S. 80-94.

- [292] K. SHIMIZU, S. TAKADA, K. MINEKAWA, Y. KAWASE: Phenomenological model for bubble column reactors: prediction of gas hold-ups and volumetric mass transfer coefficients. In: *Chemical Engineering Journal* 78 (2000), S. 21-28.
- [293] M.I. URSEANU, R.P.M. GUIT, A. STANKIEWICZ, G. VAN KRANENBURG, J.H.G.M. LOMMEN: Influence of operating pressure on the gas hold-up in bubble columns for high viscous media. In: *Chemical Engineering Science* 58 (2003), S. 697-704.
- [294] C.O. VANDU, R. KRISHNA: Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Slurry Bubble Column. In: *Chemical Engineering & Technology* 26 (2003), S. 779-782.
- [295] C.O. VANDU, K. KOOP, R. KRISHNA: Large Bubble Sizes and Rise Velocities in a Bubble Column Slurry Reactor. In: *Chemical Engineering & Technology* 27 (2004), S. 1195-1199.