

Detaillierte Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in einem Festbett-Methanisierungsreaktor für Power-to-Gas Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

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

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Manuel Gruber
geb. in Garmisch-Partenkirchen

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Dezember 2019

Hauptreferent:
Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis
Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verbrennungstechnik des Engler-Bunte-Instituts am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis, danke ich sehr herzlich für die stete Unterstützung und Förderung meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und für die wertvollen Anregungen zu meiner Arbeit.

Des weiteren danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Institut für ihre Unterstützung und die anregenden Diskussionen. Besonderer Dank gilt Petra Weinbrecht, Peter Habisreuther, Stefan Harth, Mathias Kieslich, Joachim Lang, Patricia Pfeifle, Walter Pfeffinger, Slawa Linker, Meinrad Berg und Xue Han für ihre große Hilfsbereitschaft und ihr Engagement.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen, die mich im Rahmen ihrer Bachelor- oder Masterarbeit bei dieser Arbeit unterstützt haben. In der Reihenfolge ihres Erscheinens waren dies Alexander Schremf, Alejandro Martin, Lukas Keller, Christine Steiner, Tiziana Carambia, Julian Zoller, Andreas Roth, Thomas Kürstgens, Christoph Wieland, Linus Biffar, Ege Köseoglu, Leonhard Stengler, Manuel Haas und Denis Wiedmann.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meinen wissenschaftlichen Hilfskräften. In alphabetischer Reihenfolge waren dies Christian Beyer, Linus Biffar, Tiziana Carambia, Birthe Deichmann, Cedric Großelindemann, Alexander Schremf, Christine Steiner, Neele Uhlenbruck, Denis Wiedmann und Christoph Wieland.

Besonders herzlichen Dank meiner Julia, die mich in den vergangenen Jahren immer verständnisvoll und in jeglicher Hinsicht unterstützte.

Karlsruhe, im Oktober 2019

Manuel Gruber

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Zielstellung und Struktur der Arbeit	3
2 Stand der Technik	7
2.1 Wasserelektrolyse und Elektrolyseure	7
2.2 Methanisierung	9
2.2.1 Reaktionen der CO/ CO ₂ -Methanisierung	9
2.2.2 Thermodynamik der CO/ CO ₂ -Methanisierung	10
2.2.3 Reaktorkonzepte zur heterogen katalysierten Methanisierung	16
2.2.4 Heterogen katalysierte Methanisierung als Teil von Prozessketten	18
2.2.5 Heterogene Katalysatoren zur Methanisierung von CO und CO ₂	34
2.2.6 Konstruktive Maßnahmen zur Temperaturkontrolle in Festbettreaktoren	38
2.3 Festbett Reaktormodellierung	40
2.3.1 Porosität im Festbett	41
2.3.2 Wärmetransport	44
2.3.3 Stofftransport	53
2.3.4 Stofftransportlimitierung	55
2.3.5 Massenerhaltung und Impulstransport	60
2.4 Siedewasserkühlung und Dampfentspannung	62
3 Energetische Analyse verschiedener Reaktorkonzepte für PtSNG-Anwendung und Reaktorauswahl für eine thermische Integration mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse	69
3.1 Ziele des Methanisierungsprozesses	69

3.2	Adiabate Reaktoren mit und ohne Rezirkulation	72
3.3	Gekühlte Reaktoren	77
3.4	Vergleich der untersuchten Reaktorkonzepte und Reaktor- auswahl	80
4	Numerische Untersuchungen zur Reaktorauslegung . . .	83
4.1	Heterogene Reaktionskinetiken für Ni-Methanisierungskata- lysatoren und Vergleich	84
4.1.1	Übersicht	84
4.1.2	Einschritt Potenzansätze	88
4.1.3	Einschritt LHHW-Kinetiken	89
4.1.4	Mehrschritt LHHW-Kinetiken	91
4.1.5	Vergleich und Bewertung der Kinetiken	93
4.2	Stofftransportlimitierung/ Partikelabmessungen und Form . .	96
4.3	Einfluss der Betriebsbedingungen	100
4.4	Strömungsrohrdimensionierung	104
4.5	Verdünnung mit Inertmaterial	106
4.6	Axiale Wärme- und Stoffdispersion	107
4.7	Einfluss der Strömung und dessen Profils	108
4.8	Siedewasserkühlung	111
4.9	Bewertender Vergleich der numerischen Detaillierungsgrade	113
4.10	Zusammenfassung der numerischen Reaktorauslegung . . .	115
5	Eigenschaften bidisperser Schüttungen aus Partikeln un- terschiedlicher Wärmeleitfähigkeit am Beispiel Katalysa- tor-Inertmaterial	117
5.1	Physikalische Reinstoffeigenschaften	120
5.2	Porosität	126
5.3	Wärmetransport	129
5.3.1	Berechnung für einen Reaktorbetriebspunkt	132
6	Entwicklung eines Festbettreaktorkonzeptes und Versuchs- aufbau	137
6.1	Reaktorkonzept mit gestufter CO ₂ -Zugabe	137
6.1.1	Thermodynamische Temperaturlimitierung	138
6.1.2	Aufbau Reaktorbehälter	140

6.2	Versuchsaufbau	142
7	Experimentelle Untersuchung eines Festbett-Methanisierungsreaktors mit Siedewasserkühlung	147
7.1	Durchgeführte Versuchskampagnen	147
7.2	Eigenschaften der technischen Siedewasserkühlung	149
7.3	Wärmefreisetzung im katalytischen Festbett	153
7.4	Produktgaszusammensetzung	156
7.5	Druckverlust der Versuchsanlage	157
7.6	Dampfproduktion	158
7.7	Festbettoptimierung	159
7.8	Wirkungsgrad der Methanisierungsanlage	161
8	Numerische Untersuchungen	163
8.1	Vergleich von numerischen und experimentellen Ergebnissen	163
8.2	Wärmeübertragung im bidispersen Festbett	167
8.2.1	Bestimmung der Ruhebettleitfähigkeit und der Steigungsparameter der dissipativen Quervermischung .	168
8.3	Untersuchungen zur effektiven Reaktionsrate	172
8.3.1	Numerische Anpassung der intrinsischen Reaktionsrate	173
8.3.2	Numerische Anpassung des Thiele-Moduls	178
8.3.3	Numerische Anpassung des externen Stoffübergangskoeffizienten	181
8.4	Entwicklung eines numerischen teilaufgelösten 3D-Festbettreaktormodells	187
8.5	Re-Evaluation der Reaktordimensionierung	193
9	Anwendungsbeispiel: Power-to-SNG mit hohem Wirkungsgrad	199
10	Zusammenfassung und Ausblick	205
11	Summary	211
	Literaturverzeichnis	215

A Anhang	243
A.1 Kommerzielle Nickel-Katalysatoren zur Methanisierung . .	243
A.2 Betrachtung des Einflusses des Smoluchowski-Effekts auf die Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen in Kapitel 2.3.2	246
A.3 Heterogene Reaktionskinetiken für Ni-Methanisierungskata- lysatoren	247
A.3.1 Einschnitt Potenzansätze	247
A.3.2 Einschnitt LHHW-Kinetiken	252
A.3.3 Mehrschritt LHHW-Kinetiken	260
A.3.4 Weitere Kinetiken	271
A.4 Numerische Evaluation der Kinetikmessungen von Koschany et al.	273

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
A	Fläche	L^2	m^2
A_m	Mittlere logarithmische Fläche	$\frac{A_a - A_i}{\ln(A_a/A_i)}$	m^2
A_T	Fläche unter Temperaturkurve	Abb. 8.2	$m^\circ C$
B	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
c	Konzentration	$\frac{n}{V}$	$mol\ m^{-3}$
C_1	Variable	—	—
C_2	Variable	—	—
C_3	Variable	—	—
c_p	Wärmekapazität (isobar)	—	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C_f	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
d	Durchmesser	L	m
D	Behälterdurchmesser	L	m
$D_{A,B}$	Binärer Diffusionskoeff.	Gl. 2.67	$m^2\ s^{-1}$
$D_{ax,i}$	Ax. Dispersionskoeffizient von i	Gl. 2.57	$m^2\ s^{-1}$
$D_{bed,i}$	Diffusionskoeffizient von i in Schüttung	Gl. 2.58	$m^2\ s^{-1}$
$D_{eff,A}$	Eff. Diffusionskoeff. von A	Gl. 2.65	$m^2\ s^{-1}$
$D_{knu,A}$	Knudsen-Diffusionskoeff. von A	Gl. 2.68	$m^2\ s^{-1}$
$D_{mix,A}$	Diffusionskoeff. von A in Mischung	Gl. 2.66	$m^2\ s^{-1}$

$D_{r,i}$	Eff. radialer Dispersionskoeff.	Gl. 2.60	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	—	J mol^{-1}
E_{rel}	Relativer Fehler	Gl. 8.5	—
$E_{rel,ges}$	Relativer Gesamtfehler	Gl. 8.6	—
f_a	Formfaktor Sherwood-Zahl	Gl. 2.75	—
$f(R-r)$	Von r abhängiger Anteil	Gl. 2.47	—
$GHSV$	(siehe Abkürzungen)	$\frac{\dot{V}_{ein}}{V_{reaktor}}$	h^{-1}
h	Spezifische Enthalpie	—	J kg^{-1}
$H_{o,i}$	Oberer Heizwert/ Brennwert von i	—	J mol^{-1}
\dot{H}	Enthalpiestrom	$\dot{m} \cdot c_p \cdot T$	W
k_{bed}	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
k_c	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
k_g	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
k_m	Massenspez. Geschwindigkeitskoeff.	—	<i>Divers</i>
k_p	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
k_{rad}	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
k_V	Volumenspez. Geschwindigkeitskoeff.	Gl. 2.64	<i>Divers</i>
k_0	Präexponentieller Faktor	—	<i>Divers</i>
K_p	Gleichgewichtskonstante (Druck) vgl. Tab. A.3	$\prod_i p_i^{v_i}$	$p^{\sum v_i}$
K_r	Kehrwert Steigungsparamater	Gl. 2.52	—
K_1	Steigungsparamater	Gl. 2.46	—
K_2	Dämpfungsparamater	Gl. 2.48	—
l	Länge	<i>Basisgröße</i>	m
L	Länge	<i>Basisgröße</i>	m
L_c	Charakteristische Länge	<i>Divers</i>	m

m	Masse	<i>Basisgröße</i>	kg
M_i	Molmasse i	$\frac{m_i}{n_i}$	kg mol ⁻¹
n	Stoffmenge	<i>Basisgröße</i>	mol
n_R	Anzahl Reaktionsrohre	—	—
\dot{n}	Stoff-/ Molstrom	$\frac{dn}{dt}$	mol s ⁻¹
N	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
O_k	Beiwert für Rohranordnung	—	—
p	Druck	—	Pa / bar
p_i	Partialdruck von i	$y_i \cdot p_{ges}$	Pa / bar
p^*	Reduzierter Siededruck	$\frac{p}{p_{krit}}$	—
\dot{q}	Wärmestromdichte	$\frac{\dot{Q}}{A}$	W m ⁻²
\dot{q}_{krit}	Kritische Wärmestromdichte	Gl. 2.91	W m ⁻²
Q	Wärme	<i>Basisgröße</i>	J
Q_i	Feststoffvolumenanteil i	$\frac{V_{s,i}}{V_{s,ges}}$	—
\dot{Q}	Wärmestrom	$\frac{dQ}{dt}$	W
r	Raumkoordinate radiale Richtung	L	m
r_{eff}	Effektive Reaktionsrate	$r_{int} \cdot \eta_{ges,Kat}$	<i>Divers</i>
r_{int}	Intrinsische Reaktionsrate	—	<i>Divers</i>
r_m	Massenspez. Reaktionsgeschw.	$\frac{1}{m} \frac{dn}{dt}$	mol kg _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹
R	Behälterradius	L	m
R_i	Bildungsgeschwindigkeit von i	Gl. 2.54	<i>Divers</i>
s	Dicke/ Wandstärke	L	m
$S_{B,A}$	Reaktorselectivität zu B aus A	$\frac{\dot{n}_{B,aus} - \dot{n}_{B,ein}}{\dot{n}_{A,ein} - \dot{n}_{A,aus}} \frac{\nu_A}{\nu_B}$	—
s_z	Anfangssteigung der Temperaturentwicklung	Abb. 8.2	°C m ⁻¹
St	Stufungsfaktor	$0 \leq St \leq 1$	—

t	Zeit	<i>Basisgröße</i>	s
t_r	Rohrteilung	Gl. 8.12	m
T	Temperatur	<i>Basisgröße</i>	K / °C
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	$\frac{\dot{V}}{A_{geo}}$	N
U_{eq}	Äquivalente Spannung	Gl. 2.4	V
V	Volumen	L^3	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{dV}{dt}$	m ³ s ⁻¹
x_i	Molbruch	$\frac{n_i}{\sum_{n=1}^m n_n}$	—
X_i	Umsatz von i	$\frac{\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{i,ein}}$	—
\bar{x}	Arithmetisches Mittel	Gl. 5.1	<i>Divers</i>
y_i	Volumenanteil	Gl. 2.8	—
$Y_{B,A}$	Ausbeute B aus A	$\frac{\dot{n}_{B,aus} - \dot{n}_{B,ein}}{\dot{n}_{A,ein}} \frac{\nu_A}{\nu_B}$	—
z	Raumkoordinate z-Richtung	L	m

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T}$	W / (m ² K)
β	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{\dot{n}}{A \cdot \Delta c}$	m s ⁻¹
β_T	Wärmeausdehnungskoeffizient	$\frac{\Delta V}{V \cdot \Delta T}$	K ⁻¹
$\Delta_{Kond}H$	Kondensationsenthalpie	—	J mol ⁻¹
Δ_rH	Reaktionsenthalpie	—	J mol ⁻¹
Δ_rG	Freie Reaktionsenthalpie	—	J mol ⁻¹
Δ_rS	Reaktionsentropie	—	J mol ⁻¹ K ⁻¹
ϵ_{kat}	Emissionskoeffizient Kat.	—	—
η	Dynamische Viskosität	$\nu \cdot \rho$	Pa s
η_{ext}	Externer (äußerer)	Gl. 2.70,	—
	Wirkungsgrad	Gl. 2.72	
η_{ges}	Energetischer	Gl. 7.2	—
	Gesamtwirkungsgrad		
$\eta_{ges,Kat}$	Katalysatorwirkungsgrad	$\frac{r_{eff}}{r_{int}}$	—

η_{KG}	Kaltgaswirkungsgrad	Gl. 7.1	—
η_{PtSNG,CH_4}	Auf CH ₄ bezogener PtSNG-Wirkungsgrad	Gl. 9.2	—
η_{Pore}	Porenwirkungsgrad	Tab. 2.7	—
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T / dx}$	W m ⁻¹ K ⁻¹
Λ	Effektive Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T / dx}$	W m ⁻¹ K ⁻¹
ν	Kinematische Viskosität	η / ρ	m ² s ⁻¹
ν_i	Stöchiometriekoeffizient von i	—	—
ω_i	Massenanteil von i	$\frac{m_i}{m_{ges}}$	—
φ	Koeff. für Schüttung	Tab. 2.4	—
Ψ	Porosität (Leerraumanteil)	$\frac{V_{leer}}{V_{ges}}$	—
Ψ_{Kat}	Porosität des Katalysators	$\frac{V_{pore,Kat}}{V_{geo,Kat}}$	—
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	kg m ⁻³
σ	Oberflächenspannung	—	N m ⁻¹
$\bar{\sigma}$	Standartabweichung	Gl. 5.2	—
τ	Verweilzeit	$\frac{V_{reaktor}}{V_{ein}}$	s
τ_{Kat}	Katalysatorortortuosität	$\left(\frac{l_{eff}}{l}\right)^2$	—

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Definition
Gr	Grashof-Zahl	$\frac{g \cdot L_c^3 \cdot \beta_T \cdot \Delta T}{\nu^2}$
Nu	Nusselt-Zahl	$\frac{\alpha \cdot L_c}{\lambda}$
Pe_0	Péclet-Zahl für Stofftransport	$\frac{u_0 \cdot L_c}{D}$
$Pe_{0,w}$	Péclet-Zahl für Wärmetransport	$\frac{u_0 \cdot \rho \cdot c_p \cdot L_c}{\lambda}$
Pr	Prandtl-Zahl	$\frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda}$
Ra	Rayleigh-Zahl	$Gr \cdot Pr$
Re	Reynolds-Zahl für Schüttung	$\frac{u_0 \cdot \rho \cdot L_c}{\eta \cdot \psi_{bett}}$
Re_0	Reynolds-Zahl	$\frac{u_0 \cdot \rho \cdot L_c}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\nu}{D}$

Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{\beta \cdot L_c}{D}$
Φ	Thiele-Modul	Tab. 2.7, Gl. 2.69
Φ^*	Angepasstes Thiele-Modul	Gl. 8.3
Φ^{**}	Angepasstes Thiele-Modul	Gl. 8.4

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
F	Faraday-Konstante	96485	A s mol ⁻¹
R	Universelle Gaskonstante	8,31451	J mol ⁻¹ K ⁻¹
π	Kreiszahl	3,1416	—
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,67 \cdot 10^{-8}$	W m ⁻² K ⁻⁴

Indizes

Index	Bedeutung
0	Referenz
0	Leerrohr
∞	Unendlich
"	Sättigungszustand/ Sattdampf
a	Außen
A	Spezies A
ab	Abgeführt
ax	Axial
B	Spezies B
bd	Bidispers
bed	Bed (Bett/ Festbett)
$bett$	Bett/ Festbett
Br	Berohrt
bs	Blasensieden
b, m	Bett, gemittelt
c	Charakteristisch
$CO\text{-}Meth$	CO-Methanisierung
$CO_2\text{-}Meth$	CO ₂ -Methanisierung
$dampf$	Dampf
$diff$	Diffusion
eff	Effektiv

<i>ein</i>	Eintritt
<i>eq</i>	equivalent (Äquivalent)
<i>ext</i>	Extern
<i>f</i>	Fluid
<i>fk</i>	Freie Konvektion
<i>ges</i>	Gesamt
<i>geo</i>	Geometrisch
<i>i</i>	Innen
<i>i</i>	Spezies <i>i</i>
<i>int</i>	Intrinsisch
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>KG</i>	Kaltgas
<i>khl</i>	Kühlmittel
<i>knu</i>	Knudsen
<i>krit</i>	Kritisch
<i>l</i>	Liquid (Flüssig)
<i>lam</i>	Laminar
<i>leer</i>	Leerraum
<i>m</i>	Massenspezifisch
<i>max</i>	Maximal/ Maximum
<i>md</i>	Monodispers
<i>mittel</i>	Mittlere(r)/(s)
<i>mix</i>	Mixture (Mischung)
<i>OgK</i>	Oberflächengleiche Kugel
<i>p</i>	Partikel
<i>p,m</i>	Partikel, gemittelt
<i>pore</i>	Pore
<i>r</i>	Radial
<i>reak</i>	Reaktion
<i>reaktor</i>	Reaktor
<i>ref</i>	Referenz
<i>rohr</i>	Rohr
<i>R</i>	Reaktor/ Reaktionsrohr
<i>R1a</i>	Reaktorstufe 1a
<i>R1b</i>	Reaktorstufe 1b
<i>R2</i>	Reaktorstufe 2
<i>s</i>	Solid (Feststoff)

<i>Schtt</i>	Schüttung
<i>T</i>	Temperatur
<i>turb</i>	Turbulent
<i>V</i>	Volumenspezifisch
<i>vap</i>	Vaporisation (Verdampfung)
<i>VgK</i>	Volumengleiche Kugel
<i>w</i>	Wand
<i>w</i>	Wärme
<i>wasser</i>	Wasser
<i>WGS</i>	Wassergas-Shift Reaktion
<i>zu</i>	Zugeführt

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
CFD	Computational Fluid Dynamics
CPU	Central Processing Unit
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
D	Dimension
DU	Dampfumsatz (in der Elektrolyse)
DSC	Differential Scanning Calorimetry; Dynamische Differenzkalorimetrie
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
EMSR	Elektrische Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
Gek.	Gekühlt
gew.-%	Gewichtsprozent (Massenanteil)
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HEMM	Hemmterm der LHHW Kinetik
HT	Hochtemperatur
Isoth.	Isotherm
Koeff.	Koeffizient
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
MASI	Most Abundant Surface Intermediates
max	Maximum aus/ Maximum von
Mess.	Messung
Meth	Methanisierung
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
NT	Niedertemperatur

NTP	Normal Temperature and Pressure
OgK	Oberflächengleiche Kugel
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
PFR	Plug Flow Reactor
PtG	Power-to-Gas
PtL	Power-to-Liquids
PtMeOH	Power-to-Methanol
PtSNG	Power-to-SNG
PtX	Power-to-X
rWGS	reverse Wassergas-Shift-Reaktion
Sim.	Simulation
SNG	Substitute Natural Gas
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell
VgK	Volumengleiche Kugel
vol.-%	Volumenprozent
ZBS	Zehner/ Bauer/ Schlünder

1 Einleitung

Die deutsche Bundesregierung sowie die Europäische Union haben sich das Ziel gesetzt „die Treibhausgasemissionen bis 2050 im Vergleich zu 1990 um 80 bis 95 % zu vermindern“ [29] [58] und somit eine weitestgehende Treibhausgas-Neutralität zu erreichen. Zu den Treibhausgasen zählen neben Kohlendioxid, Methan und Lachgas auch fluoriierte Gase und fluoriierte Kohlenwasserstoffe. In Deutschland entfallen rund 90 % der Treibhausgasemissionen auf Kohlendioxid [211]. Dieses wird fast ausschließlich durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern wie Erdgas, Kohle und Erdöl bzw. Erdölprodukten emittiert [211]. Ein Überblick über den Verbrauch fossiler Energieträger für das Bezugsjahr 1990 und weitere in Form des Primärenergieverbrauchs Deutschlands ist in Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1: Primärenergieverbrauch Deutschlands nach Energieträgern in Petajoule (PJ) [30]

Energieträger	1990	2008	2017
Mineralöl	5.217	4.904	4.698
Steinkohle	2.306	1.800	1.487
Braunkohle	3.201	1.554	1.508
Erdgas, Erdölgas	2.293	3.222	3.230
Summe fossile Energieträger	(13.017)	(11.480)	(10.923)
Kernenergie	1.668	1.623	833
Wasser- und Windkraft	58	236	600
Andere Erneuerbare	139	911	1.181
Außenhandelsaldo Strom	3	-81	-189
Sonstige	22	210	246
Gesamtverbrauch	14.905	14.380	13.594

Werden die Treibhausgasemissionen direkt an den Primärenergieverbrauch in Form fossiler Energieträger gekoppelt, dürfen bei einer Verringerung der Treibhausgasemissionen von 80-95 % bezogen auf das Jahr 1990 ein Äquiva-

lent von 651-2.603 PJ fossiler Energieträger im Jahr 2050 verbraucht werden. Ein elementarer Baustein zum Erreichen der ambitionierten Klimaziele ist der Nationale Aktionsplan Energieeffizienz, welcher eine Verringerung des deutschen Primärenergieverbrauchs um 50 % (Bezugsjahr 2008) bis zum Jahr 2050 vorsieht [31].

Um die Reduktion der Treibhausgasemissionen zu erreichen ist die Elektrifizierung sowie ein massiver Ausbau von erneuerbaren Energien im deutschen Strommix essentiell. Für die Stromerzeugung im Jahr 2050 werden bis zu 80-95 % erneuerbare Energien im Bruttostromverbrauch angestrebt [32] [43]. Es ist jedoch offensichtlich, dass sich besonders im Sektor Industrie die Bereitstellung von Prozesswärme und im Sektor Verkehr der Passagier- und Gütertransport nicht gänzlich ohne chemische Energieträger bewerkstelligen lässt. Das Umweltbundesamt schätzt, dass im Jahr 2050 alleine 1.360 PJ in Form von Brennstoff hauptsächlich für Prozesswärme im Sektor Industrie benötigt werden [104]. Für die Elektromobilität sagen die Autoren einen Stromverbrauch von 258 PJ voraus. Der Einsatz von 258 PJ elektrischer Energie in der Mobilität könnte aufgrund des hohen Wirkungsgrades von Elektrofahrzeugen bestenfalls rund 750 PJ Endenergieverbrauch ersetzen. Wird davon ausgegangen, dass der Endenergieverbrauch für den Sektor Verkehr stabil bei rund 2.650 PJ bleibt (zunehmendes Verkehrsaufkommen und steigende Effizienz heben sich auf), so ergibt sich eine Differenz zum elektrisch betriebenen Verkehr von 1.900 PJ. Dies werden auch in Zukunft vorwiegend gasförmige und flüssige chemische Energieträger für den Langstrecken-, Flug- und Transportverkehr sein. Wasserstoff könnte zwar einen Teil des Bedarfs decken, jedoch lässt die gegenwärtige Entwicklung der Wasserstoffinfrastruktur nicht darauf schließen. Folglich kann geschlussfolgert werden, dass alleine durch die Emissionen aus fossilen Brenn-/ Treibstoffen des Industrie- und Verkehrssektors (3.260 PJ) und die verbleibende nicht erneuerbare Bruttostromerzeugung (5-20 %) die angestrebte Reduktion der Treibhausgasemissionen bis 2050 nicht erreicht werden kann (\gg 651-2.603 PJ).

Eine Möglichkeit, die Emission von CO_2 aus fossilen Energieträgern teils oder gar gänzlich zu ersetzen ist das sog. Power-to-X (PtX) Konzept. Dabei wird in einem ersten Schritt durch Wasserelektrolyse Wasserstoff erzeugt und in einer optionalen folgenden Synthese weiter umgewandelt. Das Produkt „X“ kann dabei künstliches Erdgas (Substitute Natural Gas, PtSNG), flüssige Kohlenwasserstoffe (Liquids, PtL) oder gar chemische Produkte wie z.B. Methanol (PtMeOH) sein. Dafür benötigtes CO_2 lässt sich beispielsweise aus Biomasse oder aus der Luft gewinnen und wird damit dem natürlichen Kohlenstoffkreis-

lauf nur zeitweise entzogen. So muss bei den in Deutschland sehr verbreiteten Biogasanlagen je nach weiterer Verwendung eine CO_2 -Abtrennung aus dem Rohbiogas, welches 30-45 % CO_2 enthält, vorgenommen werden [16]. Damit bietet sich eine direkte Weiterverarbeitung des abgetrennten CO_2 zu SNG an. Eine anschließende Einspeisung in das Erdgasnetz unter Einhaltung der Anforderungen an die Gasbeschaffenheit ermöglicht dessen Transport und Speicherung. Um die Kosten der PtSNG-Technologie zu senken und damit eine breite Anwendung zu ermöglichen, wird gegenwärtig an der Wirkungsgradsteigerung gearbeitet. Durch die wärmetechnische Integration einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse mit einer katalytischen CO_2 -Methanisierung kann eine signifikante Wirkungsgradsteigerung gegenüber dem Stand der Technik erreicht werden.

1.1 Zielstellung und Struktur der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erarbeitung und tiefgreifende Durchdringung der physikochemischen Prozesse eines kompakten Reaktorkonzeptes zur effizienten Methanisierung von CO_2 über einen breiten Betriebsbereich. Dieses Konzept dient dazu, als Teil eines neuartigen PtSNG-Prozesses eingesetzt zu werden. Die stark exotherme Reaktion wird dabei genutzt, um Wasserdampf zu erzeugen, der in einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse elektrochemisch zu H_2 umgesetzt wird. Diese thermische Integration von CO_2 -Methanisierung und Hochtemperatur-Dampfelektrolyse bietet die Möglichkeit einer signifikanten Wirkungsgradsteigerung gegenüber dem Stand der Technik. Um bei der CO_2 -Methanisierung eine effektive Reaktionskontrolle und einen möglichst vollständigen Umsatz der Edukte zu erreichen, ist eine detaillierte Untersuchung und Optimierung der ablaufenden Transportprozesse nötig. In einem Festbettreaktor zur CO_2 -Methanisierung erstrecken sich diese Prozesse von der Nanometer-Ebene im Katalysator, einer Mikrometer-Ebene der Grenzschichten bis zu einer Zentimeter-Ebene der technischen Reaktordimensionen. Die Parameter, welche die Kontrolle der Reaktion letztendlich bestimmen, sind dabei sehr vielfältig. Neben dem strukturellen Aufbau und der Verteilung von Katalysatorpartikeln sind auch der räumliche Aktivitätsverlauf, die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und Betriebsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Da sich die einzelnen Teilvorgänge von Wärme-, Stoff- und Impulstransport überlagern ist ein möglichst detaillierter experimenteller Zugang nötig. Basierend auf experimentellen Ergebnissen und numerischen Simula-

tionen soll das komplexe Optimierungsproblem technisch umgesetzt werden. Dazu wird final ein Methanisierungsmodul vorgestellt, das mit gekühlten Festbettreaktoren seine Eignung als Teil einer neuartigen PtSNG-Verschaltung bestehend aus CO₂-Methanisierung und Hochtemperatur-Dampfelektrolyse demonstriert.

Die vorliegende Arbeit besteht aus zehn Kapiteln und beschreibt schrittweise die numerischen und experimentellen Untersuchungen des Wärme-, Stoff- und Impulstransports der Methanisierung von CO₂.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die Grundlagen der katalytischen CO₂-Methanisierung zusammen mit dem Stand der Technik auf dem Gebiet der bisher verwendeten Reaktoren und Reaktorkonzepte dargelegt. Außerdem wird der gegenwärtige Stand des Wissens zur Beschreibung von Wärme-, Stoff- und Impulstransport in numerischen Festbettreaktormodellierungen wiedergegeben.

Das dritte Kapitel ist eine energetische, auf Prozesssimulation aufgebaute Gegenüberstellung von möglichen Reaktorkonzepten, welche für eine thermische Integration mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse geeignet sind.

Im vierten Kapitel werden numerische Untersuchungen zur Auslegung des Versuchsträgers vorgestellt. Zusammenfassend wird die Dimensionierung eines mit Siedewasserkühlung versehenen Reaktors wiedergegeben.

Im fünften Kapitel werden die Eigenschaften bidisperser Schüttungen am Beispiel von Katalysatorpartikel-inerte Siliciumcarbidpartikel dargelegt. Auf der Grundlage von experimentellen Untersuchungen der Reinstoffeigenschaften und Korrelationen aus der Literatur wird das bidisperse System bezüglich Porosität und Wärmetransport beschrieben.

Das sechste Kapitel beschreibt die Entwicklung des verwendeten Festbettreaktorkonzeptes und den Versuchsaufbau. Basierend auf der vorausgegangenen numerischen Vorauslegung wird in diesem Abschnitt eine thermodynamische Temperaturlimitierung durch eine gestufte CO₂-Zugabe erläutert.

Experimentelle Ergebnisse des aufgebauten Versuchsträgers sind in Kapitel Sieben zusammengestellt. Der Fokus liegt dabei auf der Temperaturentwicklung im katalytischen Festbett, der erzeugten Produktgaszusammensetzung und den final erreichten Wirkungsgraden. Die experimentelle Weiterentwicklung der Maßnahmen für eine effektive Temperaturkontrolle wird ebenfalls aufgegriffen.

In Kapitel Acht werden numerische Untersuchungen auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse des Versuchsreaktors zur katalytischen CO₂-Methanisie-

rung durchgeführt. Kernaussagen aus den experimentellen Ergebnissen werden systematisch für die Weiterentwicklung der numerischen Reaktormodelle genutzt. Dabei werden anhand einiger weniger charakteristischer experimentell bestimmter Größen, Aussagen über die ablaufenden Vorgänge im Festbetteaktor getroffen. Basierend auf den mit Inertmaterial verdünnten katalytischen Festbetten wird ein numerisches teilaufgelöstes 3D-Festbetteaktormodell vorgestellt.

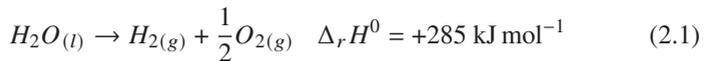
Kapitel Neun gibt ein Anwendungsbeispiel für ein PtSNG-Konzept mit hohem Wirkungsgrad wieder. Dabei werden experimentelle Ergebnisse aus der thermischen Kopplung des hier entwickelten optimierten Methanisierungsmoduls zusammen mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse vorgestellt. Basierend auf Messungen mit den Einzelmodulen wird der Wirkungsgrad dieser neuen PtSNG-Verschaltung präsentiert.

Das abschließende Kapitel Zehn fasst die vorliegende Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten.

2 Stand der Technik

2.1 Wasserelektrolyse und Elektrolyseure

Der elektrochemische Prozess der Wasserelektrolyse wird technisch genutzt, um aus elektrischem Strom Wasserstoff und Sauerstoff zu erzeugen. Meist ist der erzeugte Wasserstoff das gewünschte Wertprodukt und Sauerstoff ein Nebenprodukt. Die Wasserelektrolyse ist eine Technologie, die bereits seit den 1890'ern kommerziell betrieben wird [229]. Eine mögliche Einteilung von Elektrolyseuren unterscheidet Niedertemperatur- (NT) und Hochtemperatur-Elektrolyseure (HT). Niedertemperatur-Elektrolyseure sind meist von der Bauart Alkali oder PEM (Polymer Electrolyte Membranes). Beide werden etwa bei Temperaturen $< 90\text{ °C}$ betrieben und spalten flüssiges Wasser (Gl. 2.1) bei Drücken von 1-100 bar in seine Bestandteile auf.



Hochtemperatur-PEM Dampfelektrolyseure mit einer Betriebstemperatur von etwa 100-200 °C [146] [206] werden aufgrund ihres geringen Technologiereifegrades in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse ist die neueste der Technologien und befindet sich momentan noch im Entwicklungsstadium [158]. Sogenannte Festoxidelektrolysezellen (SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cells) sind in der Lage, Dampf statt flüssigem Wasser umzusetzen (Gl. 2.2).



Bei Temperaturen von 700-900 °C wird eine dotierte Keramik wie ZrO leitfähig für die Ladungsträger O^{2-} . Die Betriebsbereiche der verschiedenen Elektrolysetechnologien sind in Abbildung 2.1 über einen Temperaturbereich dargestellt. Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ ist dabei die insgesamt benötigte Energiemenge für die elektrochemische Aufspaltung von Wasser. Gemäß der Gibbs-Funktion

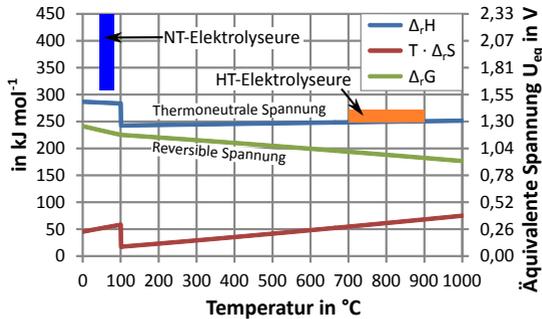


Abbildung 2.1: Betriebsbereiche der verschiedenen Elektrolysetechnologien

gibt sich folgender Zusammenhang mit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ und dem Produkt aus Temperatur T und Reaktionsentropie $\Delta_r S$ (Gl. 2.3) [94].

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \cdot \Delta_r S \quad (2.3)$$

Der in Abbildung 2.1 dargestellte Betriebsbereich für Alkali- und PEM-Elektrolyseure beinhalten ohmsche Verluste, welche nicht genutzt werden können und entstehende Wärme muss durch eine aktive Kühlung abgeführt werden. Aus den jeweiligen Enthalpien ($Y = \Delta_r H, \Delta_r G, T \cdot \Delta_r S$) lässt sich mit Gleichung 2.4 eine äquivalente Spannung U_{eq} berechnen. Dabei ist z die Anzahl übertragener Elektronen (2 für Wasser) und F die Faraday-Konstante.

$$U_{eq} = \frac{Y}{z \cdot F} \quad (2.4)$$

Falls Wärme aus einer externen Quelle zur Erzeugung von Dampf genutzt werden kann, ist die theoretisch aufzuwendende Mindestarbeit (Abb. 2.1: thermoneutrale Spannung) der SOEC deutlich geringer als bei Niedertemperaturtechnologien. Für technische Elektrolyseure gilt, dass eine Mindestspannung bzw. Zersetzungsspannung für die Elektrolyseurereaktion aufgewendet werden muss, die größer ist als die theoretische (thermodynamische) Spannung [208]. Die Differenz wird als Überspannung bezeichnet und hat kinetische Ursachen [208]. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen besitzt die SOEC eine signifikant höhere Elektrodenkinetik als NT-Elektrolyseure. Bei der Elektrolyse von Dampf bleibt die thermoneutrale Spannung mit steigender Temperatur annähernd konstant, wohingegen die theoretische (reversible) Spannung deut-

lich abnimmt (Abb. 2.1). Aus diesem Grund steigt der Spielraum von Überspannungen, ohne die thermoneutrale Spannung zu übersteigen. Es ist sogar möglich eine SOEC im endothermen Modus zu betreiben, in dem nur die freie Reaktionsenthalpie in Form elektrischer Energie zugeführt wird. Die Differenz ($T \cdot \Delta_r S$) muss dazu aus einer externen Wärmequelle auf dem jeweiligen Temperaturniveau (700-900 °C) entnommen werden.

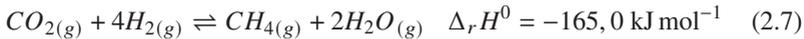
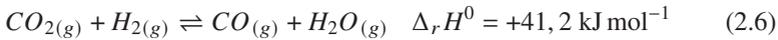
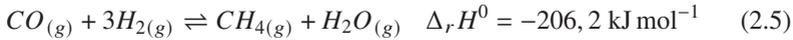
Aufgrund der Möglichkeit eine SOEC mit einer externen Dampfquelle zu koppeln ergibt sich das Potenzial Wasserstoff energetisch effizienter herzustellen als mit NT-Elektrolyseuren. Prozesse die Wasserstoff als Reaktant benötigen und exotherm ablaufen, wie Fischer-Tropsch-Synthese, Methanolherstellung oder Methanisierung lassen sich optimal an eine SOEC koppeln. Reaktionswärme aus den genannten Prozessen kann dabei zur Erzeugung von Dampf für die SOEC genutzt und der elektrochemisch erzeugte Wasserstoff wiederum als Edukt der Synthesen verwendet werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit einer signifikanten Effizienzsteigerung der jeweiligen Prozesse im Vergleich zur Nutzung von NT-Elektrolyseuren. Im Folgenden wird dazu auf die Methanisierung inklusive Dampferzeugung eingegangen und im Kapitel 9 die Eignung zur stofflichen und energetischen Kopplung mit einer unter Druck betriebenen SOEC anhand von experimentellen Daten dargelegt. Durch diese Integration von Hochtemperatur-Dampfelektrolyse und CO₂-Methanisierung kann der Wirkungsgrad der Power-to-SNG Technologie gegenüber dem Stand der Technik wesentlich gesteigert werden.

2.2 Methanisierung

2.2.1 Reaktionen der CO/ CO₂-Methanisierung

Die Methanisierung von CO₂ ist eine stark exotherme Reaktion, die unter Volumenreduktion abläuft. Diese wurde im Jahr 1902 von Sabatier und Sendrens [170] [174] entdeckt. Sie wird meist heterogen an Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Nickel, Ruthenium oder Anderen technisch katalysiert.

Die Methanisierung von CO_2 (Gl. 2.7) kann als Kombination von CO-Methanisierung (Gl. 2.5) und reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS, Gl. 2.6) angesehen werden.



Mögliche Mechanismen der Umwandlung von CO_2 zu CH_4 an den aktiven Zentren des heterogenen Katalysators werden in Kapitel 4.1 aufgegriffen. Im folgenden Kapitel werden die thermodynamischen Gleichgewichte betrachtet und damit thermodynamische Aussagen über die Gleichgewichtszusammensetzungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur getroffen.

2.2.2 Thermodynamik der CO/ CO_2 -Methanisierung

Wie bereits aus Gleichung 2.7 hervorgeht wird das thermodynamische Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier [35] bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen auf die Seite der Produkte verschoben. Bei einer Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen muss unterschieden werden, ob CO als Spezies mit einbezogen wird oder nicht. Eine Möglichkeit zur grafischen Darstellung der Zusammensetzung ist der Molbruch (Stoffmengenanteil) x_i . Dieser ist bezogen auf die Komponente i definiert als Stoffmenge i pro gesamter Stoffmenge (Gl. 2.8).

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{n=1}^m n_n} = y_i \quad \text{bei Gasmischungen} \quad (2.8)$$

Im Falle von ausschließlich gasförmigen Stoffen entspricht der Molbruch auch dem Volumenanteil der Komponente i y_i . Für durchströmte Systeme können die Stoffströme \dot{n}_i anstatt der Stoffmengen n_i verwendet werden. Dies gilt auch für die folgenden Größen wie Umsatz, Selektivität und Ausbeute (Gl. 2.9-2.12). Für stöchiometrische Eduktmischungen ($\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 4$) sind die Molbrüche in Abbildung 2.2 für verschiedene Drücke in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur dargestellt.

In Abbildung 2.2b ist CO als Spezies in der Berechnung enthalten, in Abbildung 2.2a hingegen nicht. Wie sich deutlich erkennen lässt, kommt es erst ab

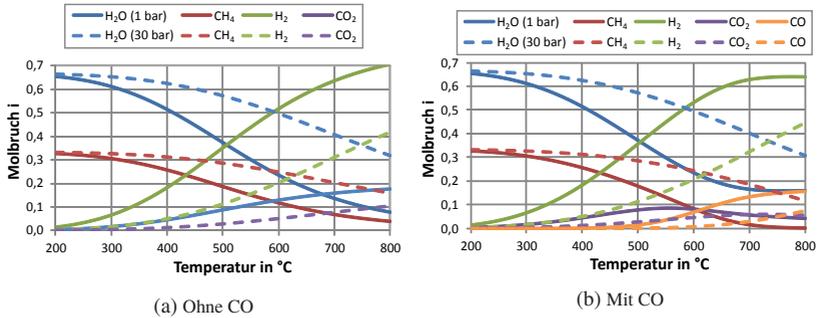


Abbildung 2.2: Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (gestrichelt = 30 bar)

etwa 500 °C bei 1 bar und ab etwa 600 °C bei 30 bar zu merklichen Anteilen von CO. Insgesamt betrachtet verdeutlichen Abbildung 2.2a und 2.2b die Gleichgewichtslage auf Seite der Produkte bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken.

Um technische Reaktoren quantitativ zu beschreiben, werden unter anderem die dimensionslosen Größen Umsatz, Selektivität und Ausbeute benötigt. Diese werden im Folgenden auf die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen angewendet. Der Umsatz einer Komponente i X_i gibt an, wie viel des Stoffstromes umgesetzt wurde (Gl. 2.9).

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (2.9)$$

Für Reaktionen bei denen mehrere Edukte beteiligt sind, wird der limitierende Reaktant verwendet (kleinstes Verhältnis $\dot{n}_{i,ein}/\nu_i$) [94]. Für die stöchiometrische CO₂-Methanisierung können folglich beide Reaktanten genutzt werden, wobei CO₂ gebräuchlicher ist. Daraus ergibt sich Gleichung 2.10 für den CO₂-Umsatz X_{CO_2} .

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,ein} - \dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CO_2,ein}} \quad (2.10)$$

In Abbildung 2.3 sind die CO₂-Umsätze in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Drücke aufgetragen.

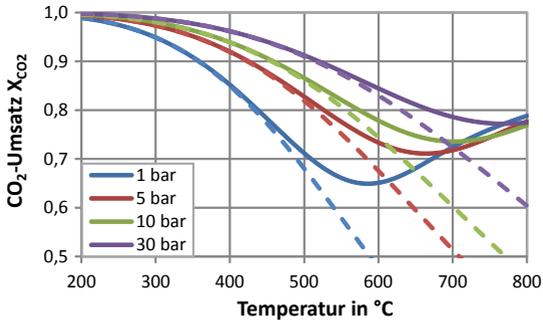


Abbildung 2.3: CO₂-Umsatz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (gestrichelt = ohne CO)

Bei Temperaturen < 400 °C gibt es für alle aufgetragenen Drücke keine Abweichungen für die Berechnungen mit bzw. ohne CO. Für die gestrichelten Linien in Abbildung 2.3 (ohne CO) wird das Gleichgewicht mit steigender Temperatur weiter auf die Seite der Edukte verschoben, womit der Umsatz stetig fällt. Im Falle der Berechnungen inklusive CO-Bildung (durchgezogene Linie) kommt es zu einem Minimum und einen darauf folgenden Anstieg des Umsatzes. Dies ist der Bildung von CO aus der rWGS-Reaktion (Gl. 2.6) geschuldet.

Die sogenannte Reaktorselectivität (integrale Selectivität) zum Produkt P aus dem Edukt A, beschreibt beim Vorhandensein mehrerer möglicher Reaktionsprodukte, wie viel vom umgewandelten Edukt A zum gewünschten Produkt P wird. Auf den Fall der CO₂-Methanisierung angewendet ergibt sich die Selectivität zum Produkt CH₄ aus dem Edukt CO₂ S_{CH_4,CO_2} (Gl. 2.11).

$$S_{CH_4,CO_2} = \frac{\dot{n}_{CH_4,aus} - \dot{n}_{CH_4,ein}}{\dot{n}_{CO_2,ein} - \dot{n}_{CO_2,aus}} \cdot \frac{\nu_{CO_2}}{\nu_{CH_4}} \quad (2.11)$$

Die Stöchiometrikoeffizienten ν_{CO_2} und ν_{CH_4} sind gemäß Reaktionsgleichung 2.7 gleich eins und nur der Vollständigkeit halber enthalten.

Die Ausbeute eines Reaktors beschreibt, wie viel Produkt (CH₄) aus dem einströmenden Edukt CO₂ gewonnen wurde. Dies ist in Gleichung 2.12 definiert.

$$Y_{CH_4,CO_2} = \frac{\dot{n}_{CH_4,aus} - \dot{n}_{CH_4,ein}}{\dot{n}_{CO_2,ein}} \cdot \frac{\nu_{CO_2}}{\nu_{CH_4}} \quad (2.12)$$

Ausbeute, Umsatz und Selectivität sind gemäß Gleichung 2.13 miteinander gekoppelt.

$$Y_{CH_4,CO_2} = X_{CO_2} \cdot S_{CH_4,CO_2} \quad (2.13)$$

Für die Gleichgewichtsberechnungen der CO_2 -Methanisierung sind die Selektivität S_{CH_4,CO_2} und Ausbeute Y_{CH_4,CO_2} in Abbildung 2.4 in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Drücke aufgetragen.

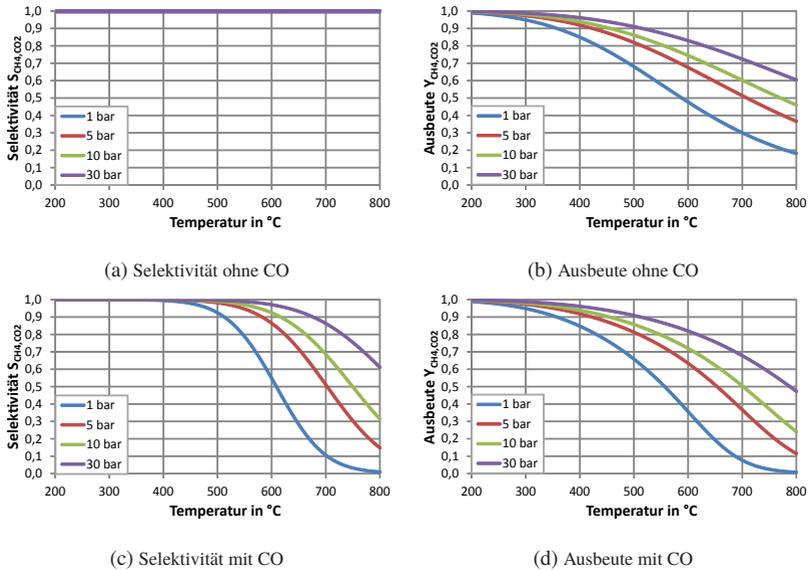


Abbildung 2.4: Selektivität und Ausbeute bei 1-30 bar und von 200-800 °C

Ohne Einbeziehung von CO ist die Selektivität = 1 (Abb. 2.4a) und damit die Ausbeute (Abb. 2.4b) identisch zum Umsatz (Abb. 2.3). Wird CO als mögliches Produkt berücksichtigt, bleibt die Selektivität bis etwa 450 °C für alle Drücke ≈ 1 und nimmt dann monoton ab (Abb. 2.4c). Daher fällt die Ausbeute (Abb. 2.4d) geringer aus als im Fall ohne CO-Betrachtung (Abb. 2.4a).

Ob für eine numerische Untersuchung der CO_2 -Methanisierung in Form von Reaktorsimulationen das Einbeziehen von CO notwendig ist, hängt folglich besonders vom Anteil des thermodynamisch maximal gebildeten Kohlenstoffmonoxids (Gleichgewicht) ab. In Abbildung 2.5 ist der CO-Volumenanteil in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Drücke aufgetragen. Dabei

wurde der in den experimentellen Untersuchungen (Kap. 7) relevante Betriebsbereich hervorgehoben.

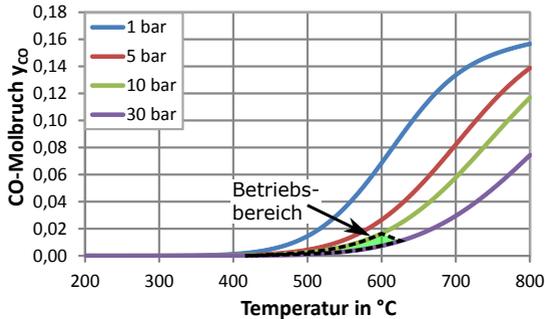


Abbildung 2.5: CO-Gehalt im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Wie sich erkennen lässt, bleibt der Volumenanteil von CO im Druckbereich von 10-30 bar und im Temperaturbereich von < 600 bzw. < 630 °C immer unter 2 %. Folglich kommt es bei einer Vernachlässigung der rWGS-Reaktion und CO-Methanisierung nur zu einer geringen Abweichung.

Eine für die CO₂-Methanisierung in Bezug auf Power-to-SNG Prozesse wichtige Größe ist der Wasserstoffanteil im trockenen Produktgas. Gemäß [46] [203] [204] ist für das deutsche Erdgasnetz aktuell ein Wasserstoffanteil von maximal 10 bzw. 2 vol.-% zulässig, wobei Untersuchungen mit dem Ziel einer höheren Einspeisung durchgeführt werden [204]. Der strengere Wert von beiden ist der Norm *DIN EN 16723-2* [46] (ehemals *DIN 51624* [45]) in Bezug auf die Tanks von Erdgasfahrzeugen geschuldet. Um erzeugtes Erdgassubstitut in das gesamte deutsche Erdgasnetz einspeisen zu dürfen, ist der genannte Wasserstoffanteil von < 2 vol.-% bindend. In Abbildung 2.6 sind in Abhängigkeit von Temperatur und Druck die Iso-Wasserstoffanteil-Linien 2, 5 und 10 vol.-% eingetragen.

Wie zu erwarten steigt für einen gegebenen zulässigen Wasserstoffanteil die „erlaubte“ Gleichgewichtstemperatur mit zunehmendem Druck. Um zum Beispiel SNG bei 10 bar mit thermodynamisch maximal 2 vol.-% H₂ zu erhalten, muss das Gleichgewicht bei rund 210 °C oder geringer erreicht werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass ein technischer Reaktor im besten Fall (Gleichgewicht wird im Reaktor erreicht) eine Austrittstemperatur von ma-

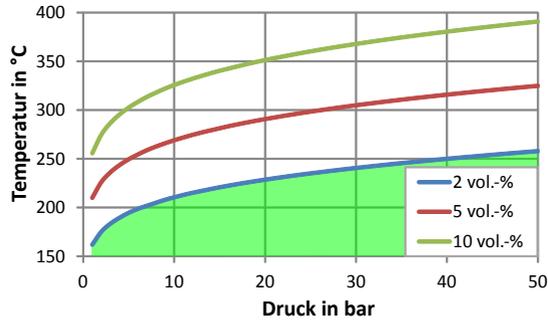
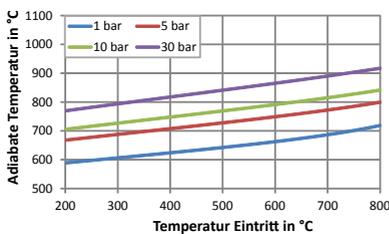


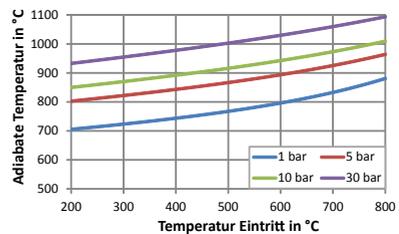
Abbildung 2.6: Berechneter Gleichgewichtswasserstoffanteil im trockenen Gas in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

ximal 210 °C aufweisen darf. Inwieweit solche Temperaturen für heterogen katalysierte Reaktoren realistisch sind oder ob mehrere Reaktoren in Serie benötigt werden, wird in den folgenden Kapiteln betrachtet.

Eine weitere technische Größe zur Auslegung von Reaktoren ist die adiabate Temperatur. Diese beschreibt die maximal erreichbare Temperatur in einem Reaktor der mit seiner Umgebung keine Wärme austauscht und ist abhängig von der Eintrittstemperatur und dem Druck. In Abbildung 2.7 ist die adiabate Temperatur in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur und für verschiedene Drücke aufgetragen.



(a) CO₂-Methanisierung inkl. CO-Bildung



(b) CO-Methanisierung

Abbildung 2.7: Adiabate Gleichgewichtstemperaturen für stöchiometrische Gemische in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur und des Druckes

Abbildung 2.7a zeigt die CO₂-Methanisierung und Abbildung 2.7b die reine CO-Methanisierung im Vergleich. In beiden Fällen erreichen die stark exo-

thermen Reaktionen Werte von über 600 °C, wobei die CO-Methanisierung höhere Temperaturen aufweist. Für einen Gasdruck von 30 bar und einer Reaktoreintrittstemperatur von 300 °C werden 794 bzw. 955 °C erreicht. Wie in Kapitel 2.2.5 aufgeführt, führen solche Temperaturen zum rapiden Sintern heterogener Katalysatoren und damit zu einem signifikanten Aktivitätsverlust. Folglich ist die in einem technischen Reaktor maximal erreichbare Temperatur durch geeignete Maßnahmen zu begrenzen. Gleichzeitig ist zu erwähnen, dass die thermodynamische Temperaturerhöhung der CO₂-Methanisierung weniger problematisch ist als bei der reinen CO-Methanisierung.

2.2.3 Reaktorkonzepte zur heterogen katalysierten Methanisierung

Wie im vorherigen Kapitel dargestellt, können bei der Methanisierung von CO/CO₂ adiabate Temperaturen von deutlich über 700 °C auftreten. Um einen hohen Eduktumsatz zu erreichen und ein thermisches Deaktivieren des Katalysators in einem technischen Reaktor zu verhindern, ist die Temperaturkontrolle entscheidend. Generell können Reaktorkonzepte zur heterogen katalytischen Methanisierung wie in Tabelle 2.1 zusammengefasst werden [170]. Weitere Übersichten finden sich in [66] [179].

Tabelle 2.1: Grundsätzliche mögliche Einteilung katalytischer Reaktoren zur Methanisierung von CO/CO₂ [72] [170]

Einteilung	Untereinteilung	
Festbettreaktoren	Adiabat	Gekühlt
Strukturierte Reaktoren	Mikroreaktoren	Monolit-/ Wabenreaktoren
Wirbelschichtreaktoren		
Suspensionsreaktoren	Blasensäule	

Die Aufzählung (Tab. 2.1) ist dabei keinesfalls vollständig und berücksichtigt z.B. keine Sonderfälle wie strukturierte Mikro-Festbettreaktoren [140]. Außerdem ist der Begriff „Strukturierte Reaktoren“ keine eindeutige Abgrenzung. Festbettreaktoren sind nach *Jess und Wasserscheid* [94] der am häufigsten eingesetzte Reaktortyp bei heterogen katalysierten Fluid-Feststoff-Reaktionen. Dabei durchströmt das Fluid Schüttungen aus festen Katalysatorpartikeln, die in

einem Reaktorgefäß eingebracht sind. Energetisch lassen sich Festbettreaktoren in adiabatisch (ohne Wärmeabfuhr) und gekühlt unterteilen.

Strukturierte Reaktoren sind im Allgemeinen durch eine sich wiederholende Grundstruktur aufgebaut. Im Falle von Monolit-/ Wabenreaktoren wird Katalysator auf eine keramische oder metallische Grundstruktur aufgetragen. Im Vergleich zu anderen Reaktorarten ergibt sich durch die laminare Strömung in den Kanälen ein wesentlich geringerer Druckverlust. Bei metallischen Wabenkörpern wird die höhere radiale Wärmeleitfähigkeit der Struktur von anderen Autoren als vorteilhaft hervorgehoben [11] [184]. Bei der Verwendung von Hochtemperaturstählen und Keramiken ist dagegen von einer geringen radialen Wärmeleitfähigkeit der Struktur auszugehen.

Gemäß [216] sind Mikroreaktoren als Vorrichtungen definiert, die mikrostrukturierte Merkmale mit einer Submillimeterdimension enthalten, in der chemische Reaktionen kontinuierlich durchgeführt werden. Diese besitzen im Vergleich zu anderen Reaktoren wesentlich kleinere Dimensionen in Bezug auf die durchströmten Querschnitte und teilweise auch auf den Gesamtaufbau [72] [74]. Daraus entstehen sehr hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse. Aufgrund einer Reduktion der Wärme- und Stofftransportwege wird eine sogenannte Prozessintensivierung angestrebt [18]. Die Tatsache, dass die Fertigung von Mikroreaktoren auf kleine Materialströme ausgelegt ist bedeutet, dass für höhere Durchsätze mehrere Reaktoren verwendet werden müssen (numbering-up) [47] [216]. Gemäß [72] sind besonders die komplizierte Katalysator Auf-/ Einbringung als auch der Austausch von Katalysator als Nachteile zu nennen. Wirbelschichtreaktoren sind grundsätzlich Festbettreaktoren bei denen das von unten in den Behälter einströmende Fluid die festen Katalysatorpartikel fluidisiert und damit eine sogenannte Wirbelschicht ausbildet. Aufgrund einer intensiven Durchmischung im Reaktor werden Wärme- und Stofftransportvorgänge intensiviert. Diese Teilchenbewegung führt jedoch zu einem vermehrten Abrieb der Katalysatorpartikel. Hauptnachteil ist, dass zur Erzeugung einer Wirbelschicht die Strömungsgeschwindigkeit der Edukte zwischen dem Fluidisierungs- und Austragungspunkt (Katalysator wird aus dem Reaktor ausgetragen) eingestellt werden muss. Dementsprechend gibt es einen engen Betriebsbereich, der den dynamischen Betrieb bezüglich Lastmodulation beschränkt [11].

Suspensionsreaktoren für die Methanisierung bestehen generell aus einem mit flüssigem Wärmeträgermedium gefüllten Behälter mit meist einer Zirkulationsvorrichtung plus etwaiger (separater) Temperierung des Kühlmediums. Der Wärmeträger enthält feste, suspendierte Katalysatorpartikel und wird von un-

ten von den gasförmigen Edukten durchströmt. Es entsteht eine sogenannte Blasenströmung. Durch die hohe Wärmekapazität des Wärmeträgers wird eine gute Temperaturkontrolle ermöglicht. Nachteilig für dieses Verfahren sind unter anderem [11] [71] [135]:

- Bedingt durch die thermische Stabilität des Wärmeträgers darf dessen Betriebsbereich nicht überschritten werden.
- Flüssige und gasförmige Phase müssen nach dem Reaktor getrennt werden.
- Entstehung eines zusätzlichen Stofftransportwiderstandes von der gasförmigen in die flüssige Phase.

2.2.4 Heterogen katalysierte Methanisierung als Teil von Prozessketten

Im Folgenden wird eine technische Übersicht zur heterogenen katalytischen Methanisierung in Prozessketten gegeben. Dabei liegt der Fokus auf Verfahren/Anlagen bei denen Methan als Wertprodukt verstanden wird. Prozesse bei denen die Methanisierung als eine Art „Aufreinigung“ dient, wie im Falle der Ammoniaksynthese und der Wasserstoffherzeugung [154], werden dabei nicht näher betrachtet.

In Abbildung 2.8 ist eine grundsätzliche Einteilung der aktuell betriebenen bzw. in der Forschung befindlichen Verfahren mit Methan als Wertprodukt, dargestellt.

Bei den genannten Prozessen in Abbildung 2.8a wird Synthesegas aus Vergasungsverfahren (Kohle, Biomasse, etc.) aufgereinigt und methanisiert. Verfahren zur Erzeugung von Methan aus Kohlevergasung wurden besonders intensiv in den 1970'er und 80'er Jahren untersucht [170]. Abbildung 2.8b beschreibt das sogenannte Biogas upgrading durch Methanisierung. Dabei wird Rohbiogas aufbereitet und das darin enthaltene CO_2 mit H_2 methanisiert. Der benötigte Wasserstoff kann elektrochemisch aus der Wasserelektrolyse gewonnen werden. Die Prozesskette „c“ in Abbildung 2.8 beschreibt das sogenannte Power-to-SNG Konzept, in welchem Methan aus elektrochemisch gewonnenem Wasserstoff zusammen mit aufbereitetem CO_2 entsteht. Da der oftmals verwendete Begriff Power-to-Gas nicht eindeutig verwendet werden kann, wird hier von Power-to-SNG oder Power-to-Methan gesprochen [66].

Die folgende Aufzählung fokussiert sich auf Methanisierungen, die aus Festbettreaktoren bestehen. Diese werden nach [108] [170] hauptsächlich verwen-

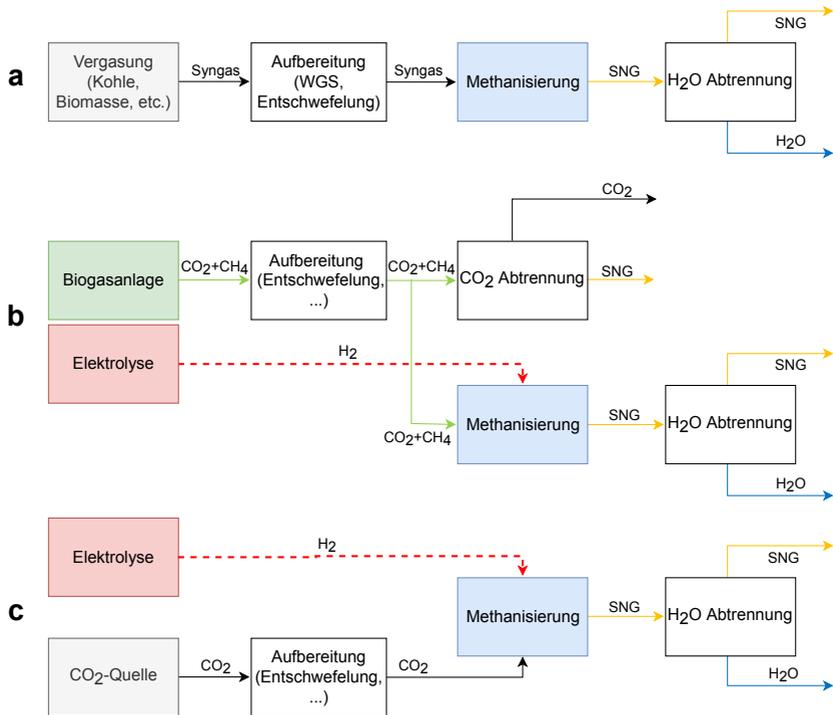


Abbildung 2.8: Schematische Einteilung der Prozesse mit Methanisierungsanlagen

det und deshalb wurde damit auch am meisten großtechnische Betriebserfahrung gewonnen.

Eine Übersicht der im Detail erläuterten Prozesse findet sich mit den zugehörigen Betriebsbedingungen und Vergleichsgrößen in Tabelle 2.2 sowie in den jeweiligen Unterkapiteln. In den aufgeführten Prozessen (Tab. 2.2) kommen unterschiedliche Möglichkeiten zur Begrenzung der Maximaltemperatur in den jeweiligen Reaktoren zum Einsatz. Neben der Verwendung von gekühlten Reaktoren wird besonders eine Dampfzugabe sowie die Rückführung von Produktgas zur thermodynamischen Temperaturbegrenzung angewendet.

Tabelle 2.2: Übersicht der heterogen katalysierten Methanisierungsseinheiten als Teil von Prozessketten

Prozess	Comflux	HICOM	RMP	ICI	Lurgi	Tremp	Linde	IRMA	VESTA	Audi
Reaktortyp	WS ^a	FB ^b	FB ^b	FB ^b	FB ^b	FB ^b	FB ^b	FB ^b	FB ^b	FB ^b
Kühlung	Gek.	Adiab.	Adiab.	Adiab.	Adiab.	Adiab.	Gek. + Adiab.	Gek.	Adiab.	Gek.
Stufen	1	4	4-6	3	2	3-4	2	1	2-3	1
Druck in bar	20-60	25-70	4,5-77	Unbek.	18	30	Unbek.	16/28	Unbek.	8-10
Temp. in °C	300-550	230-640	260-780	400-700	270-450	250-700	Unbek.	250-760	250-550	Unbek.
Dampfzugabe	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein	Mögl.	Mögl.	Ja	Nein
Gasrückf.	Ja	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Mögl.	Nein	Nein	Nein
Feedsplit	Nein	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	^c	Ja
Feedgas	H ₂ 69,8	11,7	50	45,9	60,1	44,9	Unbek.	63,4	Unbek.	≈80
in vol.-%	CO ₂ 2,0	43		24,7	13	6,7		9,5		≈20
^d	CO 24,0	12,6	50	31,1	15,5	5,7		10,3		
	H ₂ O					15,6				
CH ₄	3,3	31,7		0,01	10,3	23,3		12,6		
Produktgas	H ₂ 2,4	5,5	9	5,8	0,7	4,8	Unbek.	≈4	0,1	≈3
in vol.-%	CO ₂ 8,9	53,1	47	62,7	21,3	1,3		≈4	0,1	≈3
^d	CO	1,1	1	0,3	<0,1			≈4		
	H ₂ O				<0,1					
CH ₄	85,9	39,3	43	29,1	75,9	85,0		≈84	99,3	≈94

^a Wirbelschicht, ^b Festbett, ^c CO₂-Überschuss, ^d Beispielhafte Zusammensetzungen, Rest = N₂ / Ar
Zugehörige Quellen sind in den entsprechenden Unterkapiteln aufgeführt.

Comflux Prozess

Die Thyssengas GmbH hat in den 1970‘er Jahren zusammen mit der Didier Engineering GmbH und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut das Comflux Verfahren entwickelt und getestet (Abb. 2.9a). Dabei wurde Synthesegas bestehend aus CO und H₂ in einem Wirbelschichtreaktor methanisiert. Hierfür wurden verschiedene Versuchsreaktoren (Abb. 2.9b) mit Innendurchmessern von bis zu 1 m, einer Betthöhe von 2-4 m und einer SNG-Produktion von maximal 3.000 m³ h⁻¹ gebaut und getestet [119]. Der Prozess beinhaltet die Möglichkeit zur Dampfzugabe und Produktgasrückführung, um die Temperatur im Reaktor zu kontrollieren.

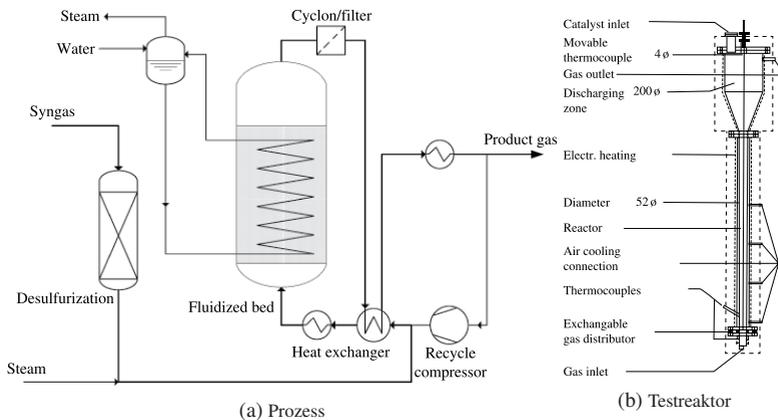


Abbildung 2.9: Schematisches Fließbild des Comflux Prozesses und des Pilotreaktors (beide [179])

Der Synthesegasdruck lag zwischen 20-60 bar und die kumulative Testzeit des größten Versuchsreaktors bei 8.000 h. In den Versuchen konnte eine Lastmodulation von 30-100 % erfolgreich demonstriert werden und der resultierende Partikelabrieb unter 0,04 gew.-% pro Tag gehalten werden.

Das Konzept wurde vom Paul Scherrer Institut weiterentwickelt und im Rahmen des Europäischen Forschungsprojektes Bio-SNG eine 1 MW (SNG) Wirbelschichtmethanisierung in Güssing (Österreich) errichtet [170] [179]. Die in Güssing gesammelten Erfahrungen werden in weiteren Projekten genutzt [4].

HICOM Prozess

Die British Gas (BTG) [früher: British Gas Corporation (BGC)] hat den HICOM (**H**igh **CO** **M**ethanation) Prozess zur direkten Hochtemperatur-Methanisierung entwickelt (Abb. 2.10). Die Quellen [108] und [170] bezeichnen dieses Verfahren auch als Conoco/ BTG bzw. Conoco/ BTC Prozess.

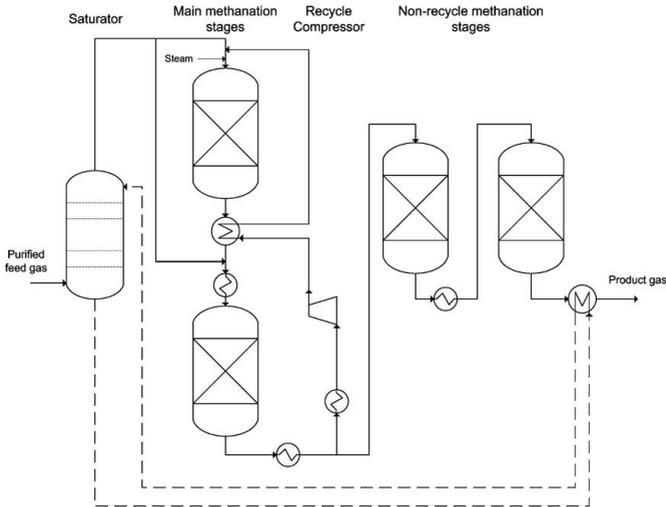


Abbildung 2.10: Schematisches Fließbild des HICOM Prozesses [108]

Im HICOM Prozess wird Synthesegas aus einem Vergaser durch eine Serie adiabater Reaktoren geleitet. Vor dem ersten Reaktor wird Dampf zugegeben um die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen zu unterbinden. Gleichzeitig wird gekühltes Produktgas rückgeführt um die Reaktortemperatur zu kontrollieren. Vor dem zweiten Reaktor kann frisches Synthesegas zugegeben werden, welches die Menge an zurückgeführtem Produktgas vor Reaktor 1 reduziert. Die Betriebsbedingungen während der Tests lagen bei einem Gasdruck von 25-70 bar und maximalen Temperaturen in den Reaktoren zwischen 460-640 °C [49]. Der Prozess wurde in einem semi-kommerziellen Maßstab an einem Vergaser in Westfield (Schottland) getestet. Insgesamt summiert sich die Testzeit auf 15.000 h [49] [108] [170] [154].

RMP Prozess

Die Ralph M. Parsons Company (RMP, Vereinigte Staaten) hat einen Prozess entwickelt, welcher zur Methanisierung 4-6 adiabate Festbettreaktoren (Abb. 2.11) nutzt.

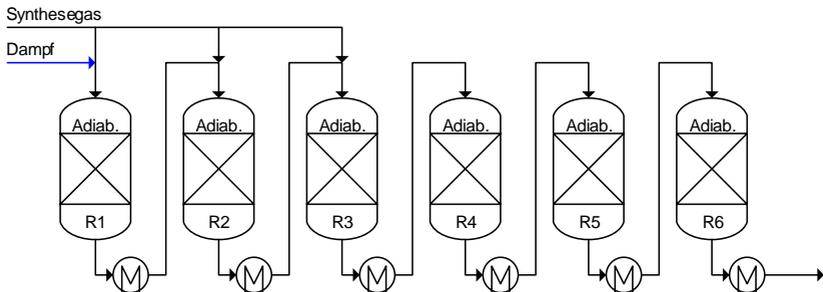


Abbildung 2.11: Schematisches Fließbild des RMP Prozesses

Der Synthesegasstrom wird variabel auf die ersten drei Reaktoren aufgespalten, wobei vor R1 Dampf zugegeben wird. Die Dampfzugabe erfolgte zum einen zur Temperaturkontrolle in R1 und zum anderen, um die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen zu unterbinden. Nach den jeweiligen Reaktoraustritten erfolgt eine Gaskühlung. Die Reaktortemperaturen erreichten in den durchgeführten Tests bis zu 780 °C. Das Konzept wurde nach 1977 nicht weiter verfolgt und folglich keine kommerzielle Anlage gebaut [108] [170].

ICI/ Koppers Prozess

Die Firmen Imperial Chemical Industries (ICI, Vereinigtes Königreich) und Koppers (bzw. Krupp Koppers, Deutschland/USA) haben einen Prozess zur Methanisierung von Synthesegas aus einem Koppers-Totzek Kohlevergaser entwickelt (Abb. 2.12).

Die Methanisierung besteht aus drei adiabaten Reaktoren mit einer Dampfzugabe vor R1 um die Maximaltemperatur auf < 750 °C zu begrenzen. Nach einer Versuchszeit von 1.500 h und Reaktortemperaturen von bis zu 750 °C hat sich gezeigt, dass der selbst entwickelte Nickel-Katalysator (60 gew.-% NiO) eine industriell akzeptable Deaktivierungsrate aufweist. Das Konzept wurde kommerziell nicht umgesetzt [108] [154] [170].

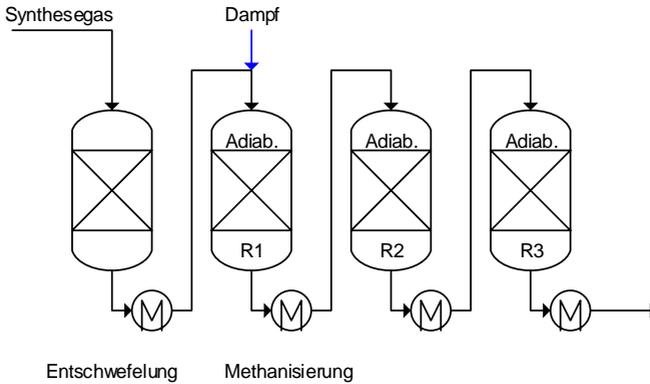


Abbildung 2.12: Schematisches Fließbild des ICI Kupfers Prozesses (nach [154])

Lurgi Prozess

Die Lurgi GmbH hat in den 1970'ern einen Methanisierungsprozess bestehend aus zwei adiabaten Reaktoren und einer Produktgasrückführung entwickelt und getestet (Abb. 2.13).

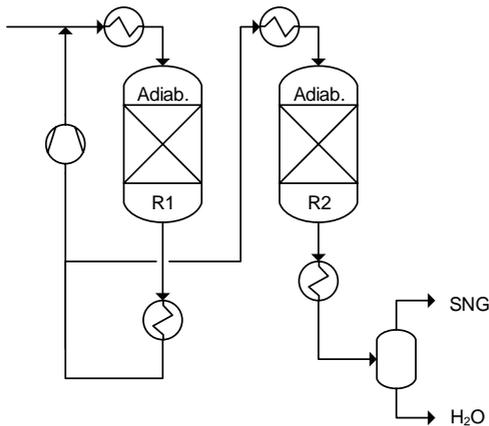


Abbildung 2.13: Schematisches Fließbild des Lurgi Prozesses

Eine Pilotanlage wurde zusammen mit SASOL in Sasolburg (Südafrika), sowie eine weitere mit der El Paso Natural Gas Corporation in Schwechat (Öster-

reich) gebaut. Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei verschiedene Katalysatoren verwendet. Hierbei handelt es sich einerseits um einen kommerziellen 20 gew.-% Ni-Al₂O₃ Katalysator und andererseits um einen von BASF entwickelten 55 gew.-% Nickel-Katalysator (Bezeichnung G1-85). Der von BASF entwickelte Katalysator zeigte eine deutlich geringere thermische und durch Dampfüberschuss verursachte Deaktivierung. Zusätzlich wurde die Katalysatorvergiftung durch Schwefelwasserstoff experimentell untersucht und eine rasche Aktivitätsabnahme, selbst bei geringen H₂S-Konzentrationen, festgestellt [55]. Basierend auf den Ergebnissen wurde die erste kommerzielle Kohle zu SNG Anlage (Great Plains Synfuels Plant) in Beulah, North Dakota (USA) gebaut. Seit der Kommissionierung 1984 lag die Anlagenverfügbarkeit bei 98,7 % in 20 Jahren Betrieb [108] [170].

Lurgi/ Air Liquide hat den Prozess in den letzten Jahren auf höhere Reaktortemperaturen von bis zu 650 °C weiterentwickelt (Lurgi HT SNG Prozess) und BASF einen entsprechenden Hochtemperaturkatalysator (G1-86HT) hergestellt [219].

TREMP Prozess

In den 1970 und 80'er Jahren haben die Kernforschungsanlage Jülich GmbH, die Rheinische Braunkohlenwerke AG und die Firma Haldor Topsøe (Dänemark) gemeinsam am NFE Projekt gearbeitet (vgl. IRMA Prozess). Zur Methanisierung von Synthesegas wurden ADAMI und II (Anlage mit **D**rei **A**diabaten **M**ethanisierungsreaktoren) auf Basis des Haldor Topsøe **TREMP** (**T**opsøe's **R**ecycle **E**nergy efficient **M**ethanation **P**rocess, Abb. 2.14) Prozesses gebaut. Gemäß [92] kann der Prozess auch aus vier Festbettreaktoren bestehen. Die Temperaturen in den adiabaten Reaktoren erreichten bis zu 700 °C und Drücke von bis zu 30 bar [84]. Die Reaktionswärme wurde zur Erzeugung von überhitztem Dampf genutzt. Vor dem Projektende 1986 wurden teils mehrere tausend Betriebsstunden erreicht. Der TREMP Prozess wird noch heute kommerziell angeboten und findet unter anderem in der GoBiGas Anlage in Göteborg (Schweden) Verwendung [108] [170] [205]. Dabei wurden (Projektdauer GoBiGas: 2005-2018) aus einer Biomassevergasung und anschließender Methanisierung von Synthesegas bis zu 20 MW SNG kommerziell hergestellt [205].

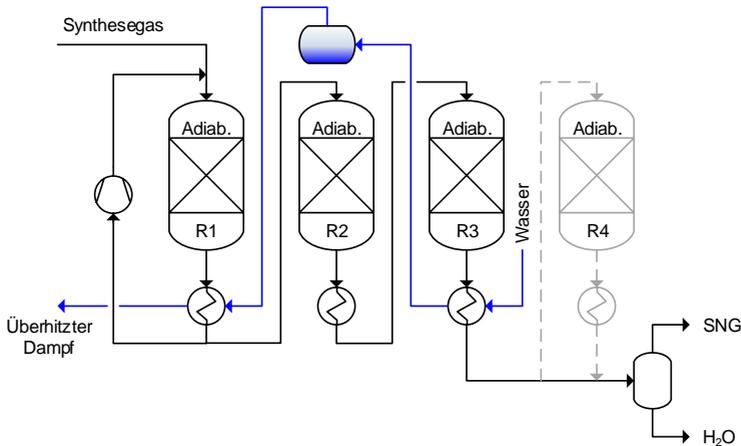


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des TREMP Prozesses

Linde Prozess

Die Firma Linde hat in den 1970'er Jahren einen sogenannten „Isothermreaktor“ sowie einen Prozess zur Methanisierung von Synthesegas (Abb. 2.15) entwickelt [118].

Der Reaktor (Abb. 2.15a) besteht aus einem innen liegenden gewickelten Rohrbündel das von Wasser durchströmt und verdampft wird. Katalysator wird durch Rütteln und Vibrieren in den Reaktorraum um das Rohrbündel eingebracht. Gemäß *Lohmüller* [118] entsteht dadurch eine gleichmäßige, von den Rohren gekühlte Schüttung, die sehr gute strömungs- und wärmetechnische Eigenschaften besitzt.

Der Linde Methanisierungsprozess (Abb. 2.15b) besteht aus einem Linde Isothermreaktor und einem adiabaten Reaktor, wobei kleinere Variationsmöglichkeiten genannt werden [118]. Das Synthesegas kann dabei mit Dampf versetzt und variabel auf die zwei Reaktoren aufgeteilt werden. Der Isothermreaktor kommt aktuell weltweit in der Methanolsynthese zum Einsatz [108] [118] [170].

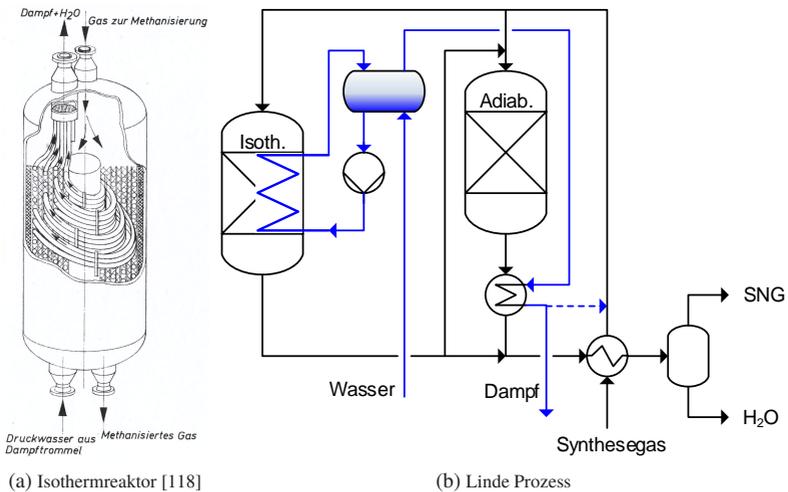


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Linde Reaktors und Fließbild des Prozesses

IRMA

Im Rahmen des Projektes Nukleare Fernenergie (NFE) wurde ab 1975 die Möglichkeit eines Energietransportsystems auf Basis von Methan-Dampf- reformierung (Wärmeaufnahme), Synthesegastransport in Pipelines und Methanisierung (Wärmeabgabe) als Kreisprozess untersucht [159]. Die zur Dampf- reformierung benötigte Wärme sollte durch einen Hochtemperatur-Kernreaktor bereitgestellt werden. Dazu wurden verschiedene Pilot- und Großversuchsanlagen für bis zu 8.000 h betrieben. Die Methanisierungsanlagen ADAM I und ADAM II bestehen aus drei adiabaten Methanisierungsreaktoren mit teilweiser Produktgasrückführung. Dies ist im Unterabschnitt „TREMPE Prozess“ des vorliegenden Kapitels beschrieben. Als Alternative zu den ADAM Methanisierungsprozessen wurde 1981 zusammen mit der Firma Haldor Topsøe der sog. „Innengekühlte Reaktor für Methanisierungs-Anlagen“ (IRMA) entwickelt und gebaut. IRMA entspricht dabei einem mit Siedewasser gekühlten Rohrbündelreaktor. Dieser ist schematisch in Abbildung 2.16 dargestellt.

Im IRMA Prozess (Abb. 2.16) wurden bis zu $600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (NTP) Synthesegas bei 16 bzw. 28 bar aus einer vorherigen Dampfreformierung auf $250\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert, entschwefelt (R104) und anschließend in den IRMA Reaktor (R201) geleitet. IRMA wurde über Siedewasser im Temperaturbereich von $250\text{-}311 \text{ }^\circ\text{C}$

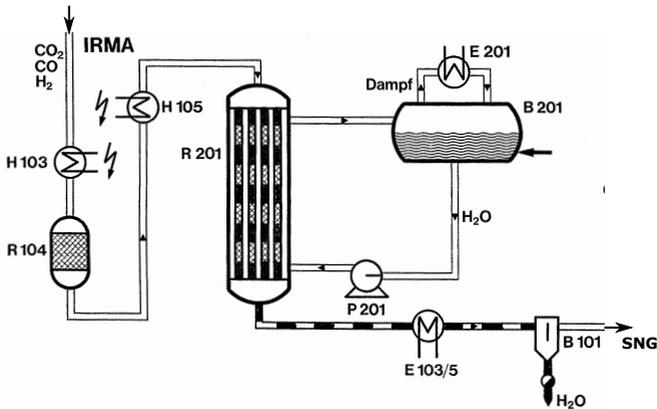


Abbildung 2.16: Schematisches Fließbild der IRMA Anlage [159] (modifiziert)

(40 - 100 bar) gekühlt. Die Betriebszeit von IRMA kann in drei Testphasen mit entsprechenden Umbauten unterteilt werden [85]:

Phase 1: Fünf gerade Reaktionsrohre (8 m Länge und 47,7 mm Innendurchmesser) komplett gefüllt mit 4,3 mm MCR-2X Nickel-Katalysatorpellets. Hierbei wurde die adiabate Temperatur für das Einsatzgas von 760 °C erreicht und konnte nur durch Zugabe von Wasserdampf bzw. eine andere Synthesegaszusammensetzung reduziert werden.

Phase 2: Zwei gerade Reaktionsrohre (4 m Länge befüllt mit 47,7 mm Innendurchmesser). Die ersten 3 m Schüttung bestanden aus 8 mm Pellets, gefolgt von 1 m Schüttung aus 4,3 mm Pellets. Dadurch konnte die maximale Temperatur (und der Druckverlust) deutlich von der adiabaten Temperatur reduziert werden.

Phase 3: Drei gestufte Reaktionsrohre mit den in Abbildung 2.17 dargestellten Abmessungen. Die Konfiguration begrenzte die in den Versuchen erreichte Maximaltemperatur auf 640 °C, wobei Druckverluste von bis zu 6,5 bar erreicht wurden. Dies entspricht rund 23 % des Betriebsdrucks von 28 bar.

Bei den Untersuchungen des IRMA Reaktors ist besonders die Entwicklung hin zu größeren Katalysatorpartikeln und den gestuften Reaktionsrohren hervorzuheben. Bezüglich der Temperaturkontrolle bewirkt die Querschnittsverjüngung (des Eintrittsbereichs) und Reduktion der Rohranzahl auf drei Stück eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit und damit eine höhere effektive

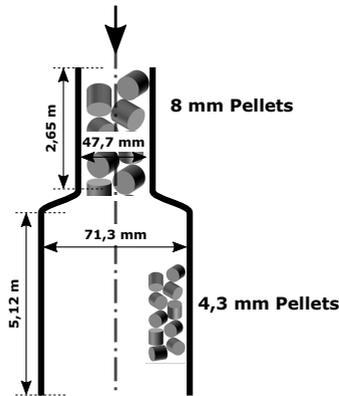


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der in Phase 3 eingesetzten Reaktionsrohre [86] (modifiziert)

Wärmeleitfähigkeit des Festbettes durch dispersive Vermischung. Gleichzeitig reduzieren die Katalysatorpellets mit einem größeren Durchmesser die verfügbare Außenoberfläche und damit auch den Stofftransport. Somit wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in der Verjüngungszone gesenkt. Zusammenfassend konnte mit der IRMA Versuchsanlage die Eignung der Methanisierung CO-reicher Synthesegase in einem mit Siedewasser gekühlten Rohrbündelreaktor demonstriert werden. Dabei wurden besonders die Katalysatorform und Strömungsgeschwindigkeit zur Reduzierung der Hot-Spot Temperatur erfolgreich angewendet.

VESTA Prozess

Amec Foster Wheeler (Vereinigtes Königreich) hat zusammen mit Clariant (Schweiz) den VESTA Methanisierungsprozess entwickelt. Der Prozess (Abb. 2.18) besteht aus 2-3 Reaktoren in Serie ohne Produktgasrückführung und beruht gemäß [170] auf der ICI Technik aus den 1970'er Jahren.

Die Temperatur in den Reaktoren wird durch die Zugabe von Wasser(dampf) und CO₂-Überschuss thermodynamisch auf maximal 550 °C begrenzt. Bilder der Reaktoren, aus denen deren Dimensionen abgeleitet werden können, befinden sich in [168] [172]. Eine Pilotanlage mit 100 m³ h⁻¹ (NTP) SNG Kapazität wurde 2014 in Nanjing (China) in Betrieb genommen. Zum Einsatz kommt der Clariant Katalysator SNG5000 [168] [172] [173].

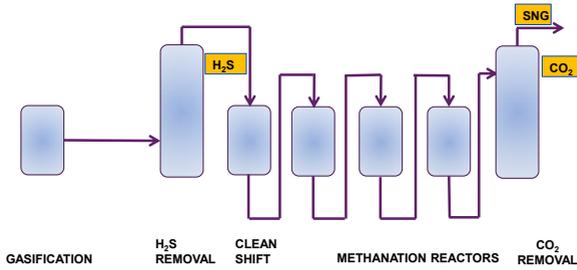


Abbildung 2.18: Schematisches Fließbild des VESTA Prozesses [172]

Audi e-gas PtG-Anlage

Die Audi e-gas PtSNG-Anlage in Werlte (Abb. 2.19) ist seit 2013 in Betrieb. Es ist die weltweit erste und gegenwärtig größte kommerzielle PtSNG-Anlage mit einer reinen CO₂-Methanisierung [10] [192] [193]. Wasserstoff aus alkalischen Elektrolyseuren wird zusammen mit CO₂ in einem einzelnen gekühlten Rohrbündel-Festbettreaktor methanisiert. Gemäß *Specht* [192] erfolgt die Einspeisung des erzeugten SNG in das örtliche Gasverteilnetz (L-Gas) bei 1,8 bar bzw. bei 35-45 bar in das Transportnetz, wenn die Kapazität des Verteilnetzes erschöpft ist.

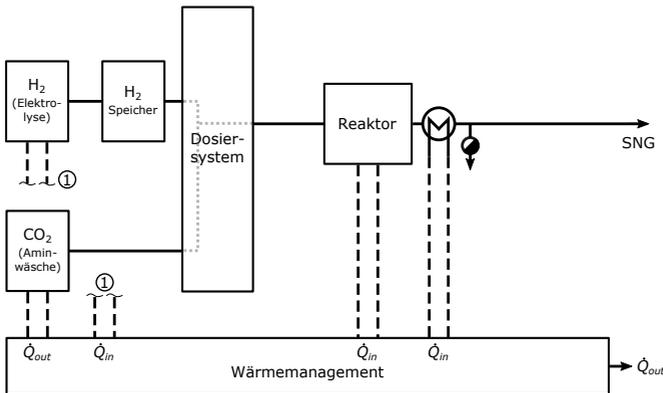


Abbildung 2.19: Schematisches Aufbau der Audi e-gas Anlage [192]

Gemäß *Rieke* [164] handelt es sich bei den Elektrolyseuren um drei atmosphärisch betriebene 2 MW (elektrisch) Alkali Module der Firma McPhy [130], die bei 80 °C und einer Einzelmodulation von 30-100 % maximal $1.310 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (NTP) Wasserstoff erzeugen. Anschließend wird der erzeugte Wasserstoff gereinigt, konditioniert und über separate Kompressoren einem Pufferspeicher (1.200 m^3 (NTP) H_2) bei 8-10 bar zugeführt. Die Elektrolyseure können sehr reaktionsschnell und flexibel zwischen Teillast und Volllast betrieben werden [41].

Als CO_2 -Quelle dient eine Abfall-Biogasanlage aus der mittels Aminwäsche des Rohbiogases CO_2 mit hoher Reinheit gewonnen wird. Die für die Wäsche erforderliche Prozesswärme wird dabei aus dem Methanisierungsprozess gewonnen.

Der Rohrbündelreaktor der Methanisierung ist darauf ausgelegt maximal $325 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (NTP) CO_2 umzusetzen, womit maximal $325 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (NTP) CH_4 erzeugt werden. Die zugrundeliegende Reaktortechnik wurde am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung entwickelt [60]. Der CO_2 -Methanisierung Rohrbündelreaktor wird durch eine Salzsäuremelze mittels mindestens zwei getrennter Kühlkreisläufe zur Erzeugung eines Temperaturprofils gekühlt [192]. Schematisch ist der Reaktor in Abbildung 2.20 dargestellt.

Eine Besonderheit des Reaktors ist „die gestufte Eduktzugabe durch ein Verdrängungsrohr am Reaktoreintritt, um die Hot-Spot-Temperatur zu begrenzen“ [192]. Gemäß Offenlegungsschrift DE 102010040757 A1 [113] wird durch das Verdrängungsrohr ein verbesserter Wärmetransport erzielt, da dadurch ein geringerer Abstand zwischen Wärmefreisetzung und Kühlwand resultiert. Durch Austrittsöffnungen für Eduktgas im Verdrängungsrohr soll der „Bereich der maximalen Reaktionstemperatur vergrößert und dadurch die maximale Reaktionstemperatur selbst verringert“ [113] werden. Eine Verdünnung der Eduktgase H_2 und CO_2 mit Wasserdampf oder eine Rückführung von Produktgasen erfolgt dabei nicht. Der Reaktor wurde von der Firma MAN Diesel & Turbo konstruiert und gefertigt [124]. Es sind keine Literaturquellen zu den Dimensionen der Reaktions- und Verdrängungsrohre als auch deren Anzahl und Länge bekannt. Es ist ebenfalls nicht bekannt, ob sich der Reaktionsrohrquerschnitt über dessen Länge (vgl. IRMA Anlage) ändert. Gemäß *Heinrich* [81] kann der mit Clariant Katalysator [65] bestückte Methanisierungsreaktor von 70-100 % Last moduliert und mit einer GHSV von $1.000\text{-}2.000 \text{ h}^{-1}$ (Gl. 2.14) betrieben werden. Über den Gasdruck im Rohrbündelreaktor liegen keine genauen Erkenntnisse vor. Es ist jedoch von 5-10 bar (10 bar = Druck im H_2 -Puffer) auszugehen [196].

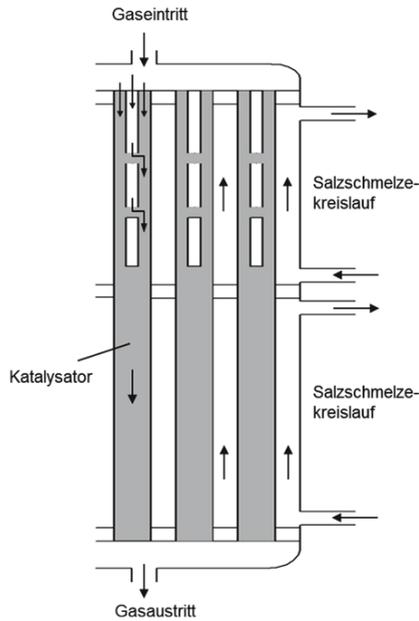


Abbildung 2.20: „Schematischer Aufbau des salzschmelzegekühlten Rohrbündelreaktors mit zwei getrennten Kühlkreisläufen und gestufter Eduktgaszugabe durch ein Verdrängungsrohr“ [192]

In Abbildung 2.21 ist die Gaszusammensetzung beim Anfahren der Audi e-gas Anlage auf Vollast über der Zeit aufgetragen.

Bei Sekunde 0 wird der Reaktor aus dem Standby Zustand unter H_2 -Atmosphäre und mit vortemperiertem Kühlmedium mit Eduktgas beaufschlagt. Nach 300 s übersteigt die Methankonzentration bereits 90 vol.-%.

Der Gesamtwirkungsgrad der Anlage wird mit 54 % (ohne genaue Definition des Wirkungsgrades) angegeben [10] [41].

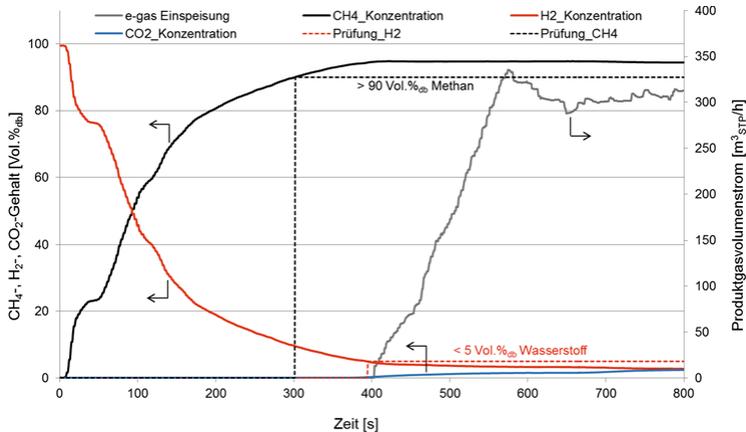


Abbildung 2.21: „Gasqualität beim Anfahren des Methanisierungsreaktors und Einspeisung des Produktgases in das Erdgasnetz (T = 200-600 °C; p = 6,5 bar_{abs}; SV = 1500 l_{educt} l_{cat}⁻¹ h⁻¹“ [192]

Weitere Anlagen/ Prozesse/ Reaktoren

Die vorangegangene Beschreibung einzelner heterogen katalysierter Methanisierungsprozesse ist keinesfalls vollständig. Momentan kommt es aufgrund der Forschung zum Thema Power-to-SNG vermehrt zu Untersuchungen der CO₂-Methanisierung und es werden entsprechende Anlagen/ Versuchsreaktoren gebaut. Exemplarisch kann auf die aktuellen Arbeiten der folgenden Forschungseinrichtungen, Firmen und Projekte verwiesen werden:

- Forschung des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (25 und 250 kW_{el} Anlagen) [60] [163] [192] [193],
- Forschung der Firma Haldor Topsøe [79],
- Forschungsprojekt Jupiter 1000, bestehend aus einer 1 MW_{el} Elektrolyse und CO₂-Methanisierung [95],
- Kopernikus-Projekt P2X [28] [101],
- Forschungsprojekt Store&Go bestehend aus drei Demoanlagen mit unterschiedlichen Methanisierungstechnologien [198],
- Forschung der Firma INERATEC GmbH [91] und der Firma ATMOSTAT [6] zu mikrostrukturierten Methanisierungsreaktoren.

Eine Übersicht ist in [10] [66] [226] zu finden.

Fazit

Die vorgestellten heterogen katalysierten Methanisierungsprozesse zeigen, dass es sich bei den großtechnisch verwirklichten Methanisierungsreaktoren fast ausschließlich um Festbettreaktoren handelt. Mehrheitlich werden/ wurden diese adiabat betrieben, von Synthesegas gespeist und durch die Zugabe von Dampf bzw. durch die Rezirkulation von Produktgas thermodynamisch in ihrer Maximaltemperatur begrenzt. Gekühlte Reaktoren im Design eines Rohrbündels bieten dagegen eindeutig Vorteile bei der Prozessvereinfachung. Das Audi e-gas Projekt ist die einzige Anlage, die großtechnisch kein Synthesegas sondern CO_2 methanisiert. Aufgrund der vorhandenen experimentellen Ergebnisse der jeweiligen Projekte ist eine breite Wissensgrundlage für Festbettreaktoren vorhanden.

2.2.5 Heterogene Katalysatoren zur Methanisierung von CO und CO_2

Für die heterogen katalysierte Methanisierung von CO bzw. CO_2 können verschiedene Aktivkomponenten genutzt werden. Im Allgemeinen werden hauptsächlich Metalle der 8.-10. Nebengruppe des Periodensystems wie Ru, Ni, Ir, Fe, Co etc. [170] genannt. Dabei wird Ruthenium die höchste Aktivität zugeschrieben [134] [151]. Ein großer Nachteil ist dabei der Preis von Ruthenium, welcher gemäß [170] 120 Mal höher ist als der von Nickel und somit keine Verwendung in industriellen SNG Prozessen findet. Nach [134] ist Nickel das selektivste Metall und durch seinen niedrigen Preis in Kombination mit seiner hohen Aktivität der am häufigsten verwendete Katalysator. Die Selektivität wird gemäß [72] mit fast 100 % für die Methanisierung von CO_2 beschrieben. Industriell wird Nickel auf poröse Träger (in der Regel $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) aufgebracht und meist in Form von Zylindern/ Pellets bzw. Extrudaten hergestellt. Eine Übersicht kommerziell verfügbarer Methanisierungskatalysatoren findet sich in Tabelle A.1 im Anhang (Kap. A.1).

Zum Vergleich der Leistungsfähigkeit von Reaktoren und damit auch den verwendeten Katalysatoren wird oft die Gas Hourly Space Velocity (GHSV; Deutsch: Raumgeschwindigkeit) verwendet. Diese wird bei NTP Bedingungen $GHSV_{NTP}$ als Volumenstrom Eduktgase \dot{V}_{ein} pro (mit Katalysator gefülltem) Reaktorvolumen $V_{reaktor}$ gebildet (Gl. 2.14).

$$GHSV_{NTP} = \frac{\dot{V}_{ein}}{V_{reaktor}} \quad [\text{h}^{-1}] \quad (2.14)$$

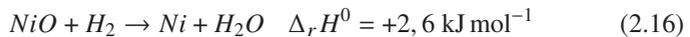
Die Raumzeit kann als eine Art Katalysatorbelastung verstanden werden. Erreichen zum Beispiel zwei verschiedene Reaktoren bei unterschiedlichen GHSVs den selben Umsatz, so setzt der Katalysator mit der höheren Raumzeit auch mehr Edukte um. Die Verweilzeit dagegen beschreibt die Dauer welche ein Gemischvolumenstrom im Reaktor verbleibt. Sie wird gebildet als Quotient von tatsächlichem Volumenstrom (entsprechend der jeweiligen Dichte) pro Reaktorvolumen (Gl. 2.15).

$$\tau = \frac{V_{reaktor}}{\dot{V}_{ein}} \quad [\text{s}] \quad (2.15)$$

Eine Änderung des Gemischvolumenstroms durch chemische Reaktion oder Dichteänderung wird mit der Definition in Gleichung 2.15 nicht erfasst.

Mit der GHSV ist es zwar möglich Katalysatoren zu vergleichen, es werden jedoch spezifische Eigenschaften wie Beladung mit Aktivkomponente, Partikelform, Durchmischung im Reaktor, etc. nicht mit einbezogen. Angaben zur Beladung von kommerziellen Katalysatoren mit Aktivkomponente finden sich in Tabelle A.1 im Anhang (Kap. A.1) und liegen bei Nickel zwischen 14-55 gew.-%.

Katalysatoren zur Methanisierung werden aufgrund der fein dispergierten aktiven Metallphase und der daraus entstehenden Gefahr einer pyrophoren Reaktion mit Umgebungsluft meist in oxidiert Form hergestellt und transportiert. Daher müssen diese vor dem Start der Methanisierungsreaktion gemäß Gleichung 2.16 für Nickel als Aktivkomponente reduziert werden.



Die Reduktion von NiO mit H₂ ist schwach endotherm und bildet als Produkt Wasser. Ist die Beladung mit Aktivkomponente bekannt, kann über die Menge an produziertem Wasser eine Aussage über die Güte der Katalysatorreduktion getroffen werden. Die zur Reduktion von oxidierten Katalysatoren nötigen Gasmischungen, Temperaturen und Dauern finden sich unter anderem beispielhaft in [52] [69]. Praktisch gesehen ist besonders die Temperatur bei welcher der Reduktionsvorgang in signifikanter Quantität beginnt entscheidend und wird von *Golosman und Efremov* [69] mit 250 °C angegeben. Es gibt jedoch kommerzielle vorreduzierte bzw. teil-vorreduzierte Katalysatoren auf dem Markt [52] [172].

Ein weiterer wichtiger Punkt beim Umgang mit Nickel-Katalysator unter nied-

rigen Temperaturen ist die Bildung von Nickeltriacarbonyl $Ni(CO)_4$. Elementarer Nickel kann zusammen mit CO das hochgiftige, gasförmige Nickeltriacarbonyl bilden und damit die Aktivkomponente (Ni) bei entsprechenden Temperaturen in die Gasphase übergehen (Gl. 2.17).



Bezüglich den CO-Partialdrücken und Temperaturen mit starker Nickeltriacarbonylbildung herrscht größtenteils noch Uneinigkeit in der Literatur. So werden Untergrenzen der Bildung mit Temperaturen von 0-60 °C und Obergrenzen, an denen sich Nickeltriacarbonyl wieder zersetzt, mit 150-425 °C angegeben [12] [60] [70] [102] [188].

Bezüglich des Temperaturbereichs in dem Nickel als Methanisierungskatalysator eingesetzt werden kann/ sollte, muss im unteren Bereich ebenfalls die katalytische „Zündfähigkeit“ beachtet werden. Die katalytische Zündtemperatur beschreibt die Temperatur bei der es zu einer signifikanten Reaktionsrate und damit verbundenen Wärmefreisetzung kommt. Sie ist unter anderem von der Reaktorkonfiguration, dem Volumenstrom und der Eduktzusammensetzung abhängig. Aufgrund der nicht eindeutigen Definition ist die genannte Temperatur nicht verallgemeinerbar. *Specht* beschreibt in seinen Untersuchungen Zündtemperaturen von > 190 °C für die CO₂-Methanisierung an Nickel-Katalysatoren [192] [193].

Bezüglich der Temperaturobergrenze, an der es zu einer signifikanten thermischen Degradation des Katalysators (Sintern) kommt, herrscht bei anderen Autoren Uneinigkeit [12] [140] [155] [171] [178]. Einige gemessene Reaktortemperaturverläufe sowie die zeitliche Änderung dieser, was ein starker Indikator für thermisches Sintern ist, sind Abbildung 2.22 zusammengefasst. In den Abbildungen 2.22 a-c ist die Methanisierung von Synthesegasen dargestellt, wie auch schon im Kapitel 2.2.3 beschrieben. Dabei werden in den Temperaturverläufen a und b Temperaturen ≥ 700 °C erreicht und für mehr als 2.000 h beibehalten. Mit steigender Versuchsdauer kommt es zu einer Verschiebung des Hot-Spots weiter stromabwärts. Dies wird der thermischen Deaktivierung von Katalysator in der Zone der höchsten Temperaturen zugeschrieben. Bei Temperaturen < 700 °C sind selbst bei 1.000 h Betriebszeit bzw. nach 900 Lastzyklen keine Veränderungen der Hot-Spot Position und Temperatur wahrzunehmen (Abb. 2.22c und db). Zusammengefasst finden sich in der Literatur Obergrenzen von 550-700 °C als vertretbare Maximaltemperatur für

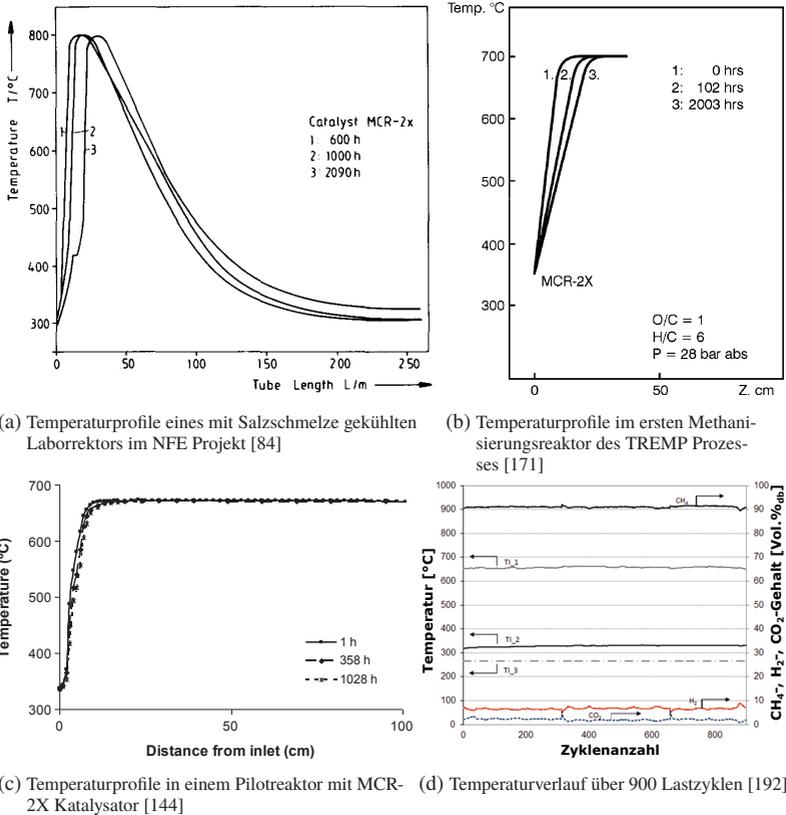


Abbildung 2.22: Zeitlicher Einfluss der Maximaltemperatur auf die Temperaturprofile in verschiedenen Reaktoren/ Prozessen

Nickel-Katalysatoren [69] [79] [84] [92] [154] [168] [192] [193]. Es ist jedoch klar, dass Sintervorgänge nicht ab einer bestimmten Temperatur beginnen, sondern mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnen. Bezugnehmend auf die oben genannten Quellen kann in Abhängigkeit vom Hersteller/ Katalysator, von einer vertretbaren Maximaltemperatur von 650 °C ausgegangen werden. Unter Berücksichtigung der in den vorherigen Kapiteln dargelegten Faktoren ergibt sich ein Betriebsfenster für die CO₂-Methanisierung in Festbettreaktoren, welches wie folgt begrenzt wird:

- Minimaltemperatur: katalytisches Zünden und die Bildung von Nickel-tetracarbonyl in Anwesenheit von CO.
- Maximaltemperatur: thermisches Deaktivieren des eingesetzten heterogenen Katalysators.
- Druckbereich: Lage des thermodynamischen Gleichgewichts sowie Prozessanforderung wie z.B. Baugröße, Einspeisedruck des Produktgases etc.

Das Betriebsfenster der katalytischen CO₂-Methanisierung in Festbettreaktoren ist schematisch in Abbildung 2.23 dargestellt.

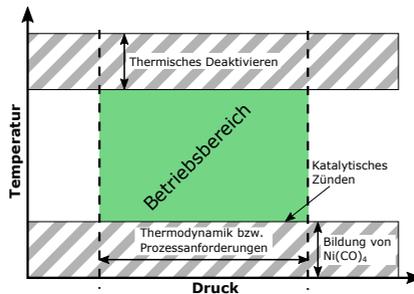


Abbildung 2.23: Betriebsfenster für die technische Methanisierung CO₂-Methanisierung in Festbettreaktoren

Wird Katalysator in einem technischen Prozess unter Berücksichtigung des Betriebsfensters und unter Ausschluss weiterer Deaktivierungsmechanismen wie Vergiftung, Fouling, Verflüchtigung von Aktivkomponente, mechanischer Zerstörung, etc. [12] verwendet, so können Lebenszeiten von 10 a [154] und mehr [69] erreicht werden.

2.2.6 Konstruktive Maßnahmen zur Temperaturkontrolle in Festbettreaktoren

In Kapitel 2.2.2 wurde gezeigt, dass die adiabate Temperaturerhöhung der CO₂-Methanisierung deutlich geringer ist als bei der CO-Methanisierung. Dennoch können Temperaturen erreicht werden, welche zu rascher Sinterung des verwendeten Katalysators führen. Deshalb ist es notwendig bei Reaktoren mit einer aktiven Kühlung sicherzustellen, dass bei allen Prozessschritten die Temperatur effektiv kontrolliert wird. Neben einer entsprechenden Dimensionierung

von Festbettreaktoren und deren Kühlung kommen auch konstruktive Maßnahmen zur Temperaturkontrolle zum Einsatz. Einige dieser Maßnahmen wurden bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben. Der IRMA Reaktor wurde nach ersten Experimenten auf gestufte Reaktionsrohre mit einem sich in Strömungsrichtung vergrößerndem Rohrquerschnitt umgebaut. Dadurch kann eine anfangs höhere Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden und somit eine verbesserte konvektive Wärmeübertragung stattfinden. Außerdem wird durch den geringeren Durchmesser der Wärmeübertragungsweg in radialer Richtung und somit auch der Wärmewiderstand verringert.

Eine andere Möglichkeit ist im Inneren der Schüttung einen Staukörper einzubringen und dadurch das selbe Phänomen zu erreichen. *Ducamp* [51] [52] bezeichnet ein solches Design als Ringspaltreaktor. Im Methanisierungsreaktor des Audi-e-gas Projekts (Abb. 2.20) ist ein solcher Staukörper mit Öffnungen zur Abgabe von Eduktgas verbaut. Durch diese stufenweise Zudosierung von Eduktgas wird die Menge an Reaktionswärme in den einzelnen Reaktionsrohrabschnitten reduziert und somit eine bessere Temperaturkontrolle angestrebt. Eine weitere konstruktive Möglichkeit zur Temperaturkontrolle ist das Einbringen einer Wärmeübertragungsstruktur in die Reaktionsrohre und anschließende Befüllung mit Katalysator (Abb. 2.24).



Abbildung 2.24: Wärmeübertragungsstruktur zur Reduzierung der Temperaturgradienten in Fischer-Tropsch Festbettreaktoren [63]

Mithilfe der gezeigten Wärmeübertragungsstruktur (Abb. 2.24) wird ein verbesserter radialer Wärmetransport angestrebt. Eduktgase reagieren an den Katalysatorpartikeln in den Freiräumen und Wärme wird auf die metallische

Struktur übertragen. Durch die im Vergleich zu Katalysatorpartikeln höhere Materialwärmeleitfähigkeit wird die Wärme effektiver abgeführt.

2.3 Festbett Reaktormodellierung

Die numerische Modellierung von katalytischen Reaktoren ist seit vielen Jahrzehnten ein wichtiges Forschungsgebiet [2]. Im Laufe der Zeit entwickelten sich verschiedene Methoden zur Berechnung der Vorgänge in den Reaktoren. Eine Einteilung kann auf Basis verschiedener Größen erfolgen [183]. Räumlich kann zwischen null- bis dreidimensionalen, zeitlich zwischen stationären und instationären/ dynamischen oder auch nach Aufbau der Modellierungsansätze unterschieden werden.

Zellenmodelle wie beispielsweise eine CSTR-Kaskade (Continuous Stirred Tank Reactor) zur Beschreibung eines PFRs (Plug Flow Reactor) sind die ältesten Modelle und teilen das Reaktorvolumen in eine gewisse Anzahl CSTRs ein, wobei keine Rückvermischung erfolgt. Aufgrund dieser Aufteilung in Volumina kann von einem 0D-Modell gesprochen werden, da nur das Volumen und keine Ortskoordinate vorgegeben ist. Ein sehr großer Vorteil dieser 0D-Modelle ist ihre Einfachheit und auch ihre numerische Stabilität.

Eine weitere Einteilung wäre in Bezug auf die Phasen möglich. Einphasenmodelle werden auch als quasihomogene Reaktormodelle bezeichnet, da aus den Phasen Feststoff (Katalysator) und Fluid eine neue homogenisierte Phase ohne Unterscheidung von Gas- und Feststoffphase entsteht. Entsprechende Transportparameter der quasihomogenen Phase werden in Form von effektiven Wärmeleitfähigkeiten und Dispersionskoeffizienten bestimmt. Heterogene Modelle dagegen unterscheiden diese Phasen trotz Homogenisierung und beinhalten separate Gleichungen für Energie- und Stofftransport.

Eine weitere vom VDI [214] praktizierte Unterteilung basiert auf den Randbedingungen. So wird zwischen den sog. α_w -Modellen und $\Lambda_r(r)$ -Modellen unterschieden. Die α_w -Modelle besitzen am Übergang von Schüttung zu Behälterwand einen Temperatursprung infolge eines Wärmeübergangskoeffizienten an der Reaktorinnenwand α_w . Dagegen wird beim $\Lambda_r(r)$ -Modell der radiale Porositätsverlauf und die Haftbedingung des Fluids an der Wand berücksichtigt und ein stetiger Temperaturverlauf erreicht. Der schematische Temperaturverlauf für α_w - und $\Lambda_r(r)$ -Modelle ist in Abbildung 2.25 dargestellt.

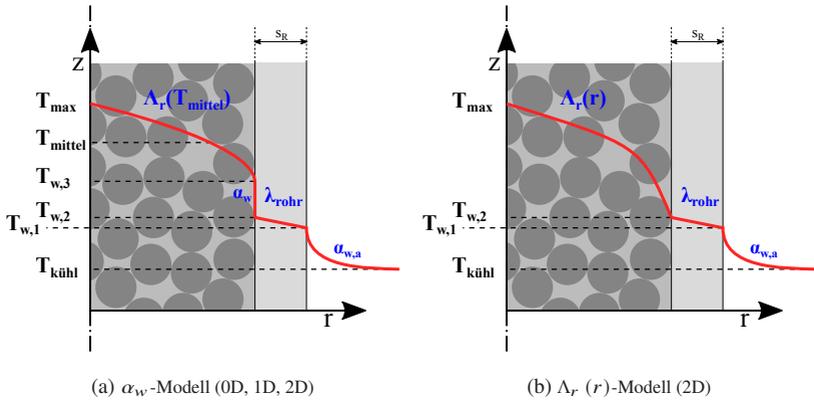


Abbildung 2.25: Schematischer Temperaturverlauf über Reaktorradius für verschiedene numerische Reaktormodelle

Entsprechende Bilanzen zur Modellierung von Reaktoren sind im Allgemeinen wie folgt aufgebaut (Gl. 2.18).

$$\text{Akkumulation} = \text{Konduktion} + \text{Konvektion} + \text{Quelle} \quad (2.18)$$

Der instationäre Teil der Gleichungen ist besonders beim Ein-/ Ausschalten des Reaktors, bei Schwankungen des eintretenden Stoffstroms bezüglich Menge oder Zusammensetzung und bei Alterungserscheinungen wie Katalysatordeaktivierung von Bedeutung [183]. In den folgenden Untersuchungen werden die Vorgänge als stationär gehandhabt.

2.3.1 Porosität im Festbett

Beim Einfüllen von Schüttgut in Form von Kugeln oder Zylindern in einen rotationssymmetrischen Behälter kommt es zum Ausbilden einer regellosen Schüttung. Schematisch ist das in Abbildung 2.26 für Kugeln bzw. Zylinder dargestellt.

Die Behälterwand stellt dabei eine Störung der Schüttung dar und erzeugt einen signifikant höheren Hohlraumanteil (Porosität) als im Inneren der Schüttung. Dadurch entsteht das in Abbildung 2.26 rechts dargestellte radiale Porositätsprofil $\Psi(r)$. Im Inneren nimmt die Porosität den Wert einer unendlich aus-

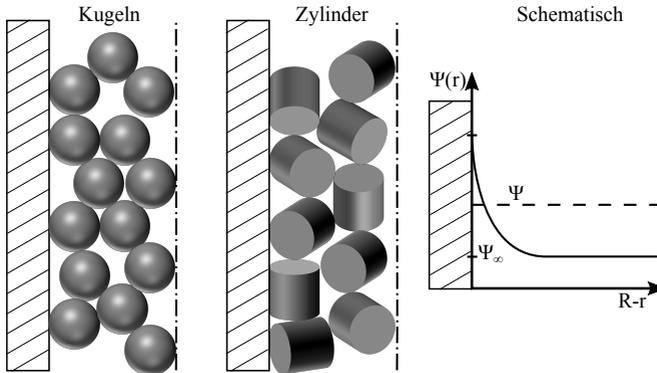


Abbildung 2.26: Schüttungen aus Kugeln bzw. Zylindern in einem rotationssymmetrischen Behälter und schematischer radialer Porositätsverlauf

gedehnten regellosen Schüttung Ψ_∞ an. Für eine gemittelte Betrachtung über den gesamten Behälter, kann auch die mittlere Porosität Ψ Verwendung finden. Für den radialen Porositätsverlauf schlägt *Giese* [67] folgende empirische Exponentialfunktion für Kugelschüttungen vor:

$$\Psi(r) = \Psi_\infty \left(1 + 1,36 \cdot \exp \left[-5 \cdot \frac{R-r}{d} \right] \right) \quad (2.19)$$

Der Porositätsverlauf hängt folglich von der Porosität der unendlich ausgehenden Schüttung, dem Kugeldurchmesser d , dem Behälterradius R und der radialen Position r ab. *Winterberg* [222] [223] hat die Formel von *Giese* (Gl. 2.19) für Zylinder neu evaluiert und auf Grundlage von [67] [166] [195] wie folgt abgeändert:

$$\Psi(r) = \Psi_\infty \left(1 + \left(\frac{0,65}{\Psi_\infty} - 1 \right) \cdot \exp \left[-6 \cdot \frac{R-r}{d_{VK}} \right] \right) \quad (2.20)$$

Es zeigt sich, dass Gleichung 2.19 unmittelbar an der Wand zu $2,36 \cdot \Psi_\infty$ und Gleichung 2.20 zu 0,65 (konstanter Wert) wird. Für eine weiterführende Untersuchung von Oszillationen in den Porositätsverläufen sei auf [21] [22] verwiesen. In Abbildung 2.27 ist der Porositätsverlauf für Kugeln und Zylinder gemäß Gleichung 2.19 und 2.20 beispielhaft aufgetragen.

Zur Berechnung einer gemittelten Porosität können die Gleichungen von Sonntag [189] (Gl. 2.21 und 2.22) verwendet werden. Für regellose monodisperse Kugelschüttungen gilt:

$$\Psi = \Psi_{\infty} + (1 - \Psi_{\infty}) \frac{0,526}{D/d} \quad (2.21)$$

und für Vollzylinder bzw. Raschig-Ringe:

$$\Psi = \Psi_{\infty} + (1 - \Psi_{\infty}) \frac{0,48}{D/d_{VgK}} \quad (2.22)$$

In Gleichung 2.22 ist gemäß [214] der volumengleiche-Kugeldurchmesser d_{VgK} (Gl. 2.37) zu verwenden. Bei der Porosität einer unendlich ausgedehnten regellosen Schüttung Ψ_{∞} ist zwischen verdichteten und lockeren Schüttungen zu unterscheiden. Typische Werte für Kugeln bzw. Zylinder sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Porosität monodisperser unendlich ausgedehnter regelloser Schüttungen Ψ_{∞} [214]

Ψ_{∞}	Kugeln	Zylinder ($d \approx 1$)
Locker	0,40-0,42	$\approx 0,40$ -0,42
Verdichtet	0,36-0,38	0,25-0,35

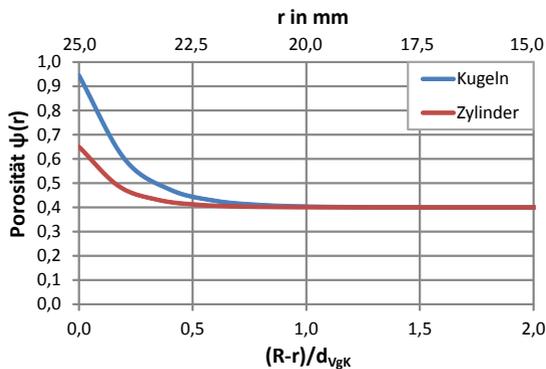


Abbildung 2.27: Verlauf der Porosität für ein befülltes Rohr mit $R = 25$ mm, $\Psi_{\infty} = 0,4$, Kugeln ($d = 5$ mm) und Zylinder ($d = h = 5$ mm)

Die in Abbildung 2.27 berechneten Porositätsverläufe zeigen den charakteristischen Anstieg der Porosität in einem halben Partikeldurchmesser Wandabstand und die jeweiligen Maximalwerte an der Wand für Kugel bzw. Zylinder. Der geringere Maximalwert von Zylindern ist der Tatsache geschuldet, dass Zylinder nicht nur Punktkontakte (wie ideale Kugeln) zur Behälterwand besitzen, sondern auch Linienkontakte. Werden die Schüttungen von Kugeln bzw. Zylindern mit Gas durchströmt, ergibt sich folglich ein geringerer Wandschlupf bei Zylinderschüttungen [67].

2.3.2 Wärmetransport

Die Energieerhaltung in rotationssymmetrischen Reaktoren (Zylinderkoordinaten) kann für ein zweidimensionales homogenisiertes Kontrollvolumen mit Gleichung 2.23 [183] beschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 & \left[\Psi(r) \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} + (1 - \Psi(r)) \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} \right] \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \\
 & = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(\Lambda_r(r, z) \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Lambda_{ax}(r, z) \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \\
 & \quad - u_0(r, z) \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \\
 & + (1 - \Psi(r)) \cdot \rho_{Kat} \cdot \sum_{j=1}^N r_{m,eff,j} \cdot (-\Delta H_{R,j}) \quad [\text{W m}^{-3}] \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

Die Gleichung beschreibt die Energieerhaltung wobei die Wärmeflüsse durch effektive Wärmeleitfähigkeiten der Schüttung in radialer Λ_r und axialer Λ_{ax} Richtung modelliert sind minus dem konvektiven Transport und dem Quellterm in Form von chemischer Reaktion. Die chemische Reaktion wird dabei als massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j ($r_{m,eff,j}$) in $\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ verwendet.

Zur besseren Unterscheidung wird die Ortsabhängigkeit der Variablen: Porosität $\Psi(r)$, effektive Wärmeleitung $\Lambda_{ax}(r, z)$ und $\Lambda_r(r, z)$, sowie Strömung $u_0(r, z)$ hervorgehoben. Weitere Größen wie Wärmekapazität und Dichte sind

ebenfalls ortsabhängig. Zur Verwendung der Energiebilanz für vereinfachte 1D-Modelle entsteht Gleichung 2.24.

$$\begin{aligned}
 & \left[\Psi \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} + (1 - \Psi) \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \\
 & = \Lambda_{ax} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - u_0(z) \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \\
 & + (1 - \Psi) \cdot \rho_{Kat} \cdot \sum_{j=1}^N r_{m,eff,j} \cdot (-\Delta H_{R,j}) \\
 & + \frac{k \cdot A}{V} \cdot (T_K - T) \quad [\text{W m}^{-3}] \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

Darin ist es nötig eine künstliche Randbedingung in Form eines Wärmedurchgangskoeffizienten zu verwenden. Dieser beinhaltet (Gl. 2.26) die in Abbildung 2.25 schematisch dargestellten „Wärmewiderstände“: effektive Wärmeleitung im Festbett, Wärmeübergang Festbett-Reaktorwand, Wärmedurchgang Reaktorwand und Wärmeabfuhr äußere Reaktorwand.

Eine weitere Vereinfachung ist das sog. 0D-Modell, was einer Kaskade von CSTR-Reaktoren entspricht. Die zugehörige Energiebilanz ist in Gleichung 2.25 dargestellt.

$$\begin{aligned}
 0 = \sum_i \dot{N}_i \cdot c_{p,i} \cdot \frac{\partial T}{\partial V} + (1 - \Psi) \cdot \rho_{Kat} \cdot \sum_{j=1}^N r_{m,eff,j} \cdot (-\Delta H_{R,j}) \\
 + \frac{k \cdot A}{V} \cdot (T_K - T) \quad [\text{W m}^{-3}] \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

$$k \cdot A = \left(\frac{D}{8 \cdot \Lambda_r \cdot A_i} + \frac{1}{\alpha_w \cdot A_i} + \frac{s_{rohr}}{\lambda_{rohr} \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_{w,a} \cdot A_a} \right)^{-1} \quad (2.26)$$

Zur Berechnung des Wärmeübergangs α_w an der Rohrrinnenwand kann die Nusselt-Korrelation von *Nilles* [147] bzw. von *Nilles und Martin* [125] verwendet werden.

$$Nu_w = \left(1,3 + \frac{5 \cdot d_{VgK}}{D} \right) \cdot \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_f} + 0,19 \cdot Re_0^{0,75} \cdot Pr^{1/3} \quad (2.27)$$

$$Nu_w = \frac{\alpha_w \cdot d_{VgK}}{\lambda_f} \quad (2.28)$$

Für die Berechnung der effektiven Wärmeleitung in axialer und radialer Richtung ($\Lambda_{ax}(r, z)$, $\Lambda_r(r, z)$) wird im Folgenden zunächst auf die Wärmeleitfähigkeit undurchströmter Schüttungen und anschließend auf die Wärmeübertragung in durchströmten Schüttungen eingegangen.

Wärmeleitfähigkeit undurchströmter Schüttungen

Die Wärmeleitfähigkeit undurchströmter Schüttungen hängt primär von der Wärmeleitfähigkeit der Partikel λ_p , des Fluids in den Hohlräumen λ_f und der Schüttungsporosität Ψ ab (Gl. 2.29).

$$\lambda_{bed} = f(\lambda_p, \lambda_f, \Psi) \quad (2.29)$$

Bei der Porosität muss zwischen der Schüttungsporosität (dem interpartikulären Hohlraumvolumenanteil) und der Partikelporosität (dem intrapartikulären Hohlraumvolumenanteil) unterschieden werden. Die Porosität der einzelnen Partikel ist bereits in deren Eigenschaften (λ , c_p , ρ , etc.) enthalten und somit wird im Folgenden nur noch die Schüttungsporosität verwendet. Neben den in Gleichung 2.29 genannten Haupteinflussgrößen gibt es weitere Effekte und Einflussgrößen hervorgerufen durch:

- Wärmeübertragung durch Strahlung,
- Druckabhängigkeit der Gaswärmeleitfähigkeit,
- Beschaffenheit der Kontaktstellen,
- Partikelform,
- Korngrößenverteilung,
- etc.

Eine detaillierte theoretische Beschreibung der Einzeleffekte/ Mechanismen findet sich in [214]. Für die vorliegende Arbeit wird hauptsächlich auf das Einheitszellenmodell nach Zehner, Bauer und Schlünder (ZBS) [13] [14] [15] [231] [232] eingegangen. Dieses Modell berücksichtigt sekundäre Einflussgrößen und basiert auf einer Einheitszelle, welche die gesamte Schüttung repräsentiert. Die Einheitszelle des Modells von ZBS besteht aus „einem zylindrischen Kern mit zwei gegenüberliegenden Partikelhälften und aus einer den Kern umgebenden, mit Fluid gefüllten zylindrischen Schale“ [214]. Das Modell von ZBS stellt einen Kompromiss zwischen der (analytischen oder nu-

merischen) Berechnung des Temperaturfeldes und der einfachen, aber groben modelltechnischen Schaltung von Wärmewiderständen dar. In einem Review von *Tsotsas und Martin* wird das Einheitszellenmodell nach ZBS aufgrund der hohen Übereinstimmung mit Versuchen empfohlen [209].

Die sogenannte „bezogene Wärmeleitung“ der Schüttung k_{bed} berechnet sich aus Gleichung 2.30 mit:

$$k_{bed} = \left(1 - \sqrt{1 - \Psi}\right) \Psi \left[\left(\Psi - 1 + k_g^{-1}\right)^{-1} + k_{rad} \right] + \sqrt{1 - \Psi} \left[\varphi k_p + (1 - \varphi) k_c \right] \quad (2.30)$$

Die Wärmeleitfähigkeit i (λ_i) wird durch den Bezug auf die Fluidwärmeleitfähigkeit gemäß Gleichung 2.31 zur bezogenen Wärmeleitung k_i entdimensioniert.

$$k_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_f} \quad (2.31)$$

Die Parameter für die folgende Berechnung sind zur besseren Übersichtlichkeit in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Übersicht der Parameter für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von undurchströmten Schüttungen

Koeffizient	Bedeutung
k_{bed}	bezogene Wärmeleitfähigkeit der Schüttung
k_g	berücksichtigt Smoluchowski-Effekt
k_{rad}	berücksichtigt Wärmestrahlung
φ	Abflachungskoeffizient
k_p	bezogene Wärmeleitfähigkeit der Partikel
k_c	bezogene Wärmeleitfähigkeit des Kerns der Einheitszelle
N	Variable bzw. Faktor
B	Verformungsparameter
C_f	Formfaktor

Der Abflachungskoeffizient φ in Gleichung 2.30 lässt sich gemäß [214] nicht zuverlässig vorausberechnen und ist daher empirisch zu bestimmen. Einige Werte sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Für die bezogene Wärmeleitfähigkeit des Einheitszellenkerns k_c gilt:

$$k_c = \frac{2}{N} \left\{ \frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 k_g k_p} \ln \frac{k_p + k_{rad}}{B[k_g + (1 - k_g)(k_p + k_{rad})]} + \frac{B + 1}{2B} \left[\frac{k_{rad}}{k_g} - B \left(1 + \frac{1 - k_g}{k_g} k_{rad} \right) \right] - \frac{B - 1}{N \cdot k_g} \right\} \quad (2.32)$$

Der Faktor N ergibt sich wiederum zu:

$$N = \frac{1}{k_g} \left(1 + \frac{k_{rad} - B k_g}{k_p} \right) - B \left(\frac{1}{k_g} - 1 \right) \left(1 + \frac{k_{rad}}{k_p} \right) \quad (2.33)$$

Die bezogene Wärmeleitfähigkeit der Partikel k_p errechnet sich nach Gleichung 2.31 als Quotient von Wärmeleitfähigkeit der Partikel λ_p und Wärmeleitfähigkeit des Fluids λ_f .

Der Verformungsparameter B lässt sich über folgende Gleichung ausdrücken:

$$B = C_f \left(\frac{1 - \Psi}{\Psi} \right)^{10/9} \quad (2.34)$$

Der Formfaktor C_f beschreibt den Einfluss der realen Schüttungspartikelform. In Tabelle 2.5 sind für verschiedene Partikelformen und -materialien zugehörige Formfaktoren und Abflachungskoeffizienten zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Formfaktoren C_f und Abflachungskoeffizienten φ für unterschiedliches Schüttgut [214]

Partikelform	C_f	φ	Material
Kugeln	1,25	0,0077	Keramik
		0,0013	Stahl
		0,0253	Kupfer
Zylinder	2,5	-	-
gebrochen	1,4	0,0010	Sand

Bei k_g handelt es sich um den Faktor zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit in Form des Smoluchowski-Effekts. Er errechnet sich zu:

$$k_g = \left[1 + \left(\frac{l_m}{d} \right) \right]^{-1} \quad (= 1) \quad (2.35)$$

Dabei ist l_m die modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle. Dieser Effekt wird in den folgenden Berechnungen vernachlässigt und wurde deshalb in Gleichung 2.35 = 1 gesetzt. Eine entsprechende ausführliche Berechnung von k_g findet sich im Anhang A.2.

Der Einfluss der Wärmestrahlung auf die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung wird über den Koeffizienten k_{rad} in Gleichung 2.36 berücksichtigt.

$$k_{rad} = \frac{4\sigma}{\frac{2}{\epsilon} - 1} T^3 \frac{d}{\lambda_f} \quad (2.36)$$

Darin ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und ϵ der Emissionskoeffizient der Partikeloberfläche des Schüttgutes. Der Durchmesser d wird für nicht kugelförmige Partikel als Durchmesser der volumengleichen Kugel d_{VgK} gemäß Gleichung 2.37 verwendet.

$$d_{VgK} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_p} \quad (2.37)$$

Dabei ist V_p das Volumen eines nicht kugelförmigen Partikels. Bei polydispersen Schüttungen wird Gleichung 2.38 zur Berechnung des Durchmessers d verwendet:

$$d = \left(\sum \frac{Q_i}{d_{VgK,i}} \right)^{-1} \quad (2.38)$$

Hierbei ist Q_i der Volumenanteil der i-ten Fraktion in der polydispersen Mischung und $d_{VgK,i}$ der entsprechende volumengleiche Kugeldurchmesser. Durch die Vernachlässigung des Smoluchowski-Effekts ($k_g = 1$) ergeben sich die reduzierten mit * gekennzeichneten Gleichungen 2.39 bis 2.41.

$$k_{bed}^* = \left(1 - \sqrt{1 - \Psi} \right) \Psi \left[\Psi^{-1} + k_{rad} \right] + \sqrt{1 - \Psi} \left[\varphi k_p + (1 - \varphi) k_c \right] \quad (2.39)$$

$$k_c^* = \frac{2}{N} \left\{ \frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 \cdot k_p} \cdot \ln \left(\frac{k_p + k_{rad}}{B} \right) + \frac{B+1}{2B} (k_{rad} - B) - \frac{B-1}{N} \right\} \quad (2.40)$$

$$N^* = 1 + \frac{k_{rad} - B}{k_p} \quad (2.41)$$

Wird die gesamte vorangegangene Berechnung auf Variablen heruntergebrochen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\lambda_{bed} = f(\lambda_f, \lambda_p, \Psi, C_f, \varphi, \epsilon, T, d) \quad (2.42)$$

Für eine Sensitivitätsanalyse der einzelnen Faktoren in Gleichung 2.42 wurde jeder Größe eine subjektive Unsicherheit und ein realistischer Beispielwert zugeordnet. Dies ist in Tabelle 2.6 aufgeführt. Daraus ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit der undurchströmten Schüttung von $0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Im folgenden Schritt wurden die Faktoren λ_f bis d einzeln um je 10 % erhöht und die Sensitivität (prozentuale Auswirkung) auf die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung berechnet.

Tabelle 2.6: Größen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und durchströmter Schüttungen und der Unsicherheit sowie Auswirkungen

Größe	Unsicherheit	Beispielwert	+10 % Auswirkung
λ_f	gering	$0,19 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	+3,2 %
λ_p	hoch	$0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	+5,60 %
Ψ	gering	0,455	+1,5 %
C_f	mittel	2,5	-0,35 %
φ	hoch	0,0077	-0,002 %
ϵ	mittel	0,85	+1,24 %
T	gering	523,15 K	+2,14 %
d	gering	3 mm	+0,67 %
λ_{bed}		$0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	

Wie zu erkennen ist, dominiert die Partikelwärmeleitfähigkeit λ_p in Bezug auf die Unsicherheit als auch der Auswirkung auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit

der Schüttung. Deshalb wird diese Größe in Kapitel 5.1 tiefergehend untersucht.

Wärmeübertragung in durchströmten Schüttungen

Die Wärmeübertragung in durchströmten Schüttungen setzt sich aus der Wärmeleitfähigkeit der undurchströmten Schüttung und einem strömungsabhängigen Anteil zusammen. Dies ist für die beiden Dimensionen eines rotationssymmetrischen Bezugssystems folglich in axialer (Gl. 2.43) und radialer Richtung (Gl. 2.45) definiert als:

$$\Lambda_{ax}(r) = \lambda_{bed}(r) + \frac{Pe_{0,w}}{2} \lambda_f \quad (2.43)$$

Gleichung 2.43 besteht aus einer ortsabhängigen Ruhebettwärmeleitfähigkeit $\lambda_{bed}(r)$ und einem strömungsabhängigen Anteil als Funktion der Peclet-Zahl des Wärmetransports $Pe_{0,w}$. Die Peclet-Zahl ist gemäß Gleichung 2.44 als Verhältnis von konvektivem zu konduktivem Wärmetransport definiert.

$$Pe_{0,w} = Re \cdot Pr = \frac{u_0 \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} \cdot d_{VgK}}{\lambda_f} \quad (2.44)$$

Dabei ist u_0 der Mittelwert der Leerrohrgeschwindigkeit über dem gesamten Rohrquerschnitt. Die ortsabhängige effektive radiale Wärmeleitfähigkeit $\Lambda_r(r)$ in Gleichung 2.45 besteht ebenfalls (vgl. Gl. 2.43) aus der Wärmeleitfähigkeit der undurchströmten Schüttung und einem strömungsabhängigen Anteil.

$$\Lambda_r(r) = \lambda_{bed}(r) + K_1 \cdot Pe_{0,w} \frac{u_{0,c}}{u_0} f(R-r) \lambda_f \quad (2.45)$$

Der Parameter K_1 wird als Steigungsparameter bezeichnet. Dieser gewichtet den strömungsabhängigen Anteil an der effektiven Wärmeleitung. Für Kugeln bzw. Zylinder wird er gemäß Gleichung 2.46 definiert.

$$K_1 = \begin{cases} \frac{1}{8} = 0,125 & \text{für Kugeln} \\ \frac{1}{6,25} = 0,16 & \text{für Zylinder (d} \approx 1) \end{cases} \quad (2.46)$$

Gleichung 2.45 und 2.46 besagen folglich (unter Annahme von sonst identischen Parametern), dass der konvektive Anteil der effektiven Wärmeleitung für Zylinderschüttungen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit stärker zunimmt als bei Kugelschüttungen. Die Leerrohrgeschwindigkeit im Kern des

Bettes $u_{0,c}$ (Gl. 2.45) wird als $u_0(r = 0)$ berechnet. Der von der radialen Position abhängige Anteil $f(R - r)$ ergibt sich nach Gleichung 2.47 zu:

$$f(R - r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_2 \cdot d}\right)^2 & \text{für } 0 < R - r \leq K_2 \cdot d \\ 1 & \text{für } K_2 \cdot d < R - r \leq R \end{cases} \quad (2.47)$$

R entspricht dabei dem Behälter-/ Rohrradius und r der veränderlichen radialen Ortskoordinate.

K_2 in Gleichung 2.47 ist ein sog. Dämpfungsparameter, der das Abfallen der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit in Wandnähe beschreibt. Ein kleiner Wert von K_2 bedeutet, dass die Wärmeleitfähigkeit erst sehr nah an der Wand abfällt, wohingegen ein großer K_2 -Wert den Abfall bereits weiter im Inneren beginnen lässt. *Winterberg* [222] hat Exponentialfunktionen zur Bestimmung des Dämpfungsparameters für verschiedene Partikelformen gemäß Gleichung 2.48 bestimmt.

$$K_2 = \begin{cases} 0,44 + 4,0 \exp\left(\frac{-Re_0}{70}\right) & \text{für Kugeln} \\ 0,40 + 0,6 \exp\left(\frac{-Re_0}{230}\right) & \text{für Zylinder} \end{cases} \quad (2.48)$$

Die Reynolds-Zahl ist nach Gleichung 2.49 definiert mit:

$$Re_0 = \frac{u_0 \cdot \rho_f \cdot d_{v,g} K}{\eta_f} \quad (2.49)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass die obige Verwendung von K_2 iterativ erfolgen muss, da eine Startwert Reynolds-Zahl für numerische Simulationen erforderlich ist. Der Einfluss des Steigungsparameters K_1 und des Dämpfungsparameters K_2 auf die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit ist schematisch in Abbildung 2.28 zusammengefasst.

Für den Fall, dass numerische Modelle nur die axiale Raumrichtung besitzen, müssen obige Gleichungen angepasst werden. Die effektiven Wärmeleitfähigkeiten vereinfachen sich zu:

$$\Lambda_{ax} = \lambda_{bed} + \frac{Pe_{0,w}}{2} \lambda_f \quad (2.50)$$

$$\Lambda_r = \lambda_{bed} + \frac{1}{K_r} Pe_{0,w} \cdot \lambda_f \quad (2.51)$$

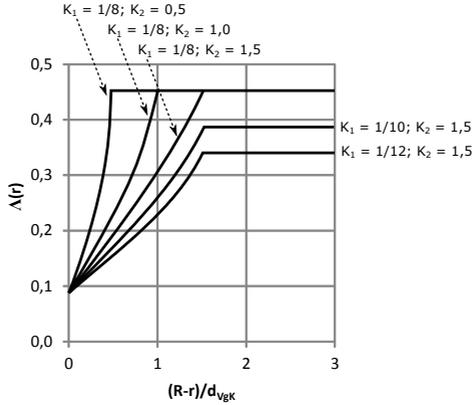


Abbildung 2.28: Schematischer Einfluss der Parameter K_1 und K_2 auf das effektive Wärmeleitfähigkeitsprofil nach [222] (modifiziert)

Für die radiale Wärmeleitung wird nach *Bauer* [15] [214] ein Kehrwert des Steigungsparameters ($K_r = K_1^{-1}$) gemäß Gleichung 2.52 verwendet.

$$K_r = \begin{cases} 7,0 \left[2 - \left(1 - \frac{2}{D/d_{vgk}} \right)^2 \right] & \text{für Kugeln} \\ 4,6 \left[2 - \left(1 - \frac{2}{D/d_{vgk}} \right)^2 \right] & \text{für Zylinder (d} \approx 1) \end{cases} \quad (2.52)$$

2.3.3 Stofftransport

Zur Beschreibung des Stofftransports in quasihomogenen numerischen Modellen kann man die Spezieserhaltung wie in Gleichung 2.53 formulieren.

$$\begin{aligned} \Psi(r) \cdot \rho_f \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial t} &= \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(D_{r,i}(r, z) \cdot r \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial r} \right) \\ &+ \rho_f \cdot D_{ax,i}(r, z) \cdot \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial z^2} - \rho_f \cdot u_0(r, z) \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial z} \\ &+ (1 - \Psi(r)) \cdot \rho_{Kat} \cdot r_{m,eff} \cdot \nu_i \cdot M_i \quad [\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}] \end{aligned} \quad (2.53)$$

Darin stellt ω_i den Massenanteil der Spezies i , und D_{ax} den axialen bzw. D_r den radialen Dispersionskoeffizienten dar. Gleichung 2.53 kann auch mit der effektiven massenspezifischen Bildungsgeschwindigkeit $R_{m,eff,i}$ und dem stöchiometrischen Koeffizienten ν_i gemäß Gleichung 2.54 gebildet werden.

$$r_{m,eff} \cdot \nu_i = R_{m,eff,i} \quad (2.54)$$

Für vereinfachte 1D-Modelle lässt sich die Spezieserhaltung vereinfachen zu Gleichung 2.55.

$$\begin{aligned} \Psi \cdot \rho_f \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial t} &= \rho_f \cdot D_{ax,i} \cdot \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial z^2} - \rho_f \cdot u_0 \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial z} \\ &+ (1 - \Psi) \cdot \rho_{Kat} \cdot r_{m,eff} \cdot \nu_i \cdot M_i \quad [\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}] \end{aligned} \quad (2.55)$$

Für ein 0D-Modell in Form einer CSTR-Kaskade wird die Stoffbilanz [83] ohne dispersiven Stoffaustausch zu Gleichung 2.56 reduziert.

$$\frac{\partial \dot{N}_i}{\partial V} = (1 - \Psi) \cdot \rho_{Kat} \cdot r_{m,eff} \cdot \nu_i \quad [\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}] \quad (2.56)$$

Zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten, der die Vermischung des Fluids in den Hohlräumen der Schüttung beschreibt, kann Gleichung 2.57 [183] [214] verwendet werden.

$$D_{ax,i}(r) = D_{bed,i}(r) + \frac{Pe_{0,s,i}}{2} D_{mix,i}(r) \quad (2.57)$$

Der enthaltene Diffusionskoeffizient der nicht durchströmten Schüttung $D_{bed,i}(r)$ lässt sich mit Hilfe der Schüttungsporosität und dem Diffusionskoeffizienten der Komponente i in der Mischung berechnen:

$$D_{bed,i}(r) = \left(1 - \sqrt{1 - \Psi(r)}\right) \cdot D_{mix,i}(r) \quad (2.58)$$

Der Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Mischung berechnet sich nach Gleichung 2.66. Die in Gleichung 2.57 benötigte molekulare Peclet-Zahl (Peclet Stofftransport) ist das Produkt von Reynolds- und Schmidt-Zahl gemäß der Analogie von Wärme und Stofftransport:

$$Pe_{0,i} = Re \cdot Sc_i = \frac{u_0 \cdot d_{VgK}}{D_{mix,i}(r)} \quad (2.59)$$

Der ortsabhängige, effektive, radiale Dispersionskoeffizient berechnet sich zu:

$$D_{r,i}(r) = D_{bed,i}(r) + K_1 \cdot Pe_{0,i} \frac{u_{0,c}}{u_0} f(R-r) \cdot D_{mix,i}(r) \quad (2.60)$$

$$K_1 = \frac{1}{8} \left[1 + \frac{3}{Pe_{0,i,c}^{0,5}} \right]^{-1} \quad (2.61)$$

$Pe_{0,i,c}$ entspricht dabei der molekularen Peclet-Zahl des Stoffes i gebildet aus der Leerrohrgeschwindigkeit im Kern des Bettes $u_{0,c}$. Zur Bestimmung von $f(R-r)$ bleibt Gleichung 2.47 gültig, wobei der Parameter K_2 einen fixen Wert von 0,44 erhält.

2.3.4 Stofftransportlimitierung

Bei heterogen katalysierten Reaktionen findet die chemische Reaktion im/ am porösen Katalysator statt. Je nach Verhältnis von Geschwindigkeit des Stofftransportes zur Reaktionsgeschwindigkeit bilden sich Konzentrationsgradienten im Fluidfilm um oder im Katalysator aus. In Abbildung 2.29 ist das schematisch für vier Grenzfälle dargestellt.

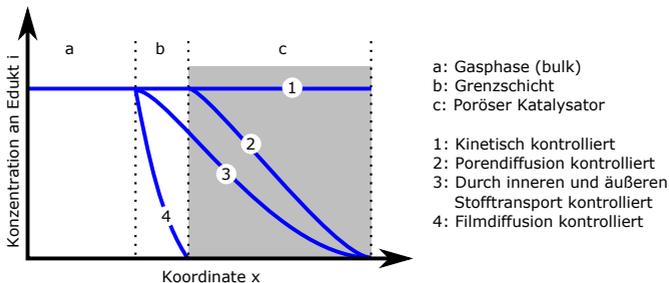


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe bei verschiedenen Stofftransport Grenzfällen [76]

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators hängt folglich für die Fälle 2-4 aus Abbildung 2.29 auch von den Transportprozessen zum/ vom

Katalysator ab. Das Verhältnis von effektiver r_{eff} zu maximaler (intrinsischer) Reaktionsrate r_{int} gibt einen gesamten Katalysatorwirkungsgrad $\eta_{ges,Kat}$ (Gl. 2.62) wieder.

$$\frac{r_{eff}}{r_{int}} = \eta_{ges,Kat} \quad (2.62)$$

Der gesamte Katalysatorwirkungsgrad kann wiederum in Poren- η_{Pore} und externen Wirkungsgrad η_{ext} gemäß Gleichung 2.63 unterteilt werden.

$$r_{eff} = r_{int} \cdot \eta_{Pore} \cdot \eta_{ext} = r_{int} \cdot \eta_{ges,Kat} \quad (2.63)$$

Der Porenwirkungsgrad, der die Transportprozesse im Katalysatorinneren beschreibt, hängt im Allgemeinen von der Partikelgeometrie ab und wird über das dimensionslose Thiele-Modul Φ gebildet. Das Thiele Modul für eine bestimmte Katalysatorgeometrie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche (ohne Diffusionseinflüsse) und dem Stofftransport durch Porendiffusion. Stark vereinfacht deutet ein kleines Thiele Modul auf eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit und ein großes Thiele Modul auf eine geringe effektive Diffusionsgeschwindigkeit hin. Verschiedene Thiele-Moduli und Porenwirkungsgrade sind für irreversible Reaktionen erster Ordnung in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

Tabelle 2.7: Gleichungen zur Bestimmung des Porenwirkungsgrades (Reaktion 1. Ordnung) [94]

Geometrie	Thiele-Modul Φ	Porenwirkungsgrad
		η_{Pore}
Kugel	$\frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k_V \cdot \rho_p}{D_{eff,A}}}$	$\frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(3 \cdot \Phi)} - \frac{1}{3 \cdot \Phi} \right)$
Zylinder ($L \gg d_{zyl}$)	$\frac{d_{zyl}}{4} \cdot \sqrt{\frac{k_V \cdot \rho_p}{D_{eff,A}}}$	$\frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{I_1(2 \cdot \Phi)}{I_0(2 \cdot \Phi)} \right)^a$
Alle Geometrien	$\frac{V_p}{A_{p,ext}} \cdot \sqrt{\frac{k_V \cdot \rho_p}{D_{eff,A}}}$	$\frac{\tanh(\Phi)}{\Phi}$

^a I = modifizierte Besselfunktion erster Art in erster bzw. nullter Ordnung

Die Thiele-Moduli aus Tabelle 2.7 hängen neben geometrischen Faktoren wie Kugeldurchmesser d_p von volumenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten k_V der Reaktion und der effektiven Diffusionsgeschwindigkeit $D_{eff,A}$ in den Katalysatorporen ab. Der volumenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient lässt sich durch Gleichung 2.64 aus dem üblicherweise verwendeten

massenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient k_m bestimmen. Für Reaktionen erster Ordnung und basierend auf Partialdrücken hat k_m die Dimension $\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$.

$$k_V = k_m \cdot R \cdot T \cdot \left[\text{m}^3 \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1} \right] \quad (2.64)$$

Die Diffusion in Poren wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff},A}$ beschrieben:

$$D_{\text{eff},A} = \frac{\Psi_{\text{Kat}}}{\tau_{\text{Kat}}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{D_{\text{mix},A}} + \frac{1}{D_{\text{knu},A}}} \quad (2.65)$$

Er setzt sich aus Partikelporosität Ψ_{Kat} , -tortuosität τ_{Kat} und den Diffusionskoeffizienten in der Mischung $D_{\text{mix},A}$ bzw. für Knudsen-Diffusion $D_{\text{knu},A}$ zusammen. Die Partikelporosität des Katalysators Ψ_{Kat} lässt sich zum Beispiel mittels Quecksilberporosimetrie messen und nimmt je nach Katalysator Werte bis zu 0,7 an. Für die Tortuosität, also den Grad der Gewundenheit der Poren, werden in der Literatur verschiedene Werte im Bereich von 2-7 [9] [56] [94] [177] [182] [227] genannt.

Der Diffusionskoeffizient der Komponente A in der Mischung kann nach *Wilke* [221] aus den binären Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

$$D_{\text{mix},A} = \frac{1 - y_A}{\sum_{i=1, i \neq A}^N \frac{y_i}{D_{A,i}}} \quad (2.66)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient kann wiederum gemäß *Brokaw* [27] [157] wie folgt berechnet werden:

$$D_{A,B} = 2,6628 \cdot 10^{-22} \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot (M_A + M_B) / (2 \cdot 10^3 \cdot M_A \cdot M_B)}}{p \cdot \sigma_a \cdot \sigma_b} \cdot \Omega_D^{-1} \quad (2.67)$$

Dabei trägt der binäre Diffusionskoeffizient $D_{A,B}$ die Einheit $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ wenn die Temperatur T in K, die Molmassen M in kg mol^{-1} , der Druck p in Pa und die charakteristischen Längen des Lenard-Jones-Potentials (σ_a, σ_b) in m verwendet werden [27]. Eine detaillierte Berechnung des Stoßintegrals Ω_D^{-1} ist in [142] zu finden.

Die Hemmung des Stofftransportes durch Knudsen-Diffusion in Poren (Gl. 2.65) kann unter Annahme eines idealen Gases mit der kinetischen Gastheorie beschrieben werden:

$$D_{knu,A} = \frac{d_{Pore}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_A}} \quad (2.68)$$

Für die in Tabelle 2.7 zusammengefassten Porenwirkungsgrade Kugel, Zylinder und allgemeine Geometrie, ist deren Verlauf über verschiedene Thiele-Moduli in Abbildung 2.30 aufgetragen. Allgemein ist der Porenwirkungsgrad

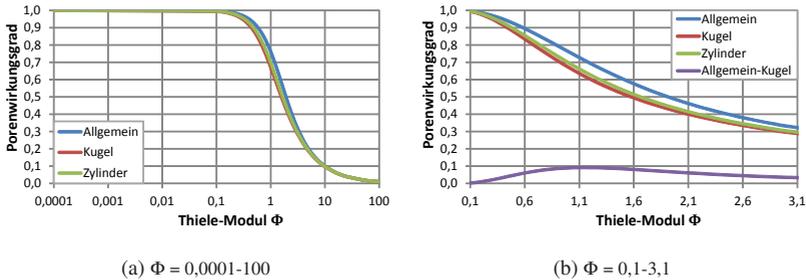


Abbildung 2.30: Porenwirkungsgrade bei verschiedenen Thiele-Moduli

für Thiele-Moduli $< 0,1$ etwa 100 % und für Thiele-Moduli > 100 gleich 0 %. Der geometrisch allgemeine Ansatz hat den höchsten Wirkungsgrad (hemmt am geringsten) und der kugelförmige den geringsten Wirkungsgrad. Die Berechnung für Zylinder liegt im gesamten Bereich zwischen den vorher genannten Werten [115]. Die größte Differenz ergibt sich im Bereich von $\Phi = 0,1-3$ mit einem Differenzmaximum bei $\Phi = 1,1$, was in Abbildung 2.30b hervorgehoben ist.

Für Reaktionen nicht erster Ordnung und einem geometrisch allgemeinen Ausdruck kann ein modifiziertes Thiele-Modul aus Gleichung 2.69 verwendet werden [9] [62] [94] [115].

$$\Phi_n = \frac{V_p}{A_{p,ext}} \cdot \sqrt{\left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{k_V \cdot \rho_p \cdot c_{A,s}^{n-1}}{D_{eff,A}}} \quad (2.69)$$

Der externe (äußere) Wirkungsgrad η_{ext} in Gleichung 2.63 beschreibt die sog. Diffusionshemmung im Fluidfilm. Dieser Wirkungsgrad η_{ext} kann mit Gleichung 2.70 aus dem Stoffübergangskoeffizienten β , der massenbezogenen spezifischen Oberfläche $A_{m,ext}$ (Gl. 2.71), dem Porenwirkungsgrad und dem volumenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden [94].

$$\eta_{ext} = \frac{\beta \cdot A_{m,ext}}{\beta \cdot A_{m,ext} + \eta_{Pore} \cdot k_V} = \left(1 + \frac{\eta_{Pore} \cdot k_V}{\beta \cdot A_{m,ext}}\right)^{-1} \quad (2.70)$$

$$A_{m,ext} = \frac{A_{geo}}{V_{geo} \cdot \rho_p} = \frac{A_{geo}}{m_p} \quad [\text{m}^2 \text{kg}^{-1}] \quad (2.71)$$

Für irreversible Reaktionen erster Ordnung an runden Katalysatorpartikeln kann auch die vereinfachte Gleichung 2.72 verwendet werden. Dabei wird angenommen, dass der effektive Diffusionskoeffizient in den Poren rund 10 % des molekularen Diffusionskoeffizienten entspricht [94].

$$\eta_{ext} = \frac{1}{1 + \frac{0,6}{Sh} \Phi \cdot \tanh(\Phi)} \quad (2.72)$$

Die in Gleichung 2.72 enthaltene Sherwood-Zahl Sh ist ein dimensionsloser Stoffübergangskoeffizient, der das Verhältnis von effektiv übertragener Stoffmenge zu diffusiv transportierter Stoffmenge beschreibt. Sie ist gemäß Gleichung 2.73 der Quotient aus Stoffübergangskoeffizient mal charakteristischer Länge L_c und dem Diffusionskoeffizient $D_{mix,A}$.

$$Sh = \frac{\beta \cdot L_c}{D_{mix,A}} = \frac{\beta \cdot d_{OgK}}{D_{mix,A}} \quad (2.73)$$

Für runde Partikel entspricht die charakteristische Länge L_c dem Kugeldurchmesser und für andere Partikelformen dem Durchmesser einer oberflächengleichen Kugel (OgK). Der Durchmesser d_{OgK} wird gemäß Gleichung 2.74 über die geometrische Außenoberfläche A_{geo} definiert.

$$d_{OgK} = \sqrt{\frac{A_{geo}}{\pi}} \quad (2.74)$$

Die Sherwood-Zahl kann durch die Analogie von Wärme- und Stofftransport aus einer Nusselt-Zahl-Gleichung gebildet werden. Die Sherwood-Zahl der Schüttung Sh ist dabei das Produkt aus einem Formfaktor f_a und der Sherwood-Zahl für einen überströmten Einzelpartikel Sh_p [214]:

$$Sh = f_a \cdot Sh_p \quad (2.75)$$

Für eine Schüttung aus Kugeln gleicher Größe wird der Formfaktor bestimmt zu:

$$f_a = 1 + 1,5 (1 - \Psi) \quad (2.76)$$

Für Schüttungen anderer Partikelformen können konstante Werte für f_a im Bereich von 1,6-2,3 verwendet werden [214]. Die Sherwood-Zahl eines überströmten Einzelpartikels ist eine Kombination aus "Mindestwert", laminarem Sh_{lam} und turbulentem Anteil Sh_{turb} :

$$Sh_p = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (2.77)$$

Die laminare (Gl. 2.78) und turbulente (Gl. 2.79) Sherwood-Zahl wird dazu aus Reynolds-Zahl und Schmidt-Zahl gebildet.

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (2.78)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot \left(Sc^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad (2.79)$$

Die Reynolds-Zahl der Schüttung wird mit der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 , einem Kugeldurchmesser d_{OgK} , der kinematischen Viskosität ν und der Porosität der Schüttung Ψ_{bett} berechnet:

$$Re = \frac{u_0 \cdot d_{OgK}}{\nu \cdot \Psi_{bett}} \quad (2.80)$$

Die Schmidt-Zahl in Gleichung 2.78 und 2.79 wird dabei als Quotient aus kinematischer Viskosität ν und Diffusionskoeffizient $D_{mix,i}$ gebildet.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{mix,i}} \quad (2.81)$$

2.3.5 Massenerhaltung und Impulstransport

Zur Beschreibung von strömungs- und reaktionstechnischen Fragestellungen kann die (Gesamt-) Massenerhaltung durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben werden (Gl. 2.82). Die zeitliche Änderung der Masse in einem Volumenelement ist die Differenz aus ein- und ausströmenden Massenströmen

in das Volumenelement. Die Gesamtmassenerhaltung für ein kompressibles Fluid lautet:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho \cdot u_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho \cdot u_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho \cdot u_z)}{\partial z} = 0 \quad (2.82)$$

Mit Hilfe des Nabla-Operators (Gl. 2.83) lässt sich die koordinatenfreie Vektorschreibweise der Kontinuitätsgleichung bilden (Gl. 2.84) [149].

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.84)$$

Bei stationären Problemen und einem eindimensional durchströmten Volumen konstanter Flächen (z.B. Reaktionsrohr) lässt sich Gleichung 2.82 wie folgt vereinfachen:

$$\rho \cdot u = \text{konstant} \quad [\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad (2.85)$$

Die Beschreibung der Impulserhaltung in einem Reaktor kann durch die Navier-Stokes-Gleichung in einem porösen Medium erfolgen [8] [145]. Für den Fall eines newtonschen kompressiblen Fluids ist dies in Gleichung 2.86 dargestellt.

$$\frac{\rho_f}{\Psi} \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \frac{1}{\Psi} \vec{\nabla} \vec{u} \cdot \vec{u} \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\eta_f}{\Psi} \left((\vec{\nabla} \vec{u} + (\vec{\nabla} \vec{u})^T) - \frac{2}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} I \right) \right] - (f_1 \cdot \eta_f + f_2 \cdot \vec{u}) \vec{u} \quad [\text{N m}^{-3}] \quad (2.86)$$

Volumenkräfte durch z.B. Schwerkraft oder Corioliskraft werden nicht berücksichtigt. Zur Beschreibung des Druckverlustes in einer porösen Struktur (Schüttung etc.) ist eine Senke in der Impulsbilanz in Form des letzten Terms (Gl. 2.86) integriert. Dieser Term entstammt der Forchheimer-Gleichung die den Druckverlust in porösen Medien beschreibt und wird auch als Brinkman-Darcy Erweiterung bezeichnet. Über einen Koeffizientenvergleich mit einer Druckverlustgleichung wie der erweiterten Ergun-Gleichung (Gl. 2.87) für das jeweilige poröse Medium ergeben sich f_1 und f_2 [214].

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 150 \frac{[1 - \Psi(r)]^2 \eta_f}{[\Psi(r)]^3 d_p^2} \cdot u + 1,75 \frac{[1 - \Psi(r)] \rho_f}{[\Psi(r)]^3 d_p} \cdot u^2 \quad (2.87)$$

$$f_1 = 150 \frac{[1 - \Psi(r)]^2 \eta_f}{[\Psi(r)]^3 d_p^2} \quad (2.88)$$

$$f_2 = 1,75 \frac{[1 - \Psi(r)] \rho_f}{[\Psi(r)]^3 d_p} \quad (2.89)$$

Für die Betrachtung von Fluiden mit Dichteänderungen verknüpft die Zustandsgleichung die Massen-, Energie- und Impulserhaltungsbilanzen [215]. Für den Fall eines idealen Gases ist die Verknüpfung gemäß der thermischen Zustandsgleichung in Gleichung 2.90 gegeben.

$$p = \rho \cdot \frac{R}{M} \cdot T \quad (2.90)$$

2.4 Siedewasserkühlung und Dampfentspannung

Der Wärmeübergang von einer Heizfläche an eine siedende Flüssigkeit wird oft in technischen Prozessen wie Dampferzeugern oder Rohrbündelreaktoren genutzt. Durch den Phasenübergang der Flüssigkeit in die Dampfphase können große Energiemengen aufgenommen werden ohne dass sich die Temperatur des Mediums ändert.

Im Falle von Rohrbündelreaktoren wird die Wärme an den Außenflächen der einzelnen mit Katalysator befüllten Reaktionsrohre an das Medium im umgebenden Kühlmantel (bei exothermen Reaktionen) abgegeben. Die Anzahl der Reaktionsrohre in Rohrbündelreaktoren beträgt üblicherweise bis zu mehrere Zehntausend mit Innendurchmessern von 15-50 mm und Längen von 0,6-6 m [54]. Es resultieren Reaktordurchmesser von bis zu 8 m. Neben Siedewasser werden auch Salzschnmelzen und Wärmeträgeröle verwendet, welche in dieser Arbeit jedoch nicht von Interesse sind. In Abbildung 2.31 ist die Siedewasserkühlung von zwei Rohrbündelreaktoren schematisch dargestellt.

Abbildung 2.31a zeigt den Fall eines Naturumlaufs bei dem sich Dampf aufgrund seines Auftriebs in einer höherliegenden Dampftrommel sammelt. Der entstandene Sattdampf wird der Dampftrommel entnommen und der Füllstand durch eine Speisewasserzufuhr konstant gehalten. Im Falle des Zwangsumlaufs (Abb. 2.31b) wird zusätzlich eine Umwälzpumpe eingesetzt, welche das Siedewasser durch den Rohrbündelreaktor strömen lässt und somit zusätzlich

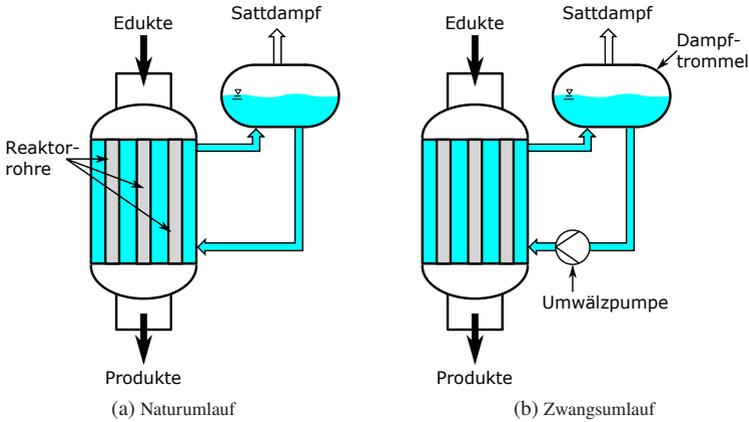


Abbildung 2.31: Schematischer Aufbau eines mit Siedwasser gekühlten Rohrbündelreaktors

erzwungene Konvektion erzeugt.

Für das Behältersieden einer ruhenden Flüssigkeit mit freier Konvektion (Abb. 2.31a) werden gemäß dem Nukiyama-Diagramm in Abbildung 2.32 die auftretenden Siedezustände in Abhängigkeit der Wandüberhitzung unterschieden. Mit steigender Wandüberhitzung (Abb. 2.32) kommt es zuerst zu freier Konvektion ohne die Bildung von Dampfblasen, gefolgt vom Blasen-, Übergangs- und Filmsieden. Beim Blasensieden entstehen an den sogenannten Keimstellen der Oberfläche (Vertiefungen) Dampfblasen, wobei die Intensität der Blasenbildung mit steigender Übertemperatur zunimmt. Der Punkt C ist ein lokales Maximum des resultierenden Wärmestroms. Dieses wird als kritische Wärmestromdichte bezeichnet. Dabei entstehen auf der Oberfläche so viele Dampfblasen, dass sich ein zusammenhängender und isolierend wirkender Dampffilm bildet (Leidenfrost-Phänomen - ab Punkt C) [23]. Bei noch höheren Wandüberhitzungen kommt es aufgrund des Dampffilms zu einem signifikanten Abfall des abgeführten Wärmestroms, weshalb der Bereich des Blasensiedens in technischen Systemen nicht überschritten werden sollte.

Die kritische Wärmestromdichte \dot{q}_{krit} des Behältersiedens kann mit Gleichung 2.91 berechnet werden [214].

$$\dot{q}_{krit} = 0,13 \cdot \Delta h_{vap} \cdot \sqrt{\rho_{vap}} \cdot [g \cdot \sigma (\rho_l - \rho_{vap})]^{0,25} \quad [\text{W m}^{-2}] \quad (2.91)$$

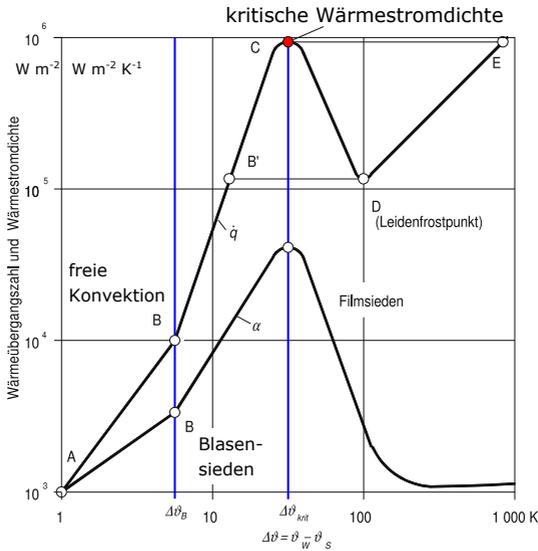


Abbildung 2.32: Schematisches Nukiyama-Diagramm für Wasser bei 1 bar Druck [23] (modifiziert)

Die kritische Wärmestromdichte ist dabei abhängig von den Dichten der siedenden Flüssigkeit ρ_l , der Dichte des Dampfes ρ_{vap} , der Verdampfungsenthalpie Δh_{vap} , der Erdbeschleunigung g und der Oberflächenspannung σ . In Abbildung 2.33 ist die kritische Wärmestromdichte von Wasser über einen Temperaturbereich von 100-373 °C aufgetragen.

Wie aus Abbildung 2.33 zu entnehmen ist, erreicht die kritische Wärmestromdichte ein Maximum bei 280 °C mit fast 4 MW m^{-2} .

Da es zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten der Siedezustände freie Konvektion (fk) und Blasensieden (bs) keine stetige Funktion gibt, kann die Maximalfunktion der einzelnen Wärmeübergangskoeffizienten (Gl. 2.92) verwendet werden.

$$\alpha_w = \max(\alpha_{w, fk}, \alpha_{w, bs}) \quad (2.92)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient an der Wand für den Fall der freien Konvektion $\alpha_{w, fk}$ lässt sich als Quotient von Nusselt-Zahl bei freier Konvektion, der

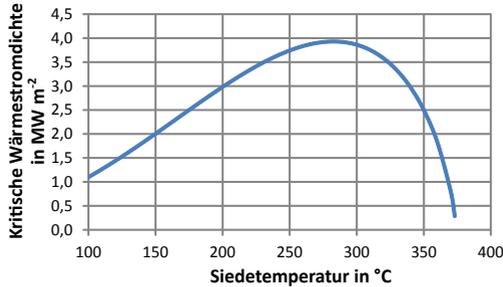


Abbildung 2.33: Kritische Wärmestromdichte von Wasser beim Behältersieden gemäß Gleichung 2.91

Wärmeleitfähigkeit der flüssigen Phase λ_l und der charakteristischen Länge L_c berechnen (Gl. 2.93).

$$\alpha_{w,fk} = \frac{Nu_{w,fk} \cdot \lambda_l}{L_c} \quad (2.93)$$

Die charakteristische Länge wird bei vertikalen Rohren als Eintauchtiefe gewählt. Zur Berechnung der Nusselt-Zahl (Gl. 2.93) muss zwischen laminarer freier Konvektion (Gl. 2.94) und einer turbulenten Grenzschicht an der Heizfläche (Gl. 2.95) unterschieden werden [213].

$$Nu_{w,fk} = 0,6 \cdot (Gr_l \cdot Pr_l)^{\frac{1}{4}} \quad \text{Laminare freie Konvektion} \quad (2.94)$$

$$Nu_{w,fk} = 0,15 \cdot (Gr_l \cdot Pr_l)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Turbulente Grenzschicht} \quad (2.95)$$

Der Umschlagsbereich liegt dabei zwischen Rayleigh-Zahlen von 10^7 bis 10^8 (Gl. 2.96).

$$10^7 < Gr_l \cdot Pr_l < 10^8 \quad (2.96)$$

Die Berechnung von Prandtl-, Grashof- und Rayleigh-Zahl in Gleichungen 2.97 bis 2.99 erfolgt jeweils mit den Stoffwerten der flüssigen Phase, gekennzeichnet durch den tiefgestellten Index l .

$$Pr_l = \frac{\nu_l \cdot \rho_l \cdot c_{p,l}}{\lambda_l} \quad (2.97)$$

$$Gr_l = \frac{g \cdot L_c^3 \cdot \beta_T \cdot (T_w - T_\infty)}{\nu_l^2} \quad (2.98)$$

$$Ra_l = Gr_l \cdot Pr_l = \frac{g \cdot L^3 \cdot \beta_T \cdot (T_w - T_\infty) \cdot \rho_l \cdot c_{p,l}}{\nu_l \cdot \lambda_l} \quad (2.99)$$

Für den Fall von siedendem Wasser und einer charakteristischen Länge von 1 m liegt ab einer Überhitzung von 0,001 °C für den gesamten Temperaturbereich 100-373 °C eine turbulente Grenzschicht vor ($Ra_l > 10^8$ in Gl. 2.96).

Wird gemäß dem Nukiyama-Diagramm für Wasser in Abbildung 2.32 eine gewisse Wandüberhitzung überschritten, so tritt das Blasensieden auf. Hierbei bilden sich Dampfblasen die sich von der Heizfläche ablösen. Mit steigender Übertemperatur der Wand nimmt auch die Blasenproduktion zu, womit die Wärmeübertragung durch Verwirbelungen in der Flüssigkeit intensiviert wird [23].

Für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten beim Blasensieden $\alpha_{w,bs}$ hat sich eine Zusammenfassung von Einflussfaktoren als praktikabel erwiesen. Der Wärmeübergangskoeffizient setzt sich gemäß Gleichung 2.100 aus einem Wärmeübergangskoeffizienten für eine bestimmte siedende Flüssigkeit $\alpha_{0,ref}$ (5.600 W m⁻² K⁻¹ für Wasser) und den Einflussfaktoren F_i (q: Wärmestromdichte, p: Druck, f: Fluid, w: Wand) zusammen.

$$\alpha_{w,bs} = \alpha_{0,ref} \cdot F_q \cdot F_{p*} \cdot F_f \cdot F_w \quad (2.100)$$

Die Berechnung der Einflussfaktoren F_q, F_{p*}, F_f, F_w kann [213] [214] entnommen werden.

Werden die Gleichungen für siedendes Wasser ($P_f = 1,268 \mu\text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$) an einem Edelstahlrohr ($R_a = 0,78 \mu\text{m}$, $R_{a,ref} = 0,4 \mu\text{m}$, $b_a = 7,73 \text{kW s}^{0,5} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$, $b_{Cu} = 35,35 \text{kW s}^{0,5} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$) angewendet, so vereinfacht sich Gleichung 2.100 zu 2.101.

$$\alpha_{w,bs} = 198,456 \cdot \left(\frac{\Delta T}{1 \text{ K}} \right)^{\frac{0,668}{0,322}} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad (2.101)$$

Für die beiden Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{w,fk}$ (freie Konvektion) und $\alpha_{w,bs}$ (Blasensieden) ergeben sich bei Wasser und einer Siedetemperatur von 250 °C die in Abbildung 2.34 dargestellten Verläufe in Abhängigkeit der Übertemperatur zwischen Wand und Siedewasser. Der Übergang von freier Konvektion zum Blasensieden findet bei 2,46 K Temperaturdifferenz und einem

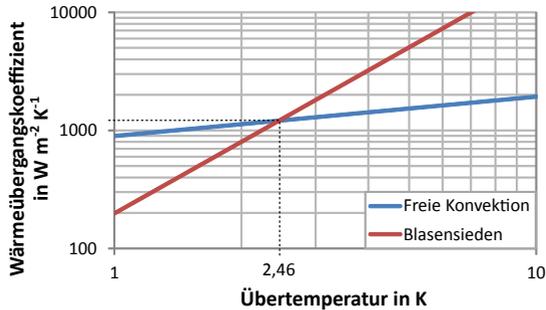
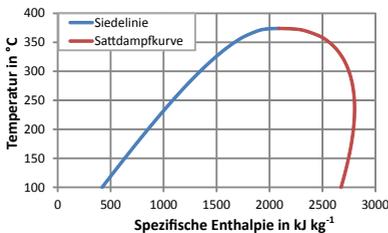


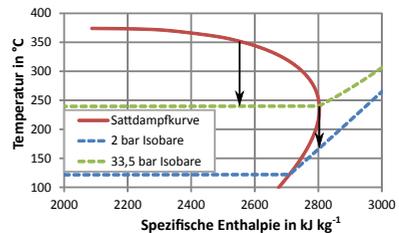
Abbildung 2.34: Berechnete Wärmeübergangskoeffizienten für Wasser bei 250 °C

zugehörigen Wärmeübergangskoeffizienten von $1.210 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ statt. Der Verlauf steigt mit höherer Übertemperatur steil an. Bei einer Übertemperatur von 7 K wird bereits ein Wert von $10.000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ erreicht.

Um die Temperatur in einem mit Siedewasser gekühlten Reaktor einzustellen wird der zugehörige Siededruck geregelt. Bei der adiabaten Entspannung von Sattdampf auf ein anderes Druckniveau kann es dabei zur Bildung von Kondensat kommen, das oftmals nicht weiterverwendet werden kann. In Abbildung 2.35 ist das Zweiphasengebiet im Temperatur - spezifische Enthalpie Diagramm für Wasser dargestellt.



(a) Zweiphasengebiet von Wasser



(b) Sattdampfkurve vergrößert

Abbildung 2.35: Temperatur-Enthalpie Diagramm von Wasser (Werte aus [214] entnommen)

Die Besonderheit ist, dass Sattdampf ein Maximum der spezifischen Enthalpie bei einer Temperatur von etwa 240 °C besitzt (Abb. 2.35). Wird folglich Sattdampf von beispielsweise 240 °C (33,5 bar) adiabatisch auf 2 bar entspannt, so wird

die in Abbildung 2.35b eingezeichnete Isobare bei rund 160 °C erreicht und dadurch überhitzter Dampf erzeugt. Wird jedoch Satttdampf von beispielsweise 350 °C (165 bar) adiabatisch auf 33,5 bar entspannt, so entsteht Nassdampf, der einen gewissen Anteil Flüssigkeit enthält. Die Anteile der beiden Phasen im Zweiphasengebiet lassen sich mit der Konodenregel (Gesetz der abgewandten Hebelarme) berechnen.

3 Energetische Analyse verschiedener Reaktorkonzepte für PtSNG-Anwendung und Reaktorauswahl für eine thermische Integration mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse

Das folgende Kapitel dient dazu, ein Methanisierungskonzept passend für eine thermische Integration mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse auszuwählen. Durch diese Kombination soll die Eignung des Methanisierungsmoduls als Teil eines neuartigen PtSNG-Prozesses evaluiert werden.

3.1 Ziele des Methanisierungsprozesses

Das Hauptziel des Methanisierungsprozesses ist zusammengefasst die effiziente Umwandlung der Edukte Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan und die gleichzeitige Bereitstellung von Wasserdampf für eine angeschlossene Hochtemperatur-Dampfelektrolyse.

Die entsprechenden Anforderungen an das Methanisierungsmodul in Tabelle 3.1 leiten sich von dem Europäischen Forschungsprojekt HELMETH ab (vgl. Kap. 9). Dieses hatte als Ziel den weltweit ersten PtSNG-Prozesses bestehend aus katalytischer CO₂-Methanisierung und thermisch integrierter, unter erhöhtem Druck betriebener Hochtemperatur-Dampfelektrolyse zu erproben. Eine Lastmodulation von 20 - 100 % ist eine Kernanforderung um einen dynamischen Betrieb zu gewährleisten. Der Bereich des Gasdrucks von 10 bis 30 bar leitet sich sowohl aus der Thermodynamik der Reaktion als auch vom Druck nachfolgender Einspeisestellen ab. Somit kann auf eine anschließende Nachverdichtung des erzeugten SNG teils verzichtet werden. Die maximal (unter

Vollumsatz) produzierte Methanmenge entspricht 60 kW bezogen auf den oberen Heizwert von Methan gemäß Gleichung 3.1.

$$60 \text{ kW} = \dot{n}_{CH_4} \cdot H_{o,CH_4} = \dot{n}_{CO_2} \cdot X_{CO_2} \cdot H_{o,CH_4} \quad (3.1)$$

Da Vollumsatz thermodynamisch nicht erreichbar ist, wurden Anforderungen an die SNG-Zusammensetzung gestellt. Besonders für die zulässige Wasserdampfkonzentration im europäischen Erdgasnetz gelten deutlich unterschiedliche Grenzwerte [143]. In Deutschland ist das, wie bereits in Kapitel 2.2.2 dargelegt, den Tanks von Erdgasfahrzeugen geschuldet und somit ein Grenzwert von 2 vol.-% gegeben. Im HELMETH Projekt wurde jedoch davon ausgegangen, dass sich mittelfristig 5 vol.-% H₂ im Erdgas als Grenzwert durchsetzt. Die Anteile von Methan und CO₂ ergeben sich aus weiteren Kenngrößen der Gasbeschaffenheit wie Brennwert und Wobbe-Index.

Tabelle 3.1: Anforderungen an den Methanisierungsprozess

Anforderung	Wert
Modulation	20 - 100 %
Gasdruck	10 - 30 bar
Max. Produktion Methan	60 kW (H_{o,CH_4}) bei 30 bar 0,0674 mol s ⁻¹ bzw. 5,44 m ³ h ⁻¹ (NTP)
SNG-Qualität	CH ₄ ≥ 92,5 vol.-% CO ₂ ≤ 2,5 vol.-% H ₂ ≤ 5 vol.-%
Kompakt	
Industrieller Maßstab	(Skalierbarkeit)
Maximale Temperatur im Reaktor	650 °C
Minstdampfstrom	0,2696 mol s ⁻¹ bzw. 17,48 kg h ⁻¹
Stabile Dampfproduktion	
Stand-by Betriebsszenarien	

Die freigesetzte Reaktionswärme der Methanisierung wird im HELMETH Pt-SNG Konzept zur Dampferzeugung für die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse genutzt. Der geforderte Minstdampfstrom entspricht dabei dem Wasser-

stoffstrom, der für die Methanisierung benötigt wird.

Ein besonderes Augenmerk muss bei der Methanisierung, wie bereits im Kapitel 2.2.5 erwähnt, auf die Begrenzung der maximalen Temperatur im Reaktor gelegt werden, um eine starke thermische Deaktivierung des Katalysators zu verhindern. Im Allgemeinen gibt es dafür verschiedene Möglichkeiten:

- Verdünnung des stöchiometrischen Eduktstromes mit einem Reaktionsprodukt oder einem anderen Verdünnungsmedium. Die Verwendung eines Reaktionsproduktes (wie zum Beispiel Dampf) verschiebt das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Edukte und dient zusätzlich als thermischer Ballast. Ein anderes Verdünnungsmedium (wie zum Beispiel Stickstoff) dient hingegen nur als thermischer Ballast.
- Verdünnung des stöchiometrischen Eduktstromes mit nassem oder trockenem Produktgas durch eine Rückführung (Gebläse/ Verdichter). Dies verschiebt das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Edukte und agiert zusätzlich als thermischer Ballast.
- Gestufte unterstöchiometrische Zugabe von einem Edukt (CO_2 oder H_2). Dies verschiebt das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Edukte und reduziert die Menge an Edukten, die abreagieren können.
- Effektive Kühlung der Reaktionszone.
- Konstruktive Maßnahmen aus Kapitel 2.2.6.
- Eine Kombination der genannten Möglichkeiten.

Die grundsätzliche Eignung der aufgezählten Möglichkeiten zur Temperaturkontrolle und eine Untersuchung der stofflichen (hoher Umsatz) und energetischen (bezogen auf die Produktion von Dampf) Charakteristik wird nachfolgend durchgeführt. Dazu wurde die Software ASPEN Plus V 8.8 verwendet und schrittweise die Komplexität der Untersuchungen erhöht. Als Annahme wurde für alle Berechnungen eine Eintrittstemperatur der Stoffe von 20 °C und eine Temperaturdifferenz von 10 °C im Pinch angenommen. Außerdem wurde davon ausgegangen, dass die katalytische Reaktion ab einer Temperatur von 250 °C zuverlässig katalytisch „zündet“ [193]. Dabei entwickelt sich eine stabile Reaktionszone, sofern die Randbedingungen dies zulassen.

3.2 Adiabate Reaktoren mit und ohne Rezirkulation

Prozesse bestehend aus adiabaten Reaktoren haben den Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der gewählten Temperatur von in der Regel etwa 650 °C sehr hoch ist und damit eine geringe Reaktorgröße (resp. Katalysatormenge) notwendig ist. Um die Maximaltemperatur von 650 °C (Kap. 2.2.5) einzuhalten und damit eine thermische Deaktivierung des verwendeten Katalysators zu begrenzen, werden die in Kapitel 3.1 genannten Möglichkeiten schrittweise simuliert. Eine Verdünnung des Eduktes mit z.B. Dampf (Abb. 3.1) bewirkt die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Seite der Edukte und begrenzt somit die Menge an Reaktionswärme, die freigesetzt werden kann. Gleichzeitig dient das Verdünnungsmedium als thermischer Ballast, der auf die Reaktionstemperatur mit erwärmt wird und somit Reaktionswärme aufnimmt. Dieser Ansatz kommt u.a. im RMP, ICI/ Koppers Prozess (vgl. Kapitel 2.2.4) zu tragen. Dies wird aber hier nicht weiter verfolgt, da Dampf als Wertprodukt des Prozesses für die Elektrolyse benötigt wird. Die Verwendung eines anderen Verdünnungsmediums, wie zum Beispiel Stickstoff, ist mit den Anforderungen an die produzierte SNG-Qualität ohne zusätzliche Produktgasaufbereitung nicht vereinbar und wird somit ebenfalls nicht verfolgt. Um adiabate Reaktoren bezüglich der Maximaltemperatur

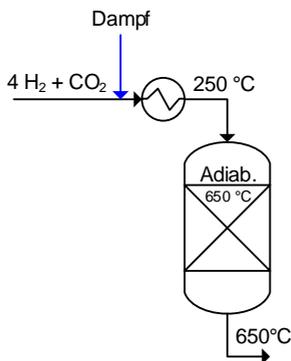


Abbildung 3.1: Reaktorkonzept bestehend aus Verdünnung der Eduktmischung mit Dampf vor einem adiabaten Reaktor

zu limitieren, kann eines der beteiligten Edukte auf verschiedene Reaktoren/

Reaktionszonen aufgeteilt und somit anfangs unterstöchiometrisch zugegeben werden. Schematisch ist dies in Abbildung 3.2 für einen Anwendungsfall dargestellt. Die Wärmefreisetzung in den Reaktoren wird durch die Menge an zugeführtem CO_2 und dem thermodynamischen Gleichgewicht begrenzt. Dabei ist es nicht unbedingt nötig einzelne Reaktoren zu verwenden (vgl. Abb. 3.2). Sogenannte Hordenreaktoren vereinen mehrere Reaktionszonen mit jeweils anschließender Temperierung der Reaktionsgase in einem Behälter, jedoch in der Regel ohne Zwischenzugabe eines Edukts [9] [54] [77]. Für einen

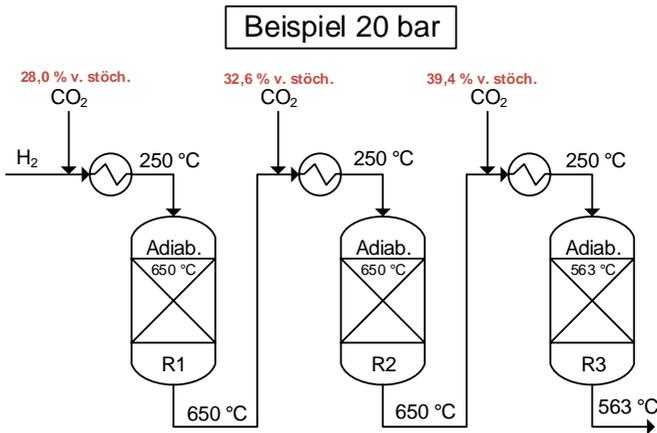


Abbildung 3.2: Reaktorkonzept bestehend aus drei adiabaten Reaktoren mit stufenweiser Zugabe des Eduktes CO_2 (vgl. Hordenreaktor)

Druckbereich von 10-30 bar sind die jeweils zuzugebenden prozentualen (vom stöchiometrisch erforderlichen CO_2) Stoffströme vor den jeweiligen Reaktoren und die zugehörige adiabate Reaktionstemperatur in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Wie in Tabelle 3.2 zu erkennen ist, reichen bei 10 bar Gasdruck zwei Reaktoren zur Temperaturkontrolle aus. Bei 20 bar sind bereits drei Reaktoren notwendig. Dieses Konzept wird für die weitere Betrachtung verworfen, da alleine zur Temperaturkontrolle drei Reaktoren benötigt werden und die Komplexität des gesamten Prozesses dadurch stark zunimmt. Eine weitere Möglichkeit zu Temperaturbegrenzung in adiabaten Reaktoren ist die Verwendung eines Verdichters, der Produktgas zum Eingang des Reaktors (Abb. 3.3) zurückführt. Damit wird das thermodynamische Gleichgewicht wiederum zur Seite der Edukte verschoben und somit die freigesetzte Wärmemenge begrenzt.

Tabelle 3.2: CO₂-Zuspeisung bei verschiedenen Drücken analog zu Abbildung 3.2 (maximale Reaktortemperatur = 650 °C)

Druck	$\dot{n}_{CO_2,1}$	T_{R1}	$\dot{n}_{CO_2,2}$	T_{R2}	$\dot{n}_{CO_2,3}$	T_{R3}
10 bar	28,3 %	650 °C	71,7 %	645 °C	0 %	525 °C
20 bar	28,0 %	650 °C	32,6 %	650 °C	39,4 %	563 °C
30 bar	27,9 %	650 °C	30,9 %	650 °C	41,2 %	576 °C

Betrachtet man einen einzelnen adiabaten Reaktor (Abb. 3.3), dann kann die Rezirkulation mit nassem oder trockenem Produktgas erfolgen. Die trockene Produktgasrückführung hat den Vorteil, dass das Hauptprodukt der Reaktion (Wasser) abgeschieden wird. Somit fällt die Gleichgewichtslimitierung im Reaktor geringer aus als im Fall der nassen Produktgasrückführung. Rein auf die

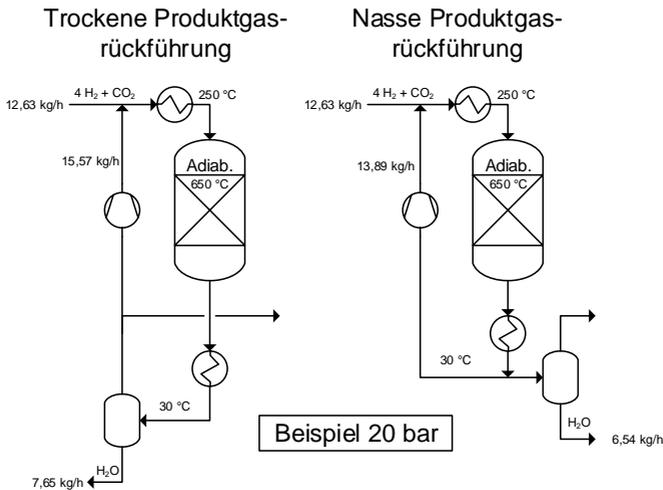


Abbildung 3.3: Reaktorkonzepte mit Rückführungsmethoden zur Begrenzung der adiabaten Reaktortemperatur

erzeugte Produktzusammensetzung bezogen, ist die trockene Produktgasrückführung (Abb. 3.3 links) zu bevorzugen. Um die gesamte Reaktorverschaltung zu vervollständigen und die geforderte Produktgasqualität aus Tabelle 3.1 zu erfüllen, ist ein anschließender zweiter Reaktor notwendig. Die Verwendung

eines zweiten adiabaten Reaktors ist hierbei nicht zielführend, da das thermodynamische Gleichgewicht bei den entsprechenden Temperaturen die SNG Zusammensetzung bestimmen würde und noch relativ hohe Eduktkonzentrationen vorhanden wären. Das vervollständigte Reaktorkonzept bestehend aus einem adiabaten Reaktor, einer trockenen Produktgasrückführung und einem anschließenden gekühlten Reaktor inklusive Wärmeströme (Pfeile) ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die zugehörigen Werte der Wärmeströme und die

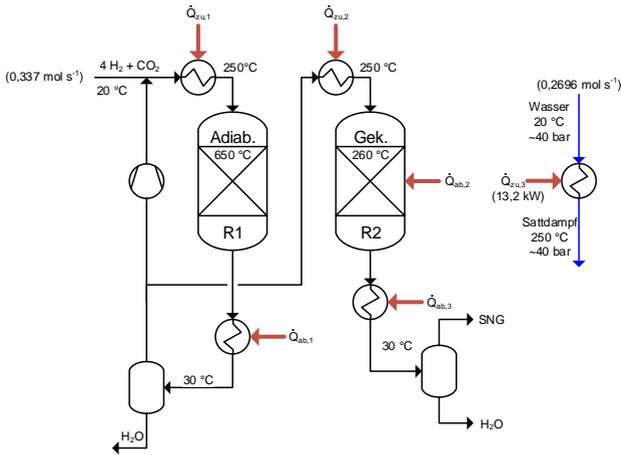


Abbildung 3.4: Reaktorkonzept bestehend aus einem adiabaten Reaktor mit trockener Produktgasrückführung und anschließendem gekühltem Reaktor

Produktgaszusammensetzung „SNG“ sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Ein positives Vorzeichen der Wärmeströme (Abb. 3.4 und Tab. 3.3) bedeutet, dass die entsprechende Wärme zugeführt werden muss. Ein negatives Vorzeichen hingegen, dass die Wärme abgeführt werden muss. In Summe sind also 16,8 kW Wärme zur Erzeugung von Dampf vorhanden. Die Summe an vorhandener Wärme setzt sich gemäß Gleichung 3.2 aus dem umgesetzten Stoffstrom CO_2 (Stoffstrom mal Umsatz) mal der Reaktionsenthalpie und der stöchiometrischen Kondensationsenthalpie (vgl. Gl. 2.7) zusammen.

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2} (\Delta_r H + 2 \cdot \Delta_{\text{Kond}} H) = \text{Summe} \quad (3.2)$$

Die genannte Wärmemenge von 16,8 kW steht zwar theoretisch zur Erzeugung von Dampf bereit, liegt aber nicht automatisch auf geeigneten Temperaturni-

Tabelle 3.3: Wärmeströme und trockene SNG Zusammensetzung für das Reaktorkonzept aus Abbildung 3.4 bei 20 bar

Wärmestrom	Wert	SNG	Anteil
$\dot{Q}_{zu,1}$	+5164 W	H ₂	1,04 vol.-%
$\dot{Q}_{ab,1}$	-19490 W	CO ₂	0,26 vol.-%
$\dot{Q}_{zu,2}$	+858 W	CH ₄	98,69 vol.-%
$\dot{Q}_{ab,2}$	-1912 W	H ₂ O	0 vol.-%
$\dot{Q}_{ab,3}$	-1481 W	CO	≪ 0,01 vol.-%
Summe	-16861 W		

veaus vor. Daher ist es notwendig eine Pinch-Analyse durchzuführen, welche eine optimale Wärmeintegration eines Prozesses darstellt. Dabei werden zunächst kalte und warme/ heiße Ströme zu sogenannten „composite curves“ als Temperatur über dem Wärmestrom zusammengefasst. Bei abzuführenden Strömen mit einem negativen Vorzeichen wird der Betrag verwendet. Anschließend werden die warme und kalte (composite) Kurve in einem gemeinsamen Temperatur über Wärmestrom Diagramm eingetragen, wobei die kalte Kurve soweit verschoben wird, dass es keine Überschneidung gibt. Der Punkt an dem sich beide Kurven am engsten begegnen, wird als Pinch bzw. Pinch-Point bezeichnet und besitzt eine festgelegte Temperaturdifferenz von hier 10 °C. Bereiche, an denen beide Kurven nicht übereinander liegen, erfordern zusätzliche Wärmezufuhr bzw. stellt zusätzliche Wärme, die genutzt werden kann dar. Weitere Details zur Pinch-Analyse finden sich in [116] [120] [138].

Für den vorliegenden Fall (Abb. 3.4 und Tab. 3.3) ist die Pinch-Analyse in Abbildung 3.5 dargestellt. Die warme Kurve erstreckt sich dabei von 650 °C nach dem adiabaten Reaktor in Abbildung 3.4 bis 30 °C und entstammt den Strömen $\dot{Q}_{ab,1}$, $\dot{Q}_{ab,2}$, $\dot{Q}_{ab,3}$. Bei den kalten Kurven wird zwischen der Kurve „Kalt 1 ($\dot{Q}_{zu,1} + \dot{Q}_{zu,2}$)“ bestehend aus $\dot{Q}_{zu,1}$ und $\dot{Q}_{zu,2}$ (Edukte) und einer Kurve „Kalt 2 ($\dot{Q}_{zu,1} + \dot{Q}_{zu,2} + \dot{Q}_{zu,3}$)“ mit zusätzlicher Erzeugung von Wasserdampf unterschieden. Der Wasserdampf wird, wie bereits erwähnt zur Erzeugung des Wasserstoffs für die CO₂-Methanisierung genutzt und liegt bei einer Siedetemperatur von 250 °C vor. Mengenmäßig wird dabei von identischen Stoffströmen von Wasserdampf und Wasserstoff ausgegangen. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, sind nach der Pinch-Analyse noch 550 W Wärme

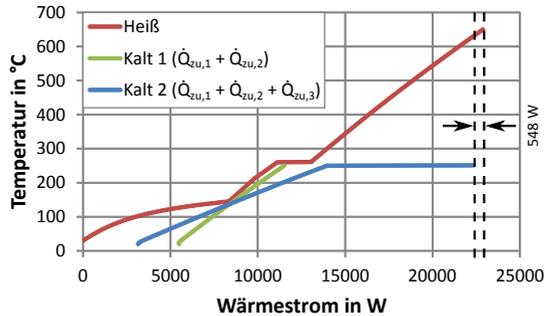


Abbildung 3.5: Pinch-Analyse des Konzeptes aus adiabatem Reaktor mit Rückführung und gekühltem Reaktor (Abb. 3.4 und Tab. 3.3)

verfügbar. Außerdem ist zu erkennen, dass Hochtemperaturwärme von bis zu 650 °C zur Verdampfung von Wasser genutzt wird.

3.3 Gekühlte Reaktoren

Neben den Verschaltungen, bestehend aus adiabaten Reaktoren, gibt es auch die Möglichkeit gekühlte Reaktoren zu verwenden. Ein signifikanter Unterschied liegt in der Temperaturkontrolle, welche in adiabaten Reaktoren durch das thermodynamische Gleichgewicht erfolgt und in gekühlten Reaktoren durch den Einsatz einer aktiven Kühlung. Im Falle einer ungenügenden Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone können Temperaturen im Katalysatorbett bis zur adiabaten Temperatur erreicht werden.

Bezogen auf die CO₂-Methanisierung in Kombination mit den Randbedingungen aus Kapitel 3.1 ergibt sich das in Abbildung 3.6 dargestellte Reaktorkonzept. Dieses besteht aus einem gekühlten Reaktor und einer Kondensation von Produktwasser. Bei der Simulation des gekühlten Reaktors in Abbildung 3.6 wird angenommen, dass das thermodynamische Gleichgewicht bei den gewählten Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur) erreicht wird. In Tabelle 3.4 ist die erzeugte SNG-Zusammensetzung für 10-30 bar zusammengefasst. Der Anteil an Edukten (CO₂ und H₂) nimmt mit steigendem Druck ab und der CH₄-Anteil zu. Gemäß den Anforderungen an das CO₂-Methanisierungsmodul in Tabelle 3.1 ist ein maximaler H₂-Anteil im Produktgas von ≤ 5 vol.-% zulässig.

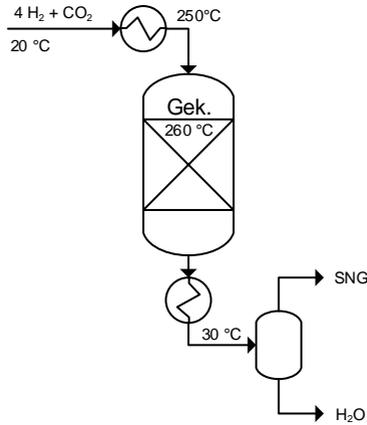


Abbildung 3.6: Reaktorkonzept bestehend aus einem gekühlten Reaktor

Tabelle 3.4: Trockene SNG Zusammensetzung für das Reaktorkonzept aus Abbildung 3.6 bei verschiedenen Drücken

Spezies	10 bar	20 bar	30 bar	Einheit
H ₂	4,41	3,27	2,71	vol.-%
CO ₂	1,10	0,82	0,68	vol.-%
CH ₄	94,49	95,91	96,61	vol.-%
H ₂ O	0	0	0	vol.-%
CO	≪ 0,01	≪ 0,01	≪ 0,01	vol.-%

Da dieser Wert bei 10 bar Druck nur knapp erreicht wird und ein dediziertes Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts in einem technischen Reaktor nicht gewährleistet ist, wird dieses Reaktorkonzept verworfen.

Durch das Nachschalten eines zweiten Reaktors entsteht ein Reaktorkonzept aus zwei gekühlten Reaktoren in Reihenschaltung (Abb. 3.7). Die in Abbildung 3.7 dargestellten Wärmeströme und SNG Zusammensetzung sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Wie in Tabelle 3.5 zu erkennen ist, wandelt der zweite gekühlte Reaktor nur noch geringe Eduktanteile um ($\dot{Q}_{ab,3} = -59$ W). Da die CO₂-Methanisierung unter Volumenreduktion abläuft, ergibt sich trotz der geringen Umsatzsteigerung (+ 0,76 % Absolutwert) eine merkliche Konzentra-

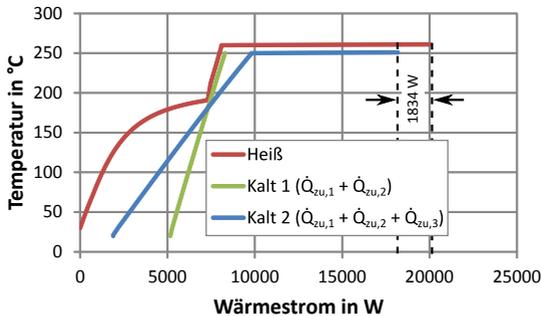


Abbildung 3.8: Pinch-Analyse des gekühlten Reaktorkonzeptes

250 °C bzw. 260 °C beschreiben das Sieden bzw. die Reaktion in den Reaktoren. In Summe gibt es für das genannte Reaktorkonzept einen Wärmeüberschuss von rund 1,8 kW.

3.4 Vergleich der untersuchten Reaktorkonzepte und Reaktorauswahl

In den vorherigen Untersuchungen haben sich zwei Reaktorkonzepte zur CO₂-Methanisierung unter Beachtung der Randbedingungen herauskristallisiert:

- Reaktorkonzept bestehend aus einem adiabaten Reaktor mit trockener Produktgasrückführung und anschließendem gekühlten Reaktor (Abb. 3.4). Nachfolgend wird dieses Konzept als „Adiabat + Gekühlt“ bezeichnet.
- Reaktorkonzept bestehend aus zwei gekühlten Reaktoren (Abb. 3.7). Nachfolgend wird dieses Konzept als „Gekühlt + Gekühlt“ bezeichnet.

Ein Vergleich der beiden Konzepte muss dabei neben direkt simulierten Größen (Produktgasqualität, nutzbare Wärme zur Dampferzeugung) auch weitere Kenngrößen zur Prozessbeschreibung (Temperaturkontrolle, Wärmeverluste, Baugröße) enthalten. In Tabelle 3.6 werden die Prozesse und entsprechende Charakteristika mit sehr gut (++) , neutral (0) und sehr schlecht (--) gewichtet. Die **Produktgasqualität** ist für beide Prozessvarianten deutlich über den geforderten Kriterien. „Gekühlt + Gekühlt“ besitzt dennoch einen höheren

Tabelle 3.6: Bewertender Vergleich der ausgewählten Reaktorkonzepte

Kriterium	Adiabat + Gekühlt ^a	Gekühlt + Gekühlt ^b
Produktgasqualität	+	++
Temperaturkontrolle	++	0
Nutzbare Wärme zur Dampf- erzeugung	+	++
Wärmeverluste	-	++
Realisierbarkeit Kleinmaßstab	--	0
Baugröße	+	0

^a Vergleiche Abbildung 3.4

^b Vergleiche Abbildung 3.7

Eduktumsatz.

Die **Temperaturkontrolle** ist grundsätzlich für das Konzept „Adiabat + Gekühlt“ als besser zu bewerten, da durch ein Rezirkulationsgebläse das thermodynamische Gleichgewicht und damit auch die Temperatur aktiv beeinflusst werden kann. Im Falle der gekühlten Reaktoren ist das nur durch z.B. Kühlmitteltemperaturvariation möglich. Etwaige konstruktive Fehldimensionierungen lassen sich dadurch nur schwer kompensieren.

Die **nutzbare Wärme zur Dampferzeugung** ist für beide Konzepte in Bezug auf den geforderten Mindestdampfmassenstrom ausreichend. Die gekühlten Reaktoren besitzen dennoch eine größere Wärmereserve für den betrachteten Fall.

Aufgrund von **Wärmeverlusten** wird das Konzept mit dem adiabaten Reaktor als unterlegen angesehen. Der Grund ist, dass Wärmeverluste direkt abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Apparat und Umgebung sind und sich somit für den adiabaten Fall höhere Verlustströme ergeben können.

Die **Realisierbarkeit** des Konzeptes mit Rezipulationsgebläse wird als deutlich geringer beurteilt, da solche Gebläse/ Verdichter für die geforderten Betriebsbedingungen, Gaszusammensetzungen und Massenströme Sonderanfertigungen sind. Darüber hinaus muss das Gebläse einen breiten Modulationsbereich besitzen, um bei Anfahrvorgängen und Lastwechseln entsprechend agieren zu können.

Bezüglich der **Baugröße** wird dem adiabaten Konzept ein Vorteil eingeräumt, da der erste Reaktor bei höheren Temperaturen betrieben wird und daher eine

geringere Baugröße, Katalysatormenge und Verweilzeit benötigt.

In Anbetracht der obigen Punkte wird das Reaktorkonzept bestehend aus zwei gekühlten Reaktoren als geeigneter angesehen und realisiert.

Zur Auswahl an Reaktoren für dieses Konzept stehen prinzipiell die im Kapitel 2.2.3 genannten Reaktorkonzepte: Festbett-, Waben-, Mikro- und Wirbelschichtreaktor zur Auswahl.

Bei Wabenreaktoren und der Verwendung von Hochtemperaturstählen ist von einer geringen radialen Wärmeleitfähigkeit der Struktur auszugehen, weswegen diese nicht weiter betrachtet werden. Mikroreaktoren werden aufgrund der hohen Komplexität und dem zugehörig Konstruktionsaufwand bzw. der höheren Kosten gegenüber Festbettreaktoren verworfen. Zusätzlich können nur Festbett- und Wirbelschichtreaktoren als kommerziell erprobt (Vgl. Kapitel 2.2.4) für die CO/ CO₂-Methanisierung angesehen werden. Aufgrund des geforderten Druckbereichs von 10-30 bar in Kombination mit einer Modulation von 20-100 % Last (Tab. 3.1), muss der Wirbelschichtreaktor ebenfalls verworfen werden. Folglich ist der gekühlte Festbettreaktor das vielversprechendste Konzept. Dies wurde bereits mit dem IRMA Reaktor und in der Audi e-gas PtG-Anlage demonstriert.

4 Numerische Untersuchungen zur Reaktorauslegung

Die mathematische Modellierung von katalytischen Festbettreaktoren ist seit vielen Jahrzehnten ein bedeutendes Forschungsgebiet [2] [3]. Dabei werden Gleichungen zur Beschreibung des Wärme-, Stoff-, und Impulstransportes genutzt, um Reaktoren auszulegen und Vorgänge in bestehenden Anlagen besser verstehen zu können. Wesentliche Bestandteile sind die effektive Reaktionsrate und damit die Wärmefreisetzung bei exothermen Reaktionen, sowie der Wärmetransport im katalytischen Festbett. Dem formalkinetischen Modell wird dabei der größte Einfluss auf die Vorhersagegenauigkeit des Reaktormodells zugeschrieben [2] [3], wobei hierzu ebenfalls die Stofftransportvorgänge am bzw. im heterogenen Katalysator gezählt werden müssen. Gleichzeitig stellt sich die Bereitstellung zuverlässiger kinetischer Messdaten als Hauptproblem dar [2] [3], weswegen die intrinsische heterogene Reaktionskinetik der CO₂-Methanisierung in Kombination mit dem Stofftransport besonders detailliert untersucht werden. Die Untersuchungen erfolgen dazu schrittweise mit immer komplexeren Modellen, um die jeweiligen Einflüsse möglichst isoliert betrachten zu können (Abb. 4.1).

Final wird auf Grundlage der numerischen Simulationsergebnisse ein mit Siedewasser gekühlter Festbettreaktor ausgelegt. Dieser dient dazu, nach weiteren Optimierungsmaßnahmen, im Europäischen Forschungsprojekt HELMETH mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse gekoppelt zu werden (vgl. Kap. 9). Entsprechenden Anforderungen an das CO₂-Methanisierungsmodul sind in Kapitel 3.1 (Tab. 3.1) zusammengefasst. Als Bauart des mit Siedewasser gekühlten Reaktors (vgl. Kap. 3.4) wird ein Rohrbündelreaktor gewählt. Folglich ist die Bestimmung der Anzahl, Längen und Durchmesser der parallel durchströmten Reaktionsrohre vorzunehmen. Als Ausgangslage für die folgenden Unterkapitel dient ein „mittlerer“ Betriebspunkt von 20 bar Gasdruck und 50 % Last aufgeteilt auf sechs parallel durchströmte Reaktionsrohre. Dies entspricht einem Eduktstoffstrom von 0,028 mol s⁻¹ pro Reaktionsrohr. Bezüglich der praktikablen/zulässigen Temperatur in den Reaktionsrohren wird

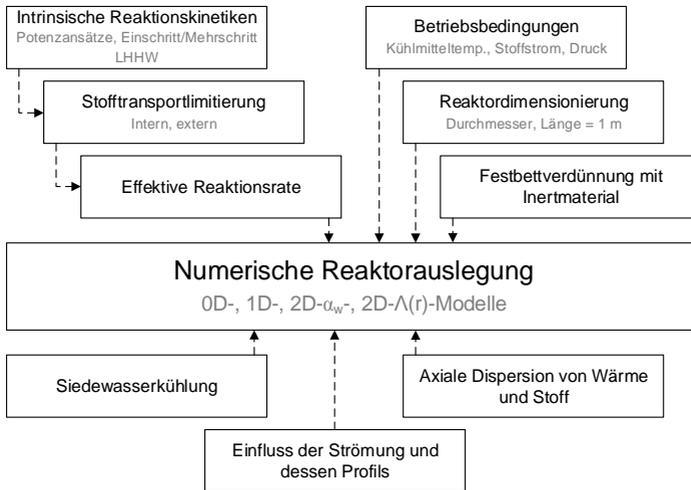


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der numerischen Untersuchungen zur Reaktorauslegung

der in Kapitel 2.2.5 bestimmte Bereich von 200-650 °C (Abb. 2.23) zu Grunde gelegt.

4.1 Heterogene Reaktionskinetiken für Ni-Methanisierungskatalysatoren und Vergleich

4.1.1 Übersicht

Der Begriff Reaktionskinetik beschreibt quantitativ die Reaktionsgeschwindigkeit und Faktoren die diese beeinflussen [25]. Dabei kann eine exakte Beschreibung der kinetischen Reaktionsrate nur erfolgen, wenn die einer Reaktion zugrundeliegenden Elementarreaktionen bekannt sind. Wenn aber nur kinetische Zusammenhänge unter technischen Bedingungen mathematisch beschrieben werden sollen, so können anhand von Experimenten formalkinetische Interpretationen (sog. Formalkinetiken) abgeleitet werden. Größen wie Reaktionsordnung, Frequenzfaktor oder Aktivierungsenergie werden dabei zu Anpassungsfaktoren. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Formalkinetiken verwendet, die nachfolgend zur Vereinfachung als „Kinetiken“

bezeichnet werden. Die jeweils von den Autoren bestimmten intrinsischen Kinetiken sind streng genommen auch nur für den jeweiligen Katalysator gültig. Für die numerische Untersuchung eines Reaktors ist diese aber unabdingbar und es muss somit der jeweilige Katalysator „simuliert“ werden. Die in der Literatur veröffentlichten heterogenen intrinsischen Reaktionskinetiken lassen sich in verschiedene Gruppe einteilen. Nach Art (kommerziell, nicht kommerziell) und Form (Pulver, Formkörper) des verwendeten Katalysators, dessen Aktivkomponente (Nickel, Ruthenium, etc.), sowie des untersuchten Druck- und Temperaturbereichs. Als Reaktoren können dabei Differential- und Integralreaktoren verwendet worden sein. Der zugrunde gelegte Mechanismus kann als Einschritt (direkte Methanisierung von CO_2) oder als Mehrschritt, unter der Berücksichtigung der Spezies CO, formuliert sein. Der Mechanismus mit/ ohne CO darf nicht mit den mechanistischen Schritten auf den aktiven Zentren des Katalysators verwechselt werden, welche über adsorbierte Spezies ablaufen. Der Ausdruck der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit ist üblicherweise in Form von Potenzansätzen oder der Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) Form wiedergegeben.

In der vorliegenden Arbeit sind die intrinsischen kinetischen Ansätze kommerzieller Nickel-Katalysatoren für einen Druckbereich von 10-30 bar und einem Temperaturbereich von etwa 200-650 °C von besonderer Bedeutung. Der Mechanismus und die Art des Ansatzes sind dabei von untergeordneter Rolle. Eine Übersicht der hier näher untersuchten intrinsischen Kinetiken mit zusätzlichen Informationen über den Katalysator und Betriebsbereich der Experimente ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung und numerische Charakterisierung der jeweiligen intrinsischen Kinetiken befindet sich im Anhang A.3. Wie aus den Werten in Tabelle 4.1 ersichtlich wird, unterliegen alle aufgelisteten Größen (Ni-Anteil, T , p) sehr hohen Streuungen. Dabei deckt keine der aufgeführten kinetischen Untersuchungen den geforderten Temperatur- und Druckbereich ab. Somit wird nach einem Vergleich der intrinsischen Kinetiken nur eine Kompromisslösung möglich sein. Für eine einheitliche numerische Untersuchung aller folgenden Kinetikansätze, wurden für die verwendeten intrinsischen Kinetiken die in Tabelle A.3 im Anhang A.3 zusammengefassten Gleichgewichtskonstanten verwendet.

Da alle in Tabelle 4.1 aufgeführten intrinsischen Kinetiken mit Hilfe von Ni-Katalysatoren bestimmt wurden, ist von einem ähnlichen Reaktionsverhalten auszugehen. Die unterschiedlichen Beladungen mit Nickel sollten sich dabei nur auf die Absolutwerte der Reaktionsrate im Vergleich bemerkbar machen. Für eine numerische parametrische Charakterisierung des Verhaltens

Tabelle 4.1: Übersicht der detailliert untersuchten **intrinsischen** Kinetiken

Nr.	Autor/ Name	Ni-Anteil	T in °C	p in bar	Art
1	Martinez Molina	54 gew.-% ^a	150-260 ^c	atmos.	d
2	Schollenberger	Unbekannt	200-300	2-17	d
3	Weatherbee	3 % ^b	227-327	1,4-1,75	e
4	Koschany	58 gew.-%	180-340 ^c	1-15 ^c	e
5	Yang Lim	12 gew.-%	180-210	bis 20	e
6	HELMETH Kinetik	>55 gew.-% ^a	250-350	15-25	e
7	Xu & Froment	15,2 % ^{a,b}	300-400	3-10	f
8	Kopyscinsky	50 gew.-% ^a	280-360	bis 2	f
9	Ducamp	14-17 gew.-% ^a	280-400	1-10	f
10	Rönsch	18/ 50 gew.-% ^a	275-360	1-5	f

^a Kommerzieller Katalysator

^b Einheit unbekannt

^c Minimum und Maximum der gemessenen Bereiche

^d Einschritt Potenzansatz

^e Einschritt LHHW

^f Mehrschritt LHHW

verschiedener Ansätze wurden Modellkonfigurationen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und thermischer Randbedingungen erstellt (Abb. 4.2). Dabei sind neben den Absolutwerten der Reaktionsrate bei gewählten Bedingungen (Druck, Temperatur) auch der Einfluss von Temperatur- und Druckänderungen relevant. Wie sich die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts bzw. bei hohen Konzentrationen von Produktspezies in den verschiedenen Kinetiken auswirkt, ist ebenfalls von Interesse. Eine weitere Charakteristik ist bei welchen Bedingungen die verschiedenen Kinetiken zünden bzw. bei welcher Temperatur (Zündtemperatur). Für den Vergleich der oben genannten Einflüsse wurde ein einfaches numerisches sog. 0D-Modell in der Software COMSOL Multiphysics[®] entwickelt. Dieses löst, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, die Erhaltungsgleichungen für Energie und Masse. Gewählte Randbedingungen sind jeweils in Abbildung 4.2 eingetragen.

Das Reaktorvolumen von 1 L wurde dabei als gefüllt mit einem Katalysator der Schüttdichte 1.000 kg m^{-3} angenommen. Dies entspricht folglich 1 kg

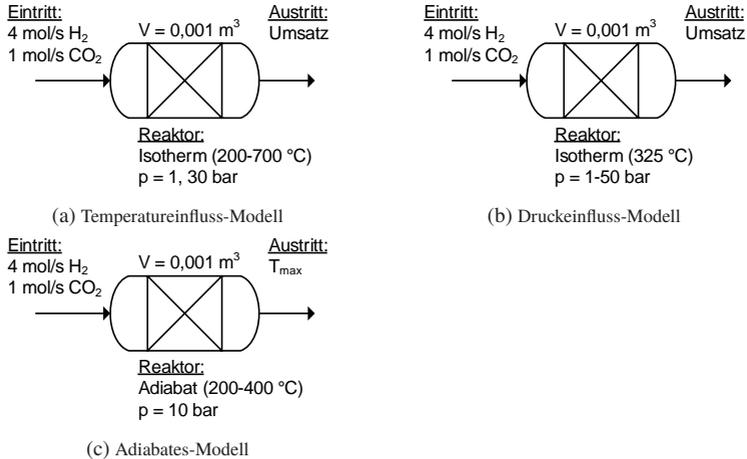


Abbildung 4.2: Numerische Modelle zum Vergleich der intrinsischen Reaktionskinetiken

Katalysator. Aus numerischen Voruntersuchungen hat sich ein stöchiometrischer Eduktstoffstrom von 5 mol s^{-1} ergeben, da damit für den vorliegenden Testfall die signifikanten Unterschiede der Kinetiken deutlich gemacht werden können. Eine Abweichung von dem am Anfang des Kapitels aufgeführten Stoffstrom von $0,028 \text{ mol s}^{-1}$ ist notwendig, da es sich hier um einen Vergleich der intrinsischen Reaktionskinetiken handelt. Im technischen Reaktor treten dagegen Stofftransportlimitierungen auf welche zu effektiven Reaktionsraten führen. Diese sind deutlich geringer als die intrinsischen Reaktionsraten. Für die $GHSV_{NTP}$ (Gl. 2.14) des Testfalls als Quotient von Volumenstrom der Edukte und aktivem Reaktorvolumen ergibt sich ein Wert von 403.529 h^{-1} . Alle folgenden Kinetiken aus der Literatur sind massenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten der Einheit $\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Beteiligte Speziespartialdrücke p_i sind in der Einheit bar zu verwenden.

4.1.2 Einschritt Potenzansätze

Einschritt Potenzansätze beschreiben die direkte Reaktion von Wasserstoff mit CO_2 zu Methan ohne Bildung von Kohlenstoffmonoxid. Die Form der Potenzansätze lautet im Allgemeinen (auf Partialdrücke bezogen):

$$r_m = k_m \cdot p_{\text{CO}_2}^a \cdot p_{\text{H}_2}^b \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4 \cdot K_{p,\text{CO}_2\text{-Meth}}} \right) \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (4.1)$$

Die massenspezifische Reaktionsrate r_m hängt von der Geschwindigkeitskonstante k_m , den Partialdrücken der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies mit ihren jeweiligen Exponenten und einem algebraischen Ausdruck der als „Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht“ [94] oder auch als „Abbruchterm“ bezeichnet wird, ab. Dieser Abbruchterm kann Werte zwischen 1 und 0 annehmen und bringt beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts die Reaktionsrate auf 0 (Abbruch). Die Abhängigkeit der massenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck ist über die Exponenten (a und b in Gl. 4.1) der Eduktpartialdrücke gegeben. Eine Berücksichtigung von hemmenden Einflüssen durch Reaktionsprodukte kann mit klassischen Potenzansätzen nicht wiedergegeben werden. In Abbildung 4.3 sind die numerischen Ergebnisse des 0D-Modells der intrinsischen Formalkinetiken von Martinez Molina [126] [127] und Schollenberger [184] dargestellt. Bezüglich dem Temperatureinfluss (Abb. 4.3a, 4.3b) steigen die intrinsischen Formalkinetiken mit der Temperatur stark an und besitzen einen rapiden Übergang zum thermodynamischen Gleichgewicht. In geringer Entfernung zum Gleichgewicht wirkt der Abbruchterm effektiv entgegen und bringt die Reaktionsgeschwindigkeit zum Erliegen. Bezüglich des Druckeinflusses (Abb. 4.3c) nimmt die Reaktionsrate jeweils über den gesamten betrachteten Bereich zu. Für den Fall des adiabaten Reaktormodells (Abb. 4.3d) erfolgt ein katalytisches Zünden im Temperaturbereich von etwa 250-265 °C.

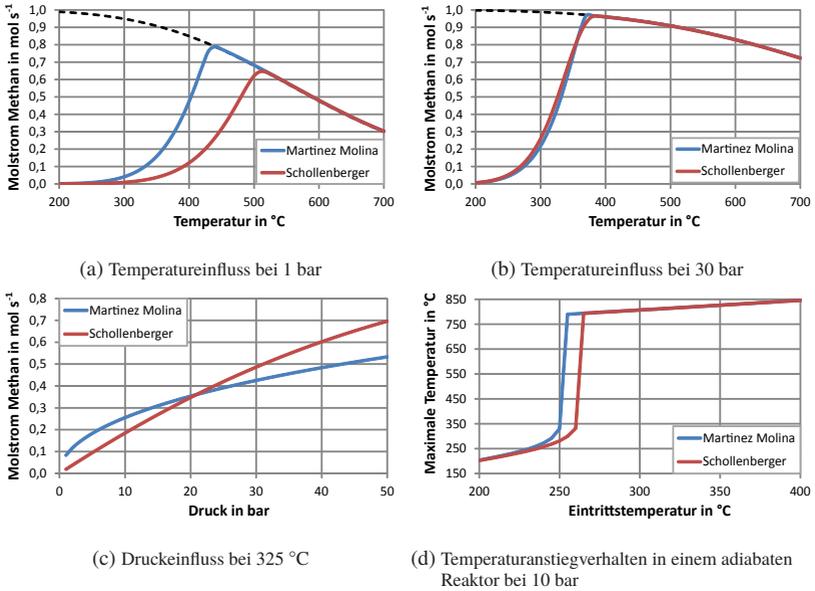


Abbildung 4.3: Eigenschaften der untersuchten Potenzansatz-Formalkinetiken

4.1.3 Einschritt LHHW-Kinetiken

Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) Kinetiken sind prinzipiell Potenzansätze, die durch einen Adsorptionsterm (Nenner in Gl. 4.2) geteilt werden.

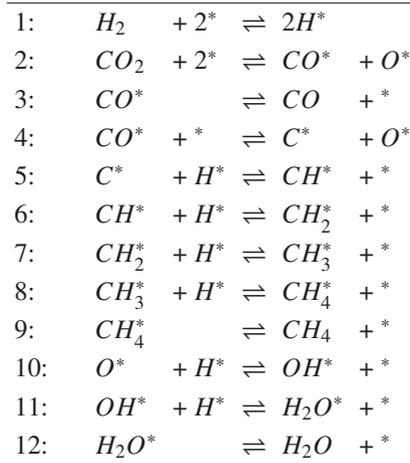
$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{CO_2}^a \cdot p_{H_2}^b \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}^c + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^d + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4}^e + \dots\right)^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (4.2)$$

Der Adsorptionsterm beschreibt dabei die Bedeckung von aktiven Zentren mit adsorbierter Spezies und deren Adsorptions- und Desorptionsvorgänge. Die genannten Spezies können dabei sowohl Edukte, Zwischenprodukte als auch Produkte sein. Zur genauen Bestimmung der LHHW-Reaktionsgeschwindig-

keit muss ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt in einem möglich Mechanismus angenommen/identifiziert werden. Für eine detaillierte Herleitung für den Fall der CO_2 -Methanisierung sei auf [180] [217] verwiesen.

Bezüglich dem ablaufenden Mechanismus an den aktiven Zentren des Katalysators können die Untersuchungen von Weatherbee 1982 [217] als erste Studie bezeichnet werden, in der der heute allgemein verwendeten LHHW-Ansatz und Mechanismus über CO-Dissoziation mit anschließender Hydrierung von Kohlenstoff vorgeschlagen wurde (Tab. 4.2). Dabei ist die CO-Dissoziation (4) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die häufigsten Oberflächenspezies (most abundant surface intermediates, MASI) sind Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid (O^* , CO^*). Freie Adsorptionsplätze als auch die jeweils adsorbierte Spezies werden dabei mit * bezeichnet (z.B. C^*). In Abbildung 4.4 sind die

Tabelle 4.2: Vorgeschlagener Mechanismus von Weatherbee [217]



numerischen Ergebnisse des 0D-Modells der intrinsischen Formalkinetiken von Koschany [110] [180], Yang Lim et al. [230] und der HELMETH Formalkinetik [68] dargestellt. Bezüglich dem Einfluss der Temperatur auf die LHHW-Formalkinetiken (Abb. 4.4a, 4.4b) ist die teils deutlich asymptotische Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht, im Vergleich zu den vorgestellten Potenzansätzen, auffällig. Eine Ausnahme stellt dabei die Arbeit von Yang Lim dar, welche in Gleichgewichtsnähe abrupt stoppt. Der Druckein-

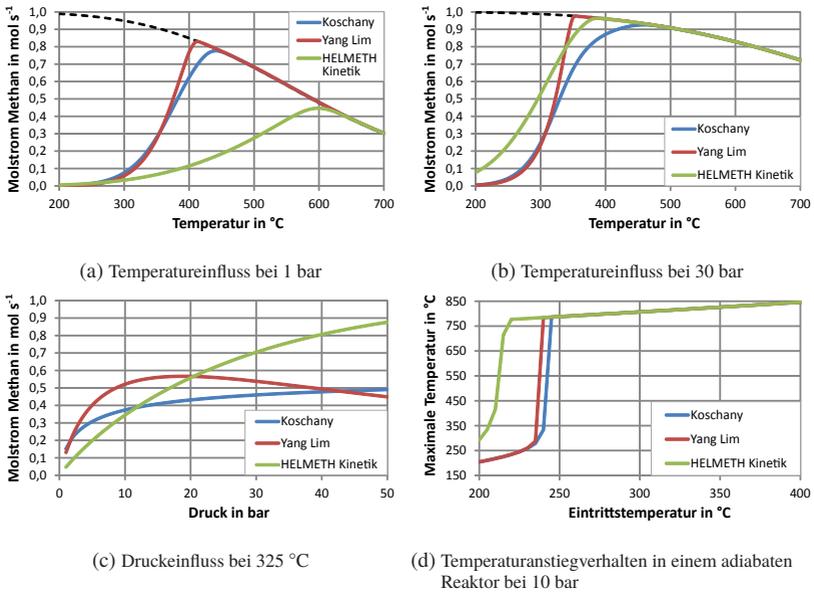


Abbildung 4.4: Eigenschaften der untersuchten Einschnitt LHHW-Formalkinetiken

fluss auf die drei Kinetiken ist in Abbildung 4.4c dargestellt. Die HELMETH Formalkinetik wird über den gesamten betrachteten Druckbereich signifikant gesteigert, wohingegen der Ansatz von Koschany einen immer schwächer werdenden Einfluss besitzt. Die Formalkinetik von Yang Lim weist ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei 19 bar auf. Für den Fall eines adiabaten Reaktors (Abb. 4.4d) erfolgt eine katalytische Zündung im Temperaturbereich von etwa 220-240 °C. Auffällig ist die langsamere Initiierung der HELMETH Formalkinetik, was durch die im Vergleich geringe Aktivierungsenergie bedingt ist.

4.1.4 Mehrschritt LHHW-Kinetiken

Bei Mehrschritt LHHW-Kinetiken handelt es sich um Mechanismen die CO₂ nicht nur direkt zu Methan umwandeln, sondern ebenfalls CO mittels Wassergas-Shift-Reaktion berücksichtigen. Kohlenstoffmonoxid kann dabei als Intermediat zur weiteren Reaktion zu Methan (CO-Methanisierung) die-

nen oder auch als Produkt ohne Weiterreaktion. Das Reaktionsnetz der drei genannten Reaktionen ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben. In Abbildung 4.4

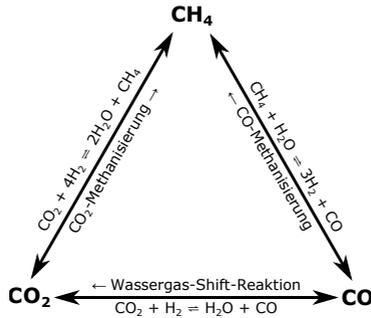


Abbildung 4.5: Reaktionsdreieck für die Methanisierung von CO_2 bzw. CO und die Wassergas-Shift-Reaktion nach [228] (modifiziert)

sind die numerischen Ergebnisse des 0D-Modells der intrinsischen Formalkinetiken von Xu und Froment [228], Kopyscinski [107] [109], Ducamp et al. [51] [52] und Rönsch [169] dargestellt. Bezüglich dem Temperatureinfluss auf die Mehrschritt LHHW-Formalkinetiken (Abb. 4.6a, 4.6b) zeigen sich signifikant unterschiedliche Verläufe. Die Formalkinetik von Xu und Froment weist die niedrigste der gezeigten Reaktionsraten auf. Die Kinetik von Ducamp besitzt eine deutlich ausgeprägte Hemmung mit Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht. Weiterhin fällt auf, dass die gezeigten Verläufe von Kopyscinski teilweise einen Knick aufweisen und Zusammensetzungen über der thermodynamischen Gleichgewichtslinie resultieren. Der Grund hierfür ist ein Koeffizient der in den Abbruchterm des LHHW-Ansatzes (vgl. Gl. 4.2) eingeführt wurde und somit die Gleichgewichtslage verschiebt (Gl. A.25). Die Formalkinetik von Rönsch besitzt einen vergleichbaren Verlauf wie die bisher dargestellten Potenzansätze und Einschnitt LHHW-Ansätze. Bezüglich dem Druckeinfluss in Abbildung 4.6c stechen erneut drei Formalkinetiken mit Maxima der Reaktionsrate bei 11 bar (Rönsch), 15 bar (Ducamp) und 32 bar (Xu und Froment) heraus. Das katalytische Zünden im adiabaten Reaktor (Abb. 4.6d) findet bei Temperaturen von 250-350 °C für die verschiedenen intrinsischen Kinetiken statt. Auffällig ist eine anfängliche (bei < 250 °C) Abkühlung der Kinetik von Ducamp, welche in einer sehr hohen Reaktionsrate der endothermen reverse Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 2.6) begründet ist.

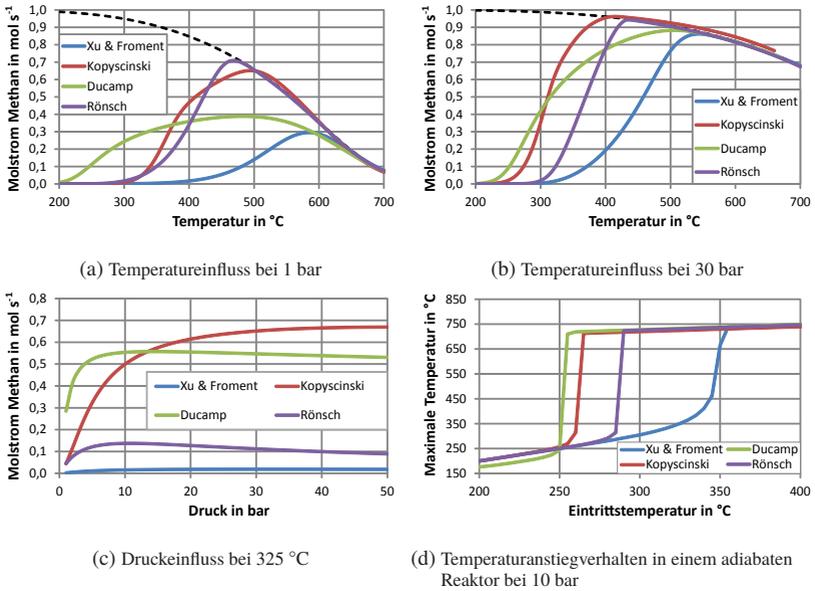
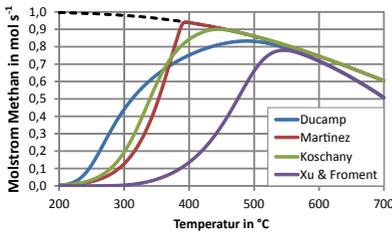


Abbildung 4.6: Eigenschaften der untersuchten Mehrschritt LHHW-Formalkinetiken

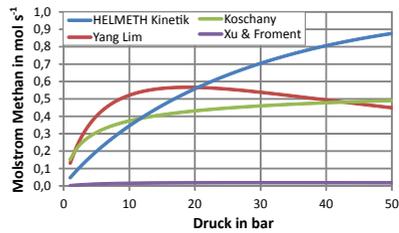
4.1.5 Vergleich und Bewertung der Kinetiken

Im vorangegangenen Abschnitt wurden neun intrinsische Kinetiken bezüglich ihrer Eigenschaften numerisch untersucht. Ein Vergleich von ausgewählten Ergebnissen ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Für den Fall des „Temperatureinfluss“-Modells (Abb. 4.7a) ergeben sich Kinetiken, die bereits bei Temperaturen von $< 300\text{ °C}$ eine hohe Aktivität aufweisen (Ducamp) im Gegensatz zu langsamen Kinetiken wie bei Xu & Froment. Die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht erfolgt dabei entweder sehr abrupt, wie z.B. für den Potenzansatz von Martinez oder auch mit einer starken Hemmung wie z.B. bei Ducamp (starke Hemmung durch gebildetes Wasser).

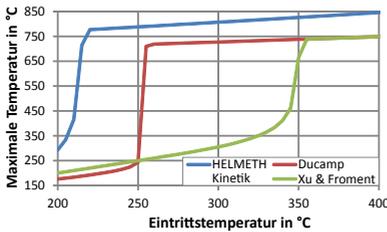
Bezüglich dem Druckeinfluss (Abb. 4.7b) im isothermen Modell können monoton stark steigende (HELMETH Kinetik), monoton steigende mit einer Abflachung (Koschany) und nicht monoton steigende (Yang Lim) Kinetiken unterschieden werden. Der Grund für eine nicht monoton steigende Reaktionsrate über dem Druck liegt in einem immer stärker werdenden Abbremsen der Re-



(a) Temperatureinfluss bei 10 bar



(b) Druckeinfluss bei T = 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei 10 bar

Abbildung 4.7: Vergleich der Eigenschaften ausgewählter intrinsischer Reaktionskinetiken

aktion durch den Hemmterm. Für Kinetiken mit diesem Verhalten (Yang Lim, Xu & Froment, Ducamp und Rönsch) ist davon auszugehen, dass der Gültigkeitsbereich in den vorliegenden numerischen Untersuchungen überschritten wurde. Abbildung 4.7b ist gut geeignet, um die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander zu vergleichen.

Für die Unterschiede im adiabaten Fall (Abb. 4.7c) sind primär der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Ein hoher Wert des präexponentiellen Faktors und eine geringe Aktivierungsenergie (HELMETH Kinetik) führt zu einem katalytischen Zünden bei vergleichsweise geringen Temperaturen mit einer langsameren Initiierung.

Für die weiteren numerischen Untersuchungen wurde zur Vereinfachung die Anzahl der verwendeten Kinetiken auf eine eingegrenzt, wobei diese in bester Näherung an die benötigten Betriebsbedingungen für kommerzielle Nickel-Katalysatoren mit hoher Aktivbelastung gewählt wurde.

Potenzansätze (**Martinez** und **Schollenberger**) wurden verworfen, da sie gemäß Weatherbee [217] zur Beschreibung der CO₂-Methanisierung ungenügend sind und die Ansätze keine Möglichkeit zur mathematischen Berücksichtigung von Hemmung durch Reaktionsprodukte ermöglichen.

Kinetiken, die bei steigendem Druck und gleicher Temperatur keinen monotonen Anstieg der Reaktionsrate im angestrebten Druckbereich besitzen (**Yang Lim, Xu & Froment, Ducamp** und **Rönsch**) wurden ebenfalls verworfen, da dieses Verhalten nicht zu erwarten ist.

Die Kinetik von **Kopyscinsky** erreicht Zusammensetzungen über dem thermodynamischen Gleichgewicht und wurde nur in einem Druckbereich von < 2 bar validiert, weshalb sie hier nicht weiter betrachtet wird.

Die **HELMETH Formalkinetik** wird aufgrund ihrer geringen Aktivierungsenergie von 39,4 kJ mol⁻¹ verworfen. Dies ist ein starkes Indiz für Stofftransportlimitierungen bei den experimentellen Untersuchungen [94] und verhindert eine Weiterverwendung. Eine detailliertere Erläuterung zum Zusammenhang von Aktivierungsenergie und Stofftransportlimitierung findet sich in Kapitel 8.3.1.

Die Kinetik von **Koschany** wird als am passendsten angesehen. Der LHHW-Ansatz gibt eine deutliche Hemmung der Reaktionsrate in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts wieder und besitzt einen monotonen Anstieg der Reaktionsrate im angestrebten Druckbereich. Der von **Koschany** untersuchte Temperatur- und Druckbereich (Tab. 4.1) ist zwar nicht deckungsgleich mit den geforderten Bereichen, jedoch mit höherer Übereinstimmung als die der meisten anderen Autoren. Die hohen Ni-Beladung von 58 gew.-% bei **Koschany** ist vergleichbar mit kommerziell verfügbaren Ni-Methanisierungskatalysatoren (vgl. Kap. A.1), die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden (Kap. 5.1).

4.2 Stofftransportlimitierung/ Partikelabmessungen und Form

Nachdem im vorherigen Kapitel verschiedene intrinsische Reaktionskinetiken für die Reaktorauslegung untersucht wurden, muss die ausgewählte Formalkinetik für Katalysatorpartikelgrößen im industriellen Maßstab angewendet werden. Im Gegensatz zu Laborreaktoren ergibt sich eine Maßstabsvergrößerung bezüglich der Partikel- und Reaktordimensionen. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, sind bei der heterogenen Katalyse Stofftransportvorgänge im und am Partikel einzubeziehen. In einem ersten Schritt wird der Stofftransport mit Hilfe eines numerischen PFR-Modells (0D) detaillierter untersucht. Um die Stofftransportlimitierung möglichst isoliert betrachten zu können, werden die effektiven Wärmeleitfähigkeiten ($\Lambda_{ax} = 3,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Lambda_r = 1,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) der Katalysatorschüttung zunächst konstant gehalten. Bezüglich der Reaktordimensionierung wird die am Kapitelanfang genannte realistische Ausgangslage mit 20 bar Gasdruck, sechs parallel durchströmten Reaktionsrohren und je $0,028 \text{ mol s}^{-1}$ stöchiometrischem Eduktstoffstrom verwendet. Daher ist es jetzt möglich Verläufe über einer Reaktorlänge zu berechnen, welche aus einer Kaskade von einzelnen CSTR besteht. Weitere notwendige Randbedingungen, Stoffdaten und Koeffizienten für alle folgenden numerischen Modelle sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Randbedingungen, Stoffdaten und Koeffizienten der folgenden numerischen Modellierungen

Größe	Wert	Beschreibung
$\alpha_{w,a}$	$1.000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient zum Siedewasser
ϵ_{kat}	0,85	Emissionskoeffizient
λ_p	$0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit Kat. Partikel
λ_{rohr}	$17,5^b \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit von 1.4571 bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$
\dot{n}_0	$0,028 \text{ mol s}^{-1}$	Stoffstrom Edukte (stöchiometrisch)
Ψ_p	$0,7^a$	Kat. Partikelporosität
Ψ_{bett}	$0,453^a$	Mittlere Bettporosität
Ψ_∞	$0,401^a$	Porosität eines unendlich ausgedehnten Bettes
ρ_{kat}	1578^a kg m^{-3}	Kat. Partikeldichte
τ_{kat}	4	Kat. Partikelortuosität [177]
$c_{p,kat}$	$1400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Spez. Wärmekapazität Kat. Partikel
d_{OgK}	$5,8^a \text{ mm}$	Durchmesser einer oberflächengleichen Kugel
d_{VgK}	$5,4^a \text{ mm}$	Durchmesser einer volumengleichen Kugel
d_{pore}	10^a nm	Mittlerer Porendurchmesser des Kats.
D_{rohr}	30 mm	Reaktionsrohrinnendurchmesser
$GHSV_{NTP}$	3200 h^{-1}	Resultierende Raumgeschwindigkeit (Gl. 2.14)
p_0	20 bar	Gasdruck
s_{wand}	3 mm	Wandstärke Reaktionsrohr
T	$250 \text{ }^\circ\text{C}$	Temperatur ($T_{ein} = T_{kühl}$)
Kinetik	Koschany	Verwendete Reaktionskinetik

^a Aus Kapitel 5 entnommen^b Aus [194] entnommen

Die Abmessungen sowie weitere Eigenschaften des verwendeten Katalysators sind aus Kapitel 5 entnommen. Im Folgenden wird der Fokus auf die Wärme-freisetzung im Reaktor gelegt, da dies bei identischen Wärmetransportgrößen ein direktes Maß für den Umsatz ist.

Zylindrische Katalysatorpartikel mit Länge \approx Durchmesser sind gemäß Tabelle A.1 im Anhang die häufigste kommerzielle Partikelform. Für diese gibt

es bezüglich der inneren Stofftransportlimitierung in der Literatur aktuell nur die Möglichkeit den Ansatz einer Kugel bzw. den Ansatz einer geometrisch allgemeinen Geometrie zu verwenden. Im Folgenden werden beide Möglichkeiten für Zylinder angewendet. Folglich wird für die folgende Betrachtung zwischen „Kugel“ und „allgemeine Geometrie“ unterschieden. Die verwendeten Formeln aus Kapitel 2.3.4 sind in Tabelle 4.4 nochmals zusammengefasst. Für die numerische Untersuchung wird in Abbildung 4.8 die effektive

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der verwendeten Thiele-Moduli Φ , Porenwirkungsgrade η_{Pore} und externen Wirkungsgrade η_{ext} aus Kapitel 2.3.4

	Kugel	Allgemeine Geometrie
Φ	$\frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k_V \cdot \rho_p}{D_{eff,A}}}$	$\frac{V_p}{A_{p,ext}} \cdot \sqrt{\frac{k_V \cdot \rho_p}{D_{eff,A}}}$
η_{Pore}	$\frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(3 \cdot \Phi)} - \frac{1}{3 \cdot \Phi} \right)$	$\frac{\tanh(\Phi)}{\Phi}$
η_{ext}	$\frac{1}{1 + \frac{0,6}{St} \Phi \cdot \tanh(\Phi)}$	$\frac{\beta \cdot A_{m,ext}}{\beta \cdot A_{m,ext} + \eta_{Pore} \cdot k_V}$

Reaktionsrate schrittweise um die Transporthemmungen im/ am Katalysator ergänzt. Aus Abbildung 4.8a und 4.8b kann entnommen werden, dass ohne Stofftransportlimitierung ($r_{eff} = r_{int}$) ein plötzlicher Temperaturanstieg auf etwa 830 °C entsteht. Dies entspricht der adiabaten Reaktionstemperatur bei 20 bar und 250 °C Eintrittstemperatur. Die Reaktion läuft folglich so schnell, dass die Reaktorkühlung die Temperatur zunächst nicht senken kann. Obwohl eine Vernachlässigung von Stofftransportvorgängen am/ im Katalysator in industriellem Reaktormaßstab nicht adäquat ist, kommt dies bei numerischen Untersuchungen noch immer häufig vor [126] [127] [128] [180] [181] [224]. Durch die alleinige Berücksichtigung des externen Wirkungsgrades wird der Temperaturverlauf (Abb. 4.8a und 4.8b) kaum verändert. Ein Einbinden des Porenwirkungsgrades hat hingegen einen deutlich stärker ausgebildeten Einfluss und die kombinierte Verwendung mit der externen Stofftransportlimitierung die stärkste Temperatursenkung zur Folge. In Abbildung 4.8c und 4.8d sind für den Fall der Kombination von interner und externen Stofftransportlimitierung der zugehörige Temperaturverlauf und die Wirkungsgrade aufgetragen. Wie bereits aus Abbildung 4.8a und 4.8b ersichtlich ist, hemmt der Stofftransport in den Poren stärker als der Wirkungsgrad des Fluidfilms, wobei beide ein Minimum am Punkt der höchsten Temperatur besitzen.

Ein Vergleich der Gleichungen zur Beschreibung der Stofftransportlimitierung

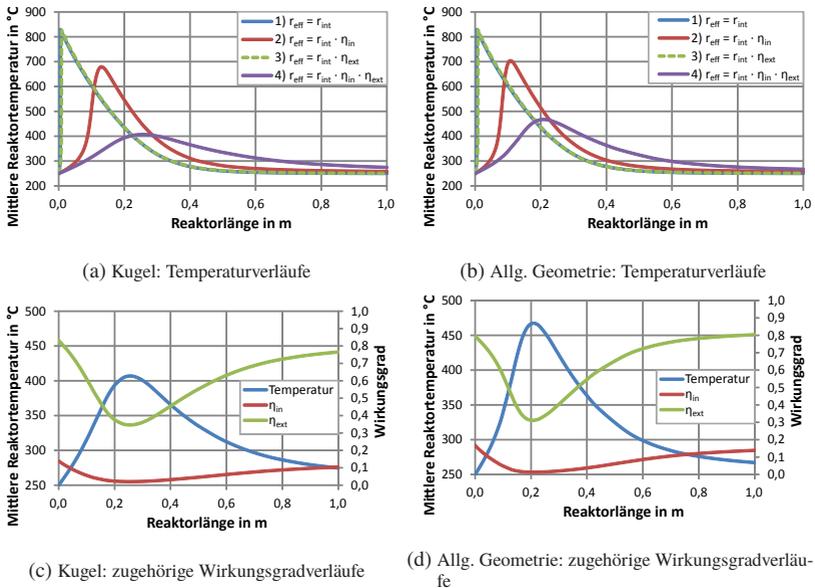


Abbildung 4.8: Ergebnisse der 0D-Modellierung bzgl. des Einflusses der Stofftransportlimitierung

zeigt, wie bereits aus Abbildung 2.30 bekannt, die stärkere Hemmung durch Verwendung der Gleichungen gültig für Kugeln. Um den Worst Case (die maximale Temperatur im Reaktor) besonders zu berücksichtigen wird für die folgenden Berechnungen die Stofftransportlimitierung einer allgemeinen Geometrie verwendet.

Ein weiterer entscheidender Einfluss auf den Stofftransport am/ im Partikel stellt das Außenoberfläche/Volumen-Verhältnis dar. Durch die Verwendung von größeren Partikeln wird die Partikelaußenoberfläche in einem gegebenem Kontrollvolumen reduziert und somit auch die effektive Reaktionsrate gesenkt. Ein direktes Beispiel stellen die Untersuchungen im IRMA-Reaktor (Kapitel 2.2.3) dar. In Abbildung 4.9 sind die berechneten Temperaturverläufe für verschiedene Katalysatorpartikeldurchmesser dargestellt.

Wie deutlich zu erkennen ist, kommt es mit einem kleineren Partikeldurchmesser bzw. höherem A/V-Verhältnis ($A/V \propto 6/d_{VgK}$) zu einer stärkeren Temperaturerhöhung (Abb. 4.9). Somit besteht durch eine entsprechende aus-

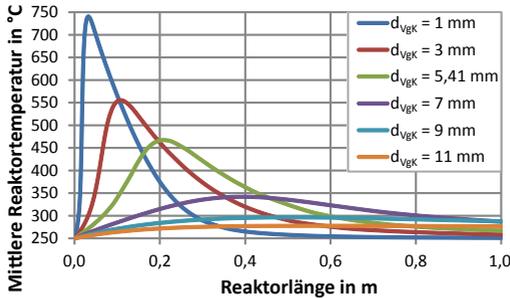


Abbildung 4.9: Berechnete Temperaturverläufe für verschiedene Partikeldurchmesser

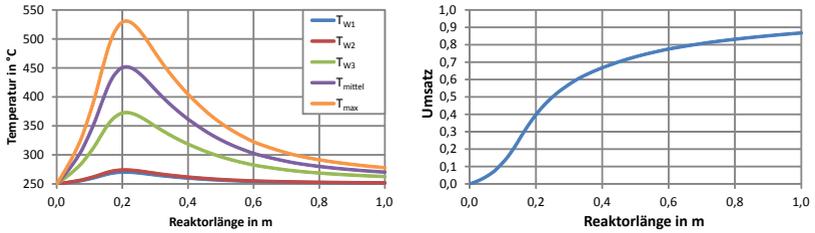
gewählte Katalysatorgeometrie die Möglichkeit zur Temperaturkontrolle im Festbettreaktor.

4.3 Einfluss der Betriebsbedingungen

Die Betriebsbedingungen Kühlmitteltemperatur, Massenstrom an Edukten und Gasdruck wurden systematisch variiert. Im Folgenden wird dazu erneut ein OD-Modell des katalytischen Festbettreaktors verwendet, wobei die effektiven Wärmeleitfähigkeiten im Festbett gemäß Kapitel 2.3.2 berechnet werden. Die zugrundeliegenden Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die mit Hilfe des OD-Modells berechneten Temperaturen im Reaktor und der zugehörige Eduktumsatz sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst. Die in Abbildung 4.10 dargestellten Temperaturverläufe zeigen die einzelnen Temperaturen an der Kühlmittelseite (T_{w1}), der Innenwand vor (T_{w2}) und nach dem Temperatursprung (T_{w3}) sowie die Mittel- (T_{mittel}) und Maximaltemperatur (T_{max}) (in Abb. 2.25 und in 4.10c wiederholt). Die berechnete Maximaltemperatur (Abb. 4.10a) von 530 °C ist deutlich unter dem für Nickel-Katalysatoren vertretbaren Wert von 650 °C. Der Umsatz (Abb. 4.10b) erreicht am Reaktoraustritt einen Wert von 87 %.

Der Einfluss der Kühlmedium- und Eintrittstemperatur ($T_{ein} = T_{kühl}$) ist für einen Bereich von 200-300 °C in Abbildung 4.11 dargestellt. Für die ausgewählte Reaktorgeometrie und Betriebsbedingungen kommt es ab einer Temperatur von etwa 225 °C zu einer ausgeprägten Temperaturerhöhung im Reaktor. Mit steigender Eingangs-/ Kühlmitteltemperatur wandert die maximale mitt-



(a) Temperaturverläufe

(b) Umsatzverlauf

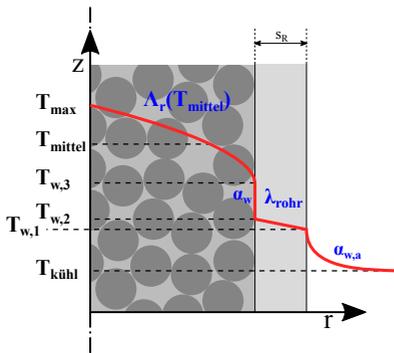
(c) Abb. 2.25: α_w -Modell (0D, 1D, 2D)

Abbildung 4.10: Berechnete Werte des 0D-Modells mit $0,028 \text{ mol s}^{-1}$ Edukte und einem Gasdruck von 20 bar

lere Reaktortemperatur zum Reaktoreintritt und erreicht höhere Werte (Abb. 4.11a). Der in Abbildung 4.11b abgebildete zugehörige Umsatz steigt mit der Temperatur, da die effektiven Reaktionsraten zunehmen. In Abbildung 4.11c ist die Maximaltemperatur im Reaktor in Abhängigkeit der Eingangs-/ Kühlmitteltemperatur dargestellt. Im Bereich $< 250 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einem starken Temperaturanstieg der bei $> 250 \text{ }^\circ\text{C}$ linear zunimmt. Ab einer Eingangs-/ Kühlmitteltemperatur von rund $335 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die maximal zulässige Temperatur für den Katalysator von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ überschritten.

In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse unter Variation des Eingangsstoffstroms dargestellt. Mit steigendem Massenstrom (Abb. 4.12a) sinkt die mittlere Reaktortemperatur und dementsprechend auch der zugehörige Umsatz (Abb. 4.12b). In Abbildung 4.12c ist die maximale Reaktortemperatur über dem Eingangs-

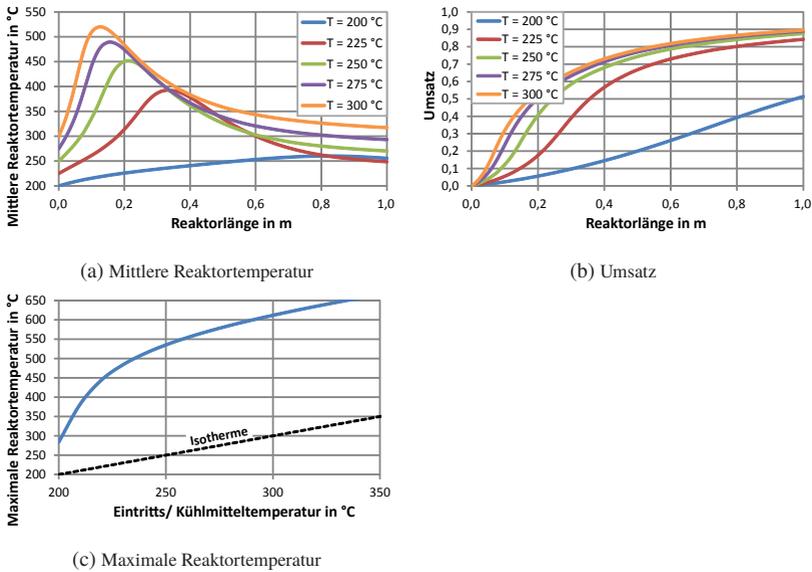


Abbildung 4.11: Einfluss der Kühlmittel- bzw. Eintrittstemperatur

stoffstrom aufgetragen. Bei einem nicht vorhandenen Eingangsstrom kommt es folglich auch zu keiner Temperaturentwicklung. Für sehr geringe Massenströme entsteht ein Maximum in der Temperaturentwicklung in der die Wärme lokal stark konzentriert ist und nicht effektiv abgeführt werden kann. Grund dafür ist, dass mit geringeren Massenströmen auch die Strömungsgeschwindigkeit abnimmt und folglich die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit des Festbettes als auch der Wärmeübergangskoeffizient Schüttung-Rohrwand stark abnehmen. Mit steigendem Massenstrom verbreitert sich die Zone der Temperaturentwicklung und gleichzeitig erhöht sich die effektive Wärmeleitung des Festbettes durch einen steigenden konvektiven Anteil in der radialen Wärmeübertragung (Gl. 2.45 bzw. 2.51).

In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse unter Variation des Gasdruckes bei einem konstanten Eingangsmassenstrom ($0,028 \text{ mol s}^{-1}$) dargestellt. Bezüglich der mittleren Reaktortemperatur für verschiedene Drücke kommt es zu einem Maximalwert für den dargestellten Druck von 5 bar (Abb. 4.13a). Zugehörige Umsatzverläufe sind in Abbildung 4.13b dargestellt, wobei die Temperaturver-

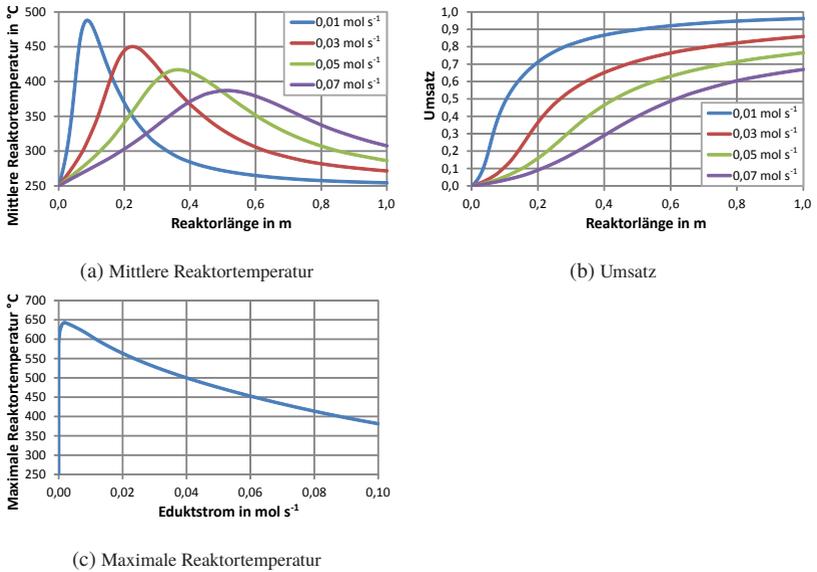


Abbildung 4.12: Einfluss des Massenstroms

läufe mit der höchsten Temperatur auch die höchsten Umsätze aufweisen. In Abbildung 4.13c ist die maximale Reaktortemperatur für einen Druckbereich von 1-30 bar dargestellt. Der Verlauf besitzt ein Maximum bei 4 bar mit einer Temperatur von 625 °C. Der Grund für dieses Verhalten ist ein lokales Maximum der Reaktionsrate. Grundsätzlich steigt die intrinsische Reaktionsrate mit dem Druck stetig an (Abb. A.3), wogegen die Effektivitätsfaktoren kleiner werden. Die Effektivitätsfaktoren sind wiederum von der Knudsen- und molekularen Diffusion abhängig, wobei die molekulare Diffusion eine Funktion der binären Diffusionskoeffizienten ist und diese reziprok druckabhängig sind. Mit steigendem Druck im Bereich < 4 bar nimmt die Reaktionsrate durch die Eduktpartialdrücke stärker zu als die Effektivitätsfaktoren diese verlangsamen können.

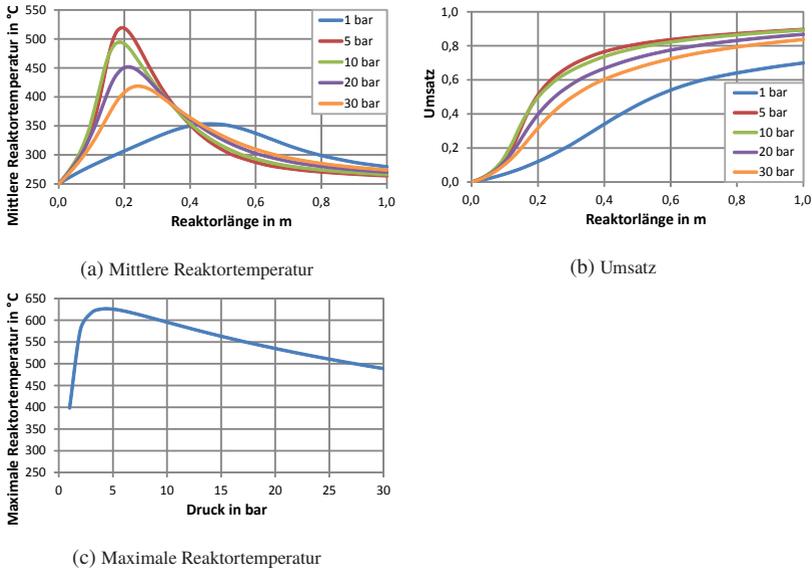


Abbildung 4.13: Einfluss des Gasdruckes auf die Reaktortemperatur und den Umsatz

4.4 Strömungsrohrdimensionierung

In Abbildung 4.14 ist der Einfluss des Rohrdurchmessers auf die mittlere Reaktortemperatur (Abb. 4.14a) und den Umsatz (Abb. 4.14b) für eine festgelegte Reaktorlänge von 1 m dargestellt. Der Stoffstrom an Edukten ist dabei konstant (Tab. 4.3). Mit steigendem Rohrdurchmesser kann der Reaktor nicht mehr so effektiv gekühlt werden (Wärmewiderstand Festbett steigt) sodass die mittlere Reaktortemperatur steigt (Abb. 4.14a). Die zugehörigen Umsätze (Abb. 4.14b) steigen ebenfalls mit der mittleren Reaktortemperatur an.

Um ein Optimum des Rohrdurchmessers zu finden sind folgende Randbedingungen zu beachten:

- Begrenzung der maximalen Temperatur,
- hohe Produktausbeute (Für Selektivität = 1 sind Umsatz und Ausbeute identisch),
- effiziente Nutzung des Reaktorvolumens bzw. der Katalysatormasse.

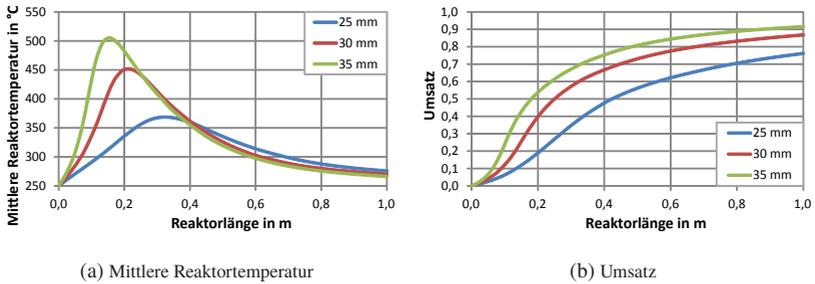


Abbildung 4.14: Einfluss des Reaktordurchmessers im numerischen OD-Modell

Für den Stoffstrom $0,028 \text{ mol s}^{-1}$, 20 bar Druck und einer Reaktorlänge von 1 m sind die Ergebnisse einer Durchmesservariation in Abbildung 4.15 dargestellt. Wie bereits aus Abbildung 4.14 bekannt, steigt der Reaktorumsatz

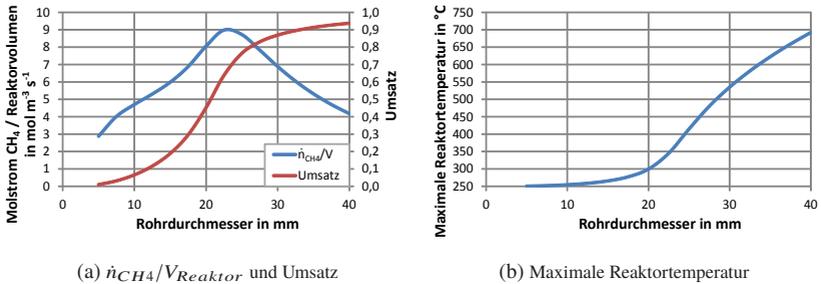


Abbildung 4.15: Einfluss des Reaktionsrohrdurchmessers

(Abb. 4.15a) und die maximale Reaktortemperatur (Abb. 4.15b) mit steigendem Rohrdurchmesser an. Im Gegensatz dazu erreicht der produzierte Stoffstrom Methan (\dot{n}_{CH_4}) pro Reaktorvolumen ($V_{Reaktor}$) ein Maximum bei 22,5 mm Rohrdurchmesser. Folglich wird dabei der Katalysator am effektivsten genutzt. Anstatt des aufgetragenen Stoffstrom Methan (Abb. 4.15a) kann auch der Umsatz oder die Ausbeute mit identischem Verlauf verwendet werden. Die in Abbildung 4.15b dargestellte maximale Reaktortemperatur in Abhängigkeit des Reaktordurchmessers nimmt erwartungsgemäß stetig zu und überschreitet bei ca. 37 mm die zulässige Maximaltemperatur (650 °C) des Katalysators. Indem eine Priorisierung der Einflüsse Temperaturkontrolle, Produktausbeute

und effiziente Katalysatornutzung vorgenommen wird, kann unter gegebenen Randbedingungen (Länge, Druck, Massenstrom, etc.) der geeignetste Rohrdurchmesser gewählt werden. Im vorliegenden Fall wird ein Durchmesser von 30 mm gewählt, welcher eine Abwägung aller Einflüsse darstellt.

4.5 Verdünnung mit Inertmaterial

Wie der vorherige Abschnitt gezeigt hat, kann es in Abhängigkeit der Reaktionsrohrgeometrie und der Betriebsbedingungen zu einer Maximaltemperatur im Reaktor von $> 650\text{ °C}$ (Grenzwert für Katalysator) kommen. Eine gebräuchliche Möglichkeit für eine erweiterte Temperaturkontrolle ist die Verwendung von Katalysatoren mit unterschiedlicher Aktivität. Dies kann ebenfalls durch die Verdünnung von Katalysator mit inertem Material erreicht werden. Im Kapitel 5 folgt eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften verdünnter Schüttungen. Numerisch lässt sich die Verdünnung des Katalysators durch eine Reduzierung der aktiven Schüttdichte abbilden. In Abbildung 4.16 ist der Einfluss der aktiven Schüttdichte auf die Temperaturentwicklung und den Umsatz dargestellt. Ein Wert von 100 % bedeutet, dass die Schüttung komplett aus

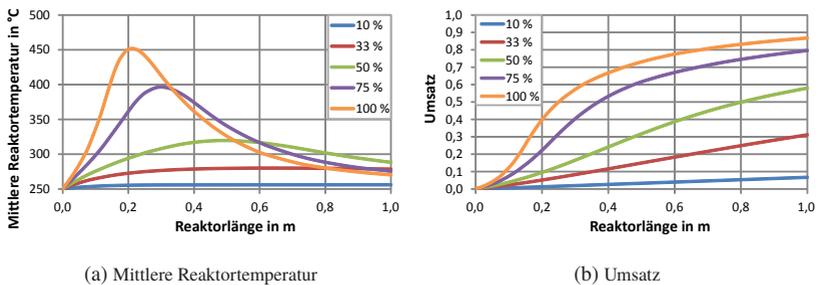


Abbildung 4.16: Einfluss der Schüttdichte bzw. Katalysatorverdünnung

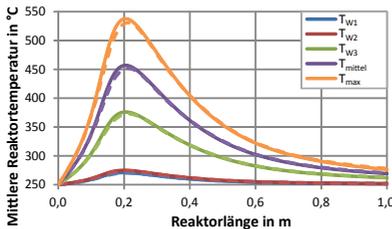
Katalysator besteht ($Q_{kat} = 1$), wohingegen 50 % nur noch die Hälfte der ursprünglichen aktiven Schüttdichte bedeutet und der Rest Inertmaterial darstellt. Wie zu erkennen ist, nimmt die mittlere Reaktortemperatur (Abb. 4.16a) wie auch der zugehörige Umsatz (Abb. 4.16b) mit stärkerer Verdünnung ab. Für die oben genannten Berechnungen wurden inerte Partikel mit identischen physikalischen Eigenschaften angenommen. Eine gesonderte Berechnung des

Wärmetransports in einer bidispersen Katalysator-Siliciumcarbid Schüttung wird in Kapitel 5 detailliert behandelt.

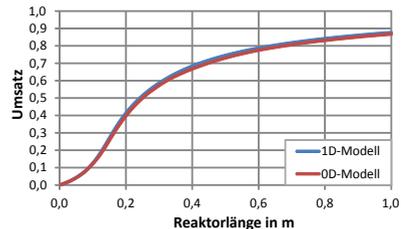
4.6 Axiale Wärme- und Stoffdispersion

Die bisher verwendeten 0D-Modelle entsprechen CSTR-Kaskaden, die nur in eine Richtung durchströmt werden und es keine axiale Dispersion von Stoff und Wärme gibt.

Inwiefern sich ein Reaktor als idealer PFR verhält kann anhand von kritischen dimensionslosen Kennzahlen geprüft werden. Solche oft verwendeten Zahlen sind die Bodenstein-Zahl und das Mears-Kriterium [94]. Für die genauen Korrelationen zur Berechnung der in den dimensionslosen Kennzahlen enthaltenen Größen herrscht jedoch keine Einigkeit in der Literatur [26] [112] [225], weshalb diese Kriterien in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet werden. Stattdessen wird ein numerisches 1D-Modell verwendet, das die axiale Dispersion von Stoff- und Wärme im Festbettreaktor mit einbezieht. Der Einfluss wird anhand eines Vergleichs evaluiert. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse eines Vergleichs von 0D und 1D-Modell für den Fall $0,028 \text{ mol s}^{-1}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar dargestellt. Wie sich in Abbildung 4.17 erkennen lässt, gibt es keine nennens-



(a) Mittlere Reaktortemperatur



(b) Umsatz

Abbildung 4.17: Einfluss der axialen Dispersion von Wärme und Stoff (0D-Modell Ergebnisse sind gestrichelt dargestellt)

werten Unterschiede durch die Berücksichtigung von axialer Dispersion von Stoff und Wärme. Bei der Verwendung des deutlich komplexeren 1D-Modells gibt es lediglich lokale Temperaturunterschiede von wenigen Grad zum 0D-Modell.

4.7 Einfluss der Strömung und dessen Profils

Die bisher verwendeten numerischen 0D- und 1D-Modelle besitzen keine radiale Koordinate. Daher ist es auch nicht möglich den Einfluss eines sich in radialer Richtung veränderlichen Strömungsprofils zu berücksichtigen. Deshalb werden im Folgenden die numerischen Modelle um die radiale Raumrichtung ergänzt und somit 2D- bzw. 3D-Modelle erzeugt. Da es sich jeweils um ein Reaktionsrohr handelt, sind 2D-Modelle um die Achse rotationssymmetrisch und können auch als 3D-Modelle verstanden werden.

Gemäß Adler [2] [3] ist das sogenannte 2D- α_w -Modell das am häufigsten verwendete Berechnungsmodell, wobei hier von einer Pfropfenströmung [214] ohne Haftbedingung an der Reaktorwand ausgegangen wird und daher ein Wärmeübergangskoeffizient an der Reaktorinnenwand (α_w) als künstliche Randbedingung Verwendung findet. Aufgrund dieser Randbedingung, die auch das 1D-Modell enthält, sind die beiden Modelle ähnlich.

Das sogenannte 2D- $\Lambda(r)$ -Modell berücksichtigt dagegen den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen radialen Porositätsverlauf. Es beschreibt auch die auftretende Strömung mit Haftbedingung an der Wand und ein radiales Geschwindigkeitsmaximum aufgrund der lokal höheren Porosität in der Nähe der Wand. Die Verwendung eines künstlichen Wärmeübergangskoeffizienten an der Reaktorinnenwand ist dabei nicht nötig. Gemäß [94] ist das 2D- $\Lambda(r)$ -Modell näher an den tatsächlichen Verläufen im Reaktor, wird jedoch aufgrund seiner höheren Komplexität nur selten verwendet.

Die folgenden Modelle verwenden zur Vereinfachung noch einen festen Wärmeübergangskoeffizienten von $1.000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (Tab. 4.3) zur Beschreibung des Wärmeübergangs zum Siedewasser. Eine detaillierte Berechnung des Temperaturverlaufs in der metallischen Reaktorwand und des Siedevorgangs wird in Kapitel 4.8 vorgenommen.

In Abbildung 4.18 sind die mittlere Reaktortemperatur, der mittlere Umsatz und der Maximaltemperaturverlauf in den beiden genannten 2D-Modellen dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Werte des numerischen 0D-Modells aufgetragen. Die Mittelwerte der 2D-Modelle wurden für den Umsatz als Summe der Produkte von Massenstromdichte und durchströmter Fläche gewonnen. Die mittlere Temperatur wurde Flächenintegral bestimmt.

Wie deutlich zu erkennen ist gibt es nur marginale Unterschiede der berechneten Temperaturen und des Umsatzes zwischen den drei Modellen. Auffällig ist jedoch, dass das 2D- $\Lambda(r)$ -Modell die höchste Maximaltemperatur aufweist, welche um etwa 10-20 °C höher liegt als die beiden anderen Verläufe. Bezüg-

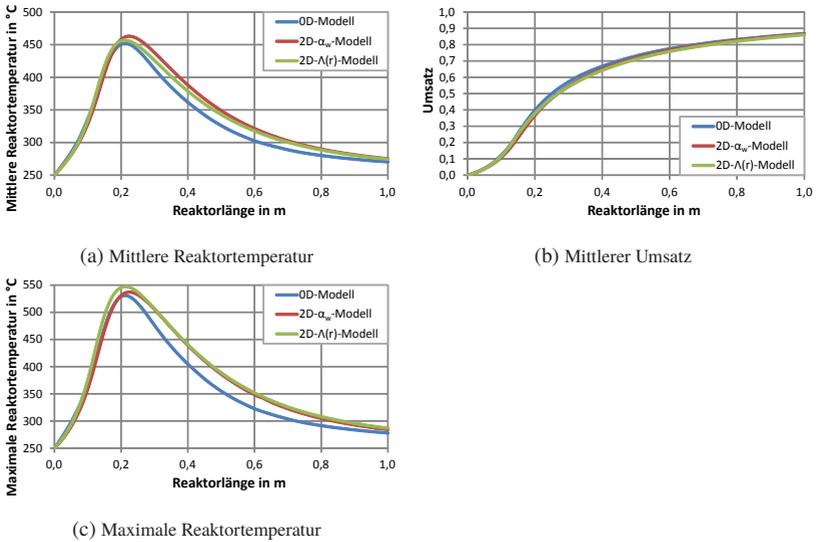


Abbildung 4.18: Vergleich der numerischen 2D-Modelle und des 0D-Modells für den Standardfall aus Tabelle 4.3

lich des Umsatzes (Abb. 4.18b) gibt es keine merklichen Unterschiede. In Abbildung 4.19 sind für das 2D- $\Lambda(r)$ -Modell der Porositätsverlauf und das resultierende Geschwindigkeitsprofil, sowie die radialen Temperaturverläufe der beiden 2D-Modelle durch den Hot-Spot aufgetragen. Für den Porositäts-

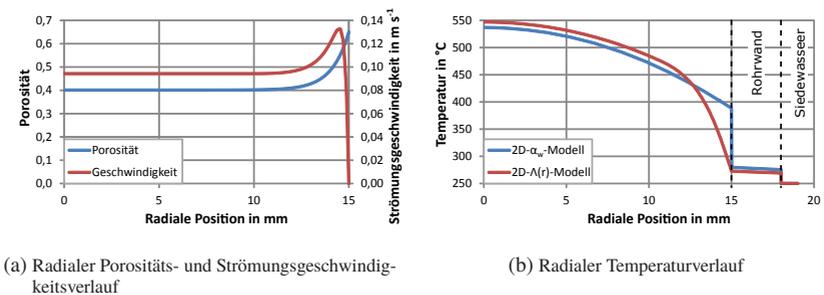


Abbildung 4.19: Radiale Verläufe der beiden numerischen 2D-Modelle durch den Hot-Spot (Geschwindigkeit und Porosität nur für $\Lambda(r)$ -Modell dargestellt)

verlauf (Abb. 4.19a) resultiert unmittelbar an der Wand ein Maximalwert von 0,65 (Gl. 2.20) für zylinderförmige Katalysatorpartikel. Daher und aufgrund der Haftbedingung für die Strömung an der Reaktorinnenwand kommt es zu einem Geschwindigkeitsmaximum von $0,13 \text{ m s}^{-1}$ an der radialen Position 14,5 mm. Die Ausdehnung dieses sogenannten Randschlupfs und dessen Magnitude fällt sehr gering aus. In Abbildung 4.19b sind die radialen Temperaturverläufe durch den Hot-Spot für die beiden numerischen 2D-Modelle dargestellt. Wie sich deutlich erkennen lässt, kommt es zu einem Temperatursprung von ca. $108 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Rohrwand des α_w -Modells aufgrund der künstlichen thermischen Randbedingung. Das $\Lambda(r)$ -Modell besitzt keinen Temperatursprung, sondern einen stetigen Verlauf. Es werden aber leicht höhere Temperaturen im Schüttungsinneren berechnet.

In Abbildung 4.20 sind die Konturplots des Umsatzes und der Temperatur für das 2D- $\Lambda(r)$ -Modell dargestellt. Wie sich sehr deutlich erkennen lässt, be-

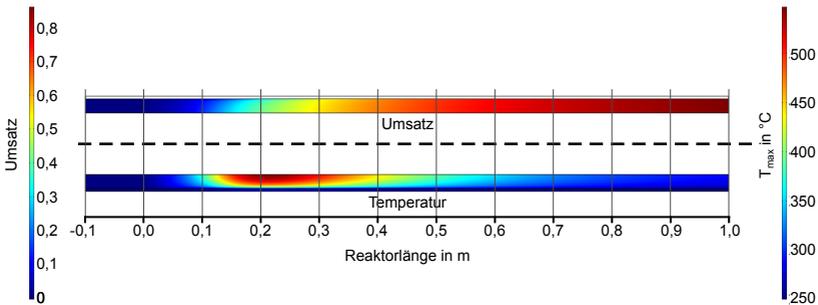


Abbildung 4.20: Umsatz und Temperaturplots des $\Lambda(r)$ -Modells

sitzt die metallische Reaktorwand eine gleichmäßige Temperaturverteilung, die deutlich geringere Werte als im Inneren der Schüttung aufweist. In Strömungsrichtung kommt es mit dem signifikanten Temperaturanstieg im Bereich des Hot-Spots auch zu einer Umsatzerhöhung. Entgegen dem Temperaturplot weist der Umsatzverlauf keine signifikanten Gradienten in radialer Richtung auf. Mit dem Abflachen der Hot-Spot Zone bei einer Reaktorlänge von etwa 0,5 m erreicht der Umsatz Werte von ca. 70 %, welcher sich zum Reaktoraustritt hin auf etwa 86 % erhöht.

4.8 Siedewasserkühlung

Im Folgenden wird der Einfluss des lokal zum Siedewasser hin anliegenden Wärmeübergangskoeffizienten mithilfe des OD- und 2D- $\Lambda(r)$ -Modells untersucht. Wie bereits aus Kapitel 2.4 hervorgeht, treten die Siedezustände freie Konvektion und Blasensieden in Abhängigkeit der lokalen Wandüberhitzung auf (Abb. 2.34). In Abbildung 4.21 ist die Auswirkung der Siedewasserkühlung auf das OD-Reaktormodell dargestellt. Wie aus Abbildung 4.21a ent-

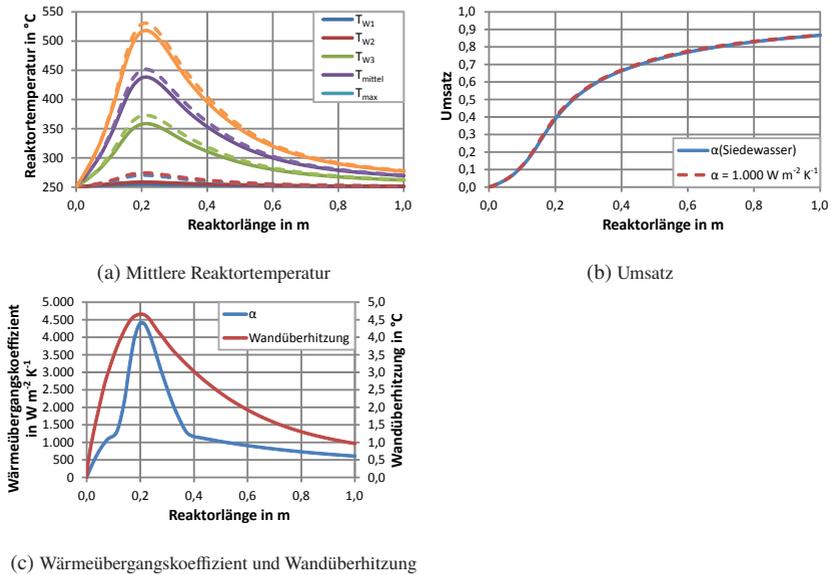


Abbildung 4.21: Einfluss der Siedewasserkühlung im numerischen OD-Modell; Gestrichelte Linie ist OD-Modell mit festem Wärmeübergangskoeffizienten ($1.000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

nommen werden kann, senkt das Einbinden einer numerischen Abbildung der Siedewasserkühlung alle berechneten Temperaturen im OD-Modell. Es werden besonders die äußere Wandtemperatur T_{w1} (am Siedewasser) und die innere Wandtemperatur T_{w2} (im Reaktionsrohr) merklich gesenkt. Die Temperaturreduktion im Reaktor hat dagegen keinen Einfluss auf den Umsatzverlauf (Abb. 4.21b). Die zugehörige Wandüberhitzung und der daraus berechnete Wärmeübergangskoeffizient sind in Abbildung 4.21c dargestellt. An der Position der maximalen Wandüberhitzung von $4,5 \text{ }^\circ\text{C}$ resultiert auch der höchste Wärme-

übergangskoeffizient von ca. $4.400 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Beachtlich ist die Tatsache, dass fast über die gesamte Reaktionsrohrlänge ein Wärmeübergangskoeffizient von deutlich $> 500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ erreicht wird.

Ein Nachteil der numerischen Berechnung mit einem 0D Modell ist die nicht aufgelöste Metallwand, welche aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit von etwa $17,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eine „Verbreiterung“ aber auch Absenkung der maximalen Wandüberhitzung hervorruft.

Numerisch muss die Siedewasserkühlung iterativ eingebunden werden um die Siedezustände freie Konvektion und Blasensieden wiederzugeben. Dieses Vorgehen ruft oftmals numerische Instabilitäten hervor, was diese Methode numerisch sehr anfällig und zeitaufwendig macht. Werden die Daten des numerischen 0D-Modells mit integrierter Siedewasserkühlung mit einem unendlich hohen Wärmeübergangskoeffizienten verglichen, so kommt es zu keiner weiteren Abweichung. Folglich wird die Temperaturerhöhung im Festbettreaktor nur noch durch den Wärmewiderstand in der Schüttung dominiert.

In Abbildung 4.22 ist der identische Fall mit dem numerischen $\Lambda(r)$ -Modell inklusive metallischer Reaktorwand und Siedewasser dargestellt. Bezüglich der maximalen Reaktortemperatur (Abb. 4.22a) senkt die Siedewasserkühlung die Hot-Spot Temperatur um ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$ und wirkt sich wie im numerischen 0D-Modell (Abb. 4.21a) besonders auf die Wandtemperaturen des metallischen Reaktionsrohres aus. Das Modell mit einem festen Wärmeübergangskoeffizienten (Abb. 4.22b) weist durch die höheren Wandtemperaturen lokal bei $0,2 \text{ m}$ Länge einen etwas höheren Umsatz auf. Zum Reaktoraustritt hin gleichen sich die Umsatzverläufe jedoch an. Für die Wandüberhitzung und Wärmeübergangskoeffizienten zum Siedewasser (Abb. 4.22c) gibt es gegenüber dem numerischen 0D-Modell (Abb. 4.21c) nur eine Verbreiterung der Wandüberhitzungszone.

In Abbildung 4.23 ist die Wärmeübertragung vom Inneren des katalytischen Festbettes hin zum Siedewasser dargestellt. Die zugrundeliegenden Daten entsprechen den für Abbildung 4.22 verwendeten.

Der Temperaturkonturplot der metallischen Reaktorwand (Abb. 4.23) zeigt deutlich die ausgeprägte Wärmeleitung, welche die lokale innere Wandüberhitzung von bis zu $8 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einen breiteren Bereich aufteilt. Abbildung 4.23 (rechts) verdeutlicht die hohen Temperaturgradienten im katalytischen Festbett. Im Bereich der Wärmeleitung durch die metallische Wand und dem Temperatursprung hin zum Siedewasser kommt es nur noch zu geringen Temperaturdifferenzen. Die Verwendung eines mittleren Wärmeübergangskoeffizienten zum Siedewasser scheint zur Vereinfachung gerechtfertigt. Bei wei-

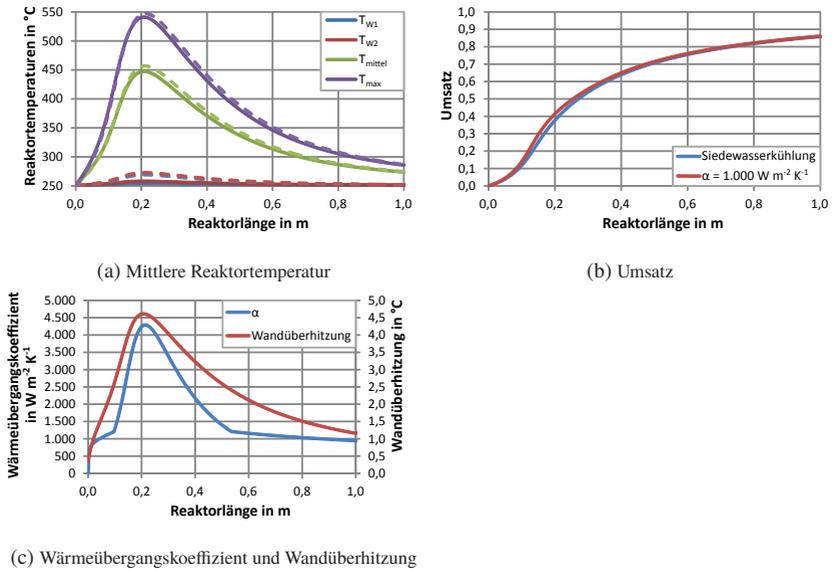


Abbildung 4.22: Einfluss der Siedewasserkühlung im numerischen 2D- $\Lambda(r)$ -Modell; Die gestrichelte Linie wurde mit einem festem Wärmeübergangskoeffizienten ($1.000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) berechnet

teren Variationen der Reaktordimensionierung, des Eduktmassenstroms und des Gasdrucks wurden keine Wärmeübergangskoeffizienten des Siedewassers von $> 7.000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ berechnet. Folglich wird auch die kritische Wärmestromdichte des Filmsiedens ($\approx 3,75 \text{ MW m}^{-2}$ in Abb. 2.33) bei weitem nicht erreicht.

4.9 Bewertender Vergleich der numerischen Detaillierungsgrade

Wie sich in den vorherigen Kapiteln gezeigt hat, spielt der numerische Detaillierungsgrad für den vorliegenden Fall nur eine untergeordnete Rolle. Das numerische 0D-Modell liefert annähernd identische Aussagen im Vergleich zum deutlich komplexeren 2D- $\Lambda(r)$ -Modell. Besonders für Parameterstudien/ Sensitivitätsanalysen ist das 0D-Modell durch seinen numerisch einfachen

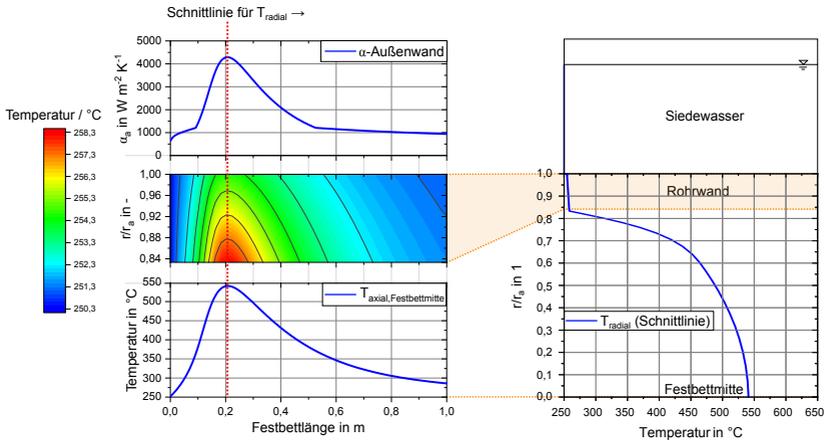


Abbildung 4.23: Axialer und radialer Temperaturverlauf von Festbettmitte bis zur Rohraußenwand und dazugehörigem $\alpha_{w,\alpha}$ des Reaktorrohres zum Siedewasser

Aufbau, die geringe Berechnungszeit und auch durch die numerische Stabilität sehr gut geeignet.

Die Verwendung eines höheren Detaillierungsgrades in Form numerischer 1D-Modelle hat dagegen keine erkennbaren Änderungen erbracht. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass für die vorliegende Reaktorkonfiguration axialen Dispersionsvorgängen von Stoff und Wärme keine große Bedeutung zukommt. Diese Aussage gilt für Katalysatorschüttungen im untersuchten Bereich in Bezug auf Stoffstrom, Temperatur, Druck, Katalysator- und Reaktor-geometrie. Für zum Beispiel Reaktoren mit einer deutlich ausgeprägten axialen Wärmeleitung (Wärmeübertragungsstrukturen, etc.) ist davon auszugehen, dass eine Vernachlässigung axialer Effekte nicht zulässig ist. Das verwendete numerische 2D- $\Lambda(r)$ -Modell ist wesentlich komplexer als die vorher genannten Modelle. Obwohl die Rechenzeit heutiger Computer nicht limitierend ist, erhöht sich diese signifikant. Dennoch ist es zur Untersuchung von Vorgängen wie Randschlupf/ Strömungsverteilung aufgrund des vorliegenden radialen Porositätsverlaufs notwendig. In Kombination mit einer numerisch aufgelösten Wand kann die Wärmeübertragung zum Siedewasser wesentlich detaillierter untersucht werden. Ein weiterer Vorteil des 2D- $\Lambda(r)$ -Modells ist, dass eventuelle Festbetteinbauten wie Thermoelemente numerisch aufgelöst und damit deren Einfluss untersucht werden kann.

Abgesehen von den numerischen Detaillierungsgraden haben die genutzte intrinsische Kinetik und Stofftransportlimitierungen zur Beschreibung der effektiven Reaktionsrate den signifikantesten Einfluss auf die Reaktorsimulation. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Sensitivität der Reaktorauslegung auf unterschiedliche Kinetikmodelle detailliert untersucht, da hier eine breite Streuung der Eigenschaften vorliegt. Aus rein numerischer Sicht wäre eine Formalkinetik inklusive der Stofftransportvorgänge an/ in den Katalysatorpartikel ideal, wobei identische Katalysatorpartikel (Form und Größe) verwendet werden müssten.

4.10 Zusammenfassung der numerischen Reaktorauslegung

Die vorausgegangenen numerischen Untersuchungen zur Reaktorauslegung wurden schrittweise in ihrer Komplexität gesteigert. Wie aus der Literatur bereits bekannt, ist die Beschreibung der effektiven Reaktionsrate am kritischsten [2] [3] weswegen diese besonders für die geforderten Betriebsbedingungen ausführlich evaluiert wurden. Für die Anforderungen an das Methanisierungsmodul (Tab. 3.1) war in der Literatur keine Formalkinetik für den gesamten Druckbereich von 10-30 bar, den Temperaturbereich von 200-650 °C und der gleichzeitig hohen Katalysatorbelastung von > 55 gew.-% Nickel vorhanden. Folglich herrscht dabei auch die größte Unsicherheit. Nach detaillierten Untersuchungen wurde die Kinetik von Koschany [110] ausgewählt, die das System gut beschreiben kann. Dennoch muss ein experimenteller Nachweis erbracht und ggf. Anpassungen vorgenommen werden.

Die numerischen Untersuchungen haben die Betriebstemperatur des Reaktors auf 250 °C und höher eingegrenzt, da es bei solchen Kühl-/ und Eingangstemperaturen zu einer ausgeprägten Reaktionszone in den Festbettreaktoren kommt und auch Umsätze von > 80 % erreicht werden. Bedingt durch die zugrundeliegenden Gleichungen zur Beschreibung des Wärmetransports in katalytischen Festbetten wird bei niedrigen Lasten die höchste Reaktortemperatur erwartet. Bei einer Variation des Gasdrucks tritt für die ausgewählte Kinetik von Koschany ein Maximum der effektiven Reaktionsrate im Bereich von 4 bar auf. Mit steigendem Druck fällt die effektive Reaktionsrate und somit auch die maximale Reaktortemperatur. Die Dimensionierung des Reaktordurchmessers stellt eine Abwägung verschiedener Faktoren dar. Ein geringer Reaktordurchmesser kontrolliert die Temperaturentwicklung im Festbett effektiver, weist aber auch

einen geringeren Umsatz und eine geringere Katalysatornutzung auf. Final wurde ein Innendurchmesser von 30 mm aufgeteilt auf 6 parallel betriebene Reaktionsrohre gewählt, um einen Reaktor mit einer maximalen Methanproduktion (bei Vollumsatz) von $5,44 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (NTP) zu realisieren (vgl. Tab. 3.1). Die festgelegte Länge von 1 m entstammt baulichen Beschränkungen, wobei eine Verlängerung in einem Scale-up keine große Hürde darstellt.

Da bei den numerischen Vorauslegungen die Maximaltemperatur des Katalysators von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ teilweise erreicht wurde, ist auch eine Verdünnung mit inerten Partikeln untersucht worden. Dies stellt eine einfache und zuverlässige Möglichkeit dar um die Maximaltemperatur in einem Festbettreaktor aktiv zu beeinflussen.

Die Untersuchung der Siedewasserkühlung für die Reaktionsrohre hat einen sehr effektiven Wärmeübergang ergeben. Das Erreichen kritischer Siedezustände wie Filmsieden konnte numerisch ausgeschlossen werden.

5 Eigenschaften bidisperser Schüttungen aus Partikeln unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit am Beispiel Katalysator-Inertmaterial

Unter bidispersen Schüttungen sind Schüttungen bestehend aus zwei verschiedenen Teilchengrößen bzw. -größenklassen zu verstehen. Im Falle von bidispersen Schüttungen aus Partikel „A“ und Partikel „B“ gehört jeder Stoff einer getrennten Größenklasse an. Die möglichen Schüttungen aus „A“ und „B“ sind in Abbildung 5.1 schematisch zusammengestellt. Die abgebildeten

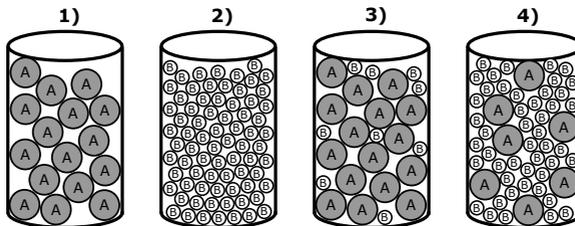


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung verschiedener Schüttungen. 1) und 2): monodisperse Schüttungen. 3) und 4): bidisperse Schüttungen. (Partikel „A“ und „B“)

bidispersen Schüttungen 3) und 4) unterscheiden sich durch den Anteil der jeweiligen Phasen. In Abbildung 5.1 3) ist „B“ in die Zwischenräume der Partikel „A“ eingelagert, wohingegen in Abbildung 5.1 4) eine starke Abnahme des Anteils an Partikel „A“ erfolgt. Im Weiteren wird diese Ausdünnung von Partikel „A“ durch Partikel „B“ als Verdünnung bezeichnet.

Für die vorliegende Arbeit ist besonders ein bidisperses System bestehend aus Katalysatorpartikeln (Partikel „A“) und Inertmaterial (Partikel „B“) von Interesse. In der chemischen Reaktionstechnik gibt es bei heterogen kataly-

sierten Gasphasenreaktionen hauptsächlich zwei Gründe zur Erzeugung von Festbetschüttungen bestehend aus Katalysatorpartikeln und Inertmaterial:

- Reduzierung der erzeugten Wärmemenge pro Volumen [20] [94] (bei exothermen Reaktionen),
- Beeinflussung der axialen und radialen Dispersion im Festbett.

Die Reduzierung der erzeugten Wärmemenge beruht auf dem Prinzip der Verminderung von Aktivkomponente im betrachteten Kontrollvolumen. Dadurch wird ein gewisser Reaktionsfortschritt auf ein größeres Reaktorvolumen ausgedehnt und somit das wärmeabführende Volumen bzw. die Fläche erhöht. Besonders bei experimentellen Bestimmungen der Kinetik wird durch Inertmaterial mit einer gegenüber dem Katalysator erhöhten Wärmeleitfähigkeit eine verbesserte Isothermie angestrebt [19] [212]. Für gekühlte Festbettreaktoren lässt sich dadurch eine Reduzierung der maximalen Hot-Spot Temperatur erreichen [34] [53].

Bei Messungen von Kinetiken, bei denen auch Effekte durch Porendiffusion untersucht werden, wird des Öfteren die Dispersion durch eine Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial gezielt beeinflusst [94]. So ist es zum Beispiel möglich Katalysatorpartikel in industriellen Dimensionen mit kleineren Inertmaterialpartikeln in Laborreaktoren mit geringen Durchmessern einzubringen ohne z.B. signifikanten Randschlupf zu erhalten.

In industriellen Anwendungen sind bidisperse Katalysator-Inertmaterial-Festbetten gängig, wobei es dazu nur eine geringe Anzahl von Publikationen gibt [175]. So ist es oft vorteilhaft durch veränderliche Mischungsverhältnisse von Katalysator und Inertmaterial ein axiales Aktivitätsprofil in Rohrreaktoren einzustellen ohne verschieden aktive Katalysatoren einzusetzen [34]. Als besonders vorteilhaft wird ein Profil aus vier Bereichen bezeichnet [175]: Am Gaseinlass eine kurze Zone hoher Aktivität zum katalytischen Zünden, anschließend eine längere Zone verminderter Aktivität zu verbesserten Hot-Spot Kontrolle und folgend Zonen steigender Aktivität zur Erhöhung des Eduktumsatzes.

Bezüglich der CO₂-Methanisierung haben *Türks et al.* [210] in ihren experimentellen Untersuchungen mit Hilfe von Festbettverdünnung an der Unterdrückung von Temperaturspitzen gearbeitet.

Für die Herstellung von Vinylchlorid ist es nach *Cowfer und Gorenssek* [40] bzw. *McPherson et al.* [129] gängige Praxis, eine variierende Verdünnung der Katalysatorschüttungen in den Festbettreaktoren einzustellen, um die Hot-Spot Temperatur zu begrenzen. Für die Fischer-Tropsch-Synthese haben *Hong*

et al. [87] experimentell den Effekt der Festbettverdünnung mit Inertmaterial auf die Produktverteilung untersucht. Dabei hat sich die ideale Vermischung von Katalysator und Inertmaterial als optimal herausgestellt. *Eigenberger* [53] zeigt einen Vergleich von gemessenen und berechneten Temperaturverläufen in einem Festbettreaktor für nicht näher spezifizierte partielle Oxidationsreaktionen. Dabei hat eine lokal starke Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial die deutlichste Verringerung der Hot-Spot Temperatur zur Folge.

Numerisch wurde die Auswirkung von unterschiedlichen Festbettverdünnungen und gestufter Eduktzugabe auf die Hydrierung von Nitrobenzol und die Oxidation von Ethylen von *Hwang et al.* [90] untersucht. Daraus wird eine Vorgehensweise zur Bestimmung des Optimums aus Festbettverdünnung und gestufter Eduktzugabe vorgestellt.

Kao et al. [99] haben numerisch verschiedene Reaktorkonzepte zur Methanisierung von Synthesegas untersucht. Es wurde eine Verdünnung eines gekühlten Festbettreaktors um den Faktor 10 vorgenommen und damit die gewünschten Herabsetzung der Maximaltemperatur erreicht.

Luyben [121] zeigt numerisch anhand einer hypothetischen Reaktion, wie die Verdünnung eines gekühlten Festbettreaktors dessen dynamische Kontrollierbarkeit erhöht.

Geeignete Inertmaterialien für Festbettreaktoren müssen chemisch inert sein, günstig in der Beschaffung, eine hohe Temperaturbeständigkeit und hohe mechanische Belastbarkeit aufweisen. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Materials im Vergleich zu den eingesetzten Katalysatorpartikeln ist erstrebenswert. In Tabelle 5.1 sind einige mögliche Inertmaterialien und physikalische Eigenschaften zusammengefasst. Aus Tabelle 5.1 sind nur Siliciumcarbid (SiC) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) geeignete Kandidaten. Die Materialien Titanborid (TiB_2), Aluminiumnitrid (AlN) und kubisches Bornitrid ($\alpha\text{-BN}$ oder auch $\beta\text{-BN}$) sind für breite Anwendungen nicht verfügbar.

Für den vorliegenden Fall werden die Eigenschaften von bidispersen Katalysator-Siliciumcarbid-Mischungen näher untersucht. Dabei wird zunächst auf die jeweiligen stark abweichenden physikalischen Reinstoffeigenschaften eingegangen. Basierend darauf werden die Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen bidisperser Schüttungen vorgestellt und eine Fitfunktion für den gesamten Mischungsbereich präsentiert. Da es zur Beschreibung des Wärmetransportes in bidispersen Schüttungen bestehend aus Partikeln unterschiedlicher Größe, Form und Partikelwärmeleitfähigkeit aktuell in der Literatur keine dem Autor bekannten Korrelationen gibt, werden verschiedene Vorgehensweisen evalu-

Tabelle 5.1: Physikalische Eigenschaften ausgewählter Materialien [1] [7] [17] [42] [137] [186]

Eigenschaft	ρ_s	λ_p^a	Schmelzpunkt	Härte
Material	kg m^{-3}	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	GPa
SiC ^b	3100	40-180	1400-2830	32 ^c
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3200	36	2054	15 ^c
TiB ₂	4500	96	3225	25 ^c
AlN	3260	140-180	>2200	11 ^d
c-BN	3450	200-1300	>1300	45 ^d

^a bei Raumtemperatur

^b Für die Eigenschaften von technischem SiC, welches ein Verbundmaterial ist, liegen stark variierende Stoffeigenschaften vor die von der genauen Materialzusammensetzung und -qualität abhängen

^c Vickers-Härteprüfung

^d Knoop-Härteprüfung

iert. Abschließend werden mögliche Berechnungsmethoden exemplarisch für einen Reaktorbetriebspunkt angewendet und kritisch verglichen.

5.1 Physikalische Reinstoffeigenschaften

Wie bereits beschrieben, liegt der Fokus auf bidispersen Mischungen bestehend aus einem kommerziellen Nickel-Katalysator und Siliciumcarbidpartikeln unterschiedlicher Chargen. Im Folgenden wird zunächst kurz auf die jeweiligen physikalischen Reinstoffeigenschaften eingegangen.

Katalysator

Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysator handelt es sich um ein kommerzielles Produkt mit einem Nickel-Gewichtsanteil von > 55 % auf einem Träger. Der Katalysator wurde ursprünglich zur Synthesegas-Methanisierung entwickelt, findet aber ebenfalls bei der reinen CO₂-Methanisierung Verwendung.

Die porösen Feststoffpartikel haben eine zylindrische Form mit Durchmesser und Höhe von jeweils etwa 5 mm. Mit Hilfe des Zählverfahrens welches z.B. in [197] beschrieben ist, wurde die exakte Größenverteilung der Partikeldurchmesser, -längen und -massen experimentell ermittelt. Dazu wurden die

Abmessungen und das Gewicht von 100 Partikeln mit einer Genauigkeit von 0,01 mm bzw. 0,01 g ermittelt. Zusätzlich wurden alle Partikel gemeinsam gewogen. Aus den Messwerten wurden das arithmetische Mittel \bar{x} , sowie die Standardabweichung $\bar{\sigma}$ gemäß folgender Formeln bestimmt:

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i \quad (5.1)$$

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (x_i - \bar{x})^2}{M - 1}} \quad (5.2)$$

Hierbei stellt x die jeweilige gemessene Größe und M die Anzahl der Messungen ($M = 100$) dar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengetragen. Als Grundannahme wurde von einer ideal zylindrischen Form ausgegangen. Die Normalverteilungen der gemessenen Werte sind in Abbildung 5.2

Tabelle 5.2: Gemessene Größenverteilungen des Katalysators und daraus berechnete Dichte

	\bar{x}	$\bar{\sigma}$
Durchmesser d in mm	4,76	0,012
Länge l in mm	4,68	0,035
Masse m in g	0,13	0,015
Dichte ρ_p in kg m^{-3}	1577,97	173,28

dargestellt. Aus den bestimmten Werten für Durchmesser und Länge (Tab. 5.2) ergibt sich ein volumengleicher Kugeldurchmesser von 5,416 mm (Gl. 2.37). Mittels Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) wurde der durchschnittliche Porendurchmesser von $d_{pore} = 101 \text{ \AA}$ (= 10,1 nm) und ein spezifisches Gesamtporenvolumen von $V_{pore} = 0,4294 \text{ mL g}^{-1}$ gemessen. Zusätzlich wurde die Katalysatorfeststoffdichte durch Helium-Pyknometrie zu $\rho_s = 4749 \text{ kg m}^{-3}$ bestimmt. Aus der Feststoffdichte der Helium-Pyknometrie und der Hg-Porosimetrie (erfasst keine Mikroporen) ergibt sich eine Partikelporosität von $\Psi_{kat} = 0,67\text{-}0,72$. Es ist zu beachten, dass die Messungen mit Hg-Porosimetrie und He-Pyknometrie an nur jeweils einem Katalysatorpartikel durchgeführt wurden und somit eine hohe statistische Unsicherheit vorliegt, wenngleich sich die Werte mit Daten aus der Literatur für vergleich-

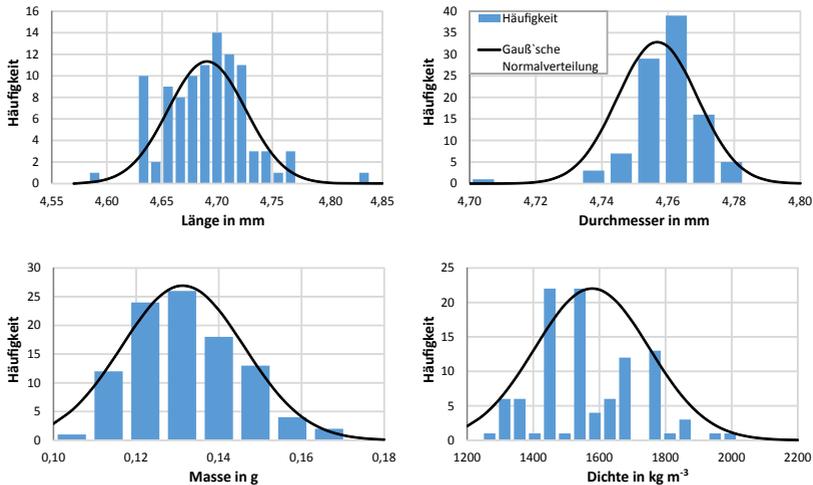


Abbildung 5.2: Größenverteilungen aus experimentellen Daten für Partikeldichte, Durchmesser, Länge und Masse der Katalysatorpartikel

bare Katalysatoren decken [9] [94] [126] [177].

Die erwähnte Partikelporosität ist für die Beschreibung der Partikelwärmeleitfähigkeit von entscheidender Bedeutung. Durch den hohen Hohlraumanteil kann ein einzelnes Partikel wiederum selbst als eine Art Schüttung angesehen werden. Dabei wird die Wärmeübertragung durch den Hohlraumanteil und die Morphologie des Feststoffanteils (innere Mikroporosität) limitiert. Eine experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorpartikel konnte aufgrund deren Dimensionen nicht durchgeführt werden. Typische Messungen der Wärmeleitfähigkeit mit der Laser-Flash-Methode benötigen Partikel mit einem Mindestdurchmesser von 6 mm und einer Mindesthöhe von 1 mm [117] [139] [202]. Aufgrund der zu geringen Partikelabmessungen des hier verwendeten Katalysators wurde anhand einer Literaturstudie der Wertebereich möglichst stark eingegrenzt. In Tabelle 5.3 sind die Wärmeleitfähigkeiten für verschiedene vergleichbare Nickel-Katalysatoren zusammengestellt und wie diese bestimmt wurden.

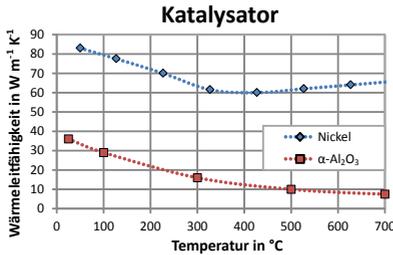
Tabelle 5.3: Literaturwerte der Partikelwärmeleitfähigkeit λ_p von Nickel-Katalysatoren

λ_p $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Material	Methode, Bedingungen	Quelle
0,15	NiAl(O) _x	Schätzung, unbekannt	[110]
< 0,2	Ni-SiO ₂ Kat.	Messung , Partikel in Wachsbad	[187]
0,2	Ni-Kat.	Unbekannt	[152]
0,2-0,4	Div. Ni-Kats	Messung , Partikel in Wachsbad	[190]
0,218	Al ₂ O ₃	Unbekannt, Luft bei 50 °C	[9]
0,22-0,47	Div. Kats	Messung , Luft bei 90 °C, 1 bar	[177] [185]
0,24	Ni-SiO ₂	Messung , unbekannt	[126]
0,34	Ni- γ -Al ₂ O ₃ Kat.	Messung , DSC ^a	[78]
0,4	Ni-Kat.	Schätzung, unbekannt	[94]
0,67	Ni- γ -Al ₂ O ₃ Kat.	Schätzung, unbekannt	[51]
< 1	Div. Ni-Kats	Berechnet, bei 600-700 °C in Reaktor	[148]
30	Ni-Al ₂ O ₃ Kat.	Unbekannt	[36]
80,6	Ni-Al ₂ O ₃ Kat.	Mittelung, aus Wärme- leitfähigkeiten der Reinstoffe	[60]

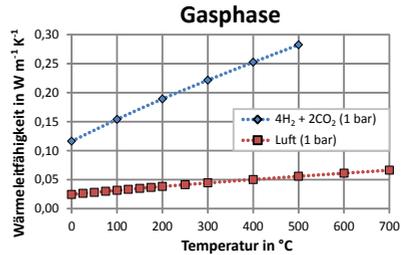
^a Differential Scanning Calorimetry; Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Streuung der aufgeführten Daten ist sehr deutlich. Werte, die mit Hilfe von experimentellen Untersuchungen bestimmt wurden, besitzen dabei Wärmeleitfähigkeiten von deutlich $< 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Höhere Wärmeleitfähigkeiten werden deshalb nicht beachtet. Problematisch ist, dass bei den in Tabelle 5.3 aufgeführten Werten die Bezugsbedingungen wie Temperatur, Druck und Art des Gases/ der Gase in den Katalysatorporen oft unbekannt sind. Um die Wärmeleitfähigkeit von Katalysatorbetten bei den Betriebsbedingungen eines Chemiereaktors berechnen zu können, sind diese Werte jedoch notwendig. Für den Fall einer Temperaturänderung treten zwei gegenläufige Tendenzen für die Partikelwärmeleitfähigkeit eines porösen Katalysatorpartikels auf. Die Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Feststoffe sinkt mit steigender Temperatur, während die Wärmeleitfähigkeit der Gase in den Poren mit steigender Tem-

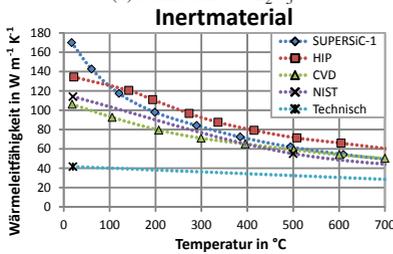
peratur steigt (Abb. 5.3a und b). Für die weiteren Berechnungen in Kapitel



(a) Nickel und α -Al₂O₃



(b) Wasserstoff - CO₂ Mischung und trockene Luft



(c) Siliciumcarbid SiC

Abbildung 5.3: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der im bidispersen Bett enthaltenen Stoffe über der Temperatur [57] [122] [137] [156] [167] [186] [214]; SUPERSiC-1 = Produktname, HIP = hot isostatic pressing, CVD = chemical vapor deposition und NIST = National Institute of Standards and Technology.

5.3.1 wird daher der Bereich der Katalysator-Partikelwärmeleitfähigkeit für den Betriebsbereich des Reaktors auf $0,2-1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eingegrenzt.

Siliciumcarbid

Siliciumcarbid wurde aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit, des geringen Preises und der gegenüber Al₂O₃ höheren Wärmeleitfähigkeit (vgl. Tab. 5.1) als Inertmaterial ausgewählt.

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Partikel stammen aus drei verschiedenen Chargen und liegen als gesiebtetes Bruchgut vor. Die Bezeichnungen 2-3 mm, F10 und F12 geben dabei die Größenverteilung an. In Tabelle 5.4 ist diese beispielhaft für die Charge 2-3 mm dargestellt. Unter der Annahme idealer Kugeln wurde folglich der mittlerer Partikeldurchmesser als $d_{2-3 \text{ mm}} =$

Tabelle 5.4: Größenverteilung der 2-3 mm SiC-Charge

	< 2 mm	≥ 2 mm	> 2,8 mm
Partikelanteil	max. 2 %	70-100 %	max. 15 %

2,5 mm gewählt. Die mittlere Partikelgröße der F10- und F12-Charge ergeben sich über die FEPA- Richtlinien (Federation of European Producers of Abrasives) mit $d_{F10} = 2,085$ mm und $d_{F12} = 1,765$ mm.

Zur experimentellen Bestimmung der Feststoffdichte wurde ein pyknometrisches Verfahren auf Grundlage der Fluidverdrängung nach Archimedes verwendet. Diese Vorgehensweise beruht auf der Verdrängung eines zu bestimmenden Flüssigkeitsvolumens durch eine bekannte Feststoffmenge. Es wurde davon ausgegangen, dass das verwendete SiC keinen Hohlraumanteil besitzt und somit kein Wasser in die Probe eindringt. Die Partikeldichte entspricht folglich der Feststoffdichte ($\rho_p = \rho_s$). Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.5 für die drei untersuchten SiC Chargen zusammengefasst und stimmen mit dem Literaturwert in Tabelle 5.1 (3100 kg m^{-3}) überein. Die

Tabelle 5.5: Ermittelte Dichten des verwendeten SiC

	2-3 mm	F10	F12
ρ_s	3071 kg m^{-3}	3089 kg m^{-3}	3073 kg m^{-3}

Wärmeleitfähigkeit der SiC-Chargen konnte analog zum Katalysator aufgrund der zu kleinen Abmessungen nicht bestimmt werden. Daher musste auf Literaturangaben zurückgegriffen werden, welche in Abbildung 5.3c aufgetragen sind. Wie bei den Werten der Katalysatorpartikelwärmeleitfähigkeit, liegt hier eine hohe Streuung vor. Hauptgrund dürfte die Kristallstruktur bzw. das Herstellungsverfahren der jeweils untersuchten Proben sein [176]. So wird gemäß [136] [156] [176] Einkristallen die höchste und technischen (infiltrierten) Siliciumcarbiden bzw. gesintertem SiC eine deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit zugerechnet. *Ault* [7] macht außerdem die verschiedenen eingesetzten Messtechniken für die starke Streuung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten verantwortlich. Aufgrund der stark unterschiedlichen Werte wird im Folgenden ein eher konservativer Wärmeleitfähigkeitsbereich von $40\text{-}80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei einer Temperatur von 250 °C verwendet.

Die für den weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften des eingesetzten Katalysators und Siliciumcarbids sind zur besseren Übersichtlichkeit in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften des Katalysators und der verwendeten Siliciumcarbid-Charge

Eigenschaft	Katalysator	SiC (2-3 mm)
Länge l in mm	4,68	
Durchmesser d in mm	4,76	
Durchmesser ^a d_{VgK} in mm	5,41	2,5
Durchmesser ^b d_{OgK} in mm	5,80	
V/A-Verhältnis in 10^{-4} m	7,88	
Dichte ρ_p in kg m^{-3}	1578	3071
Wärmeleitfähigkeit ^c λ_p in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,2-1	40-80
Partikelporosität Ψ_p	0,7	
Mittl. Porendurchmesser d_{pore} in nm	10,1	

^a Durchmesser der volumengleichen Kugel (Gl. 2.37)

^b Durchmesser der oberflächengleichen Kugel (Gl. 2.74)

^c Bei Reaktionsbedingungen (250 °C und Wasserstoff-CO₂-Mischung)

5.2 Porosität

Bei der Porosität von Schüttungen wird zwischen locker und verdichtet unterschieden. Verdichtete Schüttungen werden durch Vibration des zu füllenden Gefäßes während dem Einfüllvorgang erzeugt. Ein nachträgliches Verdichten ist prinzipiell möglich, wird aber durch das Verkeilen von einzelnen Partikeln erschwert. Lockere Schüttungen werden durch schnelles Füllen ohne Vibration erzeugt, wobei es dabei ebenfalls zum Verkeilen von Partikeln kommen kann. Alle Zustände sind beispielhaft für eine monodisperse Zylinderschüttung (Katalysator) in einem 30 mm (Innendurchmesser) Plexiglasrohr in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Porosität der bidispersen Schüttungen liegen zwischen denen ihrer jeweiligen Reinstoffschüttungen (vgl. Tabelle 5.7). Bei hohen Volumenanteilen an großen Partikeln (Katalysator) war die in der Literatur beschriebene Einlagerung von kleineren Partikeln (Inertmaterial) zwischen die größeren

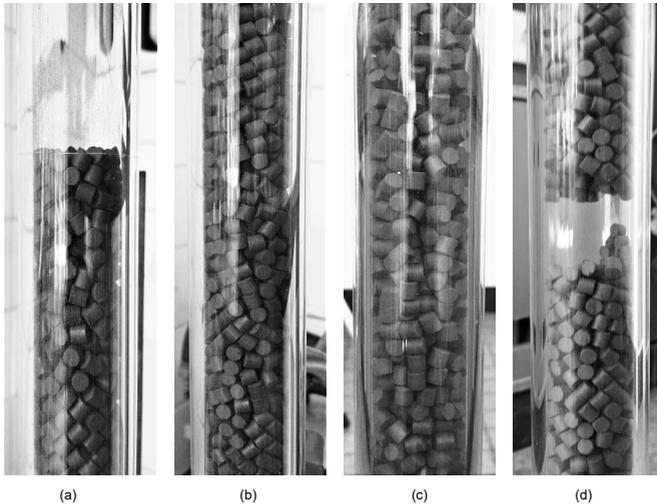


Abbildung 5.4: Bilder der untersuchten Schüttung für (a) verdichtete Zufallsschüttung im oberen Randbereich, (b) verdichtete Zufallsschüttung, (c) lockere Zufallsschüttung und (d) Verkeilen der Partikel.

Partikeln zu beobachten, was zu niedrigeren Porositäten als bei der reinen Katalysatorschüttung führte (vgl. Abb. 5.1). Die mittlere Schüttungsporosität

Tabelle 5.7: Ermittelte Schüttungsporositäten der jeweiligen Reinstoffe

	Unverdichtet	Verdichtet
Katalysator	0,453	0,347
SiC 2-3 mm	0,506	0,445
SiC F10	0,524	0,471
SiC F12	0,527	0,460

für unverdichteten Katalysator von 0,453 liefert eine ausgezeichnete Übereinstimmung zur Berechnungsmethode in Gleichung 2.22 und der in der Literatur vorgeschlagenen Porosität einer unendlich ausgedehnten Schüttung von 0,4 (Tab. 2.3). Auf Grundlage der experimentellen Daten der Porositätsmessungen

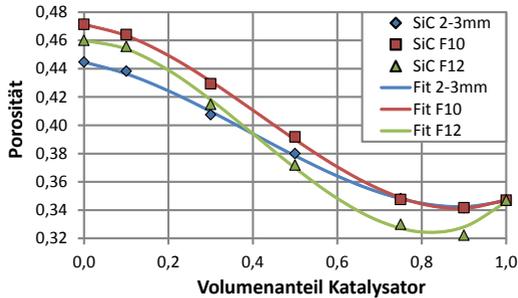


Abbildung 5.5: Gemessene mittlere Porositäten der bidispersen Schüttungen der unterschiedlichen SiC-Chargen mit verschiedenen Volumenanteilen an Katalysator

wurde das folgende Polynom dritten Grades zur Beschreibung des Porositätsverhaltens der eingesetzten Materialien angewendet:

$$\Psi_{bd} = \Psi_{Inert} + C_1 \cdot Q_{Kat} + C_2 \cdot Q_{Kat}^2 + C_3 \cdot Q_{Kat}^3 \quad (5.3)$$

Die Porosität der bidispersen Schüttung Ψ_{bd} wird dabei in Abhängigkeit der Porosität der inerten SiC-Schüttung und dem Volumenanteil Katalysator Q_{Kat} an der Gesamtfeststoffmasse berechnet. Zugehörige Koeffizienten sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Abbildung 5.5 zeigt die gemessenen Verläufe der bidispersen

Tabelle 5.8: Koeffizienten der Fit-Funktion (Gl. 5.3) für die Porosität bidisperser Schüttungen der verwendeten SiC-Chargen

Inertmaterial	C_1	C_2	C_3
SiC 2-3 mm	-0,06002	-0,25253	0,21435
SiC F10	-0,04341	-0,39792	0,31713
SiC F12	-0,00801	-0,58402	0,47771

sen Schüttungen inklusive den jeweiligen Fit-Funktionen. Durch die Anpassungsfunktion (Gl. 5.3) können die Messwerte passend wiedergegeben werden.

5.3 Wärmetransport

Zur Beschreibung des Wärmetransportes in bidispersen Schüttungen bestehend aus Partikeln unterschiedlicher Größe, Form und Partikelwärmeleitfähigkeit gibt es aktuell in der Literatur keine dem Autor bekannten Korrelationen. Das im Kapitel 2.3.2 beschriebene Modell nach Zehner/ Bauer/ Schlünder (ZBS) erfasst die meisten Einflüsse wie Polydispersität, Partikelform, etc., kann aber unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten nicht berücksichtigen.

Okazaki et al. [150] haben ein Modell zur Beschreibung bidisperser Schüttungen aus Partikeln unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit entwickelt. Die Untersuchungen sind jedoch auf Kugelschüttungen begrenzt. Das Einheitszellenmodell nach *Okazaki et al.* und die möglichen Partikel Paarungsmöglichkeiten sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Zur Berechnung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit

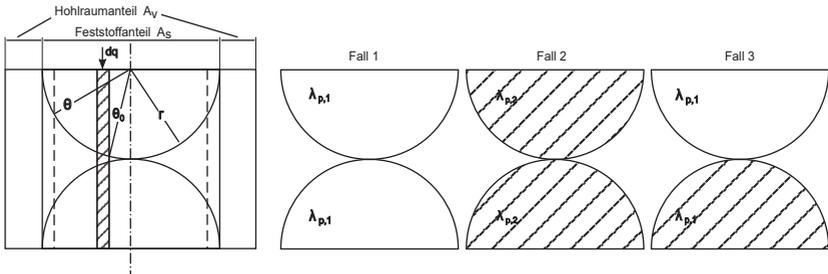


Abbildung 5.6: (links) Einheitszelle nach *Okazaki et al.* und (rechts) Partikel Paarungsmöglichkeiten einer bidispersen Schüttung

unterscheiden *Okazaki et al.* die in Tabelle 5.9 aufgeführten Festbettzusammensetzungen. Diese dürfen nicht mit den Paarungsmöglichkeiten der Partikel in Abbildung 5.6 verwechselt werden. Im Folgenden wird dabei nur auf die

Tabelle 5.9: Fälle des Modells von *Okazaki et al.*

Festbettzusammensetzung	Durchmesser	Wärmeleitfähigkeit
1	gleich	gleich
2	gleich	unterschiedlich
3	unterschiedlich	gleich/ unterschiedlich

Festbettzusammensetzung 3 (Tab. 5.9) eingegangen, welche Schüttungen aus

Partikeln unterschiedlichen Durchmessers und unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit beschreibt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird dabei wie folgt berechnet:

$$\lambda_{bed} = A_v \cdot \lambda_f + A_s \cdot \lambda_p \quad (5.4)$$

wobei A_v den Hohlraum- und A_s Feststoffflächenanteil der Einheitszelle charakterisiert. Für die genannte Festbettzusammensetzung 3 gilt für die mittlere Wärmeleitfähigkeit der Partikel:

$$\lambda_{p,m} = (n_{11} \cdot \lambda_{11} + n_{12} \cdot \lambda_{12}) \cdot Q_1 + (n_{21} \cdot \lambda_{21} + n_{22} \cdot \lambda_{22}) \cdot Q_2 \quad (5.5)$$

Dabei entspricht n_{ij} den effektiven Koordinationszahlen, λ_{ij} den Partikelwärmeleitfähigkeiten zwischen zwei Partikeln und Q_i den Volumenanteilen der beiden beteiligten Feststoffgruppen. Der Volumenanteil ist auf die Gesamtfeststoffmasse bezogen. Für die weitere Berechnung sei auf die Originalquelle [150] verwiesen.

Zusammenfassend sind die vorgestellten Methoden zu Berechnung bidisperser Schüttungen in Tabelle 5.10 gegenübergestellt. Aus Tabelle 5.10 geht klar

Tabelle 5.10: Eignung ausgewählter Einheitszellenmodelle für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bidisperser Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit

Einheitszellenmodell berücksichtigt/ ist:	ZBS	Okazaki et al.
Strahlung	Ja	Nein
Druck	Ja	Nein
Polydispersität	Ja	Ja
Kugeln	Ja	Ja
Zylinder	Ja	Nein
Analytisch lösbar	Ja	Nein*
Unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten	Nein	Ja

* Einheitszellenmodell für unterschiedliche Durchmesser und unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten

die bessere Eignung des Modells von ZBS gegenüber Okazaki hervor. Eine Möglichkeit der Kombination stellt die Arbeit von *Sordon* [191] dar. Dieser erzeugte auf Grundlage der jeweiligen Partikelwärmeleitfähigkeit und des Vo-

lumenanteils einen fiktiven repräsentativen bidispersen Partikel mit der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{p,m1}$ (p,m = Partikel Mittelung):

$$\lambda_{p,m1} = \lambda_{p,1} \cdot Q_1^2 + \lambda_{p,2} \cdot Q_2^2 + 2 \cdot \lambda_{12} \cdot Q_1 \cdot Q_2 \quad (5.6)$$

mit

$$\lambda_{12} = \frac{2}{\frac{1}{\lambda_{p,1}} + \frac{1}{\lambda_{p,2}}} \quad (5.7)$$

Hierbei stellen $\lambda_{p,1}$ und $\lambda_{p,2}$ jeweils die Partikelwärmeleitfähigkeiten der Komponenten 1 und 2 dar. Die gemittelte Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{p,m}$ ist anstelle der Wärmeleitfähigkeit der monodispersen Schüttung λ_p im Modell von ZBS (Gl. 2.31) zu verwenden.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird neben dem Vorgehen von Sordon/ Okazaki das volumengewichtete Mittel (Gl. 5.8) und das harmonische Mittel (Gl. 5.9) analog zur Theorie der Wärmeübertragung verwendet.

$$\lambda_{p,m2} = \lambda_{p,1} \cdot Q_1 + \lambda_{p,2} \cdot Q_2 \quad (5.8)$$

$$\lambda_{p,m3} = \left(\frac{Q_1}{\lambda_{p,1}} + \frac{Q_2}{\lambda_{p,2}} \right)^{-1} \quad (5.9)$$

Parallel zur Verwendung künstlich erzeugter Partikelwärmeleitfähigkeiten können die Ruhebettwärmeleitfähigkeiten der jeweiligen monodispersen Schüttungen zu der einer bidispersen Schüttung vereint werden. Dabei kommen im Folgenden die bereits aufgezeigten Möglichkeiten des Vorgehens von Sordon/ Okazaki (Gl. 5.10), dem volumengewichteten Mittel (Gl. 5.11) und dem harmonischen Mittel (Gl. 5.12) zum Einsatz. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Phase 1 und Phase 2 bereits mit Katalysator (Kat) und inertem Siliciumcarbid (SiC) benannt.

$$\lambda_{bett,bm1} = \lambda_{bett,Kat} \cdot Q_{Kat}^2 + \lambda_{bett,SiC} \cdot Q_{SiC}^2 + \frac{4 \cdot Q_{Kat} \cdot Q_{SiC}}{\frac{1}{\lambda_{bett,Kat}} + \frac{1}{\lambda_{bett,SiC}}} \quad (5.10)$$

$$\lambda_{bett,bm2} = \lambda_{bett,Kat} \cdot Q_{Kat} + \lambda_{bett,SiC} \cdot Q_{SiC} \quad (5.11)$$

$$\lambda_{bett,bm3} = \left(\frac{Q_{Kat}}{\lambda_{bett,Kat}} + \frac{Q_{SiC}}{\lambda_{bett,SiC}} \right)^{-1} \quad (5.12)$$

Basierend auf den vorausgegangene Überlegungen stehen folglich verschiedene Möglichkeiten zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von bidispersen (Katalysator-Siliciumcarbid) Festbetten zur Verfügung. Diese verwenden entweder das Modell von ZBS und werden durch gemittelte Werte zu bidispersen Schüttungen (vgl. Abb. 5.7 a und b), oder es wird die native Berechnungsmethode von *Okazaki et al.* (vgl. Abb. 5.7 c) genutzt.

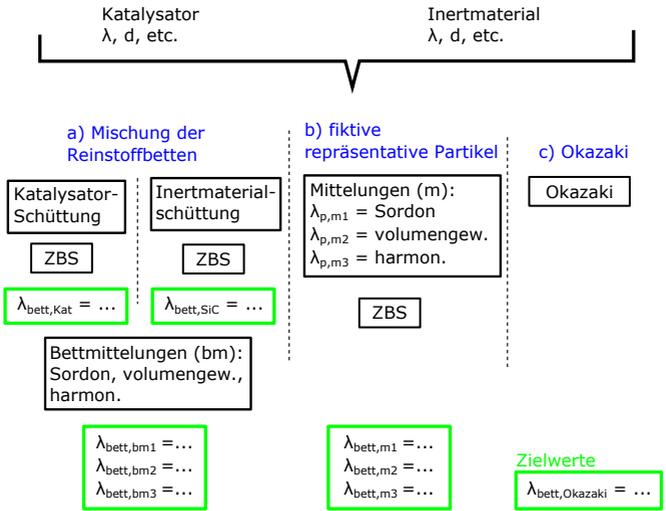


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der verwendeten Methoden zur Berechnung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit von bidispersen (Katalysator-Siliciumcarbid) Schüttungen

5.3.1 Berechnung für einen Reaktorbetriebspunkt

Für einen späteren Vergleich mit experimentellen Messdaten wird im Folgenden die erwartete Ruhebettwärmeleitfähigkeit einer bidispersen Schüttung bei Reaktorbetriebsbedingungen berechnet. Wie den vorherigen Kapiteln entnommen werden kann, gibt es folgende Haupteinflussgrößen:

- Stoffwerte der beteiligten Komponenten: Besonders starke Abweichungen liegen in Literaturwerten der Partikelwärmeleitfähigkeit von Katalysator und Siliciumcarbid vor (Kap. 5.1).

- Gleichungen zur Berechnung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit: Weder das Modell nach ZBS, noch nach Okazaki kann alle Einflüsse für die vorliegende Schüttung berücksichtigen.
- Formproblematik: Die Katalysatorpartikel sind Zylinder und das Siliciumcarbid Bruchgut.
- Änderung der Bettwärmeleitfähigkeit im Reaktor: Aufgrund von Temperaturerhöhung und chemischer Reaktion ändern sich die Temperatur als auch die Gaszusammensetzung. Daher sind die Wärmeleitfähigkeiten der Gas- und Feststoffphase nicht konstant und somit auch nicht die resultierende Bettwärmeleitfähigkeit.

Die im Folgenden betrachtete bidisperse Schüttung besteht aus 209 g Katalysator und 776 g SiC der Charge 2-3 mm, welche zu einer Höhe von 1 m (ideal vermischt) in ein Rohr des Innendurchmessers 30 mm gefüllt wurden (vgl. Abbildung 5.8 links). Diese Angaben zur Schüttung entstammen experimentell gemessenen Werten. Aus den Dichten der beiden Reinstoffe lassen

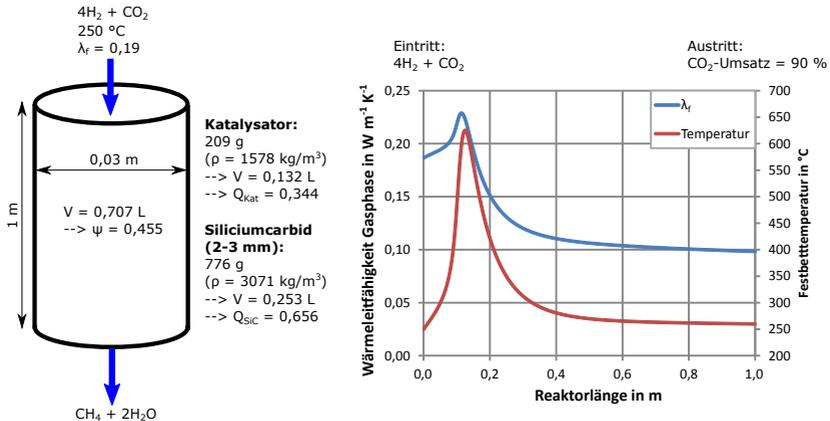


Abbildung 5.8: Zusammensetzung der betrachteten bidispersen Schüttung und beispielhafter Verlauf der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase und der Reaktortemperatur über der Reaktorlänge

sich die jeweils eingenommenen Volumina und die gesamte Porosität der bidispersen Schüttung ermitteln. Bezogen auf den Feststoffanteil enthält das Rohr 34,4 vol.-% Katalysator und 65,6 vol.-% inertes SiC. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des

Gases in und um die Partikel notwendig. Für den Fall eines chemischen Reaktors ändert sich diese aber aufgrund von chemischer Reaktion (Stoffänderung) als auch infolge eines (möglichen) Temperaturanstieges. Für ein stöchiometrisches $\text{H}_2\text{-CO}_2$ -Gemisch zur Methanisierung sind die Verläufe der Gaswärmeleitfähigkeit und der Reaktortemperatur beispielhaft in Abb. 5.8 (rechts) dargestellt. Am Reaktoreintritt liegt ein Gasgemisch mit einem hohen Wasserstoffanteil vor, welcher eine für Gase hohe Wärmeleitfähigkeit von etwa $0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt [214]. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Fluide zu. Am Reaktoraustritt liegt hauptsächlich ein Gasgemisch aus Wasserdampf ($\lambda \approx 0,043 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und Methan ($\lambda \approx 0,07 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [214] vor. Dieses Gemisch besitzt eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit als das am Reaktoreintritt. Da die genannten Effekte der Temperaturänderung bzw. Stoffumwandlung gegenläufig sind, wird zur Vereinfachung die Wärmeleitfähigkeit des Gases am Eintritt bei Eintrittsbedingungen ($\lambda_f = 0,19 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) als Bezugspunkt verwendet.

Da für die Reinstoffwärmeleitfähigkeiten vom Katalysator und Siliciumcarbid jeweils ein möglicher Wertebereich eingegrenzt wurde, werden nur die Paarungen Min-Min (Verwendung der unteren Werte des Wertebereichs Kat./ SiC) und Max-Max betrachtet. Dadurch wird der ganze Bereich durch ihre Extrema abgebildet.

In Tabelle 5.11 sind die berechneten Ruhebettwärmeleitfähigkeiten der Katalysatorschüttung, der Siliciumcarbidschüttung und der bidispersen Schüttung durch fiktive repräsentative Partikel inkl. Hauptparametern exemplarisch zusammengefasst. Wie aus Tab. 5.11 ersichtlich wird, liegen die Wärmeleitfähigkeiten der Reinstoffschüttungen unter $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dagegen nimmt die bidisperse Schüttung aus fiktiven repräsentativen Partikeln Werte von bis zu $2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an. Hauptgrund hierfür ist die geringere Porosität der bidispersen Schüttung im Vergleich zur reinen SiC Schüttung, kombiniert mit einer hohen Partikelwärmeleitfähigkeit von bis zu $53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Eine genaue Aufschlüsselung der berechneten Ruhebettwärmeleitfähigkeiten findet sich in Abbildung 5.9. Es sind jeweils die Maxima und Minima der berechneten Ruhebettwärmeleitfähigkeiten dargestellt (Abb. 5.9), welche aus den Wärmeleitfähigkeitsbereichen der beteiligten Reinstoffe resultieren. Die berechneten Ruhebettwärmeleitfähigkeiten beruhend auf den „Bettmittlungen“ (bm , $\lambda_{\text{bett},\text{bm}1}$ bis $\lambda_{\text{bett},\text{bm}3}$) liegen wie zu erwarten zwischen den Werten der Reinstoffschüttungen ($\lambda_{\text{bett},\text{Kat}}$ und $\lambda_{\text{bett},\text{SiC}}$). Dagegen kommt es durch die unterschiedlichen Mittlungen zur Erzeugung von fiktiven repräsentativen Partikeln ($\lambda_{\text{bett},\text{m}1}$ bis $\lambda_{\text{bett},\text{m}3}$) zu Ruhebettwärmeleitfähigkeit höher als

Tabelle 5.11: Ruhebettwärmeleitfähigkeiten der Reinstoff- und bidispersen Schüttungen inkl. wichtigster Berechnungsparameter

Parameter	Kat	SiC	Bidispers
λ_f in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,19	0,19	0,19
λ_p in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,2-1	40-80	0,58-53
Ψ	0,453	0,506	0,455
C_f	2,5	1,4 ^a	1,78 ^d
φ	0,0077 ^b	0,001 ^c	0,0033 ^d
ϵ	0,85	0,9	0,88 ^d
T in °C	250	250	250
d in mm	5,42	2,5	3,07 ^e
λ_{bett} in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,22-0,59	1,62-1,89	0,40-2,50

^a Wert für gebrochenes Gut [214]

^b Wert für Keramik [214]

^c Wert für Sand [214]

^d Volumengewichtet gemittelt

^e Gleichung 2.38

der jeweiligen Reinstoffschüttungen. Insgesamt liefert das harmonische Mittel die niedrigsten Bett-Wärmeleitfähigkeiten für die gemittelten Bett/ Partikel ($\lambda_{bett,bm3}$ und $\lambda_{bett,m3}$) Werte.

Die Berechnungsmethode von *Okazaki et al.* liegt mit 1,2 - 1,5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ Bettwärmeleitfähigkeit im Bereich der anderen Herangehensweisen wie Bettmittelungen und fiktive repräsentative Partikel. Insgesamt gesehen streuen die berechneten Ruhebettwärmeleitfähigkeiten von 0,4 bis 2,5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ und somit um einen Faktor von 6.

Eine numerische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Festbettes und Vergleich mit den hier berechneten Werten findet sich in Kapitel 8.2.

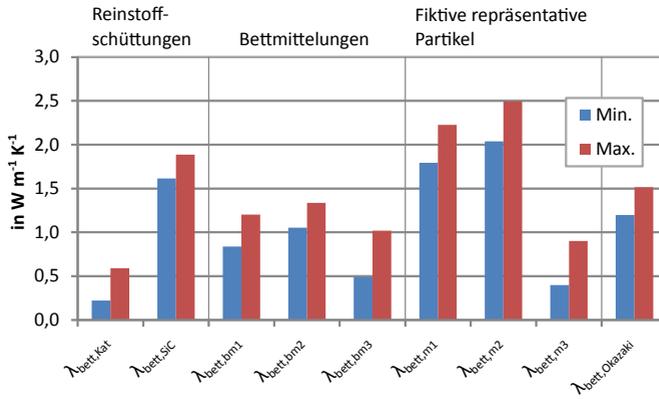


Abbildung 5.9: Berechnete Ruhebettwärmeleitfähigkeiten der unterschiedlichen mono- und bidispersen Schüttungen

6 Entwicklung eines Festbettreaktorconzeptes und Versuchsaufbau

In Kapitel 3 wurde eine energetische Analyse verschiedener Reaktorkonzepte durchgeführt. Dabei hat sich ein Reaktorkonzept bestehend aus zwei gekühlten Reaktoren (Kap. 3.3, Abb. 3.7) als vorteilhaft erwiesen. Der Aufbau des Reaktors wurde in der numerischen Reaktorauslegung (Kap. 4) als Typ Rohr-bündelreaktor ausgewählt, wobei die Rohranzahl im ersten Reaktor sechs Stück (Innendurchmesser 30 mm) beträgt. Da die Temperaturkontrolle in gekühlten Festbettreaktoren primär auf der effektiven Wärmeabfuhr vom katalytischen Festbett zum Kühlmedium basiert, gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Interventionsmöglichkeiten im Falle einer ungewollt starken Temperaturerhöhung. Bei Reaktionsrohren mit konstantem Querschnitt über die Länge sind diese Möglichkeiten zur verbesserten Wärmeabfuhr aus dem Festbett u.a. das Einbringen von Staukörpern/ Wärmeübertragungsstrukturen (Kap. 2.2.6) und das Verdünnen eines gegebenen Katalysators mit Inertmaterial (Kap. 5). Da das am Austritt der Methanisierung vorliegende SNG eine möglichst hohe Konzentration von Produkten ohne inerte Gase wie Stickstoff etc. enthalten muss, scheidet eine Verdünnung der Reaktanten mit inerten Gasen aus. Um dennoch eine erweiterte Möglichkeit zur aktiven Temperaturkontrolle zu haben, wurde ein Konzept zur gestuften CO₂-Zugabe entwickelt. Dies wird im Folgenden erläutert.

6.1 Reaktorkonzept mit gestufter CO₂-Zugabe

Bei der CO₂-Methanisierung gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: den stöchiometrisch benötigten Stoffstrom des Edukts H₂ oder des Edukts CO₂ gestuft zuzugeben. Eine Aufteilung des Wasserstoffstroms birgt das Risiko von Kohlenstoffablagerungen im Reaktor, welche besonders durch geringe H/C-Verhältnisse begünstigt wird. Wird dagegen CO₂ in einem ersten Reaktor

unterstöchiometrisch zugegeben, so wird darin ein hohes H/C-Verhältnis eingestellt und eine etwaige Kohlenstoffablagerung unterdrückt [61] [71] [103] [170]. In einer folgenden Reaktorstufe liegt nach der Zugabe des restlichen benötigten (zum Erreichen der Stöchiometrie) CO_2 bereits Produktwasser aus der chemischen Reaktion vor. Somit besteht ebenfalls ein geringeres Risiko von Kohlenstoffablagerungen. In Abbildung 6.1 ist das weiterentwickelte Konzept bestehend aus zwei gekühlten Reaktoren mit gestufter Zugabe von CO_2 dargestellt.

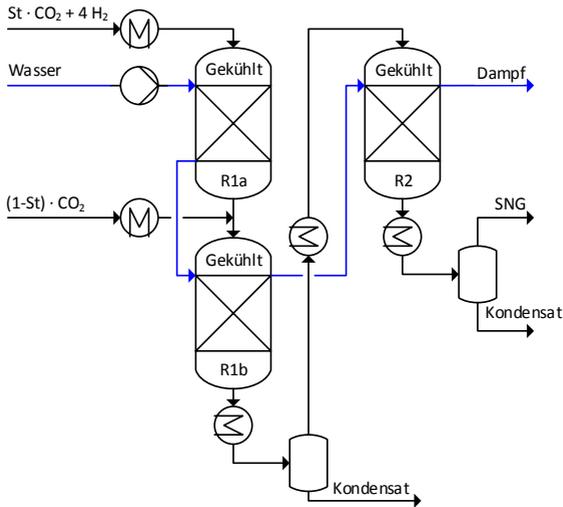


Abbildung 6.1: Schematisches Fließbild des Methanisierungskonzeptes inklusive gestufter CO_2 -Zugabe

Die Anzahl der Reaktoren wird mit zwei bezeichnet, da die CO_2 -Aufteilung optional ist und in einem einzigen Reaktorbehälter (vgl. Hordenreaktor) stattfinden kann, welcher nur baulich die Reaktionszonen voneinander separiert. Der in Abbildung 6.1 dargestellte Stufungsfaktor „St“ kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

6.1.1 Thermodynamische Temperaturlimitierung

Die beschriebene gestufte Zugabe von CO_2 ermöglicht die thermodynamische Begrenzung der maximal erreichbaren Temperatur im Reaktor.

Zur Berechnung von maximalen Worst Case Temperaturen in Bezug auf das Reaktorkonzept in Abbildung 6.1 können folgende, sowie in Abbildung 6.2a dargestellte Modellvorstellungen angewendet werden:

- Reaktor 1a wird durch einen adiabaten und isothermen Reaktor in Serie nachgebildet. Der adiabate Reaktor repräsentiert ein Worst Case Temperaturmaximum am Reaktoreintritt und der isotherme Reaktor das Abkühlen zum Reaktorauslass.
- Reaktor 1b wird durch einen adiabaten Reaktor repräsentiert, der das mögliche Temperaturmaximum am Reaktoreintritt wiedergibt.

Eine Berechnung der adiabaten Temperaturen T1 und T2 wurde mit der Prozesssimulationssoftware ASPEN Plus V 8.8 durchgeführt und ist in Abbildung 6.2b dargestellt.

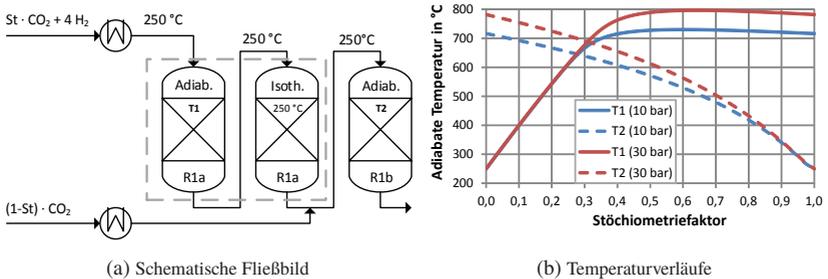


Abbildung 6.2: Einfluss des Stufungsfaktors auf die adiabate Temperatur der jeweiligen Reaktoren

Wie in Abbildung 6.2b dargestellt, steigt die adiabate Temperatur T1 von einem Startwert bei 250 °C (keine Reaktion) bis zu einem Stufungsfaktor von 0,3 linear an und flacht dann ab. Bei Zugabe der stöchiometrisch notwendigen CO₂-Menge (St = 1) wird die adiabate Reaktionstemperatur erreicht (vgl. Abb. 2.7a). Die Temperatur T2 (Abb. 6.2b) besitzt einen gegenläufigen Trend. Beide Temperaturverläufe (T1 und T2) schneiden sich im Bereich eines Stufungsfaktors von rund 0,3 und besitzen dort eine identische Temperatur. Folglich ist es durch die gestufte Zugabe von CO₂ möglich die maximale Temperatur im Festbett thermodynamisch auf < 700 °C zu begrenzen. Je nach eingestelltem Gasdruck wird damit das Erreichen von Temperaturen, die zu einer raschen thermischen Sinterung des Katalysators führen (> 650 °C) ausgeschlossen. Dieses Konzept macht je nach thermischer Katalysatorstabilität die Verwendung von konstruktiven Maßnahmen zur Temperaturkontrolle in Festbettreaktoren

der CO_2 -Methanisierung obsolet.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich das in Abbildung 6.1 dargestellte Konzept nachteilig auf dem Gesamtumsatz der Anlage auswirken kann. Eine stöchiometrische Gaszufuhr vor Reaktor 1a ist prinzipiell vorzuziehen, da somit mehr Katalysatormenge/ Verweilzeit für das Konvertieren von Restmengen an Reaktanten zur Verfügung steht und somit auch ein höherer Umsatz der Gesamtanlage erreicht werden kann.

6.1.2 Aufbau Reaktorbehälter

Beim Design des Reaktorbehälters handelt es sich um einen Rohrbündelreaktor mit Siedewasserkühlung. Ein Hauptaugenmerk für die Verwendung der Methanisierungseinheit als Teil eines PtSNG-Prozesses in Kombination mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse ist die möglichst vollständige Nutzung der freigesetzten Reaktionswärme. Um Wärmeverluste an die Umgebung zu minimieren, wurde ein besonders kompakter Aufbau mit geringen Behälteraußenoberflächen angestrebt. Aus diesem Grund wurde das Methanisierungskonzept (Abb. 6.1) inklusive gestufter CO_2 -Zugabe und weiterer Komponenten in einen einzigen Reaktorbehälter integriert. Dies ist schematisch in Abbildung 6.3 dargestellt.

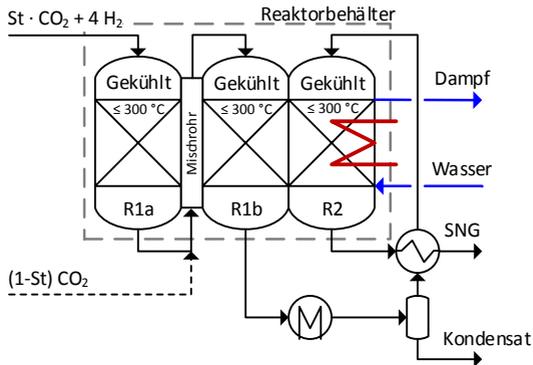


Abbildung 6.3: Schematisches Fließbild des Reaktorbehälters

Die räumliche Abtrennung der einzelnen Reaktionsstufen (R1a, R1b, R2) erfolgte dabei durch ein entsprechendes Nut- und Federdesign am oberen bzw.

unteren Rohrspiegel. Wie in Abbildung 6.4 dargestellt, besitzen beide Rohrspiegel eine spezielle Nutform in die eine einzige Dichtung eingelegt wird. Durch Deckel mit entsprechender Stempelform werden somit getrennte Zonen gebildet.

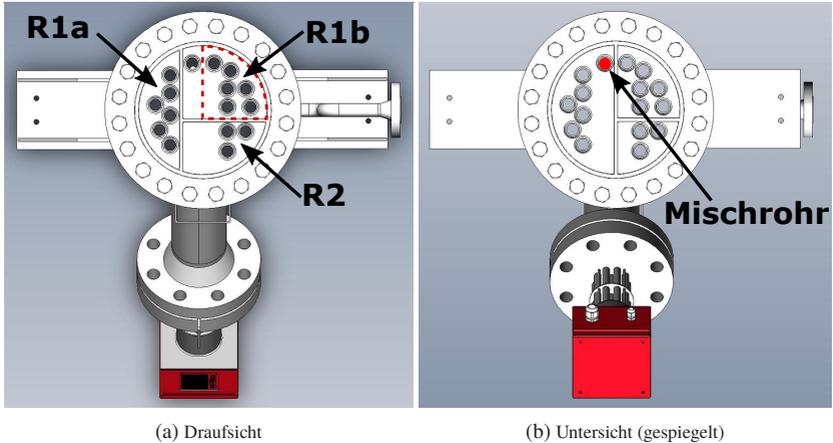


Abbildung 6.4: Oberer und unterer Rohrspiegel des Reaktorbehälters

Gas durchströmt Reaktorstufe R1a bestehend aus 6 parallelen Reaktionsrohren von oben nach unten. Am unteren Rohrspiegel verlässt das Gas die Reaktionsrohre und strömt aufgrund eines Dichtungsversatzes und des Deckels durch das sog. Mischrohr wieder nach oben. Im Bereich des oberen Rohrspiegels wird das Gas in die Reaktionszone R1b bestehend aus 6 parallelen Reaktionsrohren umgeleitet. Nach Verlassen der Reaktionsrohre von Stufe R1b verlässt das Gas den Behälter zur Abtrennung von Produktwasser. Anschließend durchströmt das Gas nach entsprechender Wärmerekuperation den zweiten Reaktor (R2), welcher aus 3 parallelen Reaktionsrohren besteht. Der Freiraum in den Rohrspiegeln ist einem schräg eingebrachten elektrischen Flanschheizkörper geschuldet. In Abbildung 6.5 sind ein Schnitt und die Vollansicht des Reaktorbehälters inklusive Deckeln dargestellt.

Im Schnitt (Abb. 6.5a) ist der Flanschheizkörper zu erkennen, welcher zur Erhöhung der Eintauchtiefe schräg eingebaut wurde. Im oberen Bereich des Reaktorbehälters sind 4 horizontale Gewindemuffen zur Aufnahme von Füllstandsensoren zu erkennen. Diese Sensoren regeln das Siedewasserniveau von

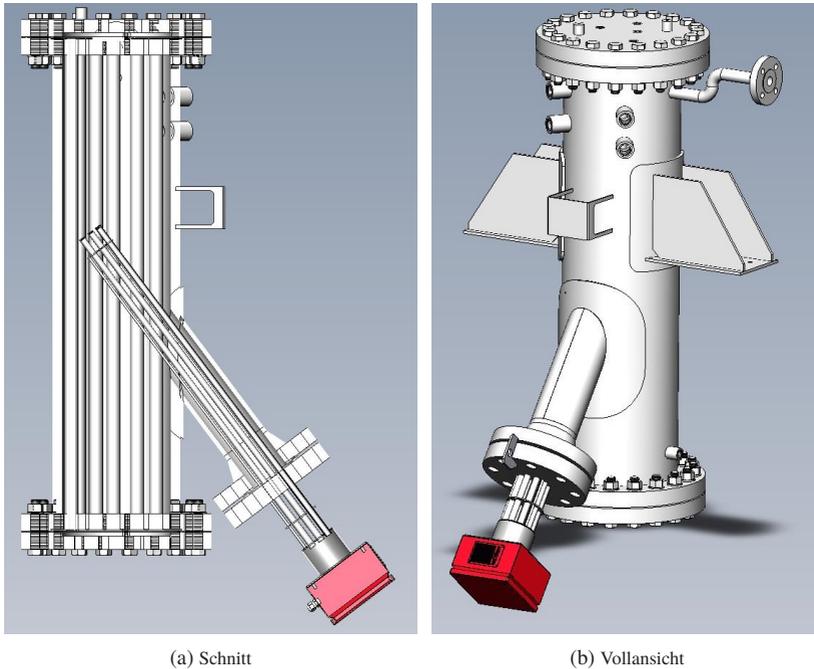


Abbildung 6.5: Ansicht des Reaktorbehälters

min-min bis max-max (jeweils Notabschaltung) und erzeugen im obersten Behälterabschnitt eine Art Dampftrommel. Somit wurden nicht nur die einzelnen Reaktorstufen inklusive Mischrohr in einem Reaktorbehälter untergebracht, sondern ebenfalls ein Großteil der Siedewasserkomponenten.

6.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau des Methanisierungsmoduls ist zu komplex um ihn hier vollständig darzulegen. Aus diesem Grund werden Schlüsselkomponenten zu genaueren Beschreibung herausgegriffen. Die Methanisierungseinheit wurde in einem 20 Fuß Schiffscontainer eingebaut. Dabei wurden zwei Teilbereiche aufgrund von Explosionsschutz unterteilt. Einerseits ein EMSR (Elektrische

Mess-, Steuer- und Regelungstechnik) Bereich zur Anlagensteuerung und andererseits einen gasdicht abgetrennten sog. Reaktionsbereich (Abb. 6.6).



Abbildung 6.6: Reaktionsbereich des Methanisierungsmoduls (ohne Dämmung)

Ein stark vereinfachtes Fließschema des gesamten Moduls findet sich in Abbildung 6.7.

Die Reaktanten H_2 und CO_2 werden dosiert und durchströmen den Feed-Effluent-Wärmeübertrager HE100. Anschließend wird der elektrische Gasheizer H100 durchströmt und das Gas in Reaktorstufe R1a geleitet. Nach Passieren der ersten Reaktionsstufe erfolgt die optionale Zugabe von restlichem CO_2 . Nach dem Mischrohr strömt das Gas durch die Reaktionsstufe R1b und verlässt den Reaktorbehälter. In den Wärmeübertragern HE100-102 wird das Gas abgekühlt, von Produktwasser befreit (B100) und in HE103 wieder erwärmt. Nach dem elektrischen Heizer H101 reagieren verbleibende Reaktanten in Reaktorstufe R2 und verlassen den Reaktorbehälter. Es folgt eine erneute Abkühlung und Separierung von Produktwasser (B101).

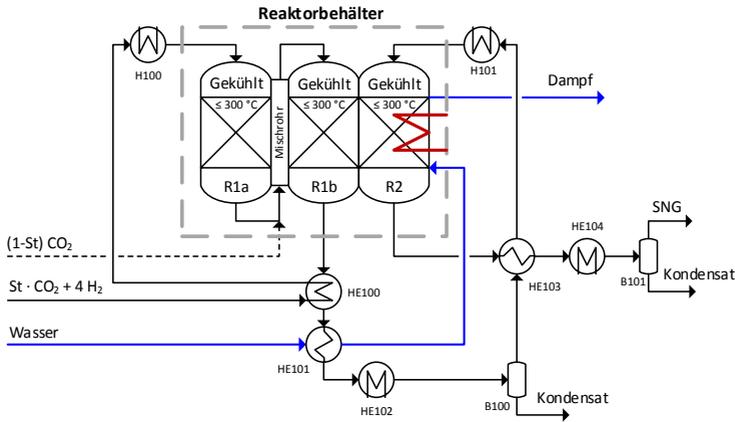


Abbildung 6.7: Vereinfachtes Fließschema des Methanisierungsmoduls

Gasdosierung:

Die Gasdosierung erfolgte mit Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst. Für die Dosierung von CO₂ wurden zwei Coriolis-Massendurchflussregler (MINI CORI-FLOW) und für die Dosierung von H₂ ein kalorimetrischer Regler verwendet. Zugehörige Eigenschaften sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Eigenschaften der verwendeten Massendurchflussregler

	CO ₂	H ₂
Messbereich in L min ⁻¹ (NTP):	(0)...1,8...90	(0)...13,4...670
Messgenauigkeit:	± 0,5 % v. M.	± 0,5 % v. M. ± 0,1 % v. E.
Wiederholgenauigkeit besser:	0,05 % v. M.	0,2 % v. M.

v. M. = vom Messwert
v. E. = vom Endwert

Wärmeübertrager:

Bei den Wärmeübertragern HE100, HE101, HE103 aus Abbildung 6.7 handelt es sich um lasergesinterte Gegenstromwärmeübertrager der Firma Heat Cubed GmbH (Abb. 6.8). Diese bestehen aus Ti6Al4V und besitzen jeweils 403 Fluidkanäle mit quadratischem Querschnitt (400 μm) pro Fluidseite.

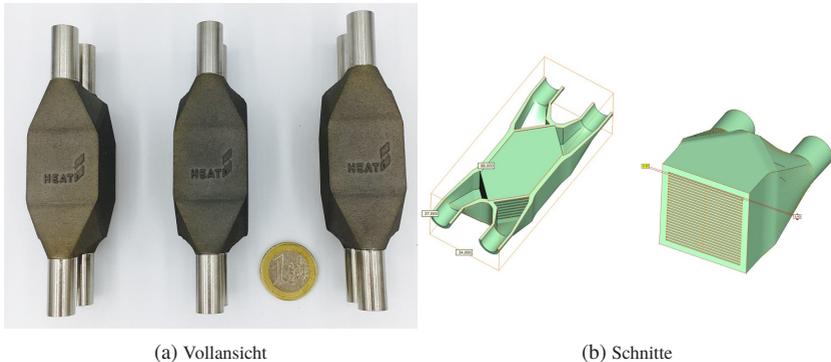


Abbildung 6.8: Verwendete lasergesinterte Gegenstromwärmeübertrager (HE100, 101, 103)

Multipoint-Thermoelement:

Für die Messung der Temperaturverläufe in den Reaktionsstufen R1a und R1b wurden zwei Multipoint-Thermoelemente der Firma Tempco (USA) verwendet. Diese besitzen jeweils 15 Thermoelemente Typ K in einem V4A Hüllrohr des Außendurchmessers 1/8 Zoll (3,2 mm gemessen). Die gesamte Länge beträgt 1,2 m, wobei der aktive Messbereich 1 m lang ist und einen von der Spitze her zunehmenden Messpunkteabstand besitzt.

Gasanalyse:

Die Analyse der trockenen Gaszusammensetzung erfolgte kontinuierlich mit einem X-STREAM „Enhanced“ Gasanalysator der Firma Emerson. Dieser besitzt 3 Messbänke für die NDIR (Nichtdispersiver Infrarotsensor) Messung der Gase CO_2 , CO , CH_4 jeweils mit den Messbereichen 0-10 vol.-% und 0-100 vol.-%. Ein ebenfalls eingebauter Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt die H_2 -Konzentration in den gleichen Messbereichen. Die Nachweisgrenze und Messgenauigkeit wird für alle vier Gase mit $< 1 \%$ vom Messbereichsendwert angegeben. Die Reproduzierbarkeit liegt bei 0,5 % vom Messbereichsendwert. Zur Reduzierung der Querempfindlichkeit ist eine sogenannte Matrixverrech-

nung in das Gerät integriert.

Für die Probenahme gibt es drei umschaltbare Probenahmestellen im Prozess: am Austritt der Reaktionsstufe R 1a, nach dem ersten Kondensatbehälter (B100) und nach dem zweiten Kondensatbehälter.

7 Experimentelle Untersuchung eines Festbett-Methanisierungsreaktors mit Siedewasserkühlung

Die experimentellen Untersuchungen mit dem in Kapitel 6 vorgestellten Versuchsaufbau dienten sowohl der Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in den katalytischen Festbetten, als auch dazu, die Eignung der Methanisierungseinheit als Teil einer neuartigen PtSNG-Verschaltung zu demonstrieren.

7.1 Durchgeführte Versuchskampagnen

Mit der Methanisierungseinheit wurden mehrere Versuchskampagnen durchgeführt, wobei Kampagne 2-4 am repräsentativsten sind und vorgestellt werden. Diese sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst und unterscheiden sich primär im Aufbau der Festbetten von Reaktorstufe R1a.

				Kampagne 2 p: 10 20 bar Last: 20-50 20-66 % CO ₂ -Stufung: Angewendet
Q _{kat} :	66	100	100 %	
				Kampagne 3 p: 10 20 30 bar Last: 20-50 20-67 20-100 % CO ₂ -Stufung: Nicht angewendet
Q _{kat} :	34	100	100 %	
				Kampagne 4 p: 10 20 30 bar Last: 20-50 50, 67 100 % CO ₂ -Stufung: Nicht angewendet
Q _{kat} :	28/100*	100	100 %	*Zweigeteilte Schüttung (Abb. 7.11)

Abbildung 7.1: Übersicht der durchgeführten Versuchskampagnen

Die in Abbildung 7.1 dargestellte Reaktorlast von 100 % entspricht einer produzierte Methanmenge (bei Vollumsatz) von 60 kW bezogen auf den oberen Heizwert von Methan gemäß Kapitel 3.1 (Gl. 3.1). Dieser Betriebspunkt wurde für einen Gasdruck von 30 bar ausgelegt.

Für **Versuchskampagne 2** wurden die katalytischen Festbetten in R1a auf einen Volumenanteil von 66 % Katalysator mit inertem Siliciumcarbid verdünnt. Die Wirkung der gestuften CO₂-Zugabe wurde dabei erfolgreich demonstriert und Gesamtwasserstoffumsätze von bis zu 99,5 % erreicht.

Im Rahmen von **Versuchskampagne 3** wurde die Verdünnung von Reaktorstufe 1a erhöht und ein Katalysatoranteil von 34 % eingestellt. Damit war es nicht mehr nötig die stöchiometrische CO₂-Menge gestuft zuzugeben, um ein Überhitzen des Katalysators zu verhindern. Während der Versuchskampagne wurden die meisten Messpunkte aufgenommen, welche in den folgenden Unterkapiteln detailliert dargelegt werden.

Versuchskampagne 4 beinhaltet Katalysatorfestbetten in R1a die zweigeteilt aufgebaut sind. Eine detaillierte Beschreibung der Schüttung in R1a ist in Abbildung 7.12a dargestellt. Der Zweck von Versuchskampagne 4 war die produzierte SNG-Qualität nach jeder Reaktorstufe zu verbessern, um die Methanisierungseinheit als Teil von PTSNG-Prozessen zu evaluieren. Im Folgenden wird ausschließlich in Kapitel 7.7 auf die produzierte SNG-Zusammensetzung dieser Versuchskampagne eingegangen.

Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 7.2 die Ergebnisse eines stationären Reaktorbetriebspunktes bei 30 bar Gasdruck und 100 % Last in einem vereinfachten Fließbild schematisch dargestellt.

Wie in Abbildung 7.2 dargestellt, wird eine stöchiometrische H₂/CO₂-Mischung Reaktorstufe R1a zugegeben. Aufgrund der exothermen Reaktion kommt es zu einem ausgeprägten und für die CO₂-Methanisierung in Festbettreaktoren bekannten Temperaturanstieg [51] [52] [79] [210] auf bis zu rund 630 °C. Zum Festbettaustritt hin fällt die Temperatur durch die Siedewasserkühlung auf etwa 250 °C ab und es wurde ein Wasserstoffumsatz von rund 96,3 % erreicht. In Reaktorstufe R1b kommt es zu einer schwach ausgeprägten Temperaturerhöhung, die auf die Reaktion von verbleibenden Edukten zurückzuführen ist. Nach dem Verlassen von R1b wird Produktwasser in B100 separiert und abgeführt, bevor das Gas wieder erwärmt und R2 zugegeben wird. In R2 reagieren weitere Edukte ab und es wird SNG mit 90 vol.-% Methan erzeugt, was einem Gesamtwasserstoffumsatz von rund 98 % entspricht.

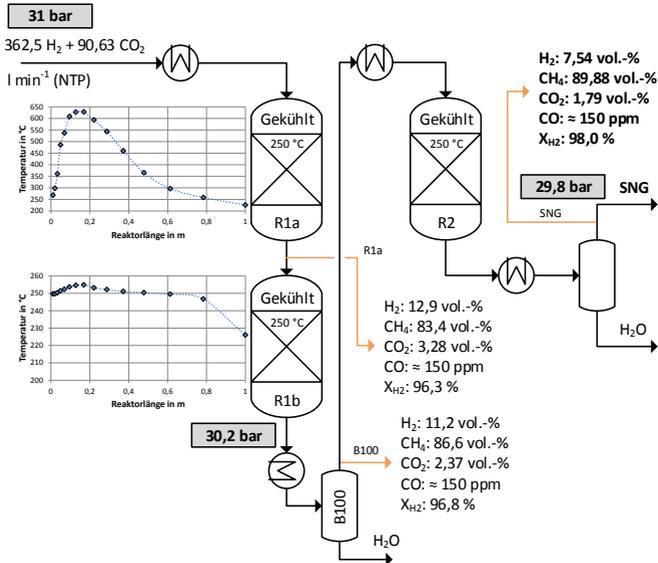


Abbildung 7.2: Ergebnisse des stationären Reaktorbetriebs bei 30 bar Gasdruck und 100 % Last (Versuchskampagne 3)

7.2 Eigenschaften der technischen Siedwasserkühlung

Die verwendete Siedwasserkühlung ist essenziell für die Temperierung der Reaktionsrohre, in denen die Wärme der katalytischen CO_2 -Methanisierung freigesetzt wird. Die Regelung der Siedwassertemperatur erfolgte dabei mittels dem Druck des Dampfes welcher sich über der Phasengrenze befindet. Da beim Sieden von Wasser viel Wärme aufgenommen wird, verhält sich dieses System und zugehörige Regelparameter der Druckregelung sehr träge. In Abbildung 7.3 ist ein charakteristischer Verlauf des Siedwasserdrucks und der -temperatur über der Zeit dargestellt.

Wie sich deutlich erkennen lässt, kann der Siedwasserdruck in einem Bereich von $\pm 30 \text{ mbar}$ geregelt und damit die Siedwassertemperatur auf $\pm 0,05 \text{ °C}$ über längere Zeit stabil gehalten werden. Damit verdeutlicht die Siedwasserkühlung ihre bekannte, äußert zuverlässige Eignung zur Temperierung von Rohrbündelreaktoren. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich aufgrund

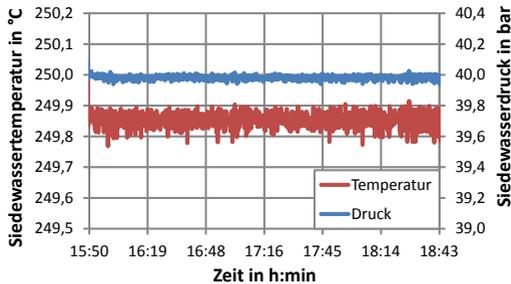


Abbildung 7.3: Verlauf des Siedewasserdruk und der -temperatur über der Zeit

eines fehlenden Kühlmittelumlaufs selbst in der siedenden Flüssigkeit Temperaturgradienten ausgebildet haben.

Bestimmung der optimalen Siedewassertemperatur

Zur Bestimmung einer optimalen Kühlmitteltemperatur sind verschiedene Faktoren in Betracht zu ziehen. Im Allgemeinen ist eine hohe Kühlmitteltemperatur und die damit einhergehende Festbetttemperatur nur in Bezug auf hohe Reaktionsraten anzustreben. Dies gilt besonders, wenn nur geringe Konzentrationen an nicht umgesetzten Edukten vorliegen.

Dagegen haben niedrige Kühlmitteltemperaturen zahlreiche Vorteile wie z.B. ein reduzierter Dampfdruck des Siedewassers, eine verbesserte Wärmeabfuhr von den Reaktionsrohren und eine Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion auf die Seite der Produkte. Besonders ein geringer Dampfdruck des Siedewassers ermöglicht eine konstruktive Verminderung der Wandstärken des Druckbehälters und bedingt auch geringere Wärmeverluste an dessen Außenoberfläche. Daher ist primär eine möglichst niedrige Siedewassertemperatur anzustreben, bei der noch eine ausreichende Aktivität der verwendeten Katalysators vorherrscht.

Um ein Optimum der Siedewassertemperatur zu finden wurde sowohl die Wärmefreisetzung in Reaktorstufe R1a als auch die Gaszusammensetzung nach den jeweiligen Reaktorstufen untersucht. In Abbildung 7.4 sind die Temperaturverläufe in R1a für verschiedene Siedewassertemperaturen (= Gaseintrittstemperatur) dargestellt.

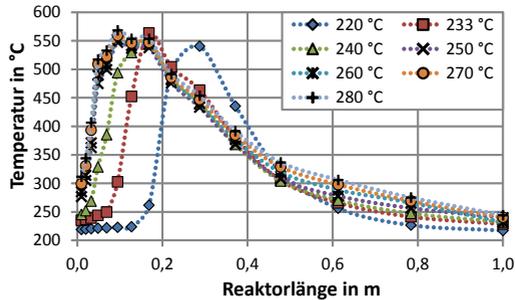


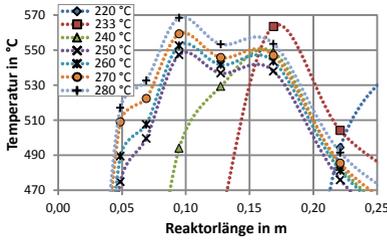
Abbildung 7.4: Einfluss der Siedewassertemperatur auf die Wärmefreisetzung in R1a (10 bar Gasdruck, 50 % Last, $T_{ein} = T_{kühlt}$, Versuchskampagne 3)

Bei Siedewassertemperaturen $< 220\text{ °C}$ treten keine signifikanten Temperaturerhöhungen für den verwendeten Versuchsaufbau und Katalysator auf, weshalb keine Messwerte aufgenommen wurden. Ab 220 °C kommt es zum katalytischen Zünden der Reaktion, wobei das Temperaturmaximum rund 30 cm nach Reaktoreintritt liegt. Ein zeitliches Wandern des Hot-Spots zum Reaktoreintritt konnte dabei über einen Zeitraum von max. 60 min nicht beobachtet werden. Mit steigender Siedewassertemperatur verschiebt sich das Temperaturmaximum zum Reaktoreintritt und wird erhöht. Ab 250 °C beginnt die Temperaturentwicklung direkt am Reaktoreintritt. Die Tatsache, dass die Maximaltemperatur bei einer Siedewassertemperatur von 233 °C höher ist als die Maximaltemperatur bei einer Siedewassertemperatur von 240 °C , kann mit einer lokalen Katalysatorpartikelansammlung (bei Reaktorlänge von etwa $0,18\text{ m}$) im bidispersen Festbett begründet werden.

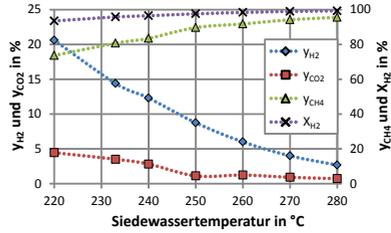
Insgesamt ergibt sich ein geringer Einfluss der Siedewasser-/ Gaseintrittstemperatur auf die Wärmefreisetzung. Dies kann auf folgende mögliche Ursachen zurückgeführt werden [115]:

- eine geringe (effektive) Aktivierungsenergie der Reaktion,
- signifikante Hemmung des Stofftransports.

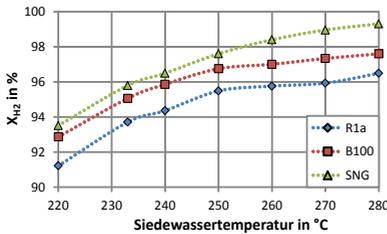
Eine tiefergehende numerische Analyse dieser Einflüsse findet sich in Kapitel 8.3. In Abbildung 7.5 ist eine Vergrößerung des Hot-Spot-Bereichs dargestellt und die zugehörigen Gaszusammensetzungen bzw. Umsätze an verschiedenen Probenahmestellen dargestellt.



(a) Vergrößerung der Hot-Spot Maxima aus Abbildung 7.4



(b) SNG-Zusammensetzung am Modulaustritt



(c) Wasserstoffumsatz an den verschiedenen Probenahmestellen (Abb. 7.2)

Abbildung 7.5: Einfluss der Siedewasser- bzw. Gasttemperatur auf die Wärmefreisetzung in R1a und die Gaszusammensetzung (Versuchskampagne 3)

Eine Erhöhung der Siedewassertemperatur auf $> 250\text{ °C}$ bewirkt nur noch eine Steigerung der Maximaltemperatur, wobei die Schrittweite von 10 °C in den Temperaturmaxima nicht komplett abgebildet wird (Abb. 7.5a). Bezüglich der SNG-Zusammensetzung am Austritt des Methanisierungsmoduls (Abb. 7.5b) ergibt sich wie zu erwarten ein höherer Gesamtumsatz mit steigender Siedewassertemperatur. Da dies allen Reaktorstufen zugeschrieben werden muss, ist in Abbildung 7.5c der Wasserstoffumsatz an den jeweiligen Probenahmestellen dargestellt. Der Trend eines höheren Umsatzes mit steigender Kühlmitteltemperatur ist deutlich, wobei der jeweilige Umsatzbeitrag der Reaktorstufen leicht zunimmt. Somit hat eine Erhöhung der Kühlmitteltemperatur einen verbesserten Eduktumsatz in jeder Reaktorstufe zur Folge. Wie sich zeigt, kommt es bis etwa 250 °C zu einem deutlichen Anstieg, der mit noch höheren Temperaturen abflacht. Somit kann von einem Optimum der Siedewassertemperatur bei 250 °C für den vorliegenden Versuchsaufbau und dem verwendeten Katalysa-

tor ausgegangen werden. Diese Siedewassertemperatur wurde daher stets für die folgenden Versuche verwendet.

7.3 Wärmefreisetzung im katalytischen Festbett

Um ein besseres Verständnis über die Wärme- und Stofftransportvorgänge in den Festbetten des vorliegenden Reaktors zu erhalten wurden zahlreiche Versuche unter Variation des Gasdruckes und des Eduktmassenstroms durchgeführt. Die Wärmeentwicklung und deren Verlauf über die Festbettlänge ermöglicht es, direkte Aussagen sowohl über die effektive Reaktionsrate als auch über die Wärmeabfuhr aus den katalytischen Festbetten zu treffen.

Lastflexibilität ist besonders im Zusammenhang mit PtSNG-Anlagen, die volatile erneuerbare elektrische Energie umwandeln, von hoher Bedeutung. Daher ist es notwendig entsprechende CO₂-Methanisierungsreaktoren über einen breiten Lastbereich zu betreiben. In Abbildung 7.6c sind die Temperaturverläufe von Reaktorstufe R1a für verschiedene Lastzustände dargestellt.

Alle in Abbildung 7.6c dargestellten Temperaturverläufe beginnen direkt am Festbetteintritt mit einem starken Temperaturanstieg und erreichen ihre Maximaltemperatur bei einer Festbettlänge von etwa 10-18 cm. Anschließend kommt es zu einem Temperaturabfall bis zur Kühlmitteltemperatur von 250 °C. Bei konstantem Gasdruck steigt die auftretende Maximaltemperatur mit steigendem Eduktmassenstrom an. Dies bedeutet, dass die Wärmefreisetzung durch die chemische Reaktion im Vergleich zur erhöhten Wärmeabfuhr (eine Funktion des Massenstroms) dominiert. Die Maximaltemperaturen am Hot-Spot, bei dem ein Gleichgewicht zwischen Wärmefreisetzung und -abfuhr herrscht, liegen dabei immer unter denen der entsprechenden adiabaten Reaktionstemperaturen (vgl. Abb. 2.7a). Damit ist eindeutig belegt, dass die Verdünnung des katalytischen Festbettes mit Inertmaterial ein probates Mittel zur Temperaturkontrolle ist.

In Abbildung 7.7 sind die Temperaturverläufe (vgl. Abb. 7.6) bei jeweils identischen Eduktmassenströmen und unterschiedlichen Gasdrücken aufgetragen. In allen dargestellten Lastfällen (Abb. 7.7) sind die Temperaturverläufe über der Reaktorlänge nahezu deckungsgleich. Es kommt lediglich zu einer marginalen Erhöhung der Temperatur von wenigen °C. Daraus lässt sich direkt ableiten, dass der Gasdruck nur einen geringen Einfluss auf die effektive Reaktionsrate besitzt. Der Wärmetransport in Schüttung ist primär abhängig von der Massenstromdichte $u \cdot \rho$ (vgl. z.B. Gl. 2.45), welcher hier jeweils identisch ist.

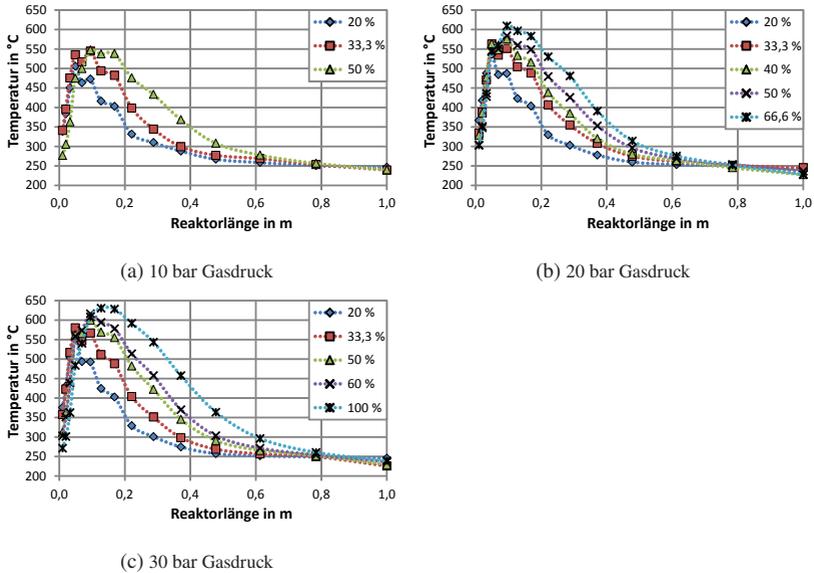


Abbildung 7.6: Temperaturverläufe in R1a bei identischem Gasdruck und unterschiedlichen Lasten (Versuchskampagne 3)

Aus Sicht einer adäquaten Wärmeabfuhr aus den vorliegenden katalytischen Festbetten gibt es daher keine Präferenzen für die untersuchten Gasdrücke. In Abbildung 7.8 sind die Temperaturverläufe bei identischer Verweilzeit und unterschiedlichen Gasdrücken aufgetragen. Die Definition der Verweilzeit (Gl. 2.15) ist dabei auf die Eintrittsbedingungen des Reaktors bezogen. Eine detailliertere Bestimmung der tatsächlichen Verweilzeit ist nicht möglich, da die Gaszusammensetzung nur am Reaktorausritt bekannt ist, jedoch nicht über die Festbettlänge. Wie sich aus Abbildung 7.8 entnehmen lässt, steigt die Maximaltemperatur mit dem Eduktmassenstrom an. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Abbildung 7.6. Bezüglich dem Temperaturverlauf am Reaktoreintritt wird dieser mit steigendem Eduktmassenstrom marginal stromabwärts verschoben. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die effektive Reaktionsrate entscheidend für die Wärmefreisetzung ist.

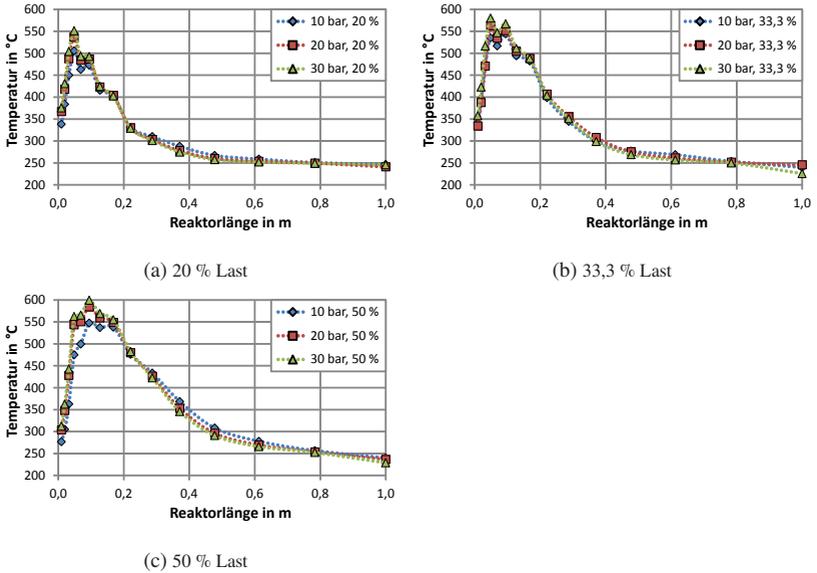


Abbildung 7.7: Temperaturverläufe in R1a bei identischem Eduktmassenstrom und unterschiedlichen Gasdrücken (Versuchskampagne 3)

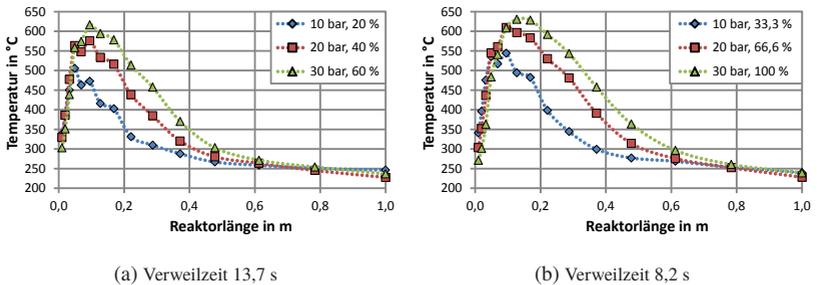
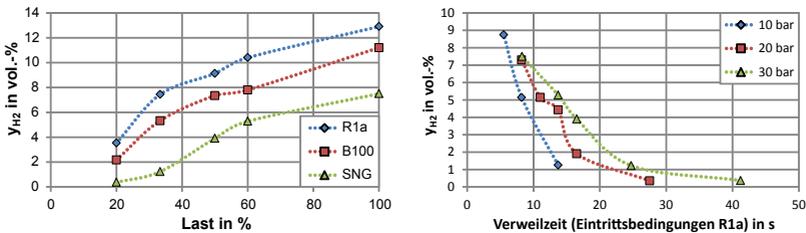


Abbildung 7.8: Temperaturverläufe in R1a bei identischer Verweilzeit und unterschiedlichen Gasdrücken (Verweilzeit bezogen auf Reaktoreintritt, Versuchskampagne 3)

7.4 Produktgaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des Gases wurde an verschiedenen Messstellen gemessen (vgl. Abb. 7.2). Enthaltenes Produktwasser wurde vor der Analyse abgetrennt, weshalb die folgenden Mol-/ Volumenanteile auf trockenes Gas bezogen sind. Der verwendete Gasanalysator (Kap. 6.2) hat neben CH_4 , H_2 und CO_2 auch CO als Spezies gemessen. Während der Versuche sind dabei keine CO -Anteile von $\gg 0,01$ vol.-% (Detektionslimit) gemessen worden. Die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen wurde nicht untersucht, da dies bereits von anderen Autoren für Ni-Katalysatoren ausgeschlossen wurde [72] [103]. Da kein CO gemessen wurde und keine höheren Kohlenwasserstoffe zu erwarten sind, bestätigt sich auch im vorliegenden Fall eine Reaktorselectivität zu CH_4 von annähernd 1 [52] [72] [210].

In Abbildung 7.9 ist der Wasserstoffanteil für verschiedene Messstellen und Betriebspunkte aufgetragen. Der Wasserstoffanteil wurde gewählt, da er ein direkter Indikator für den Umsatz der stöchiometrischen Eduktgemische ist und für die Einspeisung des produzierten SNG limitierend sein kann.



(a) Wasserstoffanteil (trocken) nach den jeweiligen Reaktorstufen; 30 bar Gasdruck

(b) Wasserstoffanteil im Trockenem SNG für verschiedene Gasdrücke

Abbildung 7.9: Änderung des Wasserstoffanteils im trockenen Gas (Versuchskampagne 3)

Abbildung 7.9a gibt den Wasserstoffanteil im trockenen Gas für die verschiedenen Messstellen bei einem Gasdruck von 30 bar wieder. Mit höherer Last steigt auch der Wasserstoffanteil an jeder Messstelle an, da eine geringere Verweilzeit der Edukte gegeben ist. Zwischen dem Austritt von Reaktorstufe R1a und dem Austritt der Reaktorstufe R1b kommt es nur zu einer geringfügigen Reduzierung des Wasserstoffanteils. Aufgrund einer Abtrennung des Produktwassers vor Reaktorstufe R2 wird darin eine ausgeprägte Weiterreaktion erreicht. Dies ist einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zur Seite der

Reaktionsprodukte und der Steigerung der sog. Triebkraft der Reaktion geschuldet, also einer Partialdruckerhöhung der verbleibenden Edukte.

In Abbildung 7.9b und Tabelle 7.1 sind die Wasserstoffanteile im erzeugten trockenen SNG für die gesamte Messmatrix dargestellt. Für jeden Gasdruck sinkt der Wasserstoffanteil mit steigender Verweilzeit. In einem Verweilzeitbereich von etwa 10-20 s (Abb. 7.9b) kommt es zu leichten Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Gasdrücken. Der globale Verlauf bleibt jedoch erhalten.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Versuchskampagne 3 in Bezug auf die Wasserstoffkonzentration des produzierten trockenen SNG

$p \setminus$ Last	20 %	33,3 %	40 %	50 %	60 %	66,6 %	100 %
10 bar	1,26	5,15		8,75			
20 bar	0,36	1,91	4,43	5,15		7,3	
30 bar	0,37	1,23		3,91	5,28		7,5

7.5 Druckverlust der Versuchsanlage

Der Druckverlust einer chemischen Anlage ist eine wichtige Eigenschaft, die die laufenden Betriebskosten oft maßgeblich beeinflusst. Prinzipiell sind geringe Druckverluste für eine Gesamtanlage anzustreben, diese können jedoch auch förderlich für die dissipative Vermischung in Festbettreaktoren sein. In der vorgestellten Versuchsanlage zur CO_2 -Methanisierung wurde der Druck an insgesamt drei Stellen aufgenommen. Unmittelbar nach der Gasdosierung, nach Reaktorstufe R1b und am Prozessauslass. Berechnete Druckverluste beziehen sich somit nicht nur auf die katalytischen Festbetten sondern ebenfalls auf die verbauten Rohrleitungen, elektrischen Gasvorwärmer, Mikro-Wärmeübertrager, Plattenwärmeübertrager etc. Im Folgenden wird zwischen dem Gesamtdruckverlust über die gesamte Anlage und dem relativen Druckverlust bezogen auf den Eingangsdruck unterschieden. In Abbildung 7.10 sind die beiden Druckverluste für verschiedene Betriebszustände aufgetragen.

Wie in Abbildung 7.10a zu erkennen ist, ergibt sich ein annähernd linearer Zunahme des Druckverlustes mit steigender Last bei allen Gasdrücken. Dieser lineare Zusammenhang deutet auf eine laminare Strömung hin. Die Berechnung des Strömungszustandes in den einzelnen Prozessschritten ist schwierig,

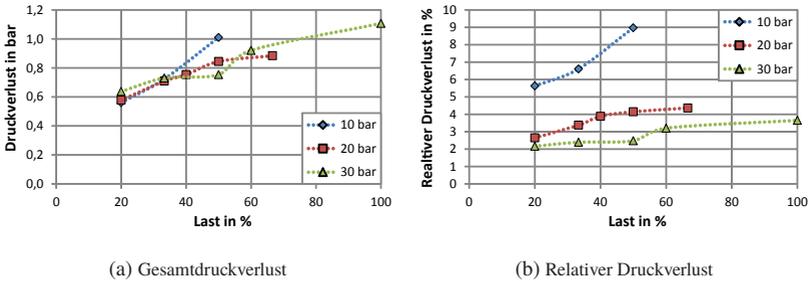


Abbildung 7.10: Relativer und Gesamtdruckverlust der Methanisierungseinheit für verschiedene Betriebszustände

da es zu signifikanten Temperaturänderungen, Stoffumwandlung und der Abtrennung von Kondensat kommt. Durch eine Worst Case Berechnung ergibt sich, dass in den Rohrleitungen durchwegs eine turbulente und in den Schüttungen einen laminare Strömung vorliegt. Wird davon ausgegangen dass der Druckverlust in den Schüttungen dominiert, so kann der lineare Verlauf in Abbildung 7.10a erklärt werden. Bezogen auf den relativen Druckverlust (Abb. 7.10b) ergeben sich Werte von bis zu 9 % bei 10 bar Gasdruck bzw. 3,7 % bei 30 bar Gasdruck für die Gesamtanlage. Bezüglich der Aufteilung des Druckverlusts auf die jeweiligen Messstellen herrscht ein annähernd fixes Verhältnis von Druckverlust 1 (Gasdosierung bis Austritt Reaktorstufe R1b) zu Druckverlust 2 (R1b bis Prozessauslass) von 2 zu 1. Dies steht in Einklang mit der Anzahl der jeweils durchströmten Wärmeübertrager, Festbettlänge, etc. Zusammengefasst ist der relative Druckverlust besonders bei einem Gasdruck von 30 bar in einem vorteilhaften Bereich. Für industrielle Festbettreaktoren ist ein relativer Druckverlust von < 10 % üblich [160].

7.6 Dampfproduktion

Zur effizienten Kopplung des vorliegenden Methanisierungsmoduls als Teil eines neuartigen PtSNG-Prozesses in Kombination mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse ist es notwendig, die freigesetzte Reaktionswärme möglichst vollständig zur Erzeugung von Dampf zu nutzen. Aus diesem Grund wurde die Sattdampfmenge am Austritt der Siedewasserkühlung für drei verschiedene Betriebszustände gemessen (Abb. 7.11).

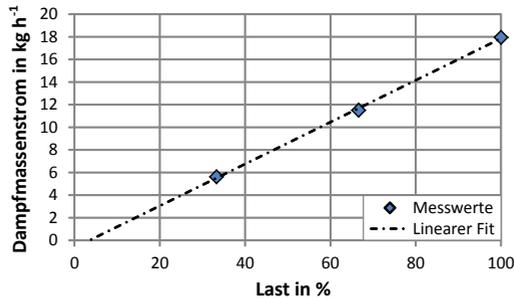


Abbildung 7.11: Gemessener Dampfmassenstrom der Siedewasserkühlung der CO₂-Methanisierungseinheit (Versuchskampagne 3)

Wie sich aus Abbildung 7.11 erkennen lässt, steigt der Dampfmassenstrom mit der Last annähernd linear an. Wird eine Gerade durch die drei aufgenommenen Messpunkte gelegt, so ergibt sich ein leicht negativer Y-Achsenabschnitt. Damit kann von einem geringen Wärmeverlust des Reaktorbehälters ausgegangen werden. Untersuchungen im Stand-by bei 250 °C haben einen kontinuierlichen Wärmeverlust von rund 760 W ergeben. Dies steht in Einklang mit den obigen Ergebnissen.

7.7 Festbettoptimierung

Die experimentellen Ergebnisse der Versuchskampagne 3 haben die Eigenschaften des untersuchten Methanisierungsmoduls detailliert aufgezeigt. Bezüglich der produzierten SNG-Zusammensetzung haben sich jedoch Wasserdstoffkonzentrationen von > 2 vol.-% ergeben. Damit können diese Gaszusammensetzungen nicht direkt in das gesamte deutsche Erdgasnetz eingespeist werden, was die Eignung des Methanisierungsmoduls als Teil von PtSNG-Anlagen mindert. Wie bereits aus Kapitel 7.3 bekannt, ist die maximale Temperaturerhöhung in Reaktorstufe R1a auf die ersten rund 20 cm des katalytischen Festbettes begrenzt. Daher wurde im Rahmen von Versuchskampagne 4 ein zweigeteiltes Festbett in Reaktorstufe R1a realisiert. Die ersten 33 cm mit einem Katalysatoranteil von 28 % zur Kontrolle der Hot-Spot Temperatur und die folgenden 67 cm bestehend aus reinem Katalysator (Abb. 7.12a). Damit wurde eine sukzessive Erhöhung des Umsatzes am Austritt der jeweiligen Re-

aktorstufen angestrebt. Die Messmatrix wurde eingegrenzt und Betriebspunkte mit einer hohen Verweilzeit, bei der bereits die SNG-Spezifikationen erreicht wurden (Tab. 7.1), nicht wiederholt. In Abbildung 7.12a ist der schematische Aufbau der zweigeteilten Schüttung dargestellt. Da bei einem stationären Betriebspunkt in R1a Temperaturverläufe entstehen, die denen aus Kampagne 3 entsprechen ist in Abbildung 7.12b der Temperaturverlauf beim Reaktorstart in der zweigeteilten Schüttung dargestellt.

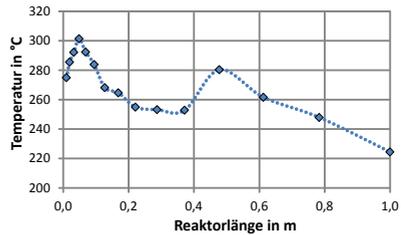
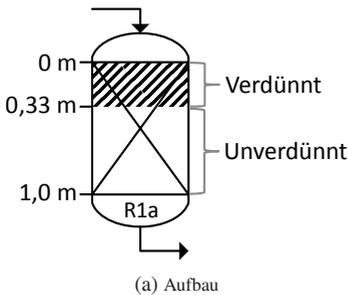


Abbildung 7.12: Darstellung des zweigeteilten Festbettes in Reaktorstufe R1a (Versuchskampagne 4)

Wie sich erkennen lässt (Abb. 7.12b), kommt es zu einem zweiten Temperaturanstieg im Festbett von R1a. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wärmefreisetzung im vorderen Bettbereich noch nicht stationär ist und eine hohe Menge Reaktanten in den unverdünnten Bereich gelangt. Dies führt zum bereits aufgeführten zweiten Temperaturanstieg (Abb. 7.12b). In einem stationären Lastzustand ist nur noch das bekannte Temperaturmaximum am Reaktoreintritt zu beobachten (vgl. z.B. Abb. 7.6).

Die zusammengefassten Ergebnisse der Festbettoptimierung sind in Bezug auf die Wasserstoffkonzentration im Produkt SNG in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Wie sich sehr deutlich erkennen lässt, erreichen alle untersuchten Messpunkte Wasserstoffkonzentrationen < 2 vol.-%. Dies führt dazu, dass das SNG nach entsprechender Feintrocknung ohne Einschränkungen in das gesamte deutsche Erdgasnetz eingespeist werden kann. Messpunkte mit einer hohen Verweilzeit aus Tabelle 7.2 ($\tau \uparrow$) wurden nicht wiederholt, da diese bekanntermaßen noch höhere Umsätze aufweisen.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Versuchskampagne 4 in Bezug auf die Wasserstoffkonzentration des produzierten trockenen SNG als Funktion der Last

$p \setminus$ Last	20 %	33,3 %	50 %	66,6 %	100 %
10 bar	1,65	1,17	1,7		
20 bar	$\tau \uparrow$	$\tau \uparrow$	1,02	1,46	
30 bar	$\tau \uparrow$	$\tau \uparrow$	$\tau \uparrow$	$\tau \uparrow$	1,56

7.8 Wirkungsgrad der Methanisierungsanlage

Zur Bewertung der Gesamtleistung des CO₂-Methanisierungsmoduls wurden der Kaltgaswirkungsgrad (Gl. 7.1) und der energetische Gesamtwirkungsgrad (Gl. 7.2) verwendet. Der Kaltgaswirkungsgrad ist im Allgemeinen definiert als oberer Heizwert der Produktgase pro oberem Heizwert der Edukte [161]. Da im vorliegenden Fall CH₄ das einzige gewünschte Wertprodukt ist, ergibt sich die Definition des Kaltgaswirkungsgrades η_{KG} in Gleichung 7.1.

$$\eta_{KG} = \frac{\dot{n}_{CH_4} \cdot H_{o,CH_4}}{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}} = \frac{0.25 \cdot \dot{n}_{H_2} \cdot X_{H_2} \cdot H_{o,CH_4}}{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}} \quad (7.1)$$

Der CH₄-Stoffstrom lässt sich für stöchiometrische Mischungen und eine Selektivität von 1 als ein Viertel des umgesetzten H₂-Stoffstroms ausdrücken. Der Kaltgaswirkungsgrad kann nicht höher als bei Vollumsatz sein, was eine Begrenzung bei 77,9 % bedeutet.

Neben einem hohen Eduktumsatz ist die möglichst vollständige Nutzung der Reaktionswärme zur Dampfproduktion ein weiteres Hauptziel des Methanisierungsmoduls. Daher wurde der energetische Gesamtwirkungsgrad als Verhältnis von Nutzen zu Aufwand bestimmt. In Abbildung 7.13a ist der energetische Nutzen in grün und der energetische Aufwand in rot dargestellt. Die Definition des energetischen Gesamtwirkungsgrad η_{ges} ist in Gleichung 7.2 wiedergegeben.

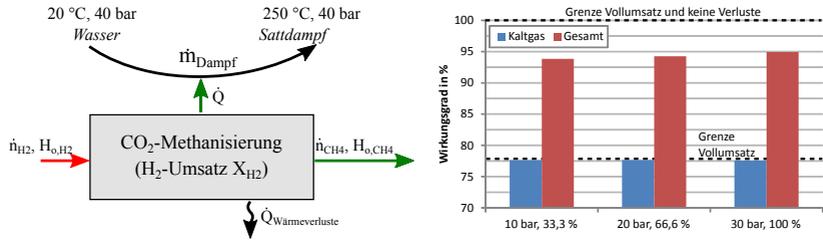
$$\eta_{ges} = \frac{\dot{n}_{CH_4} \cdot H_{o,CH_4} + \dot{m}_{Dampf} \cdot [h''(250 \text{ °C}) - h(20 \text{ °C}, 40 \text{ bar})]}{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}} \quad (7.2)$$

Darin (Gl. 7.2) ist h'' die spezifische Enthalpie von Sattedampf bei 250 °C und h die spezifische Enthalpie von flüssigem Wasser bei 40 bar Druck. Eine

Betrachtung der Druckerhöhung von Speisewasser fließt folglich nicht in den Wirkungsgrad ein. Unter Annahme von Vollumsatz und keinen Verlusten, wäre der Gesamtwirkungsgrads 100 % gemäß Gleichung 7.3.

$$\eta_{ges,max} = \frac{0,25 \cdot \dot{n}_{H_2} \cdot X_{H_2} (H_{o,CH_4} + \Delta_r H^0 + 2 \cdot \Delta_{kond} H)}{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{o,H_2}} = 1 \quad (7.3)$$

Sowohl der Kaltgas- als auch der energetische Gesamtwirkungsgrad sind für das Methanisierungsmodul in Abbildung 7.13b dargestellt.



(a) Schematische Darstellung des energetischen Gesamtwirkungsgrades

(b) Wirkungsgrade des Methanisierungsmoduls bei verschiedenen Betriebszuständen

Abbildung 7.13: Wirkungsgrade des Methanisierungsmoduls

Bezüglich dem Kaltgaswirkungsgrad (Abb. 7.13b) liegen die bestimmten Werte nahe am „Maximum“ was auf die hohen Gesamtumsätze des Moduls von > 99 % zurückzuführen ist. Der energetische Gesamtwirkungsgrad liegt in einem Bereich von 93,8-94,9 %. Der Grund für diesen Werteanstieg liegt in der abnehmenden Relevanz der Wärmeverluste, welche mit höherer Last weniger ins Gewicht fallen.

8 Numerische Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die numerischen Voruntersuchungen (Kap. 4) und die experimentell ermittelten Resultate des Methanisierungsreaktors (Kap. 7) miteinander verglichen. Dabei wird insbesondere die Temperaturerhöhung im Festbett und die effektive Reaktionsrate betrachtet. Letztere setzt sich aus der intrinsischen Reaktionsrate und den Stofftransportlimitierungen in/ an den Katalysatorpartikeln zusammen. Diese effektive Reaktionsrate stellt dabei die im technischen System auftretende relevante Reaktionsgeschwindigkeit dar.

8.1 Vergleich von numerischen und experimentellen Ergebnissen

Die Notwendigkeit zur Verdünnung der katalytischen Festbetten zeigt eindeutig auf, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der CO_2 -Methanisierungsreaktion deutlich schneller ist und zu einer höheren Maximaltemperatur führt als bei den numerischen Voruntersuchungen in Kapitel 4 berechnet.

Als mögliche Ursachen der Abweichungen können folgende Punkte genannt werden:

- Die Wärmeleitfähigkeit der reinen Katalysatorschüttung wurde zu hoch berechnet und dadurch resultierte eine zu starke Wärmeabfuhr aus dem Reaktor.
- Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde zu gering berechnet. Dies kann in der Auswahl der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit oder der Berechnung der Stofftransportlimitierungen begründet sein.

Da eine komplett entkoppelte Untersuchung von Reaktion und Wärmetransport nicht möglich ist, können diese Prozesse nur teilweise getrennt betrachtet werden. Folgende Feststellungen und Schlussfolgerungen können bereits getroffen werden:

- Die tatsächlich aufgetretene effektive Reaktionsrate ist im untersuchten Betriebsbereich signifikant schneller und ausgeprägter als in den numerischen Voruntersuchungen (Kap. 4).

- Der Gasdruck beeinflusst die effektive Reaktionsrate nur minimal (vgl. Abb. 7.7).
- Mit steigendem Massenstrom und konstantem Gasdruck nimmt die Maximaltemperatur des katalytische Festbetts zu (vgl. Abb. 7.6).
- Die Reaktion zündet katalytisch bereits ab einer Temperatur von 220 °C und weist eine ausgeprägte Temperaturerhöhung auf (vgl. Abb. 7.4).

Wird die Verdünnung der katalytischen Schüttung auf z.B. ein numerisches OD-Modell aus Kapitel 4 angewendet, so ergeben sich die in Abbildung 8.1 dargestellten Temperaturverläufe. Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung wurde dabei vereinfacht mit Gleichung 5.12 berechnet.

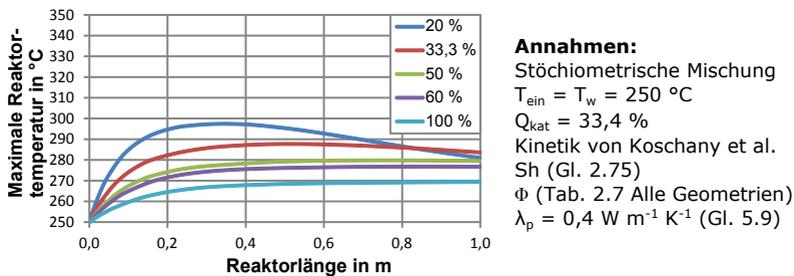


Abbildung 8.1: Anwendung des numerischen OD-Modells auf die mit SiC verdünnte Katalysator-schüttung; Gasdruck 30 bar und Lastmodulation 20-100 %

Wie in Abbildung 8.1 zu erkennen ist, kommt es dabei zu keiner merklichen Temperaturerhöhung und damit auch zu keiner hohen Reaktionsrate. Dies drückt sich durch den geringen Umsatz am Reaktoraustritt im Bereich von 12-57 % aus (nicht abgebildet), was sehr stark von den Versuchsergebnissen abweicht. Folglich ist es notwendig, die experimentellen Versuchsergebnisse numerisch aufzuarbeiten und Schlussfolgerungen bezüglich dem Wärmetransport und der effektiven Reaktionsrate zu treffen. Zum Vergleich von numerischen Daten und experimentellen Messwerten werden die in Abbildung 8.2 dargestellten Größen herangezogen.

Im Einzelnen sind die Größen aus Abbildung 8.2, die maximale im Reaktor erreichte Temperatur in Abhängigkeit der axialen Position $T_{\text{max}}(x)$, der Temperaturgradient am Reaktoreinlass s_z (grafisch dargestellt in Abb. 8.2), die Fläche unter der Temperaturkurve A_T und die am Reaktoraustritt gemessene Gaszusammensetzung in Form des Umsatzes X_{H_2} . Eingangsgrößen wie

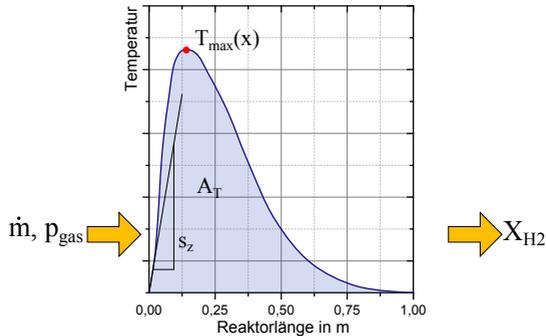


Abbildung 8.2: Charakteristische Größen zur Evaluation des Temperaturverlaufs über der Reaktorlänge

Eduktmassenstrom \dot{m} und Gasdruck p_{gas} sind für den jeweiligen Messpunkt bekannt.

Das angewendete Vorgehen zur numerischen Evaluation der Messergebnisse ist schematisch in Abbildung 8.3 dargestellt. Die einzelnen Schritte sind dabei

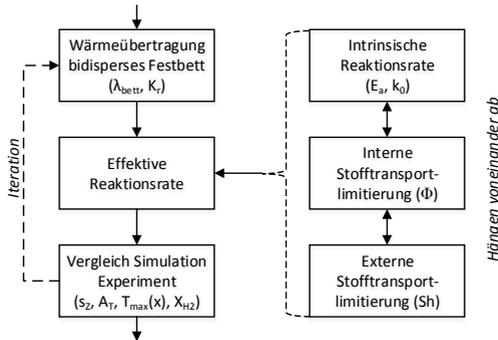


Abbildung 8.3: Vorgehen zur iterativen numerischen Anpassung der Modelle und genutzten Korrelationen der Simulation auf die experimentellen Ergebnisse

in den nachfolgenden Kapiteln detailliert aufgeführt. Die größte Schwierigkeit besteht darin, dass für die effektive Reaktionsrate bestimmende Größen wie intrinsische Reaktionsrate, interne und externe Stofftransportlimitierung voneinander abhängen. Da es nicht zielführend ist den iterativen Charakter der

Vorgehensweise aus Abbildung 8.3 hier darzustellen, werden nur die Ergebnisse des jeweils letzten Iterationsschrittes vorgestellt.

Der Einfluss des Multipoint-Thermoelements auf die gemessenen Temperaturen im Festbett wird für die folgenden Untersuchungen als vernachlässigbar eingeordnet. Im Wesentlichen wird das mit vier Hauptargumenten begründet:

- Temperaturgradienten werden detailliert aufgelöst. Es besteht eine hohe räumliche Auflösung.
- Das Hüllrohr hat eine sehr geringe Wandstärke, welche vom Hersteller nicht quantifiziert wird. Es kann von $< 0,5$ mm ausgegangen werden. Daher wird im Metallrohr wenig Wärme axial geleitet.
- Zwischen Multipoint-Thermoelement und Schüttungspartikeln besteht Kontakt. Außerdem besitzen die Siliciumcarbidpartikel und das Hüllrohr ähnliche Wärmeleitfähigkeiten.
- Die Randgängigkeit in unmittelbarer Nähe zum Thermoelement aufgrund der Störung der Schüttung (Porositäts-erhöhung) wird als signifikanter angesehen und ist in den numerischen 2D-Modellen implementiert.

Abbildung 8.4 zeigt die hohe räumliche Auflösung des Multipoint-Thermoelements mit dem es möglich ist, eine Temperaturdifferenz von 300 °C über eine Wegstrecke von 10 cm aufzulösen (Abb. 8.4a).

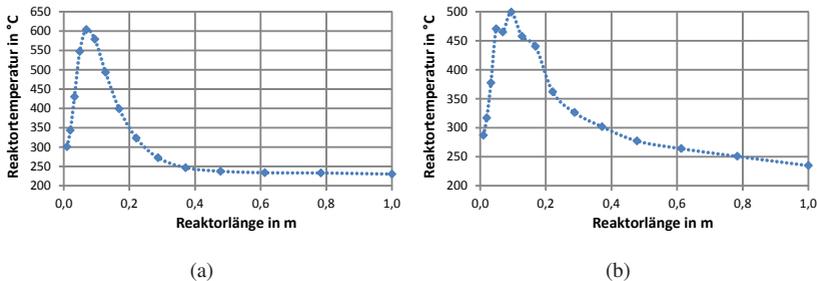


Abbildung 8.4: Beispielhafte gemessene Temperaturprofile

Gäbe es eine signifikante axiale Wärmeleitung durch das Material des Multipoint-Thermoelements, so würden solche Temperaturgradienten abgeflacht und der Temperaturverlauf weniger „spitz“ wiedergegeben. In Abbildung 8.4b ist diese hohe Auflösung von Temperaturgradienten in Form lokaler Tempera-

turspitzen dargestellt. Dies ist ein weiterer Beleg für den geringen Einfluss des Multipoint-Thermoelements auf die Temperaturmessung. Zusammenfassend wird die Beeinflussung der Temperatur im katalytischen Festbett durch die Präsenz der Messlanze als vernachlässigbar angesehen.

8.2 Wärmeübertragung im bidispersen Festbett

Die Wärmeübertragung in Festbetten wird besonders durch die Ruhebettleitfähigkeit λ_{bed} und den Steigungsparameter der dissipativen Quervermischung K_1 bestimmt. Die Ruhebettleitfähigkeit kann dabei als eine Art Grundleitfähigkeit angesehen werden und der Steigungsparameter als Gewichtung der dissipativen Quervermischung, also vereinfacht als der strömungsabhängige Anteil des Wärmetransports. Für die vorliegenden Untersuchungen ergibt sich die Problematik, dass die Festbettschüttungen aus einer bidispersen Katalysator-SiC-Mischung aufgebaut sind, für die es keine etablierte Berechnungsmethode der Wärmeleitfähigkeit gibt (Kap. 5.3). Dies gilt sowohl für die Ruhebettleitfähigkeit als auch den Steigungsparameter der dissipativen Quervermischung. Für exotherme Reaktionen kommt es beim Durchströmen des Festbettes zusätzlich zu einer Wärmefreisetzung. Das Zusammenspiel zwischen Wärmefreisetzung und Wärmeabfuhr mit unterschiedlicher Last führt dazu, dass sich die Maximaltemperatur im Reaktor erhöht oder verringert. Diese Temperaturtendenz hängt auch von der Änderung der räumlichen Ausdehnung der Hot-Spot Zone mit variierender Last ab. Daher ist eine einheitliche Aussage über die Temperaturtendenz nicht möglich. Generell gilt aber, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit bei einem konstanten Strömungsquerschnitt mit dem Massenstrom ansteigt, da der Steigungsparameter der dissipativen Quervermischung K_1 immer > 0 ist (Abb. 8.5).

Ob die Maximaltemperatur im Reaktor mit steigendem Eduktmassenstrom zu- oder abnimmt, hängt von der effektiven Reaktionsrate und der Wärmeabfuhr ab. In der numerischen Vorauslegung (Kap. 4.3, Abb. 4.12) hat sich ein Maximalwert für Massenströme gegen 0 ergeben, wobei die experimentellen Ergebnisse eine stetige Maximaltemperaturzunahme mit höherer Last ergeben haben (Kap. 7.3, Abb. 7.6). Deshalb wird im folgenden Kapitel die Wärmeübertragung des Festbettes untersucht und mit Hilfe der gewonnenen Ruhebettleitfähigkeit und dem Steigungsparametern eine Überprüfung der Maximaltemperaturtendenzen in Kapitel 8.3.3 vorgenommen.

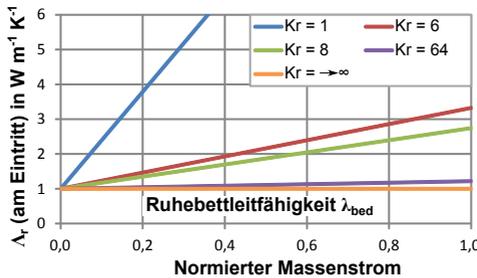


Abbildung 8.5: Beispielhafter schematischer Einfluss des Steigungsparameters K_1 ($K_1 = 1/K_r$) auf die effektive radiale Bettwärmeleitfähigkeit (ohne Reaktion)

8.2.1 Bestimmung der Ruhebettleitfähigkeit und der Steigungsparameter der dissipativen Quervermischung

Zur Bestimmung der wichtigsten Wärmeübertragungsparameter wie der Ruhebettleitfähigkeit λ_{bed} und dem Steigungsparameter K_1 ($K_1 = 1/K_r$) wurde zuerst eine Enthalpiebilanz um ein Reaktionsrohr aufgestellt. Dies ist schematisch in Abbildung 8.6 dargestellt.

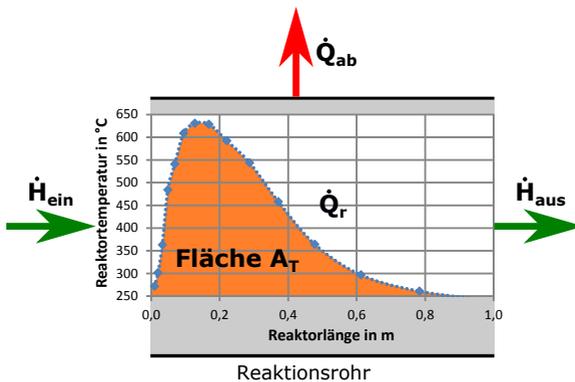


Abbildung 8.6: Schematische Enthalpiebilanz um ein Reaktionsrohr zur Bestimmung der Wärmeübertragungsparameter der Festbettschüttungen

Der abgeführte Wärmestrom \dot{Q}_{ab} ergibt sich aus der Differenz der bekannten ein- und austretenden Enthalpieströme \dot{H}_{ein} , \dot{H}_{aus} . Dieser abgeführte Wärmestrom \dot{Q}_{ab} setzt sich wiederum aus einer Serienschaltung von Wärmeleitungs- bzw. Wärmeübergangswiderständen zusammen (vgl. Gl. 2.26). Sind der Wärmeübergangskoeffizient zum Kühlmedium und dessen Temperatur, die Wärmeleitung durch die Rohrwand und auch der Wärmeübergangskoeffizient in der Rohrrinnenwand (für α_w -Modelle) bekannt, so bleibt nur die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung Λ_r als Unbekannte übrig. Diese wird im Folgenden bestimmt.

Wie bereits in Kapitel 4.6 und 4.9 aufgezeigt, spielt der Einfluss der axialen Wärmeleitung im betrachteten Festbettaufbau keine Rolle. Bei identischen Flächen unter dem Temperaturverlauf aus der numerischen Bestimmung der Wärmeübertragungsparameter und den experimentellen Messdaten stimmen auch die Wärmeübertragungsparameter der untersuchten Schüttung jeweils überein.

Diese Betrachtung der Flächen wurde mit einer numerischen Parameterstudie/Sensitivitätsanalyse detailliert durchgeführt. Dabei wurde entweder K_r oder die Partikelwärmeleitfähigkeit λ_p (folglich die Ruhebettleitfähigkeit λ_{bed}) über einen weiten Bereich variiert und die sich aus den Simulationen ergebende Fläche unter den Temperaturverläufen aufgetragen (Blaue Linie 1 in Abb. 8.7). Es sei darauf hingewiesen, dass dieses Vorgehen iterativ ist, da es sich um zwei Variablen handelt und zur Erhöhung der Genauigkeit zuverlässige Startwerte benötigt werden. Diese Startwerte werden wiederum aus den Diagrammen in Abbildung 8.9 am Kapitelende gewonnen.

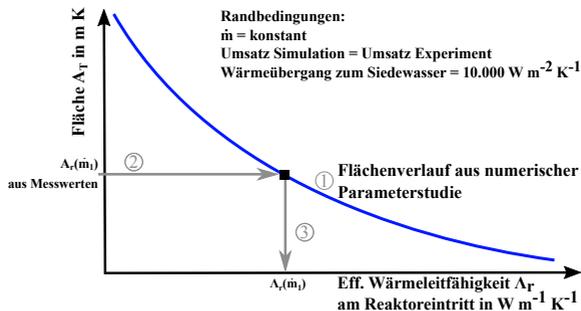


Abbildung 8.7: Schematisches Vorgehen zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Schüttungen mit Hilfe numerischer Parameterstudien

Die berechnete Fläche aus der numerischen Parameterstudie/ Sensitivitätsanalyse ergibt zusammen mit der Fläche unter den gemessenen Temperaturverläufen (2 in Abb. 8.7) die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung für einen gegebenen Eduktmassenstrom (3 in Abb. 8.7). Da diese effektive Wärmeleitung über die Reaktorlänge nicht konstant ist (aufgrund Temperaturerhöhung, chemischer Reaktion, etc.), wurde zur besseren Anschaulichkeit die effektive Wärmeleitfähigkeit am Reaktoreintritt aufgetragen. Die implementierten Gleichungen der numerischen Modelle berücksichtigen die Änderung der effektiven Wärmeleitfähigkeit über der Reaktorlänge. Dieses Vorgehen wurde für die verschiedenen Lastzustände angewendet (Abb. 8.8). Für die dargestellten

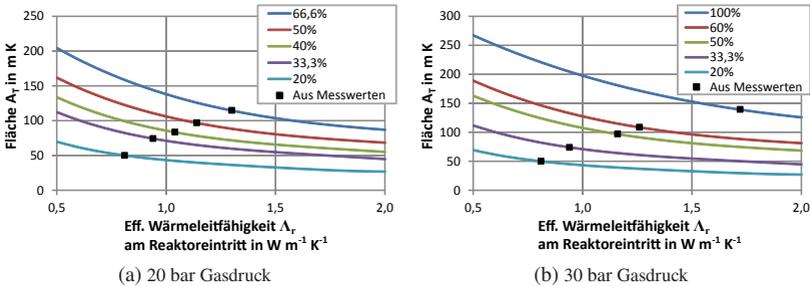


Abbildung 8.8: Numerische 1D-Modell-Parametervariation der Wärmeübertragungskoeffizienten, resultierende Kurvenschar und tatsächliche Messwerte aus den Versuchsdaten; Messwerte bei 10 bar Gasdruck sind aufgrund der begrenzten durchgeführten Lastmodulation nicht dargestellt

Gasdrücke von 20 bar (Abb. 8.8a) bzw. 30 bar (Abb. 8.8b) ergibt sich ein eindeutiger Verlauf der eingetragenen Messwerte. Eine Verbindungslinie der aus den Messwerten gewonnenen Daten in Abbildung 8.8 ist dabei keinesfalls linear, da es im Bereich sehr kleiner Lastzustände bzw. Eduktgasmassenströmen zu einem sprunghaften Anstieg der Fläche unter dem Temperaturverlauf kommt (keine Messwerte vorhanden).

Werden die aus Abbildung 8.8 resultierenden effektiven Wärmeleitfähigkeiten über den normierten Massenstrom aufgetragen, so ergibt sich die Darstellung in Abbildung 8.9 mit einer zusätzlich eingetragenen Extrapolation der Messwerte.

Wie sich erkennen lässt, ergibt sich sowohl für die Untersuchungen mit dem 1D-Modell (Abb. 8.9a) als auch mit dem 2D-Modell (Abb. 8.9b) ein linearer Zusammenhang. Diese Linearität ist aus der Literatur bekannt [33]. Basierend

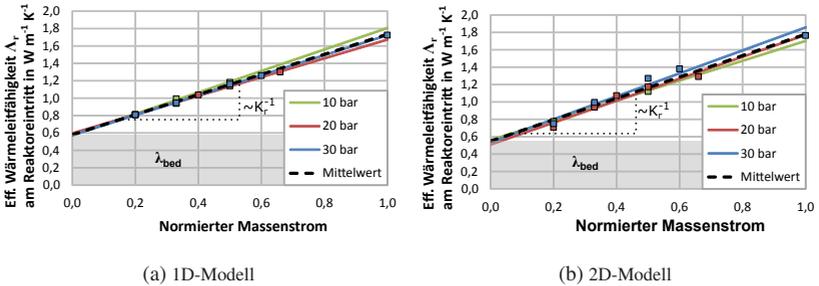


Abbildung 8.9: Numerisch bestimmte Verläufe der effektiven Wärmeleitfähigkeit des bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Festbettes für verschiedene Lastmodulationen (normierte Massenströme)

auf den Daten aus Abbildung 8.9 resultieren die in Tabelle 8.1 zusammengefassten Ruhebettleitfähigkeiten und Steigungsparameter.

Tabelle 8.1: Berechnete Ruhebettleitfähigkeiten und Steigungsparameter

	1D-Modell	2D-Modell
λ_{bett} in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,58	0,55
Steigungsparameter $K_1 (= 1/K_r)$	1/8,29	1/8,1

Eine Unterscheidung zwischen 0D/ 1D- und 2D-Modellierung ist notwendig, da sich die Berechnungen der Koeffizienten gemäß Kapitel 2.3.2 unterscheiden. Außerdem ist es nur mit Hilfe des 2D-Modells möglich, das Thermoelement in das numerische Modell zu integrieren. Dies stellt auch den größten Unterschied der Modelle dar und ist maßgeblich für die Abweichungen zwischen Abbildung 8.9a und 8.9b verantwortlich.

Wird die hier bestimmte Ruhebettleitfähigkeit mit den Werten aus Abbildung 5.9 in Kapitel 5.3.1 verglichen so zeigt sich, dass ein Wert von 0,55–0,58 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ nur mit der Bettmittelung $\lambda_{bett,bm3}$ (Gl. 5.12) und dem künstlichen Partikel $\lambda_{p,m3}$ (Gl. 5.9) erreicht werden kann. Auffällig ist auch, dass die deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit der inerten SiC-Partikel im Vergleich zu den Katalysatorpartikeln trotz des hohen Feststoffvolumenanteils von rund 66 % nicht ausschlaggebend ist. Dies ist insofern von großer Bedeutung, da zahlreiche Versuchsaufbauten zur Bestimmung der Kinetik heterogen kataly-

sierter Reaktionen mit SiC verdünnte Schüttungen verwenden, um damit unter anderem eine verbesserte Isothermie anstreben. Dies konnte allerdings durch die hier durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden.

8.3 Untersuchungen zur effektiven Reaktionsrate

Wie bereits zu Beginn des Kapitels dargestellt (vgl. Abb. 8.1), ist es mit der bisher verwendeten effektiven Reaktionsrate nicht möglich, die experimentellen Ergebnisse (besonders in Form von Temperaturverläufen über der Reaktorlänge) wiederzugeben. Bereits bei den ersten experimentellen Versuchen hat sich gezeigt, dass die effektive Reaktionsrate deutlich „schneller“ ist als im Voraus berechnet. Für eine Evaluation der Ursachen müssen die intrinsische Reaktionsrate sowie der innere und äußere Stofftransport, welche die effektive Reaktionsrate bestimmen, untersucht werden. Besonders problematisch ist dabei, dass die Einflussgrößen äußerer Stofftransport, innerer Stofftransport und intrinsische Reaktionsrate voneinander abhängen.

Zur Evaluation der effektiven Reaktionsrate basierend auf den experimentellen Ergebnissen gibt es zwei mögliche Vorgehensweisen. Zum Ersten könnte eine effektive Reaktionsrate, welche die Stofftransportvorgänge berücksichtigt, numerisch auf Grundlage der gemessenen Temperaturverläufe, der Gaszusammensetzungen am Austritt des Festbettreaktors und den vorher berechneten Wärmetransportparametern bestimmt werden. Da diese Vorgehensweise völlig von den Untersuchungen der intrinsischen Reaktionsraten anderer Autoren losgelöst wäre, könnten dabei auch widersprüchliche Aussagen wie komplett unterschiedliche Reaktionsteilordnungen von den Edukten auftreten. Die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit anhand von Temperaturprofilen und Gasaustrittszusammensetzungen wird in der Literatur nicht durchgeführt. Eine Ausnahme bildet dabei die Arbeit von *Hertwig und Adler* [82], welche ein System zur Kinetikbestimmung aus Verläufen eines gekühlten Festbettreaktors aufzeigt. Eine wichtige Voraussetzung dabei ist, dass die Stoff- und Wärmetransportparameter für das zu untersuchende System zugänglich und möglichst sicher sind. Da es sich bei den vorliegenden Untersuchungen um kaum untersuchte Katalysator-Inertmaterial-Festbetten handelt, liegt besonders beim Stofftransport eine hohe Unsicherheit vor. Auf Grundlage der oben genannten Gründe wird dieses Vorgehen verworfen.

Als zweite Vorgehensweise werden die Einzelfaktoren intrinsische Reaktions-

rate, innere und äußere Stofftransportlimitierung getrennt evaluiert und besonders bei der intrinsischen Reaktionsrate nur möglichst gesicherte Änderungen vorgenommen. Es wird also darauf geachtet, dass Nebenbedingungen aus der Literatur eingehalten werden. Dieser Ansatz erscheint wesentlich vielversprechender und wird in den folgenden Unterkapiteln angewandt.

8.3.1 Numerische Anpassung der intrinsischen Reaktionsrate

Die numerische Anpassung der intrinsischen Reaktionsrate basiert darauf, dass die beobachtete effektive Reaktionsrate wesentlich „schneller“ ist als in den numerischen Voruntersuchungen ermittelt und auf dem chemischen Zündverhalten bei niedrigen Temperaturen. Bereits bei 220 °C Betriebstemperatur kommt es zur Ausbildung eines ausgeprägten Hot-Spots.

Im Allgemeinen wird die Temperaturabhängigkeit von Reaktionen, die mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden können, primär durch die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor bestimmt. Reaktionen mit einer hohen Aktivierungsenergie sind sehr temperaturempfindlich, wobei Reaktionen mit einer geringen Aktivierungsenergie nur einen geringen Temperatureinfluss besitzen [115]. Wie aus den experimentellen Daten hervorgeht (Abb. 7.4) kann im vorliegenden Fall von einer geringen Aktivierungsenergie und damit einem geringen Temperatureinfluss ausgegangen werden.

In Gleichung 8.1 ist der massenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient der verwendeten Formalkinetik von *Koschany et al.* wiedergegeben [110] [180]. Der massenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient und die Eduktpartialdrücke sind im Allgemeinen dominante Einflüsse in den intrinsischen Formalkinetiken.

$$k_m = 6,8 \cdot 10^6 \text{ mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1} \cdot \exp \left\{ \frac{-77500 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\} \quad (8.1)$$

Um den Einfluss der Aktivierungsenergie auf den massenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten (Gl. 8.1) hervorzuheben, wurde in Abbildung 8.10 die Aktivierungsenergie in 10 %-Schritten reduziert. Damit gleichzeitig die Vergleichbarkeit beibehalten wird, wurde der präexponentielle Faktor so angepasst, dass der massenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient für die Bezugs-temperatur (250 °C) identisch bleibt. Dieser Ankerpunkt kann so verstanden werden, dass gesicherte Messungen der Kinetik bei 250 °C vorliegen, aber

Unsicherheiten bei der Aktivierungsenergie und dem präexponentiellen Faktor vorliegen. Somit ergeben sich aus den verschiedenen Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren mit steigender Temperatur signifikant unterschiedliche Verläufe des resultierenden massenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten.

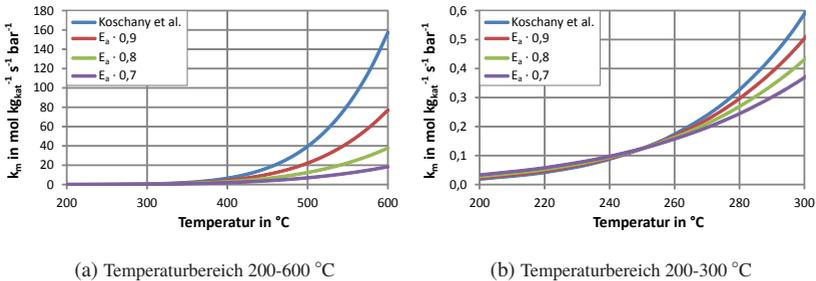


Abbildung 8.10: Einfluss der Aktivierungsenergie auf den massenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizient für verschiedene Temperaturen

Wie sich sehr deutlich erkennen lässt, nimmt die Steigung des massenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten über der Temperatur mit einer Verringerung der Aktivierungsenergie immer weiter ab. Durch dieses Abflachen wird der Einfluss der vorherrschenden Temperatur auf den Geschwindigkeitskoeffizienten und damit die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit reduziert.

In Abbildung 8.11 sind für eine Parametervariation die berechneten Temperaturverläufe in einem numerischen 2D-Modell dargestellt. Das verwendete Modell beinhaltet die Wärmetransportparameter der bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Schüttung aus Kapitel 8.2.1 und enthält das Multipoint-Thermoelement. Das in Kapitel 8.3.2 modifizierte Thiele-Modul und die in Kapitel 8.3.3 bestimmte Sherwood-Zahl sind ebenfalls integriert.

Abbildung 8.11a stellt die berechneten Temperaturverläufe bei verschiedenen Kühlmittel-/ Gaseintrittstemperaturen für die unveränderte Formalkinetik von *Koschany et al.* [110] [180] dar. Wie bereits bekannt, ist die effektive Reaktionsrate zu gering und es erfolgt nur ein sehr schwaches katalytisches Zünden bei einer Temperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$. Wird die zugrundeliegende Aktivierungsenergie um 10 % reduziert (Abb. 8.11b) kommt es für alle dargestellten Temperaturen zu einer ausgeprägten katalytischen Zündung. Eine Erhöhung des präexponentiellen Faktors (Abb. 8.11c) bewirkt ein ähnliches Verhalten wie die Reduktion

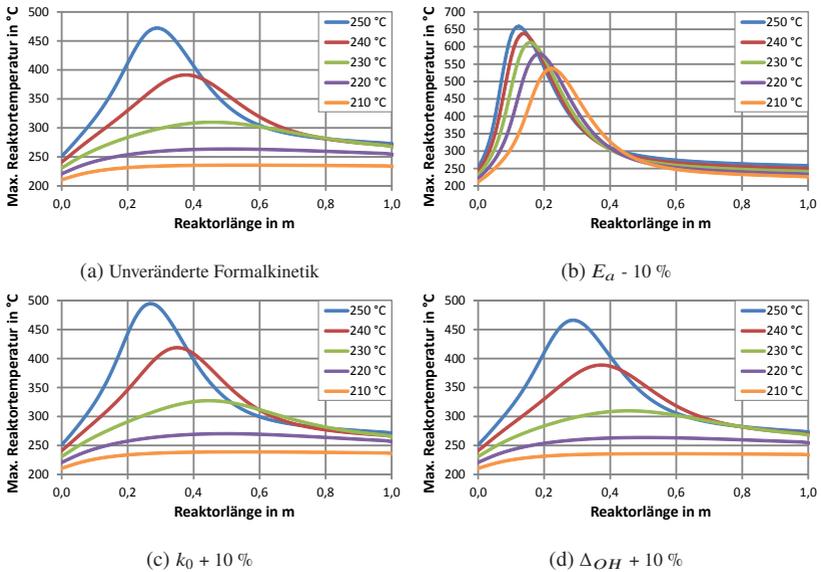


Abbildung 8.11: Einfluss ausgewählter Parameter auf den berechneten Temperaturverlauf im Reaktor (2D-Modell inkl. Multipoint-Thermoelement, Φ^{**} (Gl. 8.4) und Sherwood-Zahl aus Kapitel 8.3.3); 10 bar Gasdruck und 50 % Last

der Aktivierungsenergie, resultiert aber in wesentlich geringeren Temperaturänderungen. In Abbildung 8.11d ist die Auswirkung der Adsorptionenthalpie von OH dargestellt. Dieser Einfluss ist wenig markant.

Um die experimentellen Daten numerisch wiedergeben zu können, wurde die Aktivierungsenergie in der vorliegenden Arbeit auf 60 kJ mol^{-1} festgelegt. In der Literatur finden sich Aktivierungsenergien für die CO_2 -Methanisierung an Ni-Katalysatoren in einem Wertebereich von 60 bis $> 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ [37] [64] [97] [98] [111] bzw. nur $39,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [68]. Für heterogen katalysierte Prozesse kann die Aktivierungsenergie jedoch im Allgemeinen auf etwa $50\text{-}200 \text{ kJ mol}^{-1}$ eingegrenzt werden [94] [220]. Sehr niedrige Aktivierungsenergien (wie $39,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) können ein deutlicher Hinweis auf Stofftransportlimitierungen sein [94]. Begründet wird das in der Literatur [9] [115] über die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Porendiffusion mittels eines Arrhenius-Ansatzes. Tritt Porendiffusionslimitierung auf, überlagern sich Re-

aktion und Porendiffusion und es ergibt sich somit eine effektive (beobachtbare) Aktivierungsenergie E_{eff} nach Gleichung 8.2.

$$E_{eff} = \frac{E_{a,reak} + E_{a,diff}}{2} \quad (8.2)$$

Da die Aktivierungsenergie der Porendiffusion $E_{a,diff}$ in der Regel deutlich geringer ist als die der Reaktion $E_{a,reak}$ kann von einer signifikanten Unterschätzung der tatsächlichen Aktivierungsenergie der Reaktion ausgegangen werden. Unter Berücksichtigung des Parameterbereichs der gemessenen Aktivierungsenergien aus der Literatur ist die Verwendung von 60 kJ mol^{-1} als Aktivierungsenergie gerechtfertigt. Die Verringerung der Aktivierungsenergie wird durch die Kinetikmessungen von *Koschany et al.* [110] [180] untermauert, die angeblich bei isothermen Bedingungen durchgeführt wurden. Bei einer eigens aufgestellten numerischen Simulation des experimentellen Aufbaus von *Koschany et al.* sind Temperaturerhöhungen in der Katalysatorschüttung von bis zu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet worden. Der Aufbau des verwendeten numerischen Modells ist im Anhang A.4 beschrieben. Diese Nicht-Isothermie kann durch die Platzierung der Temperaturmessung am Schüttungsausstritt kaum gemessen werden. Wird aus diesen Daten anhand des Arrheniusgraphen die Aktivierungsenergie bestimmt, so kommt es zu einer Überschätzung der Aktivierungsenergie.

Die für diese Arbeit angepassten und ursprünglichen Werte der LHHW-Formalkinetik von *Koschany et al.* [110] [180] sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Tabelle 8.2: Für diese Arbeit angepassten Parameter der LHHW-Formalkinetik von *Koschany et al.* [110] [180]

Parameter	ursprünglicher Wert	angepasster Wert	Einheit
E_a	77,5	60,0	kJ mol^{-1}
k_0	$6,81 \cdot 10^6$	$2,30 \cdot 10^6$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
ΔH_{OH}	22,4	53,8	kJ mol^{-1}

Die Reduzierung des präexponentiellen Faktors wurde vorgenommen, um die Anfangssteigung des Temperaturverlaufs (s_z in Abb. 8.2) wiedergeben zu können. Die Erhöhung des Adsorptionskoeffizienten von Wasser (ΔH_{OH}) erzeugt dagegen eine stärkere Hemmung bei hohen Produktkonzentrationen und deckt

sich mit Ergebnissen anderer Autoren [89] [230], welche eine signifikante Hemmung durch chemisch produziertes Wasser feststellten. Basierend auf den angepassten Parametern der LHHW-Formalkinetik ergeben sich die in Abbildung 8.12 dargestellten Temperaturverläufe.

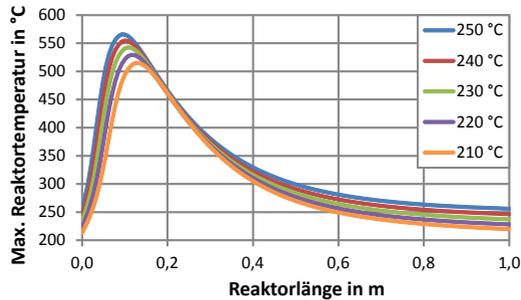


Abbildung 8.12: Berechnete Temperaturverläufe mit modifizierten Parametern aus Kapitel 8.2; (2D-Modell inkl. Multipoint-Thermoelement, Φ^{**} (Gl. 8.4) und Sherwood-Zahl aus Kapitel 8.3.3). 10 bar Gasdruck und 50 % Last

Wie aus Abbildung 8.12 zu entnehmen ist, kommt es für alle aufgetragenen Kühlmittel-/ Gaseintrittstemperaturen zu einer katalytischen Zündung. Eine Temperaturerhöhung bewirkt analog zu den experimentellen Ergebnissen (Abb. 7.5a) nur noch eine geringe Erhöhung der Maximaltemperatur. Es ist allerdings zu beachten, dass eine weiter stromabwärts startende Reaktion nicht wiedergegeben werden kann und selbst bei einer Kühlmittel-/ Gaseintrittstemperatur von 210 °C noch eine katalytische Zündung erfolgt.

Die vorausgegangene numerische Anpassung der LHHW-Formalkinetik darf nur im Kontext der Stofftransportlimitierung verstanden werden. Die Beschreibung der intrinsischen Formalkinetik der CO_2 -Methanisierung an unterschiedlichen Katalysatoren ist noch Gegenstand der Forschung. So ist es gemäß *Hubble (2018)* [89] gegenwärtig noch nicht möglich, den gesamten Umsatzbereich der CO_2 -Methanisierung mit einer einzelnen LHHW-Formalkinetik abzubilden. Auch die von *Weatherbee* [217] berichtete Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur ist ein möglicher Beleg für die breite Streuung der berichteten Aktivierungsenergien. Selbst bei den Teilordnungen der beteiligten Reaktanten herrscht noch keine Einigkeit anderer Autoren [89] [217] [230].

8.3.2 Numerische Anpassung des Thiele-Moduls

In der numerischen Vorauslegung (Kap. 4) wurde die innere Stofftransportlimitierung mit einem Thiele-Ansatz berücksichtigt. Dieser gilt streng genommen nur für Formalkinetiken der Form eines Potenzansatzes. Für die verwendete LHHW-Kinetik von *Koschany et al.* (Gl. A.15) gibt es verschiedene Anpassungsmöglichkeiten des Thiele-Moduls in der Literatur [62] [88] [131] [165] [220].

Eine weitere Möglichkeit ist, die Reaktion im Katalysator numerisch zu simulieren und die Definition des Thiele-Moduls auf Grundlage des Verlaufs der intrinsischen Reaktionsrate über der Katalysatortiefe anzupassen [100] [114].

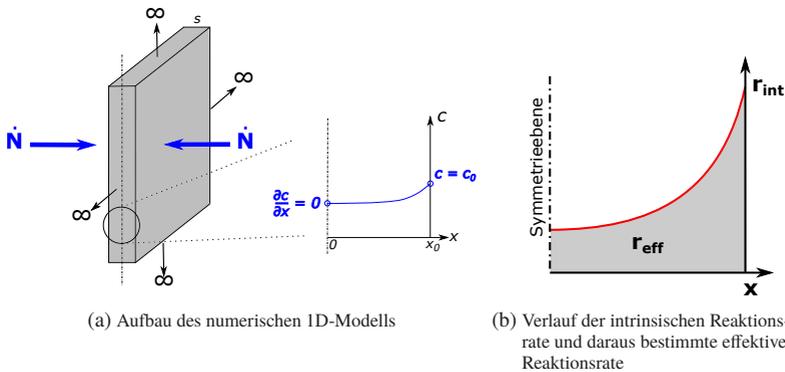


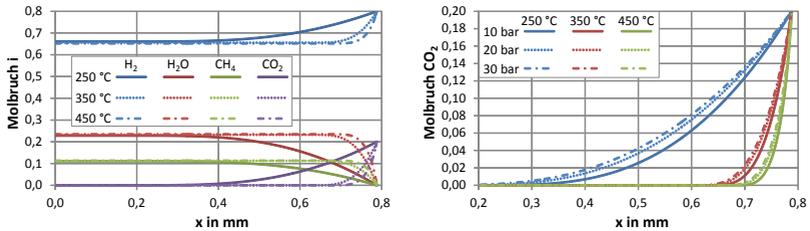
Abbildung 8.13: Schematische Darstellung des verwendeten 1D-Modells zur Untersuchung des Stofftransports in den Katalysatorporen und Darstellung der effektiven Reaktionsrate

Bei der Geometrie des simulierten Katalysatorpartikels (Abb. 8.13a) handelt es sich um eine unendlich ausgedehnte Platte mit der halben Wandstärke von 0,78 mm. Die halbe Wandstärke wurde so gewählt, dass die Platte das selbe Volumen-zu-Außenoberfläche-Verhältnis (vgl. Tab. 5.6) wie der betrachtete Katalysatorpartikel besitzt. Das dreidimensionale Problem reduziert sich somit auf eine Raumdimension, wodurch sich der Rechenaufwand beträchtlich reduziert. Weitere relevante Katalysatoreigenschaften wie Porosität, Porendurchmesser etc. sind ebenfalls identisch zu den in Kapitel 5 bestimmten Werten.

Die effektive Reaktionsrate inklusive innerer Stofftransportlimitierung ergibt

sich aus dem Integral der Reaktionsrate über die Plattendicke (Abb. 8.13b) [75]. Für die Berechnungen mit dem 1D-Plattenmodell wurden an der Plattenaußenseite verschiedene Gaszusammensetzungen eingestellt, welche den gesamten Reaktionsfortschritt der CO_2 -Methanisierung darstellen (0-90 % Umsatz). Als weitere Randbedingung wird das Modell als isotherm und ohne das Vorhandensein von Druckgradienten angenommen. Die Parameter Temperatur und Gasdruck wurden über einen weiten Bereich variiert, die den Betriebsbereich aus Kapitel 7 abbilden.

In Abbildung 8.14a ist der Speziesverlauf über die halbe Plattendicke für verschiedene Temperaturen dargestellt und in Abbildung 8.14b der Molbruchverlauf von CO_2 für verschiedene Drücke und Temperaturen aufgetragen. Be-



(a) Verlauf der Speziesmolbrüche bei verschiedenen Temperaturen und 10 bar Gasdruck (b) Verlauf des Molbruchs CO_2 bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

Abbildung 8.14: Numerische Speziesverläufe über die halbe Plattendicke des 1D-Modells für stöchiometrische H_2/CO_2 Mischungen

züglich der Speziesverläufe (Abb. 8.14a) nimmt die Konzentration von Wasserstoff mit steigender Eindringtiefe nur wenig ab. Dies ist der hohen Diffusivität von Wasserstoff geschuldet. Kohlenstoffdioxid dagegen besitzt eine deutlich geringere Diffusivität und limitiert die Reaktion durch ein Verarmen im Inneren. Somit ergibt sich der Sättigungswert des H_2 -Konzentrationsverlaufs durch das Fehlen des Reaktionspartners CO_2 . Mit steigender Temperatur nimmt die intrinsische Reaktionsrate zu (Arrhenius-Gleichung in der LHHW-Formalkinetik). Somit beschränken sich die Konzentrationsgradienten auf einen oberflächennahen Bereich. Dieses Verschieben der Gradienten mit höheren Temperaturen hin zur Plattenoberfläche lässt sich ebenfalls bei den CO_2 -Molbruchverläufen in Abbildung 8.14b erkennen. Mit steigendem Gasdruck dringt CO_2 aufgrund eines höheren effektiven Porendiffusionskoeffizienten tiefer in den Katalysator ein. Dies wird wiederum durch die Druckabhängigkeit

der binären Diffusionskoeffizienten verursacht.

Basierend auf den in Abbildung 8.14a dargestellten Speziesverläufen wurden Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit über die halbe Plattendicke integriert und somit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit inklusive innerer Stofftransportlimitierung bestimmt.

Um daraus einen analytischen Ausdruck des Thiele-Moduls zu entwickeln, wurden zwei mögliche Thiele-Modul-Modifikationen betrachtet. Zum Ersten wurde der Hemmterm der LHHW-Formalkinetik ($HEMM$)² integriert (Gl. 8.3). Dies kann als eine Art Potenzansatz gedeutet werden bei dem der Hemmterm den massenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten teilt. Dadurch dass $HEMM$ für die untersuchten Betriebsbedingungen $\gg 1$ ist, wird das Thiele-Modul kleiner und der Porenwirkungsgrad (vgl. Abb. 2.30) steigt.

$$\Phi^* = \frac{V_p}{A_{p,ext}} \cdot \sqrt{\frac{k_m \cdot R \cdot T \cdot \rho_p}{(HEMM)^2 \cdot D_{eff,CO_2}}} \quad (8.3)$$

Eine weitere untersuchte Möglichkeit ist die Reaktionsteilordnung des CO₂ Partialdrucks auf 0 zu setzen und gleichzeitig die CO₂-Konzentration im Thiele-Modul Ausdruck zu berücksichtigen (Gl. 8.4).

$$\Phi^{**} = \frac{V_p}{A_{p,ext}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{k_m \cdot R \cdot T \cdot \rho_p}{(HEMM)^2 \cdot D_{eff,CO_2} \cdot 1 [\text{bar}]} \cdot \frac{c_{H_2,b}^{0,5}}{c_{CO_2,b}^{0,5}}} \quad (8.4)$$

Der Konzentrationsausdruck von H₂ zu CO₂ in der Bulkphase (Gl. 8.4) nimmt zwar für stöchiometrische Mischungen einen festen Wert an, erzeugt aber ein höheres Thiele-Modul (niedriger Porenwirkungsgrad) bei unterstöchiometrischen H₂/CO₂ Gemischen. Die genannte Reduktion der Reaktionsteilordnung von CO₂ auf 0 deckt sich mit der Arbeit anderer Autoren [89] [217] [230], in der Uneinigkeit über die jeweiligen Speziesteilordnungen herrscht und oft auch eine Reaktionsteilordnung von 0 für CO₂ bestimmt wurde.

Als letzter Schritt wurden die analytisch berechneten Partikelnutzungsgrade (Tab. 2.7 „Alle Geometrien“) aus den Thiele-Moduli gemäß Tabelle 2.7, der ersten modifizierten Thiele Zahl Φ^* (Gl. 8.3) und der zweiten modifizierten Thiele-Zahl Φ^{**} (Gl. 8.4) mit den Werten der Simulation verglichen. Hierfür wurde für jede Zusammensetzung (1 bis 12) und dem gesamten Temperaturbereich (250-650 °C) der relative Fehler $E_{rel}(T)$ zwischen dem numerisch

bestimmten Porennutzungsgrad $\eta_{sim}(T)$ und den analytisch berechneten Porennutzungsgraden $\eta_{ana}(T)$ betrachtet (Gl. 8.5).

$$E_{rel}(T) = \left(\frac{\eta_{sim}(T) - \eta_{ana}(T)}{\eta_{sim}(T)} \right)^2 \quad (8.5)$$

Der relative Gesamtfehler $E_{rel,ges}$ für eine untersuchte Zusammensetzung wurde gemäß Abbildung 8.15a berechnet, indem die zu einem Punkt gehörigen relativen Fehler über den Temperaturbereich (250-650 °C) aufsummiert wurden (Gl. 8.6).

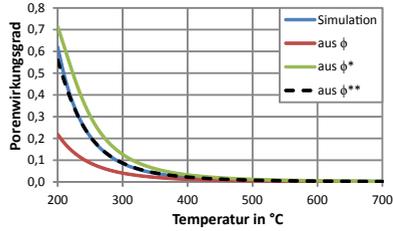
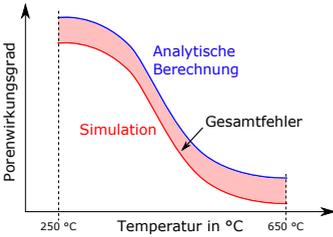
$$E_{rel,ges} = \frac{\sum_{T_0}^{T_N} E_{rel}(T)}{N} \quad (8.6)$$

In Abbildung 8.15b ist der Verlauf der verschiedenen berechneten und des aus der 1D-Simulation gewonnenen Porenwirkungsgrades beispielhaft abgebildet. Durch die Modifikationen des Thiele-Moduls ergeben sich deutlich höhere Porenwirkungsgrade als ohne Modifikation. Somit hemmt der interne Stofftransport weniger und die effektive Reaktionsrate wird erhöht. Das zweite modifizierte Thiele-Modul (Φ^{**} , Gl. 8.4) bildet dabei den simulierten Porenwirkungsgrad über den gesamten Temperaturbereich genauer ab und liegt zwischen den Absolutwerten der anderen Thiele-Moduli.

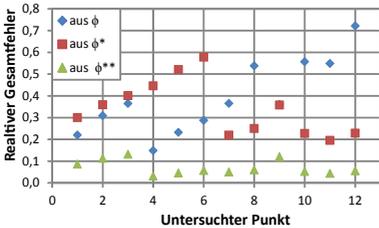
In Abbildung 8.15c ist der relative Gesamtfehler für alle untersuchten Gaszusammensetzungen und Gasdrücke aufgetragen. Die zweite Thiele-Modul-Modifikation weist für alle untersuchten Zusammensetzungen einen niedrigeren Gesamtfehler auf und wird daher für die weiteren Berechnungen verwendet.

8.3.3 Numerische Anpassung des externen Stoffübergangskoeffizienten

Werden die Ergebnisse aus der Anpassung der intrinsischen Reaktionsrate (Kap. 8.3.1) und dem Stofftransport im Katalysator (Kap. 8.3.2) numerisch implementiert, so kommt es bei der gleichzeitigen Verwendung der Gleichungen zur Beschreibung des externen Stofftransports aus Kapitel 2.3.4 zu höheren Temperaturen im Hot-Spot als experimentell gemessen. Dieser Effekt ist besonders bei geringen Massenströmen signifikant und es treten um bis zu 50 °C höhere Temperaturen als experimentell bestimmt, auf. Dies ist beispielhaft in Abbildung 8.16 dargestellt.



(a) Schematische Darstellung der relativen Gesamtfehlerberechnung (b) Verlauf der analytisch berechneten Porenwirkungsgrade und aus der 1D-Modell Berechnung



(c) Relativer Gesamtfehler für die untersuchten Gasgemische und Drücke

Abbildung 8.15: Vergleich der simulierten und analytisch bestimmten Porennutzungsgrade aus den verschiedenen Thiele-Moduli

Die Fläche unter den Temperaturverläufen (A_T in Abb. 8.2) stimmt dabei mit experimentell bestimmten Werten überein, woraus sich eine adäquate numerische Wiedergabe des Wärmetransports im bidispersen Festbett ableitet. Die Lage der Hot-Spots in axialer Richtung ($T_{max}(x)$ in Abb. 8.2) wird ebenfalls korrekt dargestellt.

Eine klare Anwendung der Definition des externen Wirkungsgrades (Gl. 2.70 ff.) bzw. der Sherwood-Zahl Korrelation (Gl. 2.73 ff.) auf die jeweilige charakteristische Fläche/ Länge ist für das verwendete bidisperse Katalysator-Inertmaterial-Festbett nicht möglich. Aus diesem Grund wurden aus den Messdaten empirische Korrelationen der Sherwood-Zahl für das numerische 0D- bzw. 2D-Modell erstellt. Der grundsätzliche aus der Literatur [214] bekannte Aufbau aus Reynolds- und Schmidt-Zahl wurde beibehalten. Die Unterscheidung zwischen 0D-Modell bzw. 2D-Modell orientiert sich an der jeweiligen Berechnung der Wärmeübertragung, für welche die zugrundeliegenden Glei-

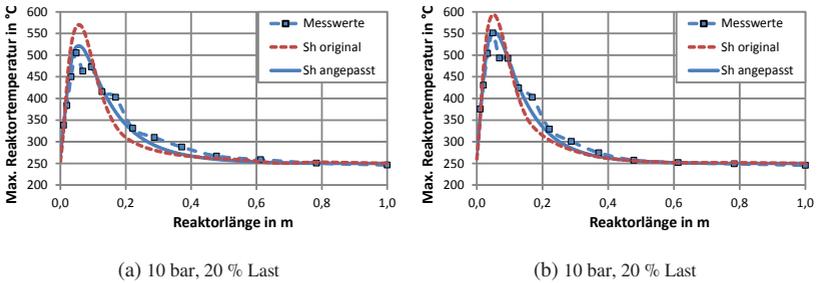


Abbildung 8.16: Vergleich von Messwerten, Simulationsergebnissen mit Sherwood-Zahl gemäß Gleichungen 2.73 ff. und angepasster Sherwood-Zahl wie in Abbildung 8.18c (2D-Modell)

chungen ebenfalls unterschiedlich sind (Analogie von Wärme- und Stoffübertragung). Als charakteristische Länge der Sherwood-Zahl (Gl. 2.73) wurde die Berechnung mittels Gleichung 2.38 durchgeführt. Für die massenbezogene spezifische Oberfläche $A_{m,ext}$ des externen Wirkungsgrades (Gl. 2.70) wurde die von reinem Katalysator verwendet (Tab. 5.6). Die in der vorliegenden Arbeit empirisch bestimmten Sherwood-Zahl Korrelationen sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

Tabelle 8.3: Sherwood-Zahl Korrelationen für die numerische Simulation des bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Festbettreaktors

0D/1D	2D
Sh	$= \max (Sh_1, Sh_2)$
$Sh_1:$	$0,222 + 0,246 \cdot Re_p^{0,513} \cdot Sc_p^{1/3}$
$Sh_2:$	$\frac{(0,0063 \cdot Re_p - 0,307) \cdot Re_p^{0,46} \cdot Sc_p}{1 + 1,175 \cdot (Sc_p^{2/3} - 1)}$
	$\frac{0,001766 \cdot Re_p^{1,62} \cdot Sc_p}{1 + 1,0531 \cdot (Sc_p^{2/3} - 1)}$

In Abbildung 8.17 sind die berechneten Sherwood-Zahlen für den in der vorliegenden Arbeit relevanten normierten Massenstrombereich (Lastmodulation 20-100 %) am Reaktoreintritt bei 250 °C dargestellt. Ein effektiver Einfluss des Gasdrucks existiert dabei nicht.

Wie sich erkennen lässt (Abb. 8.17), verlaufen die empirischen Sherwood-Zahl-Korrelationen annähernd parallel zu den Werten, die aus den Gleichungen

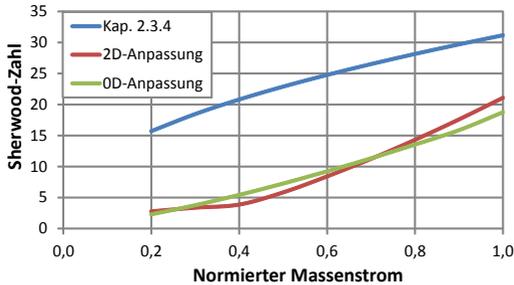


Abbildung 8.17: Vergleich der verschiedenen Sherwood-Zahl-Korrelationen am Reaktoreintritt (250 °C)

2.73 ff. berechnet wurden. Die charakteristische Zunahme der Sherwood-Zahl mit steigendem Massenstrom bleibt vollständig erhalten. Durch die numerische Implementierung der neu entwickelten Sherwood-Zahl-Korrelationen ergeben sich bei geringen Massenströmen niedrigere externe Stofftransportwirkungsgrade, was zu einer Absenkung der Hot-Spot Temperatur führt.

In Abbildung 8.18 sind ausgewählte numerische und experimentell gemessene Temperaturen im Festbettreaktor vergleichend dargestellt. Wie sich aus Abbildung 8.18 erkennen lässt, zeigen die numerischen und experimentellen Temperaturverläufe eine hohe Übereinstimmung. Für den Bereich der höchsten Temperaturen befindet sich die Reaktor Temperatur, die aus numerischen Berechnungen ermittelt wurde über den experimentell gemessenen Werten. Dies ist primär dem fehlenden Multipoint-Thermoelement geschuldet, welches mit dem 0D-Modell nicht abgebildet werden kann.

In Abbildung 8.19 sind die numerischen Temperaturverläufe aus einem 2D-Modell inklusive Multipoint-Thermoelement und die experimentell gemessenen Temperaturen dargestellt. Die Temperaturverläufe weisen analog zu den Ergebnissen des 0D-Modells (Abb. 8.18) eine sehr hohe Übereinstimmung auf. Auftretende Tendenzen wie steigende Maximaltemperatur mit höherer Lastmodulation werden in allen Fällen passend wiedergegeben. Der experimentell beobachtete geringe Einfluss auf die Temperaturverläufe mit steigendem Gasdruck (Abb. 8.19d) wird ebenfalls richtig dargestellt. Die Temperaturmaxima der Berechnungen liegen durch das Implementieren des Multipoint-Thermoelements im 2D-Modell wie zu erwarten unter denen des 0D-Modells (Abb. 8.18).

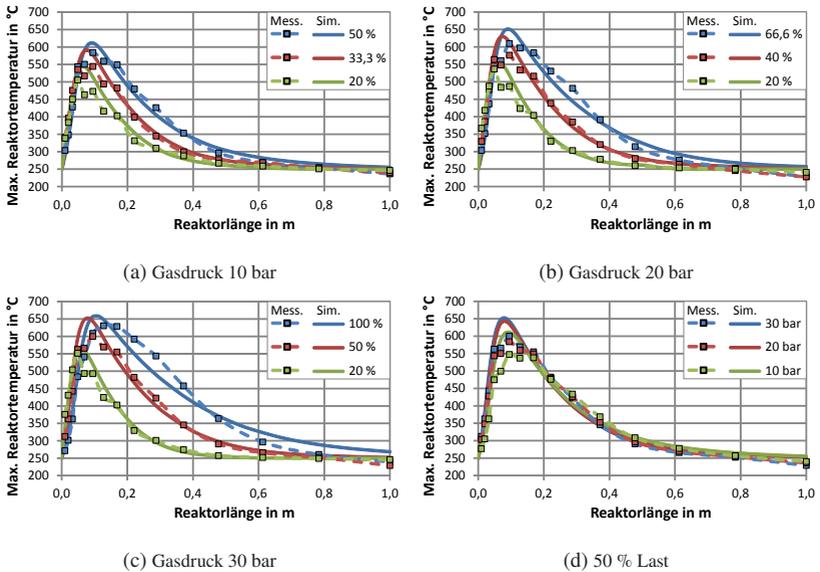


Abbildung 8.18: Vergleich der experimentell gemessenen Werte (gestrichelte Linie) mit den numerischen 0D-Modell-Ergebnissen

Für einen vollständigen Vergleich von Numerik und Experiment sind in Abbildung 8.20 die berechneten (0D- und 2D-Modell) und die experimentell gemessenen Umsätze am Reaktorausritt aufgetragen. Die Darstellung des Umsatzes über der Verweilzeit (bezogen auf Reaktoreintritt) wurde gewählt, um den Einfluss des Gasdrucks herauszustellen. Bei identischem Massenstrom an Edukten steigt die Verweilzeit linear mit dem Gasdruck an. Wie aus Abbildung 8.20 entnommen werden kann, steigt der gemessene und berechnete Umsatz mit der Verweilzeit. Bei hohen Verweilzeiten sind die berechneten und gemessenen Umsätze fast identisch. Bei geringeren Verweilzeiten kommt es zu Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Umsätzen, wobei besonders der gemessene Umsatz bei 10 bar und 8,2 s Verweilzeit heraussticht. Werden die berechneten Umsätze der beiden numerischen Modelle miteinander verglichen, so sind diese annähernd identisch.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei der numerischen Modellierung des vorliegenden Festbettreaktors eine sehr hohe Übereinstimmung

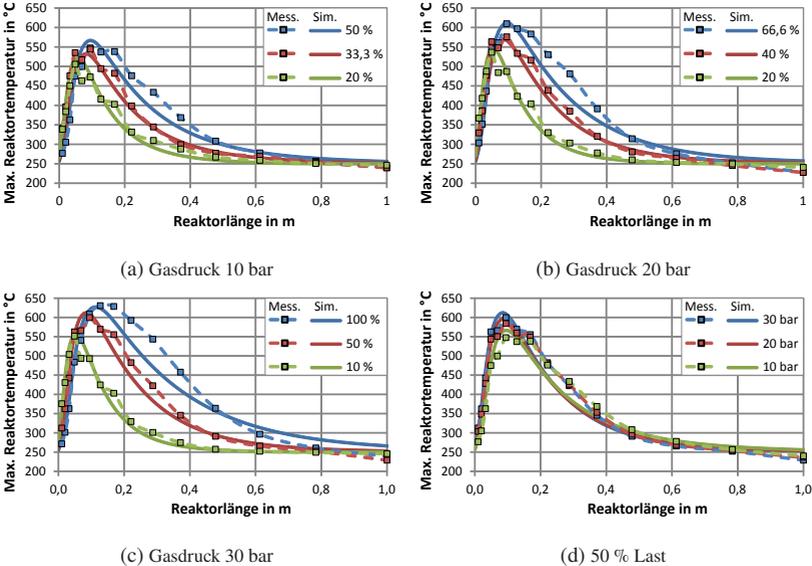


Abbildung 8.19: Vergleich der experimentell gemessenen Werte (gestrichelte Linie) mit den numerischen 2D-Modell- (inkl. Multipoint-Thermoelement) Ergebnissen

erreicht wurde, wobei die numerische Modellkomplexität nur eine untergeordnete Rolle spielt. Nachdem der Wärmetransport für das bidisperse Festbett mit Hilfe der numerischen Modelle detailliert untersucht und beschrieben wurde, bestand die Problematik, dass eine entkoppelte Betrachtung von intrinsischer Reaktionsrate, innerem und äußerem Stofftransport nicht möglich ist. Im Falle der intrinsischen Formalkinetik wurde die Aktivierungsenergie herabgesetzt um besonders das katalytische Zünden bei niedrigen Kühlmittel-/Gaseintrittstemperaturen (220-240 °C) abbilden zu können. Für die innere Stofftransportlimitierung konnte auf Grundlage der modifizierten intrinsischen Formalkinetik ein passender analytischer Thiele-Modul-Ausdruck entwickelt werden. Bezüglich der externen Stofftransportlimitierung ist die Anwendung etablierter Korrelationen aus der Literatur auf das vorliegende verdünnte Festbett problematisch. Daher wurden Sherwood-Zahl Korrelationen entwickelt, die die Messwerte in Bezug auf Temperaturverlauf und Umsatz am Reaktoraustritt mit sehr hoher Übereinstimmung wiedergeben. Die Modifikation der

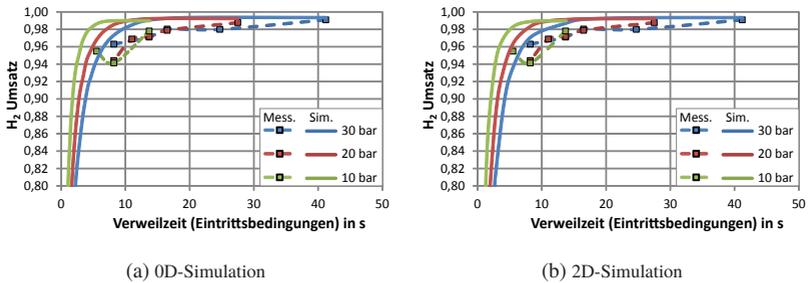


Abbildung 8.20: Vergleich von berechneten (0D-, 2D-Modell) und experimentell gemessenen Umsätzen am Reaktoraustritt

Beschreibung des Wärme- und Stoffübergangs im vorliegenden Festbett stehen durch die Analogie von Wärme- und Stoffübergang in Einklang.

8.4 Entwicklung eines numerischen teilaufgelösten 3D-Festbettreaktormodells

Bisherige numerische Untersuchungen waren auf homogenisierte Modelle begrenzt. Eine Aussage über die explizite Temperatur der jeweiligen Katalysatorpartikel ist damit nicht möglich, da keine getrennte Energiebilanz für die feste Phase (Katalysator und Inertmaterial) aufgestellt werden kann. Der Grund liegt darin, dass nicht der gesamte Feststoffanteil katalytisch aktiv ist und es auch keine kontinuierliche Wärmeleitung zwischen den Katalysatorpartikeln, an denen die Reaktionswärme freigesetzt wird, gibt. Um vor allem Aussagen über die Überhitzung der Katalysatorpartikel treffen zu können, wurde ein numerisches teilaufgelöstes Modell entwickelt. Dieses besteht aus den Katalysatorpartikeln, die in ihrer Dimension aufgelöst werden und porös sind, sowie einer quasihomogenen Phase bestehend aus Inertmaterial und den gasförmigen Reaktionsprodukten bzw. -produkten. In Abbildung 8.21 ist das teilaufgelöste numerische Reaktormodell schematisch dargestellt.

Bisher ist kein vergleichbares Modell aus der Literatur bekannt, welches die Katalysatorpartikel in einer Matrix aus inerten Partikeln inklusive Reaktion beschreibt. Der große Vorteil von diesem numerischen teilaufgelösten Festbettmodell liegt darin, dass der Wärme- und Stofftransport an und in den

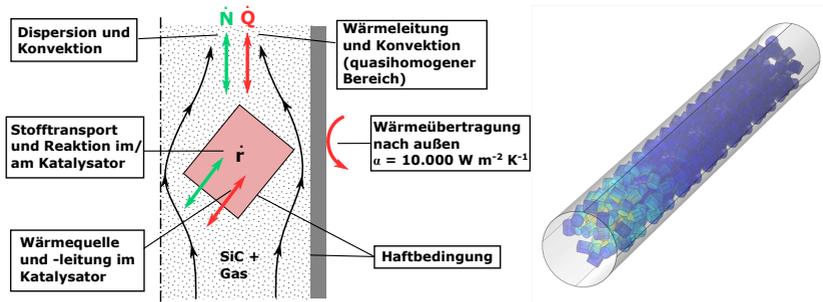


Abbildung 8.21: Schematische Darstellung des numerischen teilaufgelösten Festbettreaktormodells

porösen Katalysatorpartikeln numerisch abgebildet wird. Eine Verwendung von Porenwirkungsgraden und externen Wirkungsgraden ist daher nicht nötig. Die Homogenisierung der inerten SiC-Partikel wurde aufgrund der hohen Anzahl von Partikeln vorgenommen. Ein Meter Reaktionsrohr mit der in Kapitel 7 angewendeten Verdünnung entspricht etwa 1.500 Katalysatorpellets und 26.000 SiC-Partikeln. Dies ist gegenwärtig numerisch nur mit sehr hohem Rechenaufwand zu bewerkstelligen. Aufgelöste Festbettsimulationen in der Literatur begrenzen sich gegenwärtig auf ein- bis zweistellige Partikelanzahlen [48] [50] [123] [153] [218] und/ oder treffen Vereinfachungen bezüglich der Reaktion (z.B. Oberflächenreaktion an nicht porösen Partikeln) [50] [96] [153] [218]. Eine Übersicht zum aktuellen Stand der partikel aufgelösten Festbettreaktormodellierung mittels CFD findet sich in [96].

Für die Berechnung des numerischen teilaufgelösten Festbettreaktormodells wurde die Reaktorlänge auf 30 cm begrenzt. Dies ist ausreichend um den Bereich des Hot-Spots aufzulösen. Von den genannten 30 cm Modelllänge sind 26,5 cm katalytisch aktiv und jeweils eine kurze Einlauf- und Auslaufstrecke integriert, welche die numerische Stabilität erhöhen. Das Modell besitzt insgesamt 2,2 Mio. Gitterzellen und benötigt eine Rechenzeit von durchschnittlich 10 h auf 40 Kernen (Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2660 v4 at 2.00 GHz) mit jeweils 6.400 MB verfügbarem Arbeitsspeicher. Die zylindrischen Katalysatorpartikel wurden ohne Zufallsalgorithmus möglichst gleichmäßig verteilt. Das Multipoint-Thermoelement aus den experimentellen Untersuchungen wurde zur Vereinfachung numerisch nicht integriert.

In Abbildung 8.22 ist die Temperatur-, axiale Geschwindigkeits- und CO_2 -Molbruchverteilung für eine Schnittebene durch das Modell dargestellt. Der

zugehörige Gasdruck liegt bei 30 bar und 100 % Last, was folglich dem Messpunkt mit der höchsten Maximaltemperatur (vgl. Abb. 7.6) entspricht.

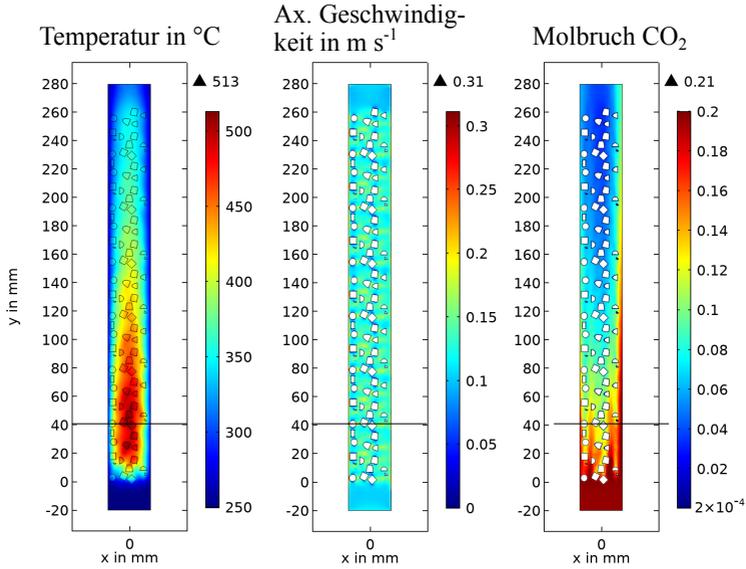
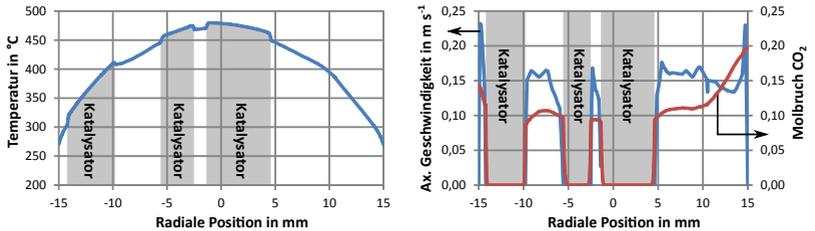


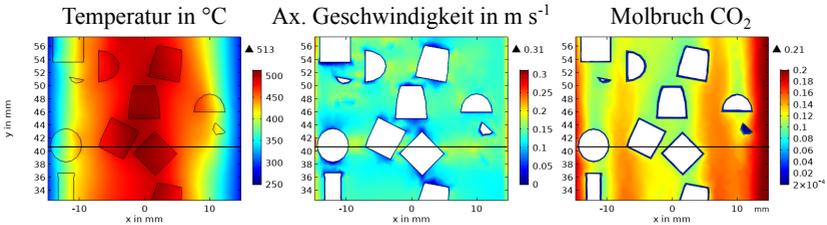
Abbildung 8.22: Temperatur-, axiale Geschwindigkeits- und CO_2 -Molbruchverteilung für eine Schnittenebene durch das 3D-Modell

Wie sich aus Abbildung 8.22 erkennen lässt, kommt es rund 4 cm nach Beginn der Katalysator-Inertmaterial-Schüttung zu einem Temperaturmaximum von 513 °C im Zentrum. Ein signifikanter Temperaturunterschied zwischen Katalysatorpartikeln und umgebender quasihomogener Matrix besteht nicht (vgl. Abb. 8.23a). Dies kann teilweise dem Modell geschuldet sein, welches einen direkten Kontakt zwischen Katalysatorpartikeln und homogenisierter SiC-Phase ohne Wärmeübertragungswiderstand annimmt. Die Verteilung der Geschwindigkeitskomponente in axialer Richtung (Abb. 8.22) verdeutlicht eine relativ homogene Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit mit Zonen reduzierter Geschwindigkeit in strömungsabgewandter Richtung hinter Katalysatorpartikeln. Geschwindigkeitsmaxima von bis zu 0,31 m s^{-1} treten in unmittelbarer Nähe zur Wand, aufgrund der Haftbedingung und dem radialen Porositätsverlauf, auf. Bezüglich dem Molbruch von CO_2 kommt es am rechten Rand der Darstellung (Abb. 8.22) zu einem Bypassseffekt. Wie ersichtlich ist, befinden

sich an diesem Rand im Vergleich zum linken Rand weniger Katalysatorpartikel und damit reagiert das Edukt CO_2 vermindert ab. Der in Abbildung 8.22 dargestellte horizontale Strich bei einer axialen Position von 41 mm markiert den Bereich der höchsten Temperaturen. Zugehörige Werte der Temperatur-, axialer Geschwindigkeits- und CO_2 -Molbruchverteilung sind in Abbildung 8.23 über der radialen Koordinate und vergrößert als 2D-Schnittebene dargestellt.



(a) Temperaturverlauf (b) Axialer Geschwindigkeits- und CO_2 -Molbruchverlauf



(c) Schnittebenen der Temperatur, axialer Geschwindigkeit und CO_2 -Molbruch

Abbildung 8.23: Radiale Verläufe der Temperatur-, axialer Geschwindigkeits-, CO_2 -Molbruchverteilung sowie Ausschnitte des Hot-Spot-Bereichs aus Abbildung 8.22

In Abbildung 8.23a verdeutlicht der Temperaturverlauf in radialer Richtung die geringe Temperaturerhöhung der Katalysatorpartikel gegenüber dem umgebenden quasihomogenen Bereich. Dies bedeutet, dass die Reaktionswärme, die am/im Katalysatorpartikel frei wird, effektiv an die Gasströmung und das inerte SiC abgegeben wird. Somit ist keine signifikante Partikelüberhitzung vorhanden. Abbildung 8.23b gibt die Verläufe von axialer Geschwindigkeits- und CO_2 -Molbruchverteilung wieder. Innerhalb der Katalysatorpartikel wird aufgrund einer sehr geringen Permeabilität die axiale Strömungsgeschwindigkeit nahezu 0. In unmittelbarer Wandnähe erreicht die axiale Strömungsgeschwindigkeit

ein Maximum, was unter anderem auf die Erhöhung der Schüttungsporosität zurückzuführen ist. Der CO_2 -Molbruchverlauf verdeutlicht den in Abbildung 8.22 gezeigten Bypassseffekt am rechten Rand der Geometrie. Außerdem kann ansatzweise erkannt werden, wie CO_2 ins Katalysatorpartikelinnere eindringt (Abb. 8.23b). Eine vergrößerte Abbildung der CO_2 -Molbruchverteilung ist in Abbildung 8.24 dargestellt.

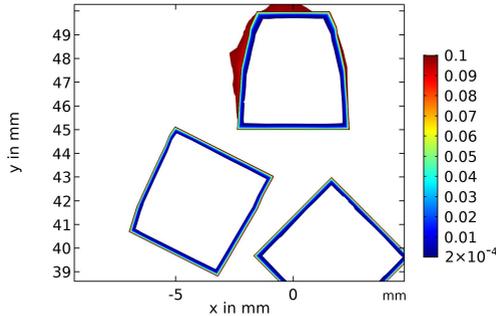


Abbildung 8.24: Vergrößerte Darstellung aus Abbildung 8.23c mit angepasster Farbskala

Bei einer noch höheren Vergrößerung kann festgestellt werden, dass die signifikanten CO_2 -Molbruchgradienten rund $400 \mu\text{m}$ in die porösen Katalysatorpartikel eindringen, wobei dieser Wert stark vom ausgewählten Partikel und dessen Position im Reaktor abhängt. In Abbildung 8.25 ist ein Vergleich zwischen experimentellen Messdaten der Temperaturverläufe im Festbettreaktor und numerisch berechneten Temperaturprofilen für vier verschiedene Betriebspunkte dargestellt.

Wie aus Abbildung 8.25 hervorgeht sind die berechneten Temperaturmaxima im Vergleich zu den Messdaten um rund $100 \text{ }^\circ\text{C}$ niedriger. Dies ist der Wärmeleitfähigkeit der inerten Schüttung geschuldet, welche die Reaktionswärme zu stark abführt. Als Grund kann ein fehlender Widerstand zwischen Katalysatorpartikeln und homogenisierter SiC-Phase genannt werden. Dieser Widerstand kann durch eine Herabsetzung der Partikelwärmeleitfähigkeit für die Berechnung der Bettwärmeleitfähigkeit (homogenisierter Bereich) simuliert werden. In den Berechnungen von Kapitel 5.3.1 konnte zwar die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit der bidispersen Schüttung für quasihomogene Modelle bestimmt werden, jedoch lässt sich daraus keine eindeutige Aussage über die Partikelwärmeleitfähigkeiten des Katalysators bzw. SiC ableiten. Aus die-

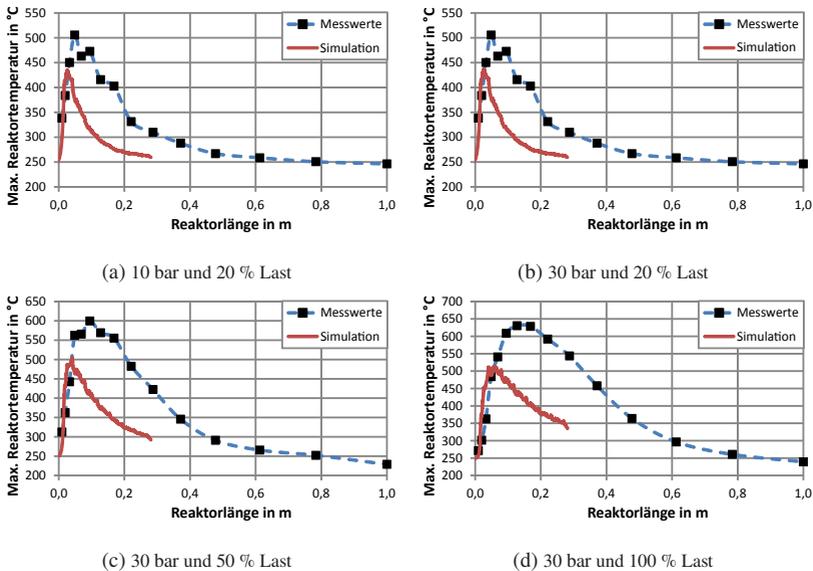


Abbildung 8.25: Vergleich der Simulation mit dem numerischen teilaufgelösten 3D-Festbettreaktormodell und experimentellen Werten an vier Betriebspunkten

sem Grund wurde für die Simulation eine Wärmeleitfähigkeit von $0,2$ für die Katalysatorpartikel und von $40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die SiC-Partikel verwendet (vgl. Kap. 5.1). Basierend auf dieser Partikelwärmeleitfähigkeit (λ_p) von SiC wird wiederum die Wärmeleitfähigkeit des homogenisierten Bereichs (λ_{bed}) ermittelt (vgl. Gl. 2.29 ff). Bezogen auf die Temperaturverläufe der Berechnungen lassen sich die aus den experimentellen Daten bekannten Temperaturspitzen wiederfinden. Diese sind aber weniger ausgeprägt. Ein möglicher Grund ist, dass es im numerischen Modell zu keiner zufälligen räumlichen Anhäufung von Katalysatorpartikeln kommt, wie es vermutlich in der Praxis vorkommt. In Hinblick auf die Anfangssteigung der berechneten Temperaturverläufe ist ein stärkeres Ansteigen im Vergleich zu den experimentellen Daten zu erkennen. Dies ist mit hoher Sicherheit den Veränderungen der intrinsischen Reaktionskinetik aus Kapitel 8.3.1 geschuldet. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch diese Anpassungen die intrinsische Reaktionsrate zu stark erhöht wurde. Insgesamt stellt das vorgestellte numerische teilaufgelöste 3D-Festbettreak-

tormodell ein nützliches Werkzeug zur Untersuchung von Einzeleffekten wie Partikelüberhitzung etc. dar. Für eine Modellierung der gesamten Festbettlänge ist der rechentechnische Aufwand gegenwärtig noch nicht gerechtfertigt, was auch der hohen Partikelanzahl aufgrund der Verdünnung mit Inertmaterial geschuldet ist. Das vorliegende bidisperse Katalysator-Inertmaterial-Festbett lässt sich bezüglich dem Wärmetransport noch nicht treffend wiedergeben. Eine künstliche Reduzierung besonders der SiC-Partikelwärmeleitfähigkeit gibt die experimentellen Verläufe genauer wieder und stellt eine Art Widerstand zwischen den Katalysatorpartikeln und der homogenisierten Phase dar.

8.5 Re-Evaluation der Reaktordimensionierung

Mit Hilfe der vorangegangenen numerischen Modelle wurde eine Re-Evaluation der Reaktordimensionierung durchgeführt, mit dem Ziel mögliche Verbesserungen in Bezug auf die Dimensionierung der Reaktionsrohre und deren Anzahl vorzunehmen. Gleichzeitig wurde dabei eine Hochskalierung auf 1 MW angewendet. Die genannte Leistung von 1 MW entspricht dabei dem Brennwert des produzierten Methanmassenstroms bei Volllast und Vollumsatz. Da es durch die Verdünnung der Katalysatorpartikel eine sehr hohe Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten der jeweiligen Massen-/ Volumenanteile in der bidispersen Mischung gibt, wurden hieraus zwei Szenarien ausgewählt:

- Identische Katalysator-Inertmaterialmischung wie in den experimentellen Versuchen.
- Reine (monodisperse) Katalysatorschüttung mit einer reduzierten Aktivkomponente-Beladung.

Die beiden genannten Schüttungen sind zusammen mit zugehörigen Eigenschaften schematisch in Abbildung 8.26 dargestellt.

Um eine Vergleichbarkeit der beiden Schüttungen (Abb. 8.26) beizubehalten, muss das Produkt aus Außenoberfläche der Katalysatorpartikel A_{kat} und der Aktivkomponente-Beladung ω_{kat} identisch sein (Gl. 8.7).

$$A_{kat,bd} \cdot \omega_{kat,bd} \stackrel{!}{=} A_{kat,md} \cdot \omega_{kat,md} \quad (8.7)$$

Die Außenoberfläche der Katalysatorpartikel lässt sich durch die Anzahl der Katalysatorpartikel n_p und deren jeweilige Oberfläche O_p bestimmen (Gl. 8.8). Die Laufvariable i berücksichtigt dabei die bidisperse (bd) und monodisperse (md) Schüttung.

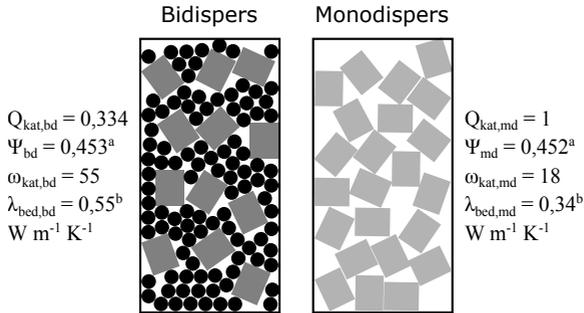


Abbildung 8.26: Schematische Darstellungen der beiden untersuchten Reaktorbefüllungen. ^a Beispielwert für $D = 30 \text{ mm}$, ^b bezogen auf Eintrittsbedingungen

$$A_{kat,i} = n_{p,i} \cdot O_p \quad (8.8)$$

Die Partikelanzahl hängt vom Feststoffanteil $(1 - \Psi_i)$ im Reaktorvolumen V , dem Anteil Katalysator am Feststoffvolumen $Q_{kat,i}$, der Katalysatordichte und der Partikelmasse m_p eines einzelnen Katalysatorpartikels ab (Gl. 8.9).

$$n_{p,i} = \frac{V \cdot (1 - \Psi_i) \cdot Q_{kat,i} \cdot \rho_{kat}}{m_p} \quad (8.9)$$

Für beide Szenarien aus Abbildung 8.26 gilt, dass die Oberfläche und Masse eines einzelnen Katalysatorpartikels sowie das Reaktorvolumen konstant sind. Werden obige Gleichungen zusammengeführt und konstante Größen gekürzt, ergibt sich die bereits umgeformte Gleichung 8.10.

$$\omega_{kat,md} = \frac{1 - \Psi_{bd}}{1 - \Psi_{md}} \cdot Q_{kat,bd} \cdot \omega_{kat,bd} \quad (8.10)$$

Unter der Annahme einer Massenbeladung des verwendeten Katalysators von 55 % Ni $\omega_{kat,bd}$ resultiert damit für den Katalysator eine Massenbeladung von 18 % Ni (Gl. 8.10). In Abbildung 8.27 sind weitere Randbedingungen und das schematische Vorgehen zur numerischen Re-Evaluation der Reaktordimensionierung dargestellt.

Ausgehend vom Reaktionsrohrinnendurchmesser $d_{R,i}$ und der Rohrzahl (der Reaktionsrohre) n_R errechnet sich mit Gleichung 8.11 nach [207] der Durchmesser des berohrten Gebietes D_{Br} .

Randbedingungen:

- Druck: 10 - 30 bar
- 20-100 % Lastmodulation
- Reine stöchiometrische H_2/CO_2 Eduktmischung
- Kühlmittel- /Gaseintrittstemperatur = 250 °C
- Rohrwandstärke der Reaktionsrohre = 10 % vom Innendurchmesser
- Brennwerte des produzierten Methanmassenstroms bei Volllast und Vollsatz = 1 MW

Vorgehen:

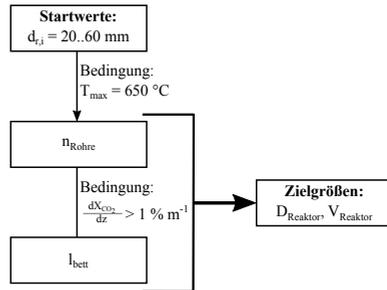


Abbildung 8.27: Prinzipielles Verfahren zur Re-Evaluation der Reaktordimensionierung

$$D_{Br} = 2 \cdot t_r \sqrt{\frac{n_R}{\pi \cdot O_k}} \quad (8.11)$$

Dabei ist t_r die Rohrteilung und O_k ein Beiwert für die Anordnung der Rohre [207]. Das Verhältnis von Rohrteilung zu Außendurchmesser der Reaktionsrohre $d_{R,a}$ (Gl. 8.12) ist mit $\geq 1,2$ [207] bzw. $1,3$ [44] anzunehmen.

$$\frac{t_r}{d_{R,a}} \geq 1,3 \quad (8.12)$$

Dieses Verhältnis von Rohrteilung zu Außendurchmesser der Reaktionsrohre muss so gewählt werden, dass die Reaktionswärme an das Kühlmedium abgegeben werden kann, ohne dass sich die Reaktionsrohre gegenseitig beeinflussen. Im Folgenden wird ein Wert von $1,3$ verwendet. Der Parameter O_k in Gleichung 8.11 beschreibt eine Geometriegröße, welche abhängig von der Anordnung der Reaktionsrohre ist. Für eine platzsparende Dreiecksanordnung ist $O_k = 1,15$ [207]. Vereinfachend wurde der Außendurchmesser der Reaktionsrohre als $1,2$ mal dem Innendurchmesser angenommen. Folglich also eine Rohrwandstärke von 10% des Innendurchmessers.

Zur Berechnung des minimalen Reaktorvolumens (ohne Mantelrohr) wird Gleichung 8.13 verwendet, in der ein Abstand von 20 mm um das behrte Gebiet enthalten ist. Dabei wird nur die Höhe des Festbettes (l_{bett}) berück-

sichtigt. Die Deckel über den Rohrspiegeln, sowie Ein- und Auslaufstrecken der Reaktionsrohre fließen nicht mit ein.

$$V_{Reaktor} = \frac{\pi \cdot (D_{Br} + 40 \text{ mm})^2}{4} \cdot l_{bett} \quad (8.13)$$

In Abbildung 8.28 und Tabelle 8.4 sind die Ergebnisse für den Fall der Katalysator-Inertmaterial-Schüttung zusammengestellt. Wie sich erkennen

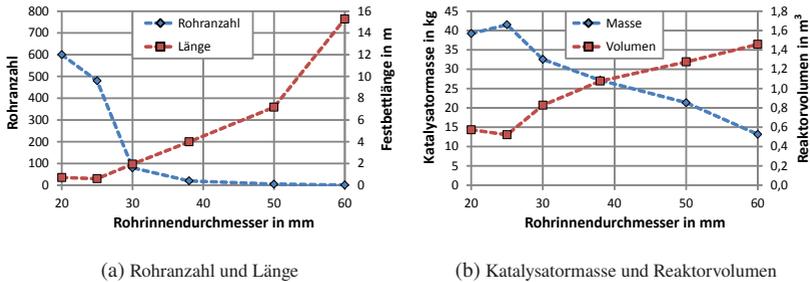


Abbildung 8.28: Ergebnisse der bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Schüttung bei 30 bar für verschiedene Rohrdurchmesser (2D-Modell inkl. Multipoint-Thermoelement, Φ^{**} (Gl. 8.4) und Sherwood-Zahl aus Kapitel 8.3.3)

Tabelle 8.4: Ergebnisse der bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Schüttung bei 30 bar für verschiedene Rohrdurchmesser (2D-Modell inkl. Multipoint-Thermoelement, Φ^{**} (Gl. 8.4) und Sherwood-Zahl aus Kapitel 8.3.3)

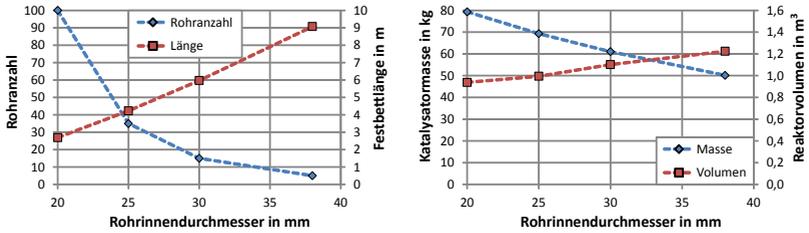
$d_{R,i}$ mm	T_{max} °C	n_R	X_{CO_2}	l_{bett} m	D_{Br} m	$V_{reaktor}$ m³	u_{ein} m s⁻¹	$Re_{p,ein}$	m_{kat} kg
20	574,2 ^a	600	0,99	0,71	0,99	0,57	0,043	42	39
25	647,3	480	0,99	0,60	1,11	0,52	0,035	34	42
30	649,5	80	0,99	1,94	0,54	0,83	0,144	140	33
38	650,4	20	0,98	3,99	0,34	1,08	0,359	349	27
50	658,6	5	0,97	7,18	0,23	1,28	0,829	807	21
60	616,5	1	0,93	15,28	0,12	1,46	2,880	2803	13

^a Maximaltemperatur immer < 650 °C, daher Beispielfall

lässt, gibt es immer gegenläufige Tendenzen mit steigendem Reaktionsrohrin-

nendurchmesser. Besonders in Abbildung 8.28 dürfen die Schnittpunkte der Verläufe nicht als Optimum o.ä. gedeutet werden. Vielmehr ist ein Ausschlussverfahren und eine Gewichtung von Einzelparametern wie Reaktorvolumen, Rohrzahl etc. vorzunehmen. Ein Innendurchmesser der Reaktionsrohre von 30 mm bietet aus Sicht von Bettlänge, Reaktorvolumen und Strömungsgeschwindigkeit (Druckverlust) einen gangbaren Kompromiss und bestätigt die in der vorliegenden Arbeit getroffene Dimensionierung.

In Abbildung 8.29 und Tabelle 8.4 sind die Ergebnisse für den Fall der reinen Katalysatorschüttung mit reduzierter Aktivbelastung zusammengestellt.



(a) Rohrzahl und Länge

(b) Katalysatormasse und Reaktorvolumen

Abbildung 8.29: Ergebnisse der monodispersen Katalysatorschüttung bei 30 bar für verschiedene Rohrdurchmesser (2D-Modell inkl. Multipoint-Thermoelement, Φ^{**} (Gl. 8.4) und Sherwood-Zahl aus Kapitel 8.3.3)

Tabelle 8.5: Ergebnisse der monodispersen Katalysatorschüttung bei 30 bar für verschiedene Rohrdurchmesser (2D-Modell inkl. Multipoint-Thermoelement, Φ^{**} (Gl. 8.4))

$d_{R,i}$ mm	T_{max} °C	n_R	X_{CO_2}	l_{bett} m	D_{Br} m	$V_{reaktor}$ m³	u_{ein} m s ⁻¹	$Re_{p,ein}$	m_{kat} kg
20	630,3 ^a	100	0,99	2,69	0,40	0,94	0,259	455	79
25	652,0	35	0,98	4,23	0,30	0,99	0,474	832	69
30	656,7	15	0,98	5,97	0,23	1,10	0,768	1348	61
38	656,6	5	0,96	9,07	0,17	1,22	1,436	2521	50

^a Maximaltemperatur immer < 650 °C, daher Beispielfall

Aufgrund der im Vergleich zu SiC geringeren Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorpartikel ergibt sich eine geringere Wärmeleitfähigkeit des reinen Kataly-

satorbettes im Vergleich zum bidispersen Fall (Abb. 8.28, Tab. 8.4). Dies kann prinzipiell durch eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit kompensiert werden, was aber entsprechend höhere Druckverluste erzeugen würde. Zum Erreichen eines Art Gleichgewichtszustandes ($\text{Gradient} < 1 \% \text{ m}^{-1}$) sind im Vergleich mit der bidispersen Schüttung höhere Festbettlängen erforderlich. Für den Fall reiner Katalysatorschüttungen mit reduzierter Aktivbeladung erscheinen Reaktionsrohrinnendurchmesser im Bereich 20-25 mm am geeignetsten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

- Ein Reaktionsrohrinnendurchmesser von 30 mm ist für die vorliegende bidisperse Katalysator-Inertmaterial-Schüttung gut geeignet.
- Eine Verwendung der genannten reinen Katalysatorschüttungen mit reduzierter Aktivkomponente-Beladung ist möglich. Die geringere Wärmeleitfähigkeit der reinen Katalysatorschüttung im Vergleich zu bidispersen Festbetten kann mit höherer Strömungsgeschwindigkeit kompensiert werden.
- Festbetten bestehend aus Katalysator mit sehr geringer Aktivkomponente-Beladung im Bereich des Gaseintritts und anschließender Verwendung von Katalysator mit hoher Aktivkomponente-Beladung kann die Temperaturentwicklungsproblematik begrenzen.

9 Anwendungsbeispiel: Power-to-SNG mit hohem Wirkungsgrad

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Aufbau, die experimentellen Ergebnisse und numerische Untersuchungen eines Festbettmethanisierungsreaktors mit Siedewasserkühlung dargelegt. Um dessen Nutzen in technischen Anwendungen aufzuzeigen, wurde das vorgestellte Festbettreaktor-Konzept mit integrierter Siedewasserkühlung zusammen mit einem unter Druck betriebenen SOEC-System gekoppelt, um einen neuartigen PtSNG-Prototypen zu errichten. Dies erfolgte im Rahmen des von der Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU) unterstützten Europäischen Forschungsprojektes HELMETH (Grant Agreement Nummer 621210) [39]. HELMETH steht dabei für **I**ntegrated **H**igh-Temperature **E**lectrolysis and **M**ETHanation for **E**ffective Power to Gas Conversion mit dem Ziel den Machbarkeitsnachweis einer hocheffizienten PtSNG-Technologie zu erbringen (Abb. 9.1).

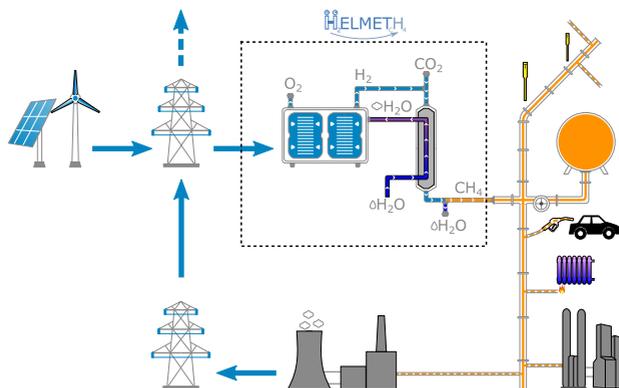


Abbildung 9.1: Schematisches Konzept des HELMETH Forschungsprojektes

Sieben Projektpartner (Karlsruher Institut für Technologie, Sunfire GmbH, Politecnico di Torino, European Research Institute of Catalysis, Nationale Technische Universität Athen, Ethos Energy Italy, DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut) haben während der Projektlaufzeit (04.2014 - 12.2017) an der technischen Realisierbarkeit von PtSNG-Wirkungsgraden $> 85\%$ gearbeitet (Gl. 9.1).

$$\eta_{PtSNG} = \frac{\dot{n}_{CH_4} \cdot H_{o,CH_4}}{P_{el}} > 85\% \quad (9.1)$$

Durch die thermische Integration von exothermer CO_2 -Methanisierung und Hochtemperatur-Dampfelektrolyse ergibt sich das Potenzial einer deutlichen Wirkungsgradsteigerung gegenüber dem Stand der Technik. Das im HELMETH Projekt verwendete Hochtemperatur-Dampfelektrolyse-System der Firma Sunfire GmbH war das weltweit erste, welches unter Drücken von bis zu 15 bar betrieben wurde [24] [73] und ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Dabei wurden Stacks kommerzieller Größe in einem System das keine Laborumgebung darstellt verwendet. Dies unterscheidet das System der Firma Sunfire von experimentellen Versuchsaufbauten in Forschungslaboren, bei denen einzelne Zellelemente als auch sogenannte Short-Stacks (etwa 2-10 Zellen) bei Drücken von bis zu 100 bar getestet wurden [80] [93] [162] [201] [208].



Abbildung 9.2: Druckbehälter des SOEC-Systems inklusive Elektrolysekomponenten

Die thermische Kopplung von Elektrolyse und CO_2 -Methanisierung (Abb. 9.3) erfolgte durch die Bereitstellung von Sattdampf aus der Kühlung der Methanisierungsreaktion als Edukt für die Dampfelektrolyse. Der in der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse erzeugte Wasserstoff diente wiederum als Reaktant für die CO_2 -Methanisierung.

Während des gekoppelten Betriebs beider Module hat die Kühlung des CO_2 -Methanisierungsmoduls über eine Zwischendruckstufe Sattdampf bereitge-



Abbildung 9.3: Gekoppelter HELMETH Prototyp bestehend aus CO₂-Methanisierungsmodul (links) und SOEC-System (rechts)

stellt, welcher am Eintritt der SOEC auf den jeweiligen Betriebsdruck eingestellt wurde (Abb. 9.4).

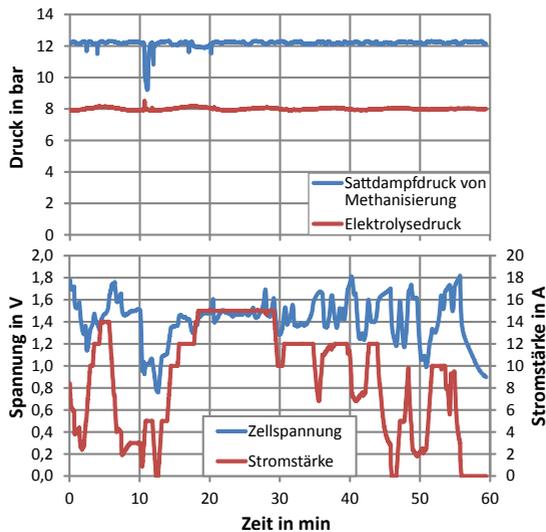


Abbildung 9.4: Beispielhafte Betriebsdaten der SOEC während eines gekoppelten Versuches bei Teillast (SOEC: Drei Stacks mit je 30 Zellen [73])

Dabei hat sich gezeigt, dass es bei der Dampfmassenstromregelung am Eintritt des SOEC-Systems zu unerwarteten Fluktuationen des Dampfmassenstroms kommt, welche sich direkt auf die Zellspannung und Stromstärke der Elektrolyseeinheit auswirkten (Abb. 9.4). Zur Prävention von Beschädigungen der

Elektrolysestacks, welche im Betrieb Differenzdrücke von maximal < 100 mbar zwischen Anoden- und Kathodenseite aushalten, wurde das SOEC-System automatisch abgeregelt. Ein stabiler gekoppelter Betrieb war dadurch nur über kürzere Zeiträume möglich. Als möglicher Grund für die Fluktuationen der Dampfmassenstromregelung ist die Verwendung von Satttdampf zu nennen. Durch Wärmeverluste in der Transportstrecke kann eine Zweiphasenströmung aus Dampf und Kondensat entstehen, welche die korrekte Funktionsweise des Massenstromreglers behindert.

Aufgrund oben aufgeführter technischer Hürden der Kopplung beider Module wurde die Berechnung des PtSNG-Wirkungsgrades mit aussagekräftigeren Messdaten aus dem getrennten Einzelbetrieb vorgenommen. Die Definition des Wirkungsgrades aus Gleichung 9.1 wurde zur besseren Vereinbarkeit mit gemessenen Werten auf den Wasserstoffstrom (stöchiometrische Eduktmischung und eine Selektivität zu Methan von 1) bezogen und ein zusätzlicher Wärmestrom \dot{Q}_{zu} eingeführt (Gl. 9.2) [73].

$$\eta_{PtSNG,CH4} = \frac{0,25 \cdot \dot{n}_{H2} \cdot X_{H2} \cdot H_{o,CH4}}{P_{el} + \dot{Q}_{zu}} \quad (9.2)$$

Dieser Wärmestrom \dot{Q}_{zu} gibt an wie viel in der Methanisierungsanlage zusätzlich elektrisch geheizt werden muss, um die notwendige und durch den Dampfumsatz (DU) in der SOEC bedingte Dampfmenge bereitzustellen (Gl. 9.2). Der Ausdruck $\dot{n}_{dampf,meth}$ gibt dabei den Stoffstrom Dampf aus der Reaktorkühlung an, der nur aufgrund der Reaktionswärme erzeugt wird.

$$\dot{Q}_{zu} = \left(\frac{\dot{n}_{H2}}{DU} - \dot{n}_{dampf,meth} \right) \cdot \Delta h \quad (9.3)$$

Die spezifische Enthalpiedifferenz Δh (Gl. 9.3) gibt die benötigte Energiemenge wieder, welche zur Erzeugung des zusätzlichen Dampfs benötigt wird. Diese hängt wiederum von der Satttdampf Temperatur und der Temperatur des zusätzlich benötigten Wassers ab.

$$\Delta h = \frac{h''(T_{dampf,meth}) - h(T_{wasser})}{M_{H2O}} \quad (9.4)$$

Die elektrisch aufgenommene Leistung des SOEC-Systems P_{el} wird durch den Quotienten aus oberem Heizwert der produzierten Wasserstoffmenge und dem SOEC-Wirkungsgrad inklusive Wärmeverlusten $\eta_{heat\,loss,SOEC}$ ausgedrückt (Gl. 9.5).

$$P_{el} = \frac{\dot{V}_{H2, NTP} \cdot H_{o, H2}}{\eta_{heat\ loss, SOEC}} \quad (9.5)$$

Zusammengefasst ergibt sich der kombinierte Wirkungsgrad $\eta_{PtSNG, CH4}$ in Gleichung 9.6.

$$\eta_{PtSNG, CH4} = \frac{0,25 \cdot \dot{n}_{H2} \cdot X_{H2} \cdot H_{o, CH4}}{\frac{\dot{V}_{H2, NTP} \cdot H_{o, H2}}{\eta_{heat\ loss, SOEC}} + \left(\frac{\dot{n}_{H2}}{DU} - \dot{n}_{dampf, meth} \right) \cdot \Delta h} \quad (9.6)$$

Zur Berechnung des kombinierten Wirkungsgrades wurde ein über alle Versuche ermittelter Wasserstoffumsatz von 98,96 % genutzt, was einem Methananteil von 95 vol.-% im Produktgas entspricht und somit sehr konservativ ist. Für den Dampfumsatz wurden 70 % aus Versuchen bei Dauerlast ausgewählt, obwohl Dampfumsätze von bis zu 90 % vom Elektrolysehersteller bei Einzelversuchen gezeigt wurden [24]. Für den Elektrolysewirkungsgrad wurde ein Wert von 1,05 (105 %) verwendet. Der Grund für einen Wirkungsgrad über 100 % ist die Verwendung des oberen Heizwertes (Standardreaktionsenthalpie) in der Wirkungsgradberechnung und die Zufuhr von Dampf aus der Methanisierung (externe Dampfquelle) [73]. Das Maximum für den Elektrolysewirkungsgrad liegt bei rund 114 % und wird aus dem Verhältnis von Standardreaktionsenthalpie und der Reaktionsenthalpie bei SOEC-Betriebstemperatur gebildet (vgl. Abb. 2.1). Ein wichtiger Grund für den reduzierten Wirkungsgrad der Elektrolyse ist die Zunahme von Wärmeverlusten bei höherem Betriebsdruck. Dies ist der mit dem Druck zunehmenden Wärmeleitfähigkeit des für die SOEC verwendeten Dämmstoffes geschuldet.

Zusammengefasst ergibt sich mit den oben genannten Zahlenwerten Säule 1 in Abbildung 9.5.

Somit wurde ein Wirkungsgrad von 76,2 % für den neuartigen PtSNG-Prototyp basierend auf Messwerten der Einzelmodule erreicht. Wird ausgehend von diesem Wirkungsgrad eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, so zeigt sich in Abbildung 9.5, dass besonders durch eine Steigerung des Dampfumsatzes, welcher im HELMETH Projekt bis zu 90 % erreichte [73], und eine Reduzierung der Wärmeverluste PtSNG-Wirkungsgrade von bis zu 80 % und sogar darüber erreicht werden können. Für die großtechnische Realisierung dieses PtSNG-Konzepts ist folglich ein PtSNG-Wirkungsgrad von rund 80 % realistisch.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Rahmen des HELMETH

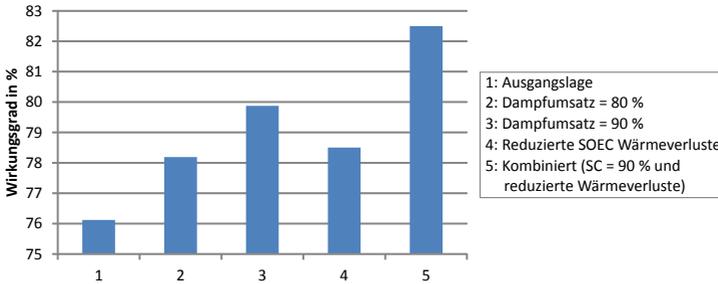


Abbildung 9.5: Sensitivitätsanalyse des berechneten PtSNG-Wirkungsgrades

Projekts das weltweit erste PtSNG-Modul bestehend aus katalytischer CO₂-Methanisierung und unter Druck betriebener Hochtemperatur-Dampfelektrolyse gebaut wurde. Durch die thermische Integration beider Module konnte der PtSNG-Wirkungsgrad im Vergleich zu gegenwärtig betriebenen Anlagen wie dem Audi e-gas Projekt in Welte (Wirkungsgrad = 54 %, vgl. Kap. 2.2.4) signifikant gesteigert werden. Diese im HELMETH Projekt auf Basis experimenteller Daten nachgewiesene Wirkungsgradsteigerung bei thermischer Integration ist dabei nicht nur auf die CO₂-Methanisierung begrenzt, sondern eignet sich auch für andere exotherme Reaktionen, die Wasserstoff als Reaktant benötigen [5] [158].

10 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erarbeitung und tiefgreifende Durchdringung der physikochemischen Prozesse eines kompakten Reaktorkonzeptes zur effizienten Methanisierung von CO_2 über einen breiten Betriebsbereich. Dieses Konzept diente dazu, als Teil eines neuartigen PtSNG-Prozesses eingesetzt zu werden. Dabei wird die Reaktionswärme der Methanisierung zur Dampferzeugung genutzt, welcher in einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse elektrochemisch zu H_2 umgesetzt wird.

Um bei der CO_2 -Methanisierung eine effektive Reaktionskontrolle und einen möglichst vollständigen Umsatz der Edukte zu erreichen, wurde eine detaillierte Untersuchung und Optimierung der ablaufenden Transportprozesse durchgeführt. Diese Untersuchungen der komplexen Wechselwirkungen erfolgten numerisch und experimentell.

Aus verschiedenen Gründen wie Preis, Robustheit, Wartungsmöglichkeiten und Modulierbarkeit wurde die Reaktortechnologie auf Festbettreaktoren fixiert. Bekannte Festbettverfahren zur katalytischen Methanisierung besitzen üblicherweise eine thermodynamische Temperaturbegrenzung in einer Serie adiabater Reaktoren oder bauliche Maßnahmen zur Temperaturkontrolle in gekühlten Reaktoren. Für Nickel-Katalysatoren, welche üblicherweise verwendet werden, konnte die maximale Betriebstemperatur mit Hilfe von publizierten Daten auf $< 650\text{ °C}$ eingegrenzt werden. In diesem Temperaturbereich kommt es zu keinem signifikanten Aktivitätsverlust durch thermisches Sintern.

Eine wichtige Anforderung an die Methanisierung war ein möglichst vollständiger Eduktumsatz. Mit der Prozesssimulation von Reaktorkonzepten bestehend aus adiabaten und gekühlten Reaktoren, wurden verschiedene Konzepte bzgl. Produktgasqualität und Dampfproduktion (für die Elektrolyse) untersucht. Dabei hat sich ein Konzept bestehend aus zwei Reaktoren mit einer Zwischenabtrennung von Produktwasser und einer direkten Kühlung mit Siedewasser als am geeignetsten für die thermische Integration mit einer Hochtemperatur-Dampfelektrolyse herausgestellt.

Die Auslegung des Methanisierungsreaktors erfolgte mit Hilfe numerischer Simulationen unterschiedlicher Komplexität. In Bezug auf geeignete intrinsische

Reaktionsraten zur Beschreibung der CO_2 -Methanisierung über einen breiten Druck- und Temperaturbereich hat sich eine Einschritt-LHHW-Formalkinetik als am Praktikabelsten erwiesen. Diese intrinsische Formalkinetik wurde mit Hilfe von Wirkungsgraden, die die Limitierung der Reaktion durch Diffusionsvorgänge beschreiben, ergänzt und somit auf die hier verwendeten Katalysatorpartikel im industriellen Maßstab angewendet. In Bezug auf die geometrischen Abmessungen, Rohranzahl des Rohrbündelreaktors und Betriebsbedingungen wie Massenstrom und Gasdruck wurden zahlreiche Parameterstudien durchgeführt. Eine Einbeziehung des Strömungsprofils im Festbettreaktor aufgrund eines radialen Porositätsprofils, sowie die Berücksichtigung von axialen Dispersionsvorgängen, hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Simulationsergebnisse des auszulegenden Reaktors. Es konnte folglich gezeigt werden, dass der Detaillierungsgrad der numerischen Modelle im vorliegenden Fall einen untergeordneten Einfluss hat. Final wurde ein Rohrbündelreaktor mit Siedewasserkühlung und 6 parallel durchströmten Reaktionsrohren des Innendurchmessers 30 mm ermittelt.

Wie sich bereits in der numerischen Reaktorauslegung gezeigt hat, ist eine Verdünnung der Katalysatorschüttung mit inerten Partikeln in der Lage die Wärmefreisetzung innerhalb der Festbetten zu beeinflussen und damit ein Überhitzen des Katalysators zu verhindern. Deshalb wurden die Eigenschaften von bidispersen Schüttungen am Beispiel von Katalysator-Siliciumcarbid näher untersucht. Da es in der Literatur gegenwärtig keine kompletten Korrelationen zur Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit bidispersen Festbettschüttungen bestehend aus Partikeln stark unterschiedlicher Partikelwärmeleitfähigkeit gibt, wurden verschiedene Ansätze verglichen. Kombinationen etablierter Ansätze zur Beschreibung einer bidispersen Schüttung, zeigten je nach Kombination eine hohe Schwankungsbreite der berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeit. Angesichts der starken Temperaturabhängigkeit von Reaktionsraten in einem katalytischen Reaktor benötigt man höhere Genauigkeiten oder experimentelle Daten.

Um eine erweiterte Möglichkeit zur Temperaturkontrolle im katalytischen Festbett zu eröffnen wurde eine gestufte CO_2 -Zugabe entwickelt, welche die maximale Reaktortemperatur aufgrund der stark exothermen Reaktion aktiv thermodynamisch begrenzt. Für eine möglichst vollständige Nutzung der Reaktionswärme zur Erzeugung von Dampf für die Elektrolyse wurden alle Reaktorstufen inklusive optionaler gestufter CO_2 -Zugabe in einem einzigen Reaktorbehälter untergebracht. Außerdem konnte auf der Siedewasserseite des Reaktorbehälters eine Dampftrommel zur weiteren Verringerung von Wärmeverlusten an

die Umgebung untergebracht werden.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurde die Reaktortemperatur über die Druckregulierung des erzeugten Dampfes eingestellt. Dies führte zu einer dauerhaften Temperaturstabilität in einem Bereich von $\pm 0,05$ °C. Versuche mit reinen Katalysatorfestbetten haben ergeben, dass die Reaktion deutlich schneller und mit einer höheren Maximaltemperatur abläuft als bei den numerischen Voruntersuchungen berechnet. Aus diesem Grund wurde eine Verdünnung der Festbetten mit SiC vorgenommen und die Eignung bidisperser Schüttungen zur Begrenzung der Maximaltemperatur erfolgreich bei 10-30 bar Gasdruck und einer Lastmodulation von 20-100 % demonstriert. Durch eine Variation der Siedewassertemperatur (220-280 °C) konnte neben einer optimalen Kühlmitteltemperatur eine starke Limitierung der Reaktion durch Stofftransportvorgänge und eine niedrige effektive Aktivierungsenergie der CO₂-Methanisierung experimentell gezeigt werden. Eine Variation des Gasdruckes im Bereich von 10-30 bar (bei konstantem Eduktmassenstrom) hatte fast keine Auswirkung auf die Wärmefreisetzung im Festbett und damit auch nicht auf die effektive Reaktionsrate. Somit heben sich die Druckeinflüsse auf die intrinsische Reaktionsrate, die Stofftransportlimitierung und den Wärmetransport im Festbett auf. Eine Massenstromerhöhung der Edukte bei konstantem Gasdruck bewirkte eine Steigerung der Maximaltemperatur des Hot-Spots. Damit steigt die Wärmefreisetzung mit dem Massenstrom stärker an als die Wärmeabfuhr aus dem Festbett. Durch einen geschichteten Aufbau der Festbettschüttungen bestehend aus verdünntem und unverdünntem Katalysator konnten am Prozessende Wasserstoffanteile von < 2 vol.-% im Produktgas erreicht werden. Dies ermöglicht somit eine direkte Einspeisung in das gesamte deutsche Erdgasnetz. Zur Quantifizierung der Gesamtleistung des Methanisierungsmoduls wurden der Kaltgas- und der energetische Gesamtwirkungsgrad verwendet. Der Kaltgaswirkungsgrad ist als Quotient des produzierten Stoffstroms Methan und dem eingesetzten Stoffstrom Wasserstoff multipliziert mit den jeweiligen oberen Heizwerten definiert. Der energetische Gesamtwirkungsgrad bezieht darüber hinaus die vom produzierten Dampf aufgenommene Wärmemenge als Nutzen mit ein. Aufgrund der geringen Wärmeverluste bei 250 °C Betriebstemperatur und des hohen Eduktumsatzes der kompakten Anlage liegen beide Wirkungsgrade sehr nahe an den thermodynamisch maximal möglichen Werten (Annahme von Vollumsatz). Folglich konnte die bereits gut eingeführte Festbettreaktor-Technologie im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich in einer sehr kompakten Anlage angewendet werden. Da Festbettreaktoren gewisse Vorteile gegenüber anderen Technologien (Strukturierte Reaktoren, Wirbelschicht-,

Suspensionsreaktoren) bieten kann davon ausgegangen werden, dass diese auch zukünftig die bevorzugte Technologiewahl zur CO₂-Methanisierung bleiben wird. Dies schließt PtSNG-Anwendungen in großen Leistungsbereichen mit ein.

Aufgrund der breiten Streuung der berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeit der bidispersen Schüttung und der schnelleren Reaktion als vorausberechnet, erfolgte eine tieferegehende systematische numerische Untersuchung der Messungen. Basierend auf einer Enthalpiebilanz um den Reaktor und einer numerischen Parameterstudie der Wärmeübertragung konnte die Ruhebettleitfähigkeit und der Steigungsparameter (bezüglich der Wärmeübertragung) des bidispersen Bettes aus den experimentell gemessenen Temperaturverläufen im Festbett bestimmt werden. Diese Bettleitfähigkeit ist mit einem Wert von 0,55-0,58 W m⁻¹ K⁻¹ bei vorliegenden Betriebsbedingungen überraschend gering. Eine Verdünnung von porösen Katalysatorpartikeln mit wesentlich besser wärmeleitendem Siliciumcarbid hat somit nur einen untergeordneten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der bidispersen Schüttung. Zur Beschreibung der effektiven Reaktionsrate an/in den industriellen Katalysatorpartikeln wurde ein analytischer Ausdruck des Porenwirkungsgrades der LHHW-Kinetik durch ein einfaches 1D-Modell entwickelt, welcher die Stofftransporthemmung in den Katalysatorpartikeln beschreibt. Mit Hilfe einer systematischen Anpassung der Aktivierungsenergie der CO₂-Methanisierung, den Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung und einer Implementierung der errechneten bidispersen Bettwärmeleitfähigkeit konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Reaktorsimulation erreicht werden. Die Modellkomplexität und somit auch der Impulstransport spielte dabei nur eine untergeordnete Rolle. Selbst einfache CSTR-Kaskaden-Modelle erreichten eine hohe Übereinstimmung, sind aber numerisch wesentlich effizienter zu realisieren als komplexere 2D- oder 3D-Modelle.

Darüber hinaus wurde ein teilaufgelöstes 3D-Festbettreaktormodell entwickelt und genutzt, um die Überhitzung einzelner Katalysatorpartikel im bidispersen Festbett zu quantifizieren. Um eine Verwendung von Wirkungsgraden der Stofftransportlimitierungen zu umgehen, wurden dabei die Katalysatorpartikel aufgelöst und somit der gesamte Wärme- und Stofftransport im/am porösen Katalysator numerisch abgebildet. Die inerten Siliciumcarbidpartikel wurden aufgrund ihrer sehr hohen Anzahl pro Reaktorvolumen als quasihomogen behandelt. Final hat sich eine Temperaturüberhöhung der Katalysatorpartikel von wenigen Grad Celsius ergeben, was eine signifikante Partikelüberhitzung ausschließt. Da das teilaufgelöstes 3D-Festbettreaktormodell keinen Wärme-

widerstand zwischen den Katalysatorpartikeln und der homogenisierten Phase besitzt, kann dieser Widerstand mit einer künstliche Reduzierung der SiC-Partikelwärmeleitfähigkeit demonstriert werden.

Um die Eignung des entwickelten CO₂-Methanisierungskonzeptes als Teil einer neuartigen PtSNG-Technologie zu demonstrieren, erfolgte eine Kopplung mit einer unter Druck betriebenen Hochtemperatur-Dampfelektrolyse. Durch die thermische Integration über den produzierten und elektrolysierten Dampf, sowie die Methanisierung des produzierten H₂ konnte die Machbarkeit der PtSNG-Verschaltung aus beiden Modulen erfolgreich nachgewiesen werden. Diese Kombination der katalytischen Methanisierung und Elektrolyse erzeugte den bis dato weltweit effizientesten PtSNG-Prozess mit einem Wirkungsgrad von 76 % [73]. Gegenüber dem Stand der Technik stellt das eine Wirkungsgradsteigerung um mehr als 20 % dar.

Ausblick

Weiterführende Untersuchungen bieten sich besonders auf dem Gebiet von bidispersen Katalysator-Inertmaterial-Festbetten an. Die üblicherweise angenommene signifikante Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung durch die Beimischung von Partikeln mit hoher Partikelwärmeleitfähigkeit wird mit der vorliegenden Arbeit widerlegt. Es besteht somit der Bedarf an Einheitszellenmodellen zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen aus Partikeln unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit. Auf dem Gebiet der Reaktorsimulation ergibt sich der Bedarf an einfachen analytischen Ausdrücken zur Beschreibung der Stofftransportlimitierungen für LHHW-Kinetiken in bidispersen Festbetten bzw. allgemein an/ in porösen Katalysatorpartikeln.

In Bezug auf die katalytische CO₂-Methanisierung in Festbettreaktoren bietet sich, entgegen des allgemeinen Trends, die Entwicklung von Katalysatoren mit einer niedrigen Aktivität bzw. einer niedrigeren Beladung mit Aktivkomponente an. Damit wäre es möglich, durch den gezielten Einsatz verschiedener Katalysatoren in geschichteten Festbetten, die Wärmefreisetzung der stark exothermen CO₂-Methanisierung zu optimieren.

Auf Grundlage der vorliegenden Arbeit und der Ergebnisse des HELMETH-Forschungsprojekts steht der großtechnischen Umsetzung der PtSNG-Technologie bestehend aus thermisch integrierter katalytischer CO₂-Methanisierung und Hochtemperatur-Dampfelektrolyse nichts mehr im Wege. Die aufgetretene Problematik der Massenstromregelung von Sattdampf kann durch eine Überhitzung des erzeugten Dampfes überwunden werden. Bezüglich der

Hochtemperatur-Elektrolyse ergibt ein Betrieb unter atmosphärischem Druck gewissen Vorteile. So ist dabei die Verwendung eines Druckbehälters um die Elektrolyseeinheit nicht notwendig und auch die atmosphärische HT-Elektrolyse aufgrund ihrer geringeren Komplexität in der Technologiereife fortgeschrittener. Zwar ist dadurch eine nachfolgende Kompression des erzeugten Wasserstoffes für eine effiziente Methanisierung notwendig, es reduzieren sich jedoch die Wärmeverluste der SOEC durch eine geringere Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Dämmstoffe.

11 Summary

The objective of the present work was the development of a compact reactor concept for the efficient methanation of CO_2 over a wide operating range. This concept was used as part of a novel PtSNG process. The heat of reaction of the exothermic CO_2 -methanation is utilised for steam generation, which is electrochemically converted to H_2 in a high-temperature steam electrolysis. In order to achieve an effective reaction control and a high conversion of the reactants during CO_2 -methanation, a detailed investigation and optimisation of the transport processes was conducted. These investigations of the complex interactions were carried out numerically and experimentally.

For various reasons such as price, robustness, maintenance options and modularity, the reactor technology was set on fixed-bed reactors. Known processes for catalytic methanation in fixed-bed reactors usually have a thermodynamic temperature limitation in a series of adiabatic reactors or structural measures for temperature control in cooled reactors. For nickel catalysts, which are commonly used, the maximum operating temperature could be specified to $< 650\text{ }^\circ\text{C}$, using published data. In this temperature range there is no significant loss of activity due to thermal sintering.

A high conversion of reactants within the methanation module was a major objective. With the process simulation of reactor concepts consisting of adiabatic and cooled reactors, different concepts were investigated regarding product gas quality and steam production (for electrolysis). A concept consisting of two reactors with an intermediate separation of product water and a direct cooling with boiling water turned out to be most suitable for the thermal integration with a high-temperature steam electrolysis.

The methanation reactor was designed with the help of numerical simulations of varying complexity. An intrinsic one-step LHHW-formal kinetics has proven to be most practical to describe the CO_2 -methanation over a wide pressure and temperature range. This intrinsic formal kinetics has been supplemented by effectiveness factors describing the limitation of the reaction by diffusion processes and thus applied to the catalyst particles on an industrial scale as used here. Numerous parameter studies were carried out with regard to the

geometric dimensions, number of tubes of the tube bundle reactor and operating conditions such as mass flow and gas pressure. An implementation of the flow profile in the fixed-bed reactor due to a radial porosity profile, as well as the consideration of axial dispersion processes, had no significant effect on the simulation results of the reactor to be designed. Consequently, it could be shown that the degree of detail of the numerical models has a subordinate impact in the present case. Finally, a tube bundle reactor concept consisting of 6 parallel reaction tubes with an internal diameter of 30 mm and boiling water cooling was elaborated.

The numerical reactor design has shown that a dilution of the catalyst bed with inert particles is able to influence the heat release within the fixed-beds and thus prevent overheating of the catalyst. Therefore, the properties of bidisperse fixed-beds were investigated using the example of catalyst-silicon carbide. Since there are currently no complete correlations in the literature to describe the effective thermal conductivity of bidisperse fixed-beds consisting of particles of strongly differing thermal particle conductivity, different approaches were compared. Combinations of established approaches for the description of a bidisperse bed showed, depending on the combination, a high margin of deviation of the calculated effective thermal conductivity. In view of the strong temperature dependence of reaction rates in a catalytic reactor, higher accuracies or experimental data are required.

In order to open up an extended option for temperature control in the catalytic fixed-bed reactor, a staged CO₂ addition was developed which actively thermodynamically limits the maximum reactor temperature due to the strongly exothermic reaction. For the most effective use of the heat of reaction to produce steam for the electrolysis all reactor stages including the optional staged CO₂ addition were placed in a single reactor vessel. In addition, a steam drum was installed on the boiling water side of the reactor vessel to further reduce heat losses to the surroundings.

Within the framework of the experimental investigations, the reactor temperature was adjusted by regulating the pressure of the steam generated. This led to a permanent temperature stability in a range of ± 0.05 °C. Tests with pure catalyst fixed-beds have shown that the reaction rates are significantly faster and at a higher maximum temperature than calculated in the previous numerical investigations. For this reason, the fixed-beds were diluted with SiC and the suitability of bidisperse beds for limiting the maximum reaction temperature was successfully demonstrated at 10-30 bar gas pressure and a load modulation of 20-100 %. By varying the boiling water temperature (220-280 °C), a strong

limitation of the reaction by mass transport processes and a low effective activation energy of the CO₂-methanation could be demonstrated experimentally in addition to an optimal coolant temperature. A variation of the gas pressure in the range of 10-30 bar (at constant reactant mass flow) had almost no effect on the heat release in the fixed-bed and thus also no effect on the effective reaction rate. Therefore the pressure influences on the intrinsic reaction rate, the mass transfer limitation and the heat transfer in the fixed-bed compensate each other. An increase in the mass flow of the reactants at constant gas pressure resulted in an increase in the maximum temperature of the hot-spot. As a result, the heat release increases more with the mass flow than the heat dissipation from the fixed-bed. By applying a layered fixed-bed configuration consisting of diluted and undiluted catalyst, hydrogen contents of < 2 vol.-% in the product gas could be achieved at the outlet of the process. This allows a direct injection into the entire German natural gas grid. To quantify the overall performance of the methanation module, the cold gas efficiency and the overall energy efficiency were used. The cold gas efficiency is defined as the quotient of produced methane mass flow and used hydrogen mass flow multiplied by their respective higher heating values. The overall energy efficiency also includes the heat utilised for steam production. Due to the low heat losses at 250 °C operating temperature and the high reactant conversion of the compact module, both efficiencies are very close to the thermodynamically maximum (assumption of complete conversion). Consequently, the already well-established fixed-bed reactor technology was successfully applied in a very compact module within the scope of this work. Since fixed-bed reactors offer certain advantages compared to other technologies (structured reactors, fluidized bed reactors, slurry reactors), it can be assumed that this technology will remain the preferred choice for CO₂-methanation in the future. This includes PtSNG applications in large scale.

Due to the wide range of calculated effective thermal conductivities of the bidisperse fixed-bed and the faster reaction than predicted, a more in-depth systematic numerical investigation of the measurements was carried out. Based on an enthalpy balance around the reactor and a numerical parameter study of the heat transfer, the quiescent thermal conductivity of the bed and the slope parameters (with respect to heat transfer) of the bidisperse bed could be determined from the experimentally measured temperature profiles in the fixed-bed. This thermal conductivity is surprisingly low with a value of 0.55-0.58 W m⁻¹ K⁻¹ at reactor operating conditions. A dilution of porous catalyst particles with much better heat conducting silicon carbide thus has only a

minor effect on the thermal conductivity of the bidisperse bed. To describe the effective reaction rate at the industrial catalyst particles an analytical expression of the effectiveness factor of pore diffusion of the LHHW-kinetics by a simple 1D-model was developed, which describes the mass transport limitations in the catalyst particles. With the help of a systematic adaptation of the activation energy of the CO₂-methanation, the investigations of the mass transport limitation and an implementation of the calculated bidisperse bed thermal conductivity a very good agreement between experiments and reactor simulations was achieved. The model complexity and thus also the impulse transport had only a minor impact. Even simple CSTR-cascade models, which are numerically much more efficient to realize than more complex 2D- or 3D-models reached a high agreement.

In addition, a partially resolved 3D fixed-bed reactor model was developed and used to quantify the overheating of individual catalyst particles in the bidisperse fixed-bed. In order to avoid the use of efficiency factors of mass transport limitations, the catalyst particles were resolved and thus the entire heat and mass transport in/at the porous catalyst was modelled numerically. The inert silicon carbide particles were treated as quasi-homogeneous due to their high number per reactor volume. The final result was a temperature increase of the catalyst particles by a few degrees Celsius, which excludes significant particle overheating. Since the partially resolved 3D fixed-bed reactor model has no thermal resistance between the catalyst particles and the homogenized phase, this resistance can be demonstrated with an artificial reduction of the SiC particle thermal conductivity.

In order to demonstrate the suitability of the developed CO₂-methanation concept as part of a novel PtSNG technology, it was coupled with a pressurized high-temperature steam electrolysis. Through the thermal integration by the produced and electrolyzed steam, as well as the methanation of the produced H₂, the feasibility of the PtSNG connection from both modules was successfully demonstrated. This combination of catalytic methanation and electrolysis generated the most efficient PtSNG process worldwide to date with an efficiency of 76 % [73]. This represents an efficiency increase of more than 20 % compared to the state of the art.

Literaturverzeichnis

- [1] ACCURATUS CORPORATION: *Ceramic Material Characteristics*. <http://www accuratus.com/materials.html>. Version: 2013, Abruf: 17.10.2018
- [2] ADLER, Roland: Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren — Teil 1. In: *Chemie Ingenieur Technik* 72 (2000), Nr. 6, S. 555–564. – DOI: 10.1002/1522-2640%28200006%2972%3A6%3C555%3A%3AAID-CITE555%3E3.0.CO%3B2-%23
- [3] ADLER, Roland: Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren — Teil 2. In: *Chemie Ingenieur Technik* 72 (2000), Nr. 7, S. 688–699. – DOI: 10.1002/1522-2640(200007)72:7<688::AID-CITE688>3.0.CO;2-4
- [4] AICHERNIG ENGINEERING GMBH: *Synthetisches Erdgas aus Biomasse: EU-Forschungs-Projekt Bio-SNG*. <http://www.repotec.at/index.php/synthetisches-erdgas-aus-biomasse-eu-forschungs-projekt-bio-sng.html>. Version: 2018, Abruf: 07.12.2018
- [5] ANGHILANTE, Régis ; MÜLLER, Christian ; SCHMID, Max ; COLOMAR, David ; ORTLOFF, Felix ; SPÖRL, Reinhold ; BRISSE, Annabelle ; GRAF, Frank: Innovative power-to-gas plant concepts for upgrading of gasification bio-syngas through steam electrolysis and catalytic methanation. In: *Energy Conversion and Management* 183 (2019), S. 462–473. – DOI: 10.1016/j.enconman.2018.12.101
- [6] ATMOSTAT: *Methanation-METHAMOD®*. <https://www.atmostat-alcen.com/en/products/methanation-methamodr>. Version: 2019, Abruf: 22.10.2019
- [7] AULT, N.N.: Silicon Carbide Ceramics, Structure and Properties of. Version: 2001. In: BUSCHOW, K.H. J. (Hrsg.) ; CAHN, Robert W. (Hrsg.) ; FLEMINGS, Merton C. (Hrsg.) ; ILSCHNER, Bernhard (Hrsg.) ; KRAMER, Edward J. (Hrsg.) ; MAHAJAN, Subhash (Hrsg.) ; VEYSSIERE, Patrick

- (Hrsg.): *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford : Elsevier, 2001 DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01519-9. – ISBN 978-0-08-043152-9, S. 8502 – 8508
- [8] BAEHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme- und Stoffübertragung*. 8., aktualisierte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013 DOI: 10.1007/978-3-642-36558-4. – ISBN 978-3-642-36558-4
- [9] BAERNS, M.: *Technische Chemie*. 2nd ed. Hoboken : Wiley, 2013. – ISBN 978-3-527-33072-0
- [10] BAILERA, Manuel ; LISBONA, Pilar ; ROMEO, Luis M. ; ESPATOLERO, Sergio: Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017), S. 292–312. – DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.130
- [11] BAJOHR, Siegfried ; GÖTZ, Manuel ; GRAF, Frank ; ORTLOFF, Felix: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur: Rohrnetz, Speicherung, ISNG, chemische Energieträger, Erdgasinfrastruktur. In: *gwf - Gas|Erdgas* 154 (2011), Nr. 04, S. 200–210
- [12] BARTHOLOMEW, Calvin H.: Mechanisms of catalyst deactivation. In: *Applied catalysis A: General* 212 (2001), Nr. 1-2, S. 17–60. – DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7
- [13] BAUER, R. ; SCHLÜNDER, E. U.: Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part I. Convective transport coefficient. In: *International Chemical Engineering* 18 (1978), Nr. 2, S. 181–188
- [14] BAUER, R. ; SCHLÜNDER, E. U.: Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow. In: *International Chemical Engineering* 18 (1978), Nr. 2, S. 189–204
- [15] BAUER, Ralf: *VDI-Forschungshefte*. Bd. 582: *Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Form und Grössenverteilung*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1977. – ISBN 3-18-850582-5
- [16] BAUER, Uwe: Kapitel 14 - Biogasanlagen. In: HOMANN, Klaus (Hrsg.) ; HÜWENER, Thomas (Hrsg.) ; KLOCKE, Bernhard (Hrsg.) ; WERNEKINCK, Ulrich (Hrsg.): *Handbuch der Gasversorgungstechnik*. München : DIV Deutscher Industrieverlag, 2017 (Edition gwf Gas / Erdgas). – ISBN 978-3-8356-7299-4, S. 659–684

- [17] BEISS, P. ; RUTHARDT, R. ; WARLIMONT, H.: *Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials: New series*. Bd. 2A2. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 2002 DOI: 10.1007/b83029. – ISBN 978-3-540-42961-6
- [18] BELIMOV, Michael ; METZGER, David ; PFEIFER, Peter: On the temperature control in a microstructured packed bed reactor for methanation of CO/CO₂ mixtures. In: *AIChE Journal* 63 (2017), Nr. 1, S. 120–129. – DOI: 10.1002/aic.15461
- [19] BERGER, Rob J. ; PÉREZ-RAMIREZ, Javier ; KAPTEIJN, Freek ; MOULIJN, Jacob A.: Catalyst performance testing: Bed dilution revisited. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), Nr. 22-23, S. 4921–4932. – DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00273-7
- [20] BERGER, Rob. J. ; STITT, E. H. ; MARIN, Guy B. ; KAPTEIJN, Freek ; MOULIJN, Jacob A.: Eurokin. Chemical Reaction Kinetics in Practice. In: *CATTECH* 5 (2001), Nr. 1, S. 36–60. – DOI: 10.1023/A:1011928218694
- [21] BEY, Oliver: *Fortschritt-Berichte / VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*. Bd. 570: *Strömungsverteilung und Wärmetransport in Schüttungen: Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss.* Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 1998. – ISBN 3-18-357003-3
- [22] BEY, Oliver ; EIGENBERGER, Gerhart: Fluid flow through catalyst filled tubes. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), Nr. 8, S. 1365–1376. – DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00509-X
- [23] BÖCKH, Peter von ; WETZEL, Thomas: *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. 4., bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011 (Springer-Lehrbuch). DOI: 10.1007/978-3-642-15959-6. – ISBN 978-3-642-15959-6
- [24] BRABANDT, Jörg ; POSDZIECH, Oliver: System Approach of a Pressurized High-Temperature Electrolysis. In: *ECS Transactions* 78 (2017), Nr. 1, S. 2987–2995. – DOI: 10.1149/07801.2987ecst
- [25] BREHM, Axel: *Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie: Kinetik homogener Reaktionen - Formalkinetik*. <http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/Praktikum/Formalkinetik.pdf>, Abruf: 22.12.2018

- [26] BREMER, Jens ; SUNDMACHER, Kai: Operation Range Extension via Hot-Spot Control for Catalytic CO₂ Methanation Reactors. In: *Reaction Chemistry & Engineering* (2019). – DOI: 10.1039/C9RE00147F
- [27] BROKAW, R. S.: Predicting Transport Properties of Dilute Gases. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 8 (1969), Nr. 2, S. 240–253. – DOI: 10.1021/i260030a015
- [28] BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG: *Kopernikus-Projekt P2X*. <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/power-to-x>. Version: 2019, Abruf: 22.10.2019
- [29] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT (BMU): *Klimaschutzplan - Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*. https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf. Version: 2019, Abruf: 20.02.2019
- [30] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (BMWi): *Gesamtausgabe der Energiedaten - Datensammlung des BMWi*. https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Binaer/Energiedaten/energiedaten-gesamt-xls.xlsx?__blob=publicationFile&v=89. Version: 2018, Abruf: 20.02.2019
- [31] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (BMWi): *Mehr aus Energie machen - Nationaler Aktionsplan Energieeffizienz (NAPE)*. https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/nationaler-aktionsplan-energieeffizienz-nape.pdf?__blob=publicationFile&v=10. Version: 2018, Abruf: 20.02.2019
- [32] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (BMWi): *Sechster Monitoring-Bericht zur Energiewende - Die Energie der Zukunft*. https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/sechster-monitoring-bericht-zur-energiewende.pdf?__blob=publicationFile&v=20. Version: 2018, Abruf: 22.02.2019
- [33] BUSSE, Corinna ; FREUND, Hannsjörg ; SCHWIEGER, Wilhelm: Intensification of heat transfer in catalytic reactors by additively manufactured periodic open cellular structures (POCS). In: *Chemical Engineering and*

- Processing - Process Intensification* 124 (2018), S. 199–214. – DOI: 10.1016/j.cep.2018.01.023
- [34] CALVERLEY, E. M. ; WITT, P. M. ; SWEENEY, J. D.: Reactor runaway due to statistically driven axial activity variations in graded catalyst beds. In: *Chemical Engineering Science* 80 (2012), S. 393–401. – DOI: 10.1016/j.ces.2012.06.047
- [35] CHATELIER, H.L.L.: Le Chatelier's principle. In: *Comptes Rendus* 99 (1884), S. 786–789
- [36] CHEIN, R. Y. ; CHEN, W. Y. ; YU, C. T.: Numerical simulation of carbon dioxide methanation reaction for synthetic natural gas production in fixed-bed reactors. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 29 (2016), S. 243–251. – DOI: 10.1016/j.jngse.2016.01.019
- [37] CHIANG, Jeng H. ; HOPPER, Jack R.: Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22 (1983), Nr. 2, S. 225–228. – DOI: 10.1021/i300010a011
- [38] CLARIANT INTERNATIONAL LTD: *Catalysts for SYNGAS*. <http://www.clariant.com/%20~%20/media%202FFiles/Solutions/Products/Brochures/A/19%20/ActiSorb-200/Syngas.pdf>. Version: 2010, Abruf: 10.07.2018
- [39] COMMUNITY RESEARCH AND DEVELOPMENT INFORMATION SERVICE (CORDIS): *Integrated High-Temperature Electrolysis and Methanation for Effective Power to Gas Conversion*. <https://cordis.europa.eu/project/rcn/185716/factsheet/en>. Version: 2018, Abruf: 11.02.2019
- [40] COWFER, Joseph A. ; GORENSEK, Maximilian B.: Vinyl Chloride. Version: 2003. In: KIRK, Raymond E. (Hrsg.) ; OTHMER, Donald F. (Hrsg.): *Encyclopedia of chemical technology*. New York, NY : Wiley, 2003 DOI: 10.1002/0471238961.2209142503152306.a01. – ISBN 0471238961, S. 851–882
- [41] DANIEL BÖHNER: *Vorstellung Audi e-gas Projekt bei SAENA*. https://crm.saena.de/sites/default/files/civicrm/persist/contribute/files/Daniel%20Bohner_AUDI%20AG%20I_EG-X%20Ingolstadt_27.11.2017.pdf. Version: 27.11.2017, Abruf: 17.10.2018

- [42] DAVID R. LIDE: *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 84th ed. Boca Raton : CRC Press, 2003. – ISBN 978–0849304842
- [43] DEUTSCHER BUNDESTAG: *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG)*. https://www.bundesanzeiger-verlag.de/fileadmin/BIV-Portal/Dokumente/eeg_2012_bf.pdf. Version: 2012, Abruf: 20.02.2019
- [44] DIN 28182: *Rohrbündel-Wärmeaustauscher - Rohrteilungen, Durchmesser der Bohrungen in Rohrböden, Umlenksegmenten und Stützplatten*. <https://www.beuth.de/de/norm/din-28182/99362727>. Version: 2007-09
- [45] DIN 51624: *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren*. <https://www.beuth.de/de/norm/din-51624/104466710>. Version: 2008-02
- [46] DIN EN 16723-2: *Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 2: Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge; Deutsche Fassung EN 16723-2:2017*. <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-16723-2/265820994>. Version: 2017-10
- [47] DIN EN ISO 10991: *Mikroverfahrenstechnik - Begriffe (ISO 10991:2009)*. <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-10991/124315082>. Version: 2010-03
- [48] DIXON, Anthony G. ; BOUDREAU, Justin ; ROCHELEAU, Anne ; TROUPEL, Alexandre ; TASKIN, M. E. ; NIJEMEISLAND, Michiel ; STITT, E. H.: Flow, Transport, and Reaction Interactions in Shaped Cylindrical Particles for Steam Methane Reforming. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012), Nr. 49, S. 15839–15854. – DOI: 10.1021/ie202694m
- [49] DoE WORKING GROUP FOR AN ASSESSMENT OF COAL-GASIFICATION RESEARCH NEEDS: Chapter 4: Coal gasification for SNG production. In: *Energy* 12 (1987), Nr. 8-9, S. 663–687. – DOI: 10.1016/S0360-5442(87)80006-3
- [50] DONG, Ying ; GESKE, Michael ; KORUP, Oliver ; ELLENFELD, Nils ; ROSOWSKI, Frank ; DOBNER, Cornelia ; HORN, Raimund: What happens in a catalytic fixed-bed reactor for n-butane oxidation to maleic anhydride? Insights from spatial profile measurements and particle resolved CFD

- simulations. In: *Chemical Engineering Journal* 350 (2018), S. 799–811. – DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.192
- [51] DUCAMP, Julien: *Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable*. Straßburg, Universität Straßburg, Dissertation, 11. Dezember 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01303724/document>
- [52] DUCAMP, Julien ; BENGOUER, Alain ; BAURENS, Pierre: Modelling and experimental validation of a CO₂ methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 95 (2017), Nr. 2, S. 241–252. – DOI: 10.1002/cjce.22706
- [53] EIGENBERGER, Gerhart: Practical problems in the modelling of chemical reactions in fixed bed reactors. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 18 (1984), Nr. 1, S. 55–65. – DOI: 10.1016/0255-2701(84)85008-4
- [54] EIGENBERGER, Gerhart ; RUPPEL, Wilhelm: Catalytic Fixed-Bed Reactors: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Version: 2010. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Chichester : Wiley, 2010 DOI: 10.1002/14356007.b04_199.pub2. – ISBN 9783527306732, S. 1–66
- [55] EISENLOHR, K.-H. ; MOELLER, F. W. ; DRY, M.: Effect of Certain Reaction Parameters on Methanation of Coal Gas to SNG. Version: 1975. In: SEGLIN, Len (Hrsg.): *Methanation of synthesis gas* Bd. 146. Washington, DC : AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1975 DOI: 10.1021/ba-1975-0146.ch006. – ISBN 0–8412–0244–3, S. 113–122
- [56] EMIG, Gerhard ; KLEMM, Elias: *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik ; mit 47 Tabellen*. 5, aktualisierte und erg. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 2005 (Springer-Lehrbuch). DOI: 10.1007/3-540-28887-2. – ISBN 3–540–23452–7
- [57] ESK-SIC GMBH: *Werkstoffdatenblatt Siliciumcarbid*. <http://www.tracomme.ch/wordpress/wp-content/uploads/2018/04/ESK-Siliciumcarbid-Werkstoffdatenblatt.pdf>. Version: 2009, Abruf: 17.10.2018
- [58] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Energiefahrplan 2050*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/>

- ?uri=CELEX:52011DC0885&from=DE. Version: 2011, Abruf: 25.02.2019
- [59] FERNANDES, Fabiano A. ; SOARES, Aldo B.: Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor. In: *Fuel* 85 (2006), Nr. 4, S. 569–573. – DOI: 10.1016/j.fuel.2005.08.002
- [60] FRICK, Volkmar: *Erzeugung von Erdgassubstitut unter Einsatz kohlenoxid-haltiger Eduktgase: Experimentelle Untersuchung und simulationsgestützte Einbindung in Gesamtprozessketten: Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss. 2013.* Berlin : Logos Verl., 2013. – ISBN 978–3–8325–3575–9
- [61] FRICK, Volkmar ; BRELOCHS, Jochen ; SPECHT, Michael: Application of ternary diagrams in the design of methanation systems. In: *Fuel Processing Technology* 118 (2014), S. 156–160. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.08.022
- [62] FROMENT, Gilbert F. ; BISCHOFF, Kenneth B. ; WILDE, Juray de: *Chemical reactor analysis and design.* 3. ed. Hoboken, NJ : Wiley, 2011. – ISBN 978–0–470–56541–4
- [63] FROST, Lyman ; ELANGOVAN, Elango ; HARTVIGSEN, Joseph: Production of synthetic fuels by high-temperature co-electrolysis of carbon dioxide and steam with Fischer-Tropsch synthesis. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94 (2016), Nr. 4, S. 636–641. – DOI: 10.1002/cjce.22427
- [64] GARBARINO, Gabriella ; BELLOTTI, Daria ; RIANI, Paola ; MAGISTRI, Loredana ; BUSCA, Guido: Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015), Nr. 30, S. 9171–9182. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.059
- [65] GEISBAUER, Andreas: *Katalyse und Energiespeicherung.* https://processnet.org/-p-13675-EGOTEC-d60fc47bf4b2b09c8f5eeb6bbab5e012/_/Geisbauer.pdf. Version: 07.11.2014 (GeCatS-Infotag "Synergien zwischen Chemie- und Energieproduktion")
- [66] GHAIB, Karim: *Das Power-to-Methane-Konzept.* Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017 DOI: 10.1007/978-3-658-19726-1

- [67] GIESE, Michael: *Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten*. München, Technische Universität München, Dissertation, 17.02.1998
- [68] GIGLIO, Emanuele ; MOROSANU, Eduard A. ; BENSALD, Samir ; DEORSOLA, Fabio ; PIRONE, Raffaele ; GRUBER, Manuel (Hrsg.): *Parameters estimation for LHHW rate equation: Persönliche Mitteilung*. 10.08.2017
- [69] GOLOSMAN, E. Z. ; EFREMOV, V. N.: Industrial catalysts for the hydrogenation of carbon oxides. In: *Catalysis in Industry* 4 (2012), S. 267–283. – DOI: 10.1134/S2070050412040071. – ISSN 2070–0504
- [70] GOODMAN, D. R.: Handling and Using Catalysts in the Plant. In: TWIGG, Martyn V. (Hrsg.): *Catalyst handbook*. London : Wolfe, 1989. – ISBN 0–7234–0857–2, S. 140–190
- [71] GÖTZ, Manuel: *Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor*. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, 2014. <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000044909>
- [72] GÖTZ, Manuel ; LEFEBVRE, Jonathan ; MÖRS, Friedemann ; McDANIEL KOCH, Amy ; GRAF, Frank ; BAJOHR, Siegfried ; REIMERT, Rainer ; KOLB, Thomas: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. In: *Renewable Energy* 85 (2016), S. 1371–1390. – DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066
- [73] GRUBER, Manuel ; WEINBRECHT, Petra ; BIFFAR, Linus ; HARTH, Stefan ; TRIMIS, Dimosthenis ; BRABANDT, Jörg ; POSDZIECH, Oliver ; BLUMENTRITT, Robert: Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results. In: *Fuel Processing Technology* 181 (2018), S. 61–74. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.09.003
- [74] GRUBER, Manuel ; WIELAND, Christoph ; HABISREUTHER, Peter ; TRIMIS, Dimosthenis ; SCHOLLENBERGER, Dominik ; BAJOHR, Siegfried ; MORSTEIN, Olaf von ; SCHIRRMESTER, Steffen: Modeling and Design of a Catalytic Wall Reactor for the Methanation of Carbon Dioxide. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), Nr. 5, S. 615–624. – DOI: 10.1002/cite.201700160
- [75] GUETTEL, Robert ; TUREK, Thomas: Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), Nr. 5, S. 955–964. – DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.059

- [76] HAGEN, Jens: *Technische Katalyse: Eine Einführung*. Weinheim : VCH, 1996 DOI: 10.1002/9783527624829. – ISBN 3–527–28723–X
- [77] HAGEN, Jens: *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2012. – ISBN 3–527–30827–X
- [78] HAKVOORT, G. ; VAN REIJEN, L. L. ; AARTSEN, A. J.: Measurement of the thermal conductivity of solid substances by DSC. In: *Thermochimica Acta* 93 (1985), S. 317–320. – DOI: 10.1016/0040-6031(85)85081-4
- [79] HANSEN, John B.: *SOEC Enabled Biogas Upgrading*. <https://www.etip-snet.eu/wp-content/uploads/2017/06/2.-John-B%C3%B8gild-HANSEN-The-El-upgraded-biogas-Project.pdf> (ETIP SNET 2017 Regional Workshop; 07.12.2017)
- [80] HANSEN, John B.: Solid oxide electrolysis—a key enabling technology for sustainable energy scenarios. In: *Faraday discussions* 182 (2015), S. 9–48. – DOI: 10.1039/c5fd90071a
- [81] HEINRICH, Andreas: *Power to Gas 2.0*. Berlin, 25.10.2018 (DVGW gat wat 2018, Dialogforum)
- [82] HERTWIG, Klaus ; ADLER, Roland: Modellierung heterogen gaskatalytischer Prozesse in polytropen Rohrreaktoren: Teil V: Untersuchungs- und Auswertungsmethoden zur Modellierung der Prozeßkinetik. In: *Chemische Technik : wissenschaftliche Zeitschrift für Technik und Ökonomie der Chemieindustrie* 26 (1974), Nr. 6, S. 236–239
- [83] HERTWIG, Klaus ; MARTENS, Lothar: *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. 2., überarb. Aufl. München : Oldenbourg, 2012 (Technik 10-2012). – ISBN 978–3–486–70890–5
- [84] HÖHLEIN, B. ; NIESSEN, H. ; RANGE, J. ; SCHIEBAHN, H.J.R. ; VORWERK, M.: Methane from synthesis gas and operation of high-temperature methanation. In: *Nuclear Engineering and Design* 78 (1984), Nr. 2, S. 241–250. – DOI: 10.1016/0029-5493(84)90308-X
- [85] HÖHLEIN, Bernd ; MENZER, R ; SCHIEBAHN, H. J. R. ; VORWERK, M. ; KILIERICH-HANSEN, H. ; SKOV, A.: Methanisierung von Synthesegasen im gekühlten Reaktor. In: *Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich* (1983), Nr. 197. http://juser.fz-juelich.de/record/821192/files/Juel-Spez-0197_H%C3%B8hlelein.pdf. – ISSN 0343–7639

- [86] HÖHLEIN, BERND ; MENZER, REINHARD ; SCHIEBAHN, HEINRICH JOSEF RUDOLF ; VORWERK, MANFRED: *[DE] Reaktionsrohr für eine exotherme, heterogen katalysierte Gasreaktion, insbesondere zur Führung einer Methanisierungsreaktion*. Patent DE000003247821A1, 27.09.1984
- [87] HONG, Gi H. ; NOH, Young S. ; PARK, Ji I. ; SHIN, Seol A. ; MOON, Dong J.: Effect of catalytic reactor bed dilution on product distribution for Fischer-Tropsch synthesis over Ru/Co/Al₂O₃ catalyst. In: *Catalysis Today* 303 (2018), S. 136–142. – DOI: 10.1016/j.cattod.2017.09.055
- [88] HONG, Jianhui ; HECKER, William C. ; FLETCHER, Thomas H.: Improving the Accuracy of Predicting Effectiveness Factors for mth Order and Langmuir Rate Equations in Spherical Coordinates. In: *Energy & Fuels* 14 (2000), S. 663–670. – DOI: 10.1021/ef9902193
- [89] HUBBLE, ROSS: *Studies of Carbon Dioxide Methanation and Related Phenomena in Porous Catalysts*. Cambridge, University of Cambridge, Dissertation, December 2018. – DOI: 10.17863/CAM.33900
- [90] HWANG, Sungwon ; SMITH, Robin: Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: Application of catalyst dilution and side-stream distribution. In: *Chemical Engineering Science* 59 (2004), Nr. 20, S. 4229–4243. – DOI: 10.1016/j.ces.2004.05.037
- [91] INERATEC GMBH: *KOMPAKTANLAGEN IM CONTAINERMASS-STAB*. <https://ineratec.de/technologien/>. Version: 2017, Abruf: 22.10.2019
- [92] JENSEN, J. H. ; POULSEN, J. M. ; ANDERSEN, N. U.: From coal to clean energy. In: *Nitrogen+Syngas* (2011), Nr. 310. https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_from_coal_to_clean_energy_nitrogen_syngas_march_april_2011.pdf
- [93] JENSEN, Søren H. ; SUN, Xiufu ; EBBESEN, Sune D. ; KNIBBE, Ruth ; MOGENSEN, Mogens: Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), Nr. 18, S. 9544–9549. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.065
- [94] JESS, Andreas ; WASSERSCHIED, Peter: *Chemical technology: An integral textbook*. Weinheim : Wiley-VCH, 2013. – ISBN 978–3–527–30446–2
- [95] JUPITER 1000: *First industrial demonstrator of POWER TO GAS in France*. <https://www.jupiter1000.eu/english>. Version: 2018, Abruf: 17.10.2018

- [96] JURTZ, Nico ; KRAUME, Matthias ; WEHINGER, Gregor D.: Advances in fixed-bed reactor modeling using particle-resolved computational fluid dynamics (CFD). In: *Reviews in Chemical Engineering* 0 (2018), Nr. 0, S. 87. – DOI: 10.1515/revce-2017-0059
- [97] KAI, Takami ; TAKAHASHI, Takeshige ; FURUSAKI, Shintaro: Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La₂O₃ catalyst. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66 (1988), Nr. 2, S. 343–347. – DOI: 10.1002/cjce.5450660226
- [98] KALTENMAIER, Klaus: *Untersuchung zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 13. Februar 1988
- [99] KAO, Yu-Lung ; LEE, Po-Hsien ; TSENG, Yu-Ti ; CHIEN, I-Lung ; WARD, Jeffrey D.: Design, control and comparison of fixed-bed methanation reactor systems for the production of substitute natural gas. In: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014), Nr. 5, S. 2346–2357. – DOI: 10.1016/j.jtice.2014.06.024
- [100] KÄRGER, Jörg ; RUTHVEN, Douglas M. ; THEODOROU, Doros N.: *Diffusion in Nanoporous Materials: Synthesis, reactions and applications*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012 DOI: 10.1002/9783527651276. – ISBN 9783527310241
- [101] KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE, INSTITUT FÜR MIKROVERFAHRENSTECHNIK (IMVT): *Kopernikus-Projekt Power-to-X Forschungscluster B2: Methan, Kohlenwasserstoffe und langkettige Alkohole*. https://www.imvt.kit.edu/1282_1373.php. Version: 2018, Ab-ruf: 22.10.2019
- [102] KERFOOT, Derek G. E.: Nickel. Version: 2010. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Chichester : Wiley, 2010 DOI: 10.1002/14356007.a17_157. – ISBN 9783527306732, S. 37–101
- [103] KIEWIDT, Lars: *Solid sponges as support for heterogeneous catalysts in gas-phase reactions*. Bremen, Universität Bremen, Dissertation, 07.12.2017. <https://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00106305-1.pdf>
- [104] KLAUS, Thomas ; VOLLMER, Carla ; WERNER, Kathrin ; LEHMANN, Harry ; MÜSCHEN, Klaus: *Energieziel 2050: 100 % Strom aus erneuerbaren Quellen*. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default>

/files/medien/378/publikationen/energieziel_2050.pdf.
Version: 2010, Abruf: 20.02.2019

- [105] KLOSE, J. ; BAERNS, M.: Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst. In: *Journal of Catalysis* 85 (1984), Nr. 1, S. 105–116. – DOI: 10.1016/0021-9517(84)90114-3
- [106] KÖCHERMANN, Jakob ; SCHNEIDER, Jens ; MATTHISCHKE, Steffi ; RÖNSCH, Stefan: Sorptive H₂S removal by impregnated activated carbons for the production of SNG. In: *Fuel Processing Technology* 138 (2015), S. 37–41. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.004
- [107] KOPYSCINSKI, Jan: *Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor: Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects.* Zürich, ETH, Dissertation, 2010. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.476.9189&rep=rep1&type=pdf>
- [108] KOPYSCINSKI, Jan ; SCHILDHAUER, Tilman J. ; BIOLLAZ, Serge M.: Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 8, S. 1763–1783. – DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.027
- [109] KOPYSCINSKI, Jan ; SCHILDHAUER, Tilman J. ; VOGEL, Frédéric ; BIOLLAZ, Serge M. ; WOKAUN, Alexander: 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), Nr. 2, S. 262–279. – DOI: 10.1016/j.jcat.2010.02.008
- [110] KOSCHANY, FRANZ ; SCHLERETH, David ; HINRICHSSEN, Olaf: On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016), S. 504–516. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026
- [111] LE, Thien A. ; KANG, Jong K. ; LEE, Sae H. ; PARK, Eun D.: CO and CO₂ Methanation Over Ni/γ-Al₂O₃ Prepared by Deposition-Precipitation Method. In: *Journal of nanoscience and nanotechnology* 19 (2019), Nr. 6, S. 3252–3262. – DOI: 10.1166/jnn.2019.16585
- [112] LEFEBVRE, Jonathan ; BAJOHR, Siegfried ; KOLB, Thomas: A comparison of two-phase and three-phase CO₂ methanation reaction kinetics. In: *Fuel* 239 (2019), S. 896–904. – DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.051

- [113] LEHR, Manfred ; DACHS, Josef ; EGNER, Franz ; BANK, Rolf ; STÜRMER, Bernd ; FRICK, Volkmar ; SPECHT, Michael: *[DE] Rohrbündelreaktor*. Offenlegungsschrift DE102010040757A1, 14.09.2010
- [114] LEUNG, D. ; HAYES, R. E. ; KOLACZKOWSKI, S. T.: Diffusion limitation effects in the washcoat of a catalytic monolith reactor. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 74 (1996), Nr. 1, S. 94–103. – DOI: 10.1002/cjce.5450740112
- [115] LEVENSPIEL, Octave: *Chemical reaction engineering*. 3. ed. Hoboken, NJ : Wiley, 1999. – ISBN 0–471–25424–X
- [116] LINNHOFF, Bodo ; MASON, David R. ; WARDLE, Ian: Understanding heat exchanger networks. In: *Computers & Chemical Engineering* 3 (1979), Nr. 1-4, S. 295–302. – DOI: 10.1016/0098-1354(79)80049-6
- [117] LINSEIS MESSGERÄTE GMBH: *LFA 1000, Hochleistungs-LaserFlash zur Vermessung thermophysikalischer Eigenschaften*. <https://www.linseis.com/produkte/waermeleitfaehigkeit-temperaturleitfaehigkeit/lfa-1000/#spezifikationen>. Version: 2018, Abruf: 22.10.2018
- [118] LOHMÜLLER, Reiner: Methansynthese mit kombinierten Isothermen und adiabaten Reaktoren. In: *Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft* (1977), Nr. 41, S. 3–11
- [119] LOMMERZHEIM, Werner ; FRIEDRICH, Gregor ; PROPLESCH, Peter: *The COMFLUX process for the conversion of gasification gases into substitute natural gas (SNG)*. Munich, June 1985 (16th World Gas Conference)
- [120] LUDWIG, Jens: *Energieeffizienz durch Planung betriebsübergreifender Prozessintegration mit der Pinch-Analyse: Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, KIT, Diss., 2012*. Karlsruhe : KIT Scientific Publ, 2012 DOI: 10.5445/KSP/1000028840. – ISBN 978–3–86644–883–4
- [121] LUYBEN, William L.: Catalyst dilution to improve dynamic controllability of cooled tubular reactors. In: *Computers & Chemical Engineering* 37 (2012), S. 184–190. – DOI: 10.1016/j.compchemeng.2011.07.017
- [122] MADELUNG, O. (Hrsg.) ; WHITE, G. K. (Hrsg.): *Thermal Conductivity of Pure Metals and Alloys: Numerical data and functional relationships in science and technology: new series*. Bd. 15c. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 1991 DOI: 10.1007/b91373

- [123] MAFFEI, Tiziano ; GENTILE, Giancarlo ; REBUGHINI, Stefano ; BRACCONI, Mauro ; MANELLI, Filippo ; LIPP, Stefan ; CUOCI, Alberto ; MAESTRI, Matteo: A multiregion operator-splitting CFD approach for coupling microkinetic modeling with internal porous transport in heterogeneous catalytic reactors. In: *Chemical Engineering Journal* 283 (2016), S. 1392–1404. – DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.080
- [124] MAN SE: *Methanisierungsreaktor von MAN produziert Audi e-gas*. <https://www.corporate.man.eu/de/presse-und-medien/pressecenter/Methanisierungsreaktor-von-MAN-produziert-Audi-e-gas-45312.html>. Version: 2013, Abruf: 30.11.2018
- [125] MARTIN, Holger ; NILLES, Michael: Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 65 (1993), Nr. 12, S. 1468–1477. – DOI: 10.1002/cite.330651206
- [126] MARTINEZ MOLINA, Marta: *Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane in Wall-Cooled Fixed Bed Reactors*. Bayreuth, Universität Bayreuth, Dissertation, 06.04.2016
- [127] MARTINEZ MOLINA, Marta ; KERN, Christoph ; JESS, Andreas: Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane in Wall-Cooled Fixed-Bed Reactors. In: *Chemical Engineering & Technology* 39 (2016), Nr. 12, S. 2404–2415. – DOI: 10.1002/ceat.201500614
- [128] MATTHISCHKE, Steffi ; ROENSCH, Stefan ; GÜTTEL, Robert: Start-up Time and Load Range for the Methanation of Carbon Dioxide in a Fixed-Bed Recycle Reactor. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2018). – DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00755
- [129] McPHERSON, Robert W. ; STARKS, Charles M. ; FRYAR, Garvin J.: Vinyl chloride monomer... What you should know. In: *Hydrocarbon Processing* 58 (1979), Nr. 3, S. 75–88
- [130] McPHY ENERGY S.A: *A 6 MW Electrolysis solution for Audi*. <http://mcphy.com/en/achievements/audi/>. Version: 2017, Abruf: 30.11.2018
- [131] MEENAKSHI SUNDARAM, K.: CATALYST EFFECTIVENESS FACTOR FOR LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON KINETIC EXPRESSIONS. In: *Chemical Engineering Communications* 15 (2007), Nr. 5-6, S. 305–311. – DOI: 10.1080/00986448208911076

- [132] MIGUEL, C. V. ; MENDES, A. ; MADEIRA, L. M.: Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst. In: *Journal of CO₂ Utilization* 25 (2018), S. 128–136. – DOI: 10.1016/j.jcou.2018.03.011
- [133] MILANOV, Andrian ; EKKEHARD, Schwab ; ALEXANDER, Schäfer: *CATALYST COMPOSITION FOR THE STEAM REFORMING OF METHANE IN FUEL CELLS*. Patent Application Publication US 2013/0116118A1, 09.05.2013
- [134] MILLS, G. A. ; STEFFGEN, Fred W.: Catalytic Methanation. In: *Catalysis Reviews* 8 (2006), Nr. 1, S. 159–210. – DOI: 10.1080/01614947408071860
- [135] MÖRS, Friedemann ; GRAF, Frank ; KOLB, Thomas: Reaktoren für Dreiphasen-Reaktionen: Suspensionsreaktoren. Version: 2019. In: RESCHETILOWSKI, Wladimir (Hrsg.): *Handbuch Chemische Reaktoren*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2019 DOI: 10.1007/978-3-662-56444-8_33-1. – ISBN 978–3–662–56444–8, S. 1–32
- [136] MUNRO, R. G.: Material Properties of a Sintered α -SiC. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26 (1997), Nr. 5, S. 1195–1203. – DOI: 10.1063/1.556000
- [137] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *NIST Property Data Summaries for Advanced Materials*. <https://srdata.nist.gov/CeramicDataPortal/pds>. Version: 2015, Abruf: 17.10.2018
- [138] NATURAL RESOURCES CANADA: *Pinch Analysis: For the Efficient Use OF ENERGY, WATER & HYDROGEN*. https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/canmetenergy/pdf/fichier.php/codectec/En/2009-052/2009-052_PM-FAC_404-DEPLOI_e.pdf. Version: 2003, Abruf: 21.11.2018
- [139] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *LFA 467 HyperFlash, Light Flash-Apparatur*. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/waerme-und-temperatur-leitfaehigkeitsbestimmung/lfa-467-hyperflash/>, Abruf: 22.10.2018
- [140] NEUBERT, Michael ; HAUSER, Alexander ; POURHOSSEIN, Babak ; DILLIG, Marius ; KARL, Juergen: Experimental evaluation of a heat pipe cooled structured reactor as part of a two-stage catalytic methanation process in

- power-to-gas applications. In: *Applied Energy* 229 (2018), S. 289–298. – DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.08.002
- [141] NEUBERT, Michael ; WIDZGOWSKI, Jonas ; RÖNSCH, Stefan ; TREIBER, Peter ; DILLIG, Marius ; KARL, Jürgen: Simulation-Based Evaluation of a Two-Stage Small-Scale Methanation Unit for Decentralized Applications. In: *Energy & Fuels* (2017). – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02793
- [142] NEUFELD, Philip D. ; JANZEN, A. R. ; AZIZ, R. A.: Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega (l, s)^*$ for the Lennard–Jones (12–6) Potential. In: *The Journal of Chemical Physics* 57 (1972), Nr. 3, S. 1100–1102. – DOI: 10.1063/1.1678363
- [143] NEWTON, John: *POWER-TO-GAS & METHANATION – PATHWAYS TO A 'HYDROGEN ECONOMY'*. <http://www.apgtf-uk.com/files/workshops/14thWorkshop2014/212JohnNewton.pdf>. Version: 12-13th March 2014, Abruf: 07.12.2018 (14TH ANNUAL APGTF WORKSHOP)
- [144] NGUYEN, T.T.M. ; WISSING, L. ; SKJØTH-RASMUSSEN, M. S.: High temperature methanation: Catalyst considerations. In: *Catalysis Today* 215 (2013), S. 233–238. – DOI: 10.1016/j.cattod.2013.03.035
- [145] NIELD, Donald A. ; BEJAN, Adrian: *Convection in porous media*. Fifth edition. Cham : Springer International Publishing, 2017 DOI: 10.1007/978-3-319-49562-0. – ISBN 978–3–319–49562–0
- [146] NIKIFOROV, Aleksey ; CHRISTENSEN, Erik ; PETRUSHINA, Irina ; OLUF, Jens ; J., Niels: Advanced Construction Materials for High Temperature Steam PEM Electrolysers. Version: 2012. In: KLEPERIS, Janis (Hrsg.) ; LINKOV, Vladimir (Hrsg.): *Electrolysis*. Rijeka, Croatia : InTech, 2012 DOI: 10.5772/51928. – ISBN 978–953–51–0793–4, S. 61–86
- [147] NILLES, Michael: *Wärmeübertragung an der Wand durchströmter Schüttungsrohre*. Düsseldorf : VDI-Verl., 1991 (Fortschrittberichte VDI : Reihe 3, Verfahrenstechnik ; 264). – ISBN 3–18–146403–1. – Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 1991
- [148] NITZSCHE, Jörg: *Ein Beitrag zur Modellierung von Dampfreformern für erdgasbetriebene Brennstoffzellenheizgeräte*. Freiberg, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 29.10.2010. <http://tubaf.qucosa.de/api/qucosa%3A22744/attachment/ATT-0/>

- [149] OERTEL, Herbert ; BÖHLE, Martin ; REVIOL, Thomas: *Strömungsmechanik: Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele*. 6., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011 DOI: 10.1007/978-3-8348-8110-6. – ISBN 978–3–8348–1397–8
- [150] OKAZAKI, Morio ; YAMASAKI, Takeshi ; GOTOH, Shoichiro ; TOEI, Ryo-
zo: Effective thermal conductivity for granular beds of various binary mixtures. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 14 (1981), Nr. 3, S. 183–189. – DOI: 10.1252/jcej.14.183
- [151] PANAGIOTOPOULOU, Paraskevi ; KONDARIDES, Dimitris I. ; VERYKIOS, Xenophon. E.: Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009), Nr. 3-4, S. 470–478. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.10.012
- [152] PARLIKKAD, Naren R. ; CHAMBREY, Stéphane ; FONGARLAND, Pascal ; FATAH, Nouria ; KHODAKOV, Andrei ; CAPELA, Sandra ; GUERRINI, Olivier: Modeling of fixed bed methanation reactor for syngas production: Operating window and performance characteristics. In: *Fuel* 107 (2013), S. 254–260. – DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.024
- [153] PARTOPOUR, Behnam ; DIXON, Anthony G.: Computationally efficient incorporation of microkinetics into resolved-particle CFD simulations of fixed-bed reactors. In: *Computers & Chemical Engineering* 88 (2016), S. 126–134. – DOI: 10.1016/j.compchemeng.2016.02.015
- [154] PEARCE, B. B. ; TWIGG, M. V. ; WOODWARD, C.: Methanation. In: TWIGG, Martyn V. (Hrsg.): *Catalyst handbook*. London : Wolfe, 1989. – ISBN 0–7234–0857–2, S. 340–383
- [155] PEDERSEN, Karsten ; SKOV, Allan ; ROSTRUP-NIELSEN, J.R.: Catalytic Aspects Of High-Temperature Methanation. In: *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints* 25 (1979), 01, 89–100. https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/25_2_HOUSTON_03-80_0089.pdf
- [156] POCO GRAPHITE, INC.: *Properties and Characteristics of Silicon Carbide*. <http://www.poco.com/Portals/0/Properties.and.Characteristics.of.Silicon.Carbide.pdf>. Version: 2002, Abruf: 17.10.2018

- [157] POLING, Bruce E. ; PRAUSNITZ, J. M. ; O'CONNELL, John P.: *The properties of gases and liquids*. 5th ed. New York : McGraw-Hill, 2001
DOI: 10.1036/0070116822
- [158] POSDZIECH, Oliver ; SCHWARZE, Konstantin ; BRABANDT, Jörg: Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2018). – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.169
- [159] PROJEKTLEITUNG NUKLEARE FERNENERGIE: NUKLEARE FERNENERGIE: Zusammenfassender Bericht zum Projekt Nukleare Fernenergie (NFE). In: *Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich* (1985), Nr. 303. http://juser.fz-juelich.de/record/823890/files/Juel-Spez-0303_NFE.pdf. – ISSN 0343-7639
- [160] RASE, Howard F.: *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics: Gas-Phase Reactions*. Burlington : Elsevier Science, 1990. – ISBN 0-409-90003-6
- [161] REIMERT, Rainer ; MARSCHNER, Friedemann ; RENNER, Hans-Joachim ; BOLL, Walter ; SUPP, Emil ; BREJX, Miron ; LIEBNER, Waldemar ; SCHAUB, Georg: Gas Production, 2. Processes. Version: 2010. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* Bd. 16. Chichester : Wiley, 2010 DOI: 10.1002/14356007.o12_o01. – ISBN 9783527306732, S. 423-482
- [162] RIEDEL, M. ; HEDDRICH, M. P. ; FRIEDRICH, K. A.: Analysis of pressurized operation of 10 layer solid oxide electrolysis stacks. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019), Nr. 10, S. 4570-4581. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.168
- [163] RIEKE, Stephan: *Power-To-Gas-Anlage Bau und Betrieb einer 6-MW-Anlage in Werlte*. <https://www.vde-suedbayern.de/resource/blob/842012/061b1950ff17ae21c68774bd0d798379/download/20160317-data.pdf>. Version: 17.03.2016, Abruf: 07.12.2018
- [164] RIEKE, Stephan: Erste industrielle Power-to-Gas-Anlage mit 6 Megawatt. In: *gwf - Gas|Erdgas* 154 (2013), Nr. 09, S. 660-664
- [165] ROBERTS, G. W. ; SATTERFIELD, C. N.: Effectiveness Factor for Porous Catalysts. Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expressions. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 4 (1965), Nr. 3, S. 288-293. – DOI: 10.1021/i160015a009

- [166] ROBLEE, L. H. S. ; BAIRD, R. M. ; TIERNEY, J. W.: Radial porosity variations in packed beds. In: *AIChE Journal* 4 (1958), Nr. 4, S. 460–464. – DOI: 10.1002/aic.690040415
- [167] ROHDE, M.: Reduction of the thermal conductivity of SiC by radiation damage. In: *Journal of Nuclear Materials* 182 (1991), S. 87–92. – DOI: 10.1016/0022-3115(91)90417-6
- [168] ROMANO, Letizia ; RUGGERI, Fabio: Methane from Syngas – Status of Amec Foster Wheeler VESTA Technology Development. In: *Energy Procedia* 81 (2015), S. 249–254. – DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.092
- [169] RÖNSCH, Stefan ; KÖCHERMANN, Jakob ; SCHNEIDER, Jens ; MATTHISCHKE, Steffi: Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling. In: *Chemical Engineering & Technology* 39 (2016), Nr. 2, S. 208–218. – DOI: 10.1002/ceat.201500327
- [170] RÖNSCH, Stefan ; SCHNEIDER, Jens ; MATTHISCHKE, Steffi ; SCHLÜTER, Michael ; GÖTZ, Manuel ; LEFEBVRE, Jonathan ; PRABHAKARAN, Praseeth ; BAJOHR, Siegfried: Review on methanation – From fundamentals to current projects. In: *Fuel* 166 (2016), S. 276–296. – DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111
- [171] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. ; PEDERSEN, K. ; SEHESTED, J.: High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity. In: *Applied catalysis A: General* 330 (2007), S. 134–138. – DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.015
- [172] RUGGERI, Fabio: *La conversione delle biomasse in vettore energetico primario: Il gas naturale*. <http://www.ati2000.it/media/docs/107-nb.5%20AMECFWI%20-%20ing.%20F.%20Ruggeri.pdf> (LE BIOMASSE COME VETTORE ENERGETICO - QUALI RISPETTIVE; 20.04.2016)
- [173] RUGGERI, Fabio: *The Novel VESTA Process for Substitute Natural Gas Production*. <http://archive.amecfw.com/file.axd?pointerID=55a7ba2d8b0c1e0e04f11a6b&sid=635726523334250000>. Version: Oktober 2012 (Gasification Technologies Conference 2012)
- [174] SABATIER, P. ; SENDERENS, J.B.: New methane synthesis. In: *C. R. Acad. Sci. Paris* 134 (1902)
- [175] SADHUKHAN, Pasupati ; PETERSEN, E. E.: Oxidation of naphthalene in packed-bed reactor with catalyst activity profile: A design scheme for improved reactor stability and higher product yield. In: *AIChE Journal* 22 (1976), Nr. 4, S. 808–810. – DOI: 10.1002/aic.690220428

- [176] SALMANG, Hermann ; SCHOLZE, Horst ; TELLE, Rainer: *Keramik (German Edition)*. Dordrecht : Springer, 2007. – ISBN 3–540–63273–5
- [177] SATTERFIELD, Charles N.: *Heterogeneous catalysis in practice*. New York : McGraw-Hill, 1980. – ISBN 0–07–054875–7
- [178] SCHAAF, Tanja ; GRÜNIG, Jochen ; SCHUSTER, Markus R. ; ROTHENFLUH, Tobias ; ORTH, Andreas: Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. In: *Energy, Sustainability and Society* 4 (2014), Nr. 1, S. 1–14. – DOI: 10.1186/s13705-014-0029-1
- [179] SCHILDHAUER, Tilman J.: Methanation for Synthetic Natural Gas Production - Chemical Reaction Engineering Aspects: Chapter 4. Version: 2016. In: SCHILDHAUER, Tilman J. (Hrsg.) ; BIOLLAZ, Serge M. (Hrsg.) ; TILMAN J. SCHILDHAUER AND SERGE M.A. BIOLLAZ (Hrsg.): *Synthetic natural gas from coal, dry biomass, and power-to-gas applications*. Hoboken New Jersey : Wiley, 2016 DOI: 10.1002/9781119191339.ch4, S. 77–159
- [180] SCHLERETH, David: *Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide*. München, TU München, Dissertation, 02.03.2015. <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1241448/1241448.pdf>
- [181] SCHLERETH, David ; HINRICHSSEN, Olaf: A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. In: *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014), Nr. 4, S. 702–712. – DOI: 10.1016/j.cherd.2013.11.014
- [182] SCHLOSSER, Ernst-Günther: *Chemische Taschenbücher*. Bd. 18: *Heterogene Katalyse*. Weinheim : Verl. Chemie, 1972. – ISBN 3–527–25420–X
- [183] SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich ; TSOTSAS, Evangelos: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten: 33 Tabellen*. Stuttgart : Thieme, 1988 (Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen/Verfahrenstechnik). – ISBN 3–13–713001–8
- [184] SCHOLLENBERGER, Dominik ; BAJOHR, Siegfried ; GRUBER, Manuel ; REIMERT, Rainer ; KOLB, Thomas: Scale-Up of Innovative Honeycomb Reactors for Power-to-Gas Applications - The Project Store&Go. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), Nr. 5, S. 696–702. – DOI: 10.1002/cite.201700139

- [185] SEHR, Robert A.: The thermal conductivity of catalyst particles. In: *Chemical Engineering Science* 9 (1958), Nr. 2-3, S. 145–152. – DOI: 10.1016/0009-2509(58)80006-8
- [186] SHACKELFORD, James F. ; DOREMUS, Robert H.: *Ceramic and Glass Materials*. Boston, MA : Springer US, 2008 DOI: 10.1007/978-0-387-73362-3
- [187] SHARMA, C. S. ; HARRIOTT, Peter ; HUGHES, Ronald: Thermal conductivity of catalyst pellets and other porous particles. In: *The Chemical Engineering Journal* 10 (1975), Nr. 1, S. 73–80. – DOI: 10.1016/0300-9467(75)88019-1
- [188] SHEN, W. M. ; DUMESIC, J. A. ; JR. HILL, C. G.: 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), Nr. 1, S. 152–165. – DOI: 10.1016/0021-9517(81)90048-8
- [189] SONNTAG, G.: Einfluß des Lückenvolumens auf den Druckverlust in gasdurchströmten Füllkörpersäulen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 32 (1960), Nr. 5, S. 317–329. – DOI: 10.1002/cite.330320502
- [190] SOOMRO, M. ; HUGHES, R.: The thermal conductivity of porous catalyst pellets. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 57 (1979), Nr. 1, S. 24–28. – DOI: 10.1002/cjce.5450570104
- [191] SORDON, Giancarlo: Über den Wärmetransport in Kugelschüttungen. In: *Kernforschungszentrum Karlsruhe ; 4451EUR ; 11391DE* (1988). <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270026506/3813332>
- [192] SPECHT, Michael ; BRELOCHS, Jochen ; FRICK, Volkmar ; STÜRMER, Bernd ; ZUBERBÜHLER, Ulrich: 4.4.3.1 Technische Umsetzung der Power-to-Gas-Technologie (P2G): Erzeugung von Erdgassubstitut durch katalytische Methanisierung von H₂/CO₂. In: VAN BASSHUYSEN, Richard (Hrsg.) ; BARGENDE, Michael (Hrsg.): *Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015 (Der Fahrzeugantrieb). – ISBN 978–3–658–07159–2, S. 143–171
- [193] SPECHT, Michael ; BRELOCHS, Jochen ; FRICK, Volkmar ; STÜRMER, Bernd ; ZUBERBÜHLER, Ulrich: 4.4.3.1 Technical Realization of Power-to-Gas Technology (P2G®): Production of Substitute Natural Gas by Catalytic Methanation of H₂/CO₂. In: VAN BASSHUYSEN, Richard (Hrsg.): *Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains*. Cham :

- Springer International Publishing, 2016 (Powertrain). – ISBN 978–3–319–23225–6, S. 141–167
- [194] SPITTEL, M. ; SPITTEL, T.: Steel symbol/number: X6CrNiMoTi17–12–2/1.4571. Version: 2009. In: SPITTEL, Marlene (Hrsg.) ; SPITTEL, Thilo (Hrsg.) ; WARLIMONT, Hans (Hrsg.) ; LANDOLT, Hans (Hrsg.) ; BÖRNSTEIN, Richard (Hrsg.) ; MARTIENSSEN, Werner (Hrsg.): *Numerical data and functional relationships in science and technology* Bd. 2C1. Berlin : Springer, 2009 DOI: 10.1007/978-3-540-44760-3_115, S. 744–749
- [195] STEPHENSON, J. L. ; STEWART, W. E.: Optical measurements of porosity and fluid motion in packed beds. In: *Chemical Engineering Science* 41 (1986), Nr. 8, S. 2161–2170. – DOI: 10.1016/0009-2509(86)87132-9
- [196] STERNER, Michael ; BAUER, FRANZ ; CROTOGINO, Fritz ; ECKERT, Fabian ; OLSHAUSEN, Christian von ; TEICHMANN, Daniel ; THEMA, Martin: Chemische Energiespeicher. Version: 2017. In: STERNER, Michael (Hrsg.) ; STADLER, Ingo (Hrsg.): *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2017 DOI: 10.1007/978-3-662-48893-5_8. – ISBN 978–3–662–48892–8, S. 327–493
- [197] STIESS, Matthias: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie I.* 3., vollst. neu bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009 (Spinger-Lehrbuch). DOI: 10.1007/978/3-540-32552-9. – ISBN 978–3–540–32551–2
- [198] STORE&GO: *Demonstration Sites*. <https://www.storeandgo.info/demonstration-sites/>. Version: 2018, Abruf: 22.10.2019
- [199] SÜD-CHEMIE AG: *Catalysts for Purification of Steamcracker Cuts*. <http://xn--80aaajzhcnfck0a.xn--plai/PublicDocuments/06-0145-02.pdf>. Version: 2001, Abruf: 06.12.2018
- [200] SÜD-CHEMIE AG: *General Catalogue Süd-Chemie Catalysts*. <https://de.scribd.com/doc/109713495/SC-General-Catalogue-2007-3MB>. Version: 2007, Abruf: 06.12.2018
- [201] SUN, X. ; BONACCORSO, A. D. ; GRAVES, C. ; EBBESEN, S. D. ; JENSEN, S. H. ; HAGEN, A. ; HOLTAPPELS, P. ; HENDRIKSEN, P. V. ; MOGENSEN, M. B.: Performance Characterization of Solid Oxide Cells Under High Pressure. In: *Fuel Cells* 15 (2015), Nr. 5, S. 697–702. – DOI: 10.1002/fuce.201500020

- [202] TA INSTRUMENTS: *DLF 1200, Kraftvolle Laser Flash-Leistung in einer kompakten und erschwinglichen Tischausführung*. <http://www.tainstruments.com/dlf-1200/?lang=de>. Version: 2018, Abruf: 22.10.2018
- [203] TECHNISCHE REGEL - ARBEITSBLATT DVGW G 260: *Gasbeschaffenheit*. <https://shop.wvgw.de/Produkt-Katalog/DVGW-Regelwerk/DVGW-Regelwerk-Gas/Biogas-Gaserzeugung-Aufbereitung-Einspeisung2/G-260-Arbeitsblatt-03-2013>. Version: 03/2013
- [204] TECHNISCHE REGEL - ARBEITSBLATT DVGW G 262: *Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung*. <https://shop.wvgw.de/Produkt-Katalog/DVGW-Regelwerk/DVGW-Regelwerk-Gas/Gase-Gasbeschaffenheiten/G-262-Arbeitsblatt-09-2011>. Version: 09/2011
- [205] THUNMAN, Henrik ; SEEMANN, Martin: The GoBiGas plant. Version: 2019. In: MATERAZZI, Massimiliano (Hrsg.) ; FOSCOLO, Pier U. (Hrsg.): *Substitute natural gas from waste*. London : Academic Press, 2019 DOI: 10.1016/B978-0-12-815554-7.00017-9. – ISBN 9780128155547, S. 455–474
- [206] TOGHYANI, S. ; AFSHARI, E. ; BANIASADI, E. ; ATYABI, S. A. ; NATERER, G. F.: Thermal and electrochemical performance assessment of a high temperature PEM electrolyzer. In: *Energy* 152 (2018), S. 237–246. – DOI: 10.1016/j.energy.2018.03.140
- [207] TRG 32903/23: *Behälter und Apparate. Festigkeitsberechnung. Rohrbündel-Wärmeübertrager*. https://katalog.ub.uni-weimar.de/tgl/TGL_32903-23_09-1986.pdf. Version: 1986-09
- [208] TRIMIS, Dimosthenis: Die Rolle von Power-to-Gas bei der Energiewende: technologische und ökonomische Bewertung. In: HOMANN, Klaus (Hrsg.) ; HÜWENER, Thomas (Hrsg.) ; KLOCKE, Bernhard (Hrsg.) ; WERNEKINCK, Ulrich (Hrsg.): *Handbuch der Gasversorgungstechnik*. München : DIV Deutscher Industrieverlag, 2017 (Edition gwf Gas / Erdgas). – ISBN 978-3-8356-7299-4, S. 685–714
- [209] TSOTSAS, E. ; MARTIN, H.: Thermal conductivity of packed beds: A review. In: *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 22 (1987), Nr. 1, S. 19–37. – DOI: 10.1016/0255-2701(87)80025-9

- [210] TÜRKS, Daniel ; MENA, Hesham ; ARMBRUSTER, Udo ; MARTIN, Andreas: Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a Structured Fixed-Bed Reactor—A Scale-Up Study. In: *Catalysts* 7 (2017), Nr. 5, S. 15. – DOI: 10.3390/catal7050152
- [211] UMWELTBUNDESAMT: *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen - Fassung zur EU-Submission 15.01.2018*. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/361/dokumente/2017_12_18_em_entwicklung_in_d_trendtabelle_thg_v1.0.xlsx. Version: 2018, Abruf: 21.02.2019
- [212] VAN DEN BLEEK, C. M. ; VAN DER WIELE, K. ; VAN DEN BERG, P. J.: The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors. In: *Chemical Engineering Science* 24 (1969), Nr. 4, S. 681–694. – DOI: 10.1016/0009-2509(69)80061-8
- [213] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE ; VDI E.V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 10. Berlin Heidelberg : Springer, 2006 (VDI-Buch). DOI: 10.1007/978-3-540-32218-4. – ISBN 3-540-25504-4
- [214] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE ; VDI E.V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 11. Berlin Heidelberg : Springer, 2013 (VDI-Buch). DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3. – ISBN 978-3-642-19981-3
- [215] VERSTEEG, Henk K. ; MALALASEKERA, Weerathunge: *An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method*. 2. ed., [Nachdr.]. Harlow : Pearson/Prentice Hall, 2007. – ISBN 978-0-13-127498-3
- [216] WATTS, Paul ; WILES, Charlotte: Recent advances in synthetic micro reaction technology. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* (2007), Nr. 5, S. 443–467. – DOI: 10.1039/b609428g
- [217] WEATHERBEE, Gordon D. ; BARTHOLOMEW, Calvin H.: Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals nickel: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on. In: *Journal of Catalysis* 77 (1982), Nr. 2, S. 460–472. – DOI: 10.1016/0021-9517(82)90186-5
- [218] WEHINGER, Gregor D. ; KRAUME, Matthias: CFD als Designtool für Festbettreaktoren mit kleinem Rohr-zu-Pelletdurchmesser-Verhältnis: Heute oder in Zukunft? In: *Chemie Ingenieur Technik* 89 (2017), Nr. 4, S. 447–453. – DOI: 10.1002/cite.201600155

- [219] WEISS, Max-Michael ; SCHWINGHAMMER, Stephan: *Lurgi advanced Mk Plus™ coal gasifier technology applied for SNG production*. <https://www.globalsyngas.org/uploads/eventLibrary/GTC-2012-5-3.pdf> (Gasification Technologies Conference 2012; 31.10.2012)
- [220] WIJNGAARDEN, Ruud J. ; KRONBERG, A. ; WESTERTERP, K. R.: *Industrial catalysis: Optimizing catalysts and processes*. Weinheim and Chichester Eng. : Wiley-VCH, 1998 DOI: 10.1002/9783527611966. – ISBN 3–527–28581–4
- [221] WILKE, Charles R.: Diffusional Properties of Multicomponent Gases. In: *Chemical Engineering Progress* 46 (1950), Nr. 2, S. 95–104
- [222] WINTERBERG, Markus: *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*. Bd. 654: *Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen: Zugl.: Magdeburg, Univ., Diss., 2000*. Düsseldorf : VDI-Verl., 2000. – ISBN 3–18–365403–2
- [223] WINTERBERG, Markus ; TSOTSAS, Evangelos: Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles. In: *Chemical Engineering Science* 55 (2000), Nr. 23, S. 5937–5943. – DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00198-6
- [224] WITTE, Julia ; SETTINO, Jessica ; BIOLLAZ, Serge M. ; SCHILDHAUER, Tilman J.: Direct catalytic methanation of biogas – Part I: New insights into biomethane production using rate-based modelling and detailed process analysis. In: *Energy Conversion and Management* 171 (2018), S. 750–768. – DOI: 10.1016/j.enconman.2018.05.056
- [225] WOLF, Markus P.: *Minimierung des Druckverlusts durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für ein stationäres PEM-Brennstoffzellenheizgerät*. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 2011. – DOI: 10.5445/KSP/1000020945
- [226] WULF, Christina ; LINSSEN, Jochen ; ZAPP, Petra: Review of Power-to-Gas Projects in Europe. In: *Energy Procedia* 155 (2018), S. 367–378. – DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.041
- [227] XU, Jianguo ; FROMENT, Gilbert F.: Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. In: *AIChE Journal* 35 (1989), Nr. 1, S. 97–103. – DOI: 10.1002/aic.690350110

- [228] XU, Jianguo ; FROMENT, Gilbert F.: Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. In: *AIChE Journal* 35 (1989), Nr. 1, S. 88–96. – DOI: 10.1002/aic.690350109
- [229] YAN, Xing L. ; HINO, Ryutaro: *Nuclear Hydrogen Production Handbook*. 1st. CRC Press, 2016 (Green Chemistry and Chemical Engineering). – ISBN 978–1–4398–1084–2
- [230] YANG LIM, Jin ; MCGREGOR, J. ; SEDERMAN, A. J. ; DENNIS, J. S.: Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor. In: *Chemical Engineering Science* 141 (2016), S. 28–45. – DOI: 10.1016/j.ces.2015.10.026
- [231] ZEHNER, P. ; SCHLÜNDER, E. U.: Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 42 (1970), Nr. 14, S. 933–941. – DOI: 10.1002/cite.330421408
- [232] ZEHNER, P. ; SCHLÜNDER, E. U.: Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 44 (1972), Nr. 23, S. 1303–1308. – DOI: 10.1002/cite.330442305
- [233] ZHANG, Jie ; FATAH, Nouria ; CAPELA, Sandra ; KARA, Yilmaz ; GUERINI, Olivier ; KHODAKOV, Andrei Y.: Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. In: *Fuel* 111 (2013), S. 845–854. – DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.057

A Anhang

A.1 Kommerzielle Nickel-Katalysatoren zur Methanisierung

Tabelle A.1: Übersicht ausgewählter kommerzieller Nickel-Katalysatoren zur Methanisierung

Name	Hersteller	Form	Abmessungen ^a	Zusammensetzung ^b	T _{max} ^c	ρ ^d	LD ^e
G1-85	BASF	Ringe	7x7x3	55 % Ni/Al ₂ O ₃	480	820	4-5 a
G1-85	BASF	Zylinder	5x5	55 % Ni/Al ₂ O ₃	650	1050	3 a
G1-86HT	BASF	Ringe	7x7x3	45 % Ni/Al ₂ O ₃	650	900	3 a
MCR-2	Haldor Topsøe	Zylinder					
MCR-2X	Haldor Topsøe	Zylinder	4,3x4,3	22 % Ni	700		
MCR-2X	Haldor Topsøe	Zylinder	8x8	22 % Ni	700		
MCR-4	Haldor Topsøe	Zylinder					
MCR-8	Haldor Topsøe	Zylinder					
PK-5	Haldor Topsøe	Ringe		35 % NiO	450		
PK-7R	Haldor Topsøe	Ringe		30 % NiO	450		
Meth130	Clariant	Extrudate	5	25 % Ni/Al ₂ O ₃			
Meth134	Clariant	Kugeln	3-6	25 % Ni/Al ₂ O ₃			
Meth135	Clariant	Kugeln	3-6	Ni			
Meth150	Clariant	Tabletten	4,5x4,5	0,3 % Ru			

^a in mm^b Aktivkomponente in gew.-%^c in °C^d Schüttdichte in kg m⁻³^e Lebensdauer

Quellen: [38] [51] [52] [69] [106] [133] [159] [171] [186] [200] [199] [219]

Name	Hersteller	Form	Abmessungen ^a	Zusammensetzung ^b	T _{max} ^c	ρ ^d
C13-3RS	Süd-Chemie	Kugeln	3-6	34 % Ni/Al ₂ O ₃		1000
G-33RS	Süd-Chemie	Tabletten	6*6	34 % Ni/SiO ₂		1000
G-65RS	Süd-Chemie	Extrudate	3	20 % Ni/Al ₂ O ₃		900
C13-4RS	Süd-Chemie	Kugeln	4,5	20 % Ni/Al ₂ O ₃		900
C13LT	Süd-Chemie	Tabletten	3-6	34 % Ni/Al ₂ O ₃		1000
Octolyst 1001	Evonik	Trioble	1,6-3,7	14-17 % Ni-γ-Al ₂ O ₃		700-900

^a in mm ^b Aktivkomponente in gew.-% ^c in °C ^d Schüttdichte in kg m⁻³ ^e Lebensdauer

Quellen: [38] [51] [52] [69] [106] [133] [159] [171] [86] [200] [199] [219]

A.2 Betrachtung des Einflusses des Smoluchowski-Effekts auf die Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen in Kapitel 2.3.2

In Kapitel 2.3.2 wurde der Faktor zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit in Form des Smoluchowski-Effekts k_g zu eins gesetzt (Gl. 2.35 \equiv Gl. A.1).

$$k_g = \left[1 + \left(\frac{l_m}{d} \right) \right]^{-1} \quad (= 1) \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist l_m die modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle, welche vereinfacht mit Gleichung A.2 berechnet werden kann [94].

$$l_m \propto \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma_m^2} \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot N_A} \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist σ_m der Moleküldurchmesser und N_A die Avogadro-Konstante. Gemäß Gleichung A.2 ist die mittlere freie Weglänge bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken am höchsten. Für 10 bar Druck und 650 °C sind die mittleren freien Weglängen mit zugehörigen Angaben in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2: Moleküldurchmesser, und mittlere freie Weglängen der in der vorliegenden Arbeit relevanten Moleküle (10 bar, 650 °C, $d = 5$ mm)

	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
σ_m in Å [157]	2,827	3,941	3,758	2,641
l_m in nm	35,9	18,5	20,3	41,1
l_m/d (Gl. A.1)	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$

Somit wird eindeutig klar, dass die Vernachlässigung des Smoluchowski-Effekts in der vorliegenden Arbeit gerechtfertigt ist.

A.3 Heterogene Reaktionskinetiken für Ni-Methanisierungskatalysatoren

In Tabelle A.3 sind die in Kapitel 4.1 verwendeten Gleichungen zur Berechnung der Gleichgewichtskoeffizienten zusammengefasst.

Tabelle A.3: Übersicht der relevanten Reaktionen und Gleichgewichtskonstanten

Reaktion	Einheit
CO₂-Methanisierung $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O_{(g)}$ $K_{p,CO_2-Meth} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4} = 137 \left(\frac{T}{K}\right)^{-3,998} \exp\left\{\frac{158700 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T}\right\}$	bar ⁻²
CO-Methanisierung $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O_{(g)}$ $K_{p,CO-Meth} = \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3} = 2,1 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{K}\right)^{-2,118} \exp\left\{\frac{24682 \text{ K}}{T}\right\}$	bar ⁻²
Wassergas-Shift Reaktion $CO + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $K_{p,WGS} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = 2,46 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{K}\right)^{1,147} \exp\left\{\frac{5356 \text{ K}}{T}\right\}$	-

Die Gleichung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der CO₂-Methanisierung entstammt aus [110], [180]. Die restlichen Gleichungen sind durch Untersuchungen mit der Prozesssimulationssoftware AspenPlus® V.8.8 und durch Vergleich mit Literaturdaten [59], [141] entstanden.

A.3.1 Einschritt Potenzansätze

Martinez Molina (2016)

Martinez Molina [126] [127] hat die intrinsische Reaktionskinetik für einen kommerziellen Nickel-Katalysator (NiSat 310 RS) bestimmt. Der Katalysator der Firma Clariant ist mit 54 gew.-% Ni beladen, hat eine BET Oberfläche von 184 m² g_{Kat}⁻¹ und einen mittleren Porenradius von 7 nm. Die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorpartikel wurde zu 0,24 W m⁻¹ K⁻¹, die Partikeldichte mit 2.100 kg m⁻³ und die Partikelporosität mit 0,65 bestimmt. Die zylindrischen Partikel wurden in einen Festbettreaktor mit dem Innendurchmesser 2,6

mm und einer aktiven Höhe von 2 cm eingebracht. Dieser wird von der Autorin aufgrund eines geringen Umsatzes als Differenzialreaktor bezeichnet. Es wird darauf hingewiesen, dass die veröffentlichten Daten der Quellen [126] und [127] nicht konsistent sind.

Tabelle A.4: Versuchsbedingungen von Martinez Molina zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik

Druck	atmosphärisch
T_{ein}	150-250 °C bzw. 200-260 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	5
Katalysator	Ni-basiert
Form	Zylinder
Abmessungen	d = 1 mm und l = 0,5-1,5 mm
Beladung	54 gew.-% Ni
Verdünnung	2 g Katalysator + 8 g Quarzsand

Der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit wird wie folgt bestimmt.

Hinreaktion:

$$r_{m,f} = k(T) \cdot c_{CO_2}^{0,3} \cdot c_{H_2}^{0,2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{A.3})$$

Rückreaktion:

$$r_{m,b} = \frac{k(T)}{K_c} \cdot \frac{c_{CH_4} \cdot c_{H_2O}^2}{c_{CO_2}^{0,7} \cdot c_{H_2}^{3,8}} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{A.4})$$

Die effektive Reaktionsrate ist dabei die Differenz aus Hin- und Rückreaktion

$$r_{m,eff} = r_{m,f} - r_{m,b} = k(T) \cdot c_{CO_2}^{0,3} \cdot c_{H_2}^{0,2} \left(1 - \frac{c_{CH_4} \cdot c_{H_2O}^2}{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}^4 \cdot K_c} \right) \quad (\text{A.5})$$

mit

$$k(T) = 6,76 \cdot 10^5 \cdot \exp \left\{ -\frac{83900 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\} \quad [\text{mol}^{0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{A.6})$$

Für eine bessere Vergleichbarkeit wird die effektive Reaktionsrate in der vorliegenden Arbeit als Ausdruck der Partialdrücke wie folgt umgerechnet:

$$r''_{m,eff} = k''(T) \cdot p_{CO_2}^{0,3} \cdot p_{H_2}^{0,2} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}} \right) \quad (\text{A.7})$$

Unter Zuhilfenahme der idealen Gasgleichung entsteht Gleichung A.8.

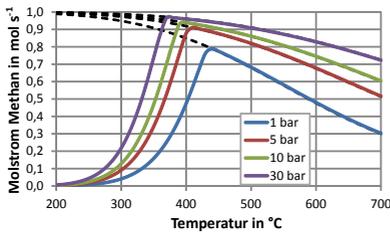
$$c_{CO_2}^{0,3} \cdot c_{H_2}^{0,2} = \left(\frac{p_{CO_2}}{R \cdot T} \right)^{0,3} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{R \cdot T} \right)^{0,2} = p_{CO_2}^{0,3} \cdot p_{H_2}^{0,2} \cdot \left(\frac{10^5}{R \cdot T} \right)^{0,5} \quad (\text{A.8})$$

Dabei wird der Term 10^5 benötigt, um die Partialdrücke in bar verwenden zu können. Der Klammerausdruck in Gleichung A.8 kann in den modifizierten Geschwindigkeitskoeffizienten $k''(T)$ integriert werden zu:

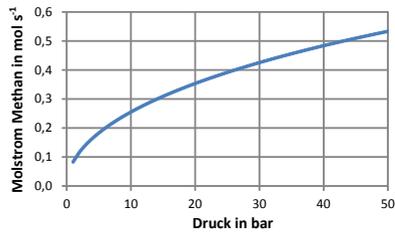
$$k''(T) = k(T) \cdot \left(\frac{10^5}{R \cdot T} \right)^{0,5} \quad (\text{A.9})$$

$$k''(T) = 7,41 \cdot 10^7 \cdot T^{-0,5} \cdot \exp \left\{ -\frac{83900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot T} \right\} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-0,5}] \quad (\text{A.10})$$

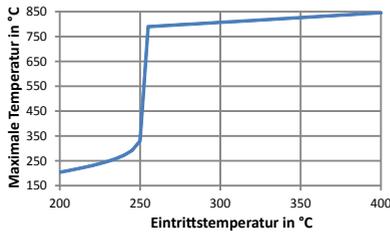
Die Ergebnisse des numerischen 0D-Modells (vgl. Abb. 4.2) mit der Reaktionskinetik von Martinez Molina sind in Abbildung A.1 dargestellt.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.1: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetik von Martinez Molina

Schollenberger (2018)

In der Arbeit von Schollenberger [184] wurde die Reaktionskinetik in einem isothermen Festbettreaktor (Integralreaktor) mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer aktiven Länge von 150 mm bestimmt. Die Katalysatorpartikel lagen im Durchmesserbereich 0,18 - 0,25 mm vor und wurden mit inerten Siliciumcarbid-Partikeln gleicher Größe im Verhältnis 1/20 verdünnt. Die angewendeten Versuchsbedingungen sind in Tabelle A.5 zusammengefasst.

Aus den Messungen wurde folgender Potenzansatz bestimmt:

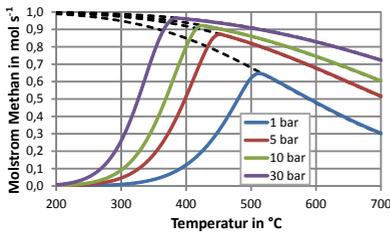
$$r_{CH_4} = k \cdot p_{CO_2}^{0,47} \cdot p_{H_2}^{0,54} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}} \right) \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.11})$$

Tabelle A.5: Versuchsbedingungen von Schollenberger zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik

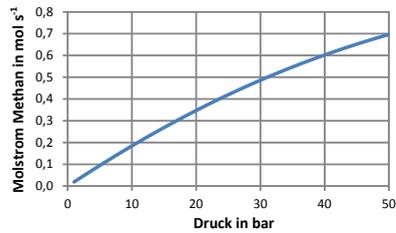
Druck	2-17 bar
T _{ein}	200-300 °C
Katalysator	Ni/Al ₂ O ₃
Form	Pulver
Abmessungen	0,18-0,25 mm
Beladung	unbekannt
Verdünnung	1/20 (Einheit unbekannt)

$$k = 9,98 \cdot 10^5 \cdot \exp \left\{ -\frac{84000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1,01}] \quad (\text{A.12})$$

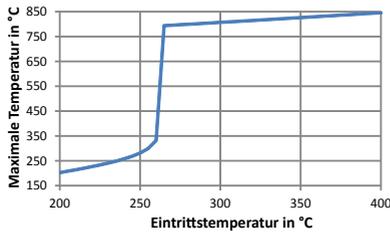
Die Ergebnisse der numerischen Untersuchungen der Kinetik von Schollenberger sind in Abbildung A.2 dargestellt.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325°C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.2: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetik von Schollenberger

A.3.2 Einschritt LHHW-Kinetiken

Weatherbee (1982)

Weatherbee und Bartholomew [217] haben 1982 die intrinsische Reaktionskinetik für einen Ni-SiO Katalysator bestimmt und einen Mechanismus erstellt, der vielfach weiterverwendet wird. Dazu wurden 0,3 g Katalysatorpulver mit Partikeldurchmessern von 100 μm in einen Strömungsreaktor mit einem Innendurchmesser von 1 cm eingebracht. Zugehörige Versuchsbedingungen sind in Tabelle A.6 zusammengefasst.

Die Experimente haben eine Abhängigkeit der CO_2 -Methanisierungsreaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck der Reaktanten gezeigt. Bei niedrigen Partialdrücken der Reaktanten ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur gering abhängig, wohingegen bei hohen Partialdrücken der Reaktanten eine deutliche Abhängigkeit vorliegt. Beim Versuch, die experimentellen Daten mit einem Potenzansatz abzubilden, haben die Autoren eine signifikante Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Temperatur festgestellt ($39 - 89 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabelle A.6: Versuchsbedingungen von Weatherbee zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik

Druck	1,4-1,75 bar
T _{ein}	227-327 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	2-20
Katalysator	Ni/ SiO ₂
Form	Pulver
Abmessungen	0,1 mm
Beladung	3 % Ni (Einheit unbekannt)

Aus diesem Grund wurde ein Potenzansatz als nicht ausreichend für die Beschreibung der Kinetik der CO₂-Methanisierung verworfen. Dies liefert eine mögliche Erklärung für unterschiedliche Aktivierungsenergien in früheren Studien anderer Autoren.

Zur Beschreibung der Methanisierung von CO₂ wird stattdessen ein Mechanismus bestehend aus 12 Teilschritten vorgeschlagen (Tab. 4.2). Basierend auf dem vorgeschlagenen Mechanismus wurde folgende LHHW-Reaktionsrate entwickelt:

$$r = \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_4 k_{11}}{2}\right)^{0,5} L^2 \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + \left(\frac{2 K_2 k_4}{K_1 K_{10} k_{11}}\right)^{0,5} \frac{p_{CO_2}^{0,5}}{p_{H_2}^{0,5}} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2 k_4}\right)^{0,5} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} + \frac{p_{CO}}{K_3}\right)^2} \quad (A.13)$$

Den Autoren war es nicht möglich, die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen, wodurch keine vereinfachte LHHW-Gleichung (Gl. A.14) entwickelt werden konnte. Somit kann die Kinetik nicht für einen Vergleich herangezogen werden.

$$r^* = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_1 \cdot \frac{p_{CO_2}^{0,5}}{p_{H_2}^{0,5}} + K_2 \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_3 \cdot p_{CO}\right)^2} \quad (\text{A.14})$$

Koschany et al. (2015)

Koschany et al. [110] [180] haben die intrinsische Reaktionskinetik für einen selbst hergestellten NiAl(O)_x Katalysator in einem Strömungsrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 4 mm gemessen. Die zugehörigen Versuchsbedingungen sind in Tabelle A.7 zusammengefasst.

Tabelle A.7: Versuchsbedingungen von Koschany et al. zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik

Druck	1-15 bzw. 1-9 bar
T _{ein}	180-240 bzw. 250-340 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	0,25-4 bzw. 0,25-8
Katalysator	NiAl(O) _x
Form	Pulver
Abmessungen	0,15-0,20 mm
Beladung	58 gew.-% Ni
Verdünnung	Kat:SiC 1:9 (Einheit unbekannt)

Als Vorbild für die Einzelschritte auf den aktiven Zentren (Tab. A.8) diene die Arbeit von Weatherbee [217].

Die wichtigsten Annahmen des Mechanismus sind, dass Schritt 3 geschwindigkeitsbestimmend ist und Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Hydroxyl die häufigsten Oberflächenspezies sind. Aus obigen Annahmen und zahlreichen

Tabelle A.8: Vorgeschlagener Mechanismus von Koschany et al.

1:	$CO_2 + 2^* \rightleftharpoons CO^* + O^*$
2:	$H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$
3:	$CO^* + H^* \rightleftharpoons CHO^* + ^*$
4:	$CHO^* + ^* \rightleftharpoons CH^* + O^*$
5:	$CH^* + 3H^* \rightleftharpoons CH_4^* + 3^*$
6:	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_4 + ^*$
7:	$O^* + H^* \rightleftharpoons OH^* + ^*$
8:	$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + ^*$
9:	$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O + ^*$

Versuchen erweist sich Gleichung A.15 als diejenige mit der höchsten Übereinstimmung.

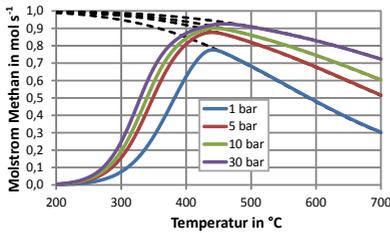
$$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}} \right)}{\left(1 + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{mix} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \right)^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{A.15})$$

Zugehörige Koeffizienten sind in Tabelle A.9 zusammengefasst. Die numeri-

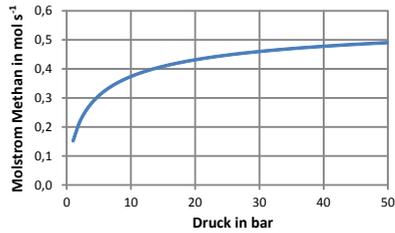
Tabelle A.9: Koeffizienten der Reaktionskinetik von Koschany et al. [110] [180]

Koeff.	Berechnung	Einheit
k	$= 0,346 \cdot \exp \left\{ \frac{77500 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{555 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
K_{OH}	$= 0,5 \cdot \exp \left\{ \frac{22400 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{555 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{bar}^{-0,5}$
K_{H_2}	$= 0,44 \cdot \exp \left\{ \frac{-6200 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{555 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{bar}^{-0,5}$
K_{mix}	$= 0,88 \cdot \exp \left\{ \frac{-10000 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{555 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{bar}^{-0,5}$

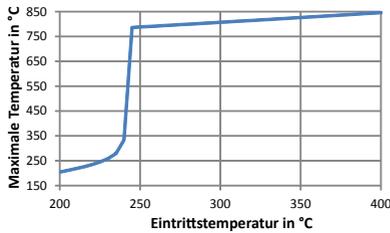
schon OD-Modell-Ergebnisse der Kinetik von Koschany et al. sind in Abbildung A.3 dargestellt.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.3: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetiken von Koschany et al.

Yang Lim (2016)

Yang Lim et al. [230] haben die intrinsische Reaktionskinetik der CO_2 -Methanisierung bei Temperaturen von 180-210 °C in einem Carrberry Reaktor gemessen. Dazu wurde selbst hergestellter $\text{Ni-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator verwendet. Der zugrundeliegende Mechanismus wurde der Arbeit von Weatherbee [217] entnommen. Weitere Betriebsbedingungen der experimentellen Untersuchungen sind in Tabelle A.10 zusammengefasst.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist analog zu Weatherbee die Dissoziation von CO. Ebenfalls analog zu Weatherbee wurde bestätigt, dass die Reaktionsrate von den Partialdrücken der Edukte unabhängig ist, wenn der Absolutwert der Partialdrücke hoch ist. Die Autoren haben einen stark hemmenden Einfluss von H_2O auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt und

Tabelle A.10: Versuchsbedingungen von Yang Lim zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik

Druck	bis 20 bar
T _{ein}	180-210 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	3-6,3
Katalysator	Ni- γ -Al ₂ O ₃
Form	Kugeln
Abmessungen	3 mm
Beladung	12 gew.-% Ni
Verdünnung	5 g Kat. + 5 g Glaskugeln

integrieren daher Wasser(dampf) als MASI in ihren LHHW-Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. A.16).

$$r = \frac{a_{II} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + b_{II} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}}\right)^{0,5} + c_{II} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} + d_{II} \cdot p_{H_2O}\right)^2} \quad \left[\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}\right] \quad (\text{A.16})$$

Die zugehörigen Koeffizienten können Tabelle A.11 entnommen werden. Es sei

Tabelle A.11: Koeffizienten der Reaktionskinetik von Yang Lim [230]

Koeff.	Berechnung	Einheit
a_{II}	$= 76,7 \cdot 10^6 \cdot \exp\left\{-\frac{95000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T}\right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$
b_{II}	$= 4,3 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left\{\frac{46000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T}\right\}$	–
c_{II}	$= 0,16$	bar^{-1}
d_{II}	$= 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left\{\frac{32000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T}\right\}$	bar^{-1}

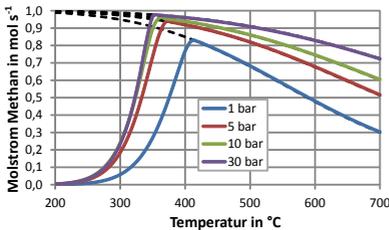
darauf hingewiesen, dass die Autoren ihre eigene Kinetik auf weitere Messungen angewendet haben und dabei der inhibierende Einfluss durch Wasserdampf

als zu gering festgestellt wurde.

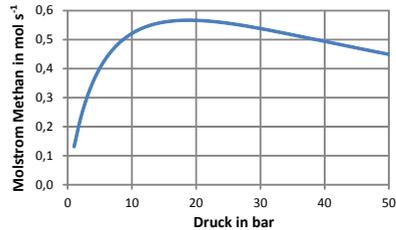
Zur Verwendung der Kinetik von Yang Lim et al. wurde in der vorliegenden Arbeit der übliche Abbruchterm in Gleichung A.17 integriert.

$$r = \frac{a_{II} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}} \right)}{\left(1 + b_{II} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}} \right)^{0,5} + c_{II} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} + d_{II} \cdot p_{H_2O} \right)^2} \quad (A.17)$$

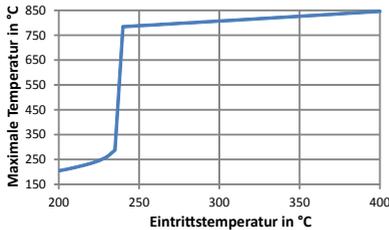
Die numerischen Ergebnisse der modifizierten Kinetik (Gl. A.17) von Yang Lim sind in Abbildung A.4 dargestellt.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.4: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetiken von Yang Lim

HELMETH Formalkinetik (2017)

Im Rahmen des HELMETH Projekts wurde für den dort genutzten kommerziellen Nickel basierten Katalysator anhand von Experimenten eine Formalkinetik entwickelt, die im Folgenden mit dem Namen „HELMETH Formalkinetik“

bezeichnet wird [68]. Der Katalysator wurde zu Pulver der Größe 250-500 µm zerkleinert und 100 mg davon in einen Strömungsreaktor mit einem Innendurchmesser von 8 mm eingebracht. Weitere Versuchsbedingungen sind in Tabelle A.12 zusammengefasst.

Tabelle A.12: Versuchsbedingungen der HELMETH Untersuchungen zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik [68]

Druck	15-25 bar
T _{ein}	250-350 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	ca. 4
Katalysator	NiO-γ-Al ₂ O ₃
Form	Pulver
Abmessungen	0,25-0,50 mm
Beladung	>55 gew.-% Ni

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wurde eine LHHW-Reaktionskinetik aufgestellt (Gl A.18).

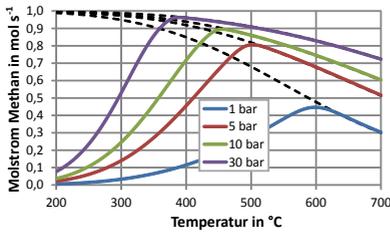
$$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_1 \cdot p_{H_2}} + \sqrt{K_2 \cdot p_{CO_2}} \right)^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{A.18})$$

Zugehörige Koeffizienten sind in Tabelle A.13 zusammengefasst.

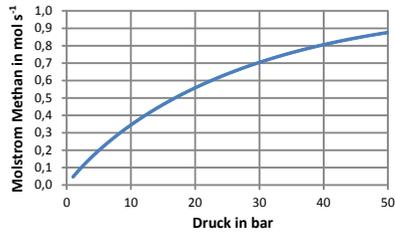
Tabelle A.13: Koeffizienten der HELMETH Formalkinetik [68]

Koeff.	Berechnung	Einheit
k	$= 370 \cdot \exp \left\{ -\frac{39400 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
K_1	$= 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot \exp \left\{ \frac{22400 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	bar^{-1}
K_2	$= 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot \exp \left\{ \frac{25300 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	bar^{-1}

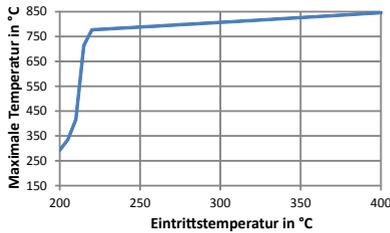
Auffällig ist die im Vergleich zu den anderen Autoren bestimmte Aktivierungsenergie von nur $39,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die numerischen 0D-Modell-Ergebnisse der HELMETH Formalkinetik sind in Abbildung A.5 dargestellt.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10 \text{ bar}$

Abbildung A.5: Eigenschaften der HELMETH Formalkinetik

A.3.3 Mehrschritt LHHW-Kinetiken

Xu & Froment (1989)

Xu und Froment [228] haben 1989 die intrinsische Reaktionskinetik an einem kommerziellen $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ Katalysator für die Dampfreformierung von Methan, die reverse Wassergas-Shift-Reaktion und die CO_2 -Methanisierung bestimmt. Eine große Zahl an möglichen Mechanismen wurde durch die Anwendung von thermodynamischen Untersuchungen signifikant reduziert. Die Versuchsbedingungen der Experimente sind in Tabelle A.14 zusammengefasst. Die in Tabelle A.14 aufgeführten Bedingungen gelten nur für die Untersuchungen der rWGS und CO_2 -Methanisierung. Für die Experimente zur

Tabelle A.14: Versuchsbedingungen von Xu & Froment zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetiken

Druck	3-10 bar
T _{ein}	300-400 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	0,5 und 1
Katalysator	Ni/MgAl ₂ O ₄
Form	Pulver
Abmessungen	0,18-0,25 mm
Beladung	15,2 % Ni (Einheit unbekannt)
Verdünnung	0,4 g Kat. + 8 ml α -Al ₂ O ₃

Dampfreformierung wurden Temperaturen von 500-575 °C und ein H₂/CO₂ Verhältnis von 1,25-5 angewendet. Die drei untersuchten Reaktionen (Tabelle A.15) sind im Reaktionsdreieck aus Abb. 4.5 aufgeführt Die Benennung der einzelnen Reaktionen in Tabelle A.15 wird hier strikt gemäß der Originalquelle [228] und den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen (Gl. A.19 bis A.21) vorgenommen. Basierend auf den Untersuchungen wurden

Tabelle A.15: Von Xu & Froment untersuchte Reaktionen

Nr.	Gleichung	Bezeichnung
1	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	Dampfreformierung bzw. reverse CO-Methanisierung
2	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Wassergas-Shift-Reaktion
3	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	reverse CO ₂ -Methanisierung

die drei Reaktionsgeschwindigkeiten (Gl. A.19 bis A.21) abgeleitet.

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5} \cdot ADS^2} \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_{p,CO-Meth}^{-1}} \right) \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.19})$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2} \cdot ADS^2} \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{p,WGS}} \right) \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.20})$$

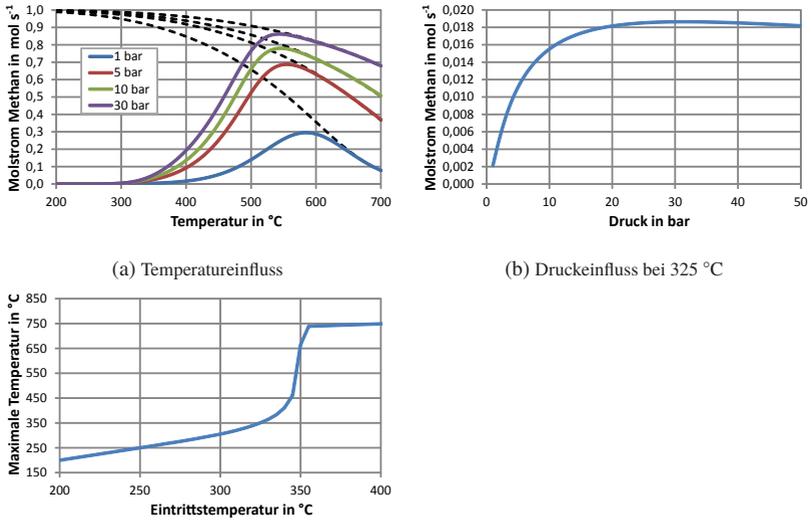
$$r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5} \cdot ADS^2} \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2}}{K_{p,CO_2-Meth}^{-1}} \right) \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.21})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Methanisierung von CO₂ (Gl. A.21) ist zwar als Rückwärtsreaktion definiert, was für eine Verwendung jedoch nicht problematisch ist. Am Reaktoreintritt mit einer Mischung aus beispielsweise H₂ und CO₂ sind die restlichen Partialdrücke 0 und somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit 3 (r₃ in Gl. A.21) negativ und dreht die Richtung der Reaktion. Die Koeffizienten zur Berechnung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit sind in Tabelle A.16 zusammengefasst. Die numerischen Ergebnisse der Kine-

Tabelle A.16: Koeffizienten für die Reaktionskinetiken von Xu & Froment [228]

Koeff.	Berechnung	Einheit
k_1	$= \frac{1,842 \cdot 10^{-4}}{3,6} \cdot \exp \left\{ -\frac{240100 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648 \text{ K}} \right) \right\}$	$\text{mol bar}^{0,5} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_2	$= \frac{7,558}{3,6} \cdot \exp \left\{ -\frac{67130 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648 \text{ K}} \right) \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
k_3	$= \frac{2,193 \cdot 10^{-5}}{3,6} \cdot \exp \left\{ -\frac{243900 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648 \text{ K}} \right) \right\}$	$\text{mol bar}^{0,5} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K_{CO}	$= 40,91 \cdot \exp \left\{ \frac{70650 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648 \text{ K}} \right) \right\}$	bar^{-1}
K_{H_2}	$= 0,0296 \cdot \exp \left\{ \frac{82900 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648 \text{ K}} \right) \right\}$	bar^{-1}
K_{CH_4}	$= 0,1791 \cdot \exp \left\{ \frac{38280 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{823 \text{ K}} \right) \right\}$	bar^{-1}
K_{H_2O}	$= 0,4152 \cdot \exp \left\{ -\frac{88680 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{823 \text{ K}} \right) \right\}$	–
ADS	$1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	–

tik von Xu & Froment sind in Abbildung A.6 dargestellt.



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.6: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetiken von Xu & Froment

Kopyscinski (2010)

Kopyscinski [107] [109] hat die Reaktionskinetik für Synthesegas hauptsächlich bestehend aus H_2 , CO und bis zu 10 mol-% CO_2 bestimmt. Dazu verwendete er einen katalytischen Plattenreaktor. Darin wurde eine Metallplatte mit einem kommerziellen Ni/Al_2O_3 (50 gew.-% Ni) Katalysator beschichtet. Der Katalysator wurde hierfür in Partikel mit einem maximalen Durchmesser von 45 μm gemahlen und zusammen mit einem Binder auf die Trägerplatte aufgetragen. Der Plattenreaktor war einseitig durch eine Quarzglasscheibe für die Messung der Temperatur mittels Infrarot Thermographie zugänglich. Die Gaszusammensetzung wurde über der Katalysatorschicht durch eine axial bewegliche Probenahme und ein Massenspektrometer gemessen. Kopyscinsky hat eine leicht inhibierende Wirkung von Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Weitere Versuchsbedingungen sind in Tabelle A.17 zusammengefasst.

Tabelle A.17: Versuchsbedingungen von Kopyscinski zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetiken

Druck	bis 2 bar
T _{ein}	280-360 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	H ₂ /CO/CO ₂ Mischungen
Katalysator	Ni/Al ₂ O ₃ (kommerziell)
Form	Pulver
Abmessungen	< 45 µm
Beladung	50 gew.-% Ni

Der gewählte Mechanismus besteht aus CO-Methanisierung (Gl. A.22) und Wassergas-Shift Reaktion (Gl. A.23).

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_C \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_C \cdot p_{CO} + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5})^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.22})$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot p_{H_2}^{-0,5} \cdot \left(K_\alpha \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{p,WGS}} \right)}{(1 + K_C \cdot p_{CO} + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5})^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.23})$$

Da in Gleichung A.22 (CO-Methanisierung) kein Abbruchterm integriert ist, wurde dieser in der vorliegenden Arbeit integriert (Gl. A.24).

$$r_1^* = \frac{k_1 \cdot K_C \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3 \cdot K_{p,CO-Meth}} \right)}{(1 + K_C \cdot p_{CO} + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5})^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.24})$$

Durch $K_\alpha (\neq 1)$ in Gleichung A.23 wird das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion verschoben und entspricht somit nicht dem tatsächlichen Gleich-

gewicht. Ersichtlich wird dies wenn der Zähler aus r_2 gemäß Gleichung A.25 umgeformt wird.

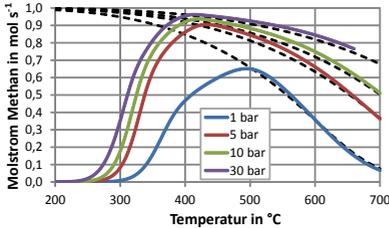
$$r_2 = \frac{k_2 \cdot p_{H_2}^{-0,5} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot \left(K_\alpha - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot K_{p,WGS}} \right)}{\left(1 + K_C \cdot p_{CO} + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5} \right)^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{A.25})$$

Der Abbruchterm kann gemäß Gleichung A.25 Werte zwischen K_α und $K_\alpha - 1$ annehmen. Weitere Koeffizienten sind in Tabelle A.18 zusammengefasst.

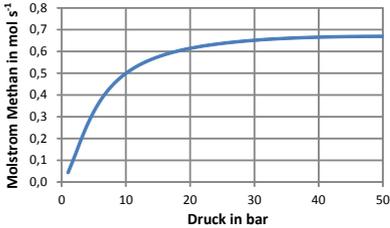
Tabelle A.18: Koeffizienten der Reaktionskinetiken von Kopyscinsky [107] [109]

Koeff.	Berechnung	Einheit
k_1	$= 1,16 \cdot \exp \left\{ \frac{74098 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{598,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_2	$= 7,39 \cdot \exp \left\{ \frac{161623 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{598,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1,5}$
K_C	$= 1,77 \cdot \exp \left\{ \frac{-61168 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{598,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	bar^{-1}
K_{OH}	$= 0,66 \cdot \exp \left\{ \frac{-72606 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{598,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	$\text{bar}^{-0,5}$
K_α	$= 0,34 \cdot \exp \left\{ \frac{-6464 \text{ J mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{598,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right\}$	-

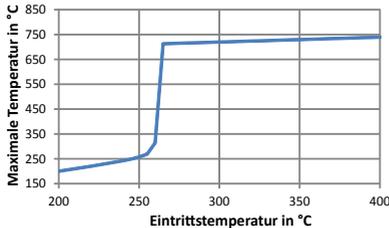
Die numerischen Ergebnisse der Kinetik von Kopyscinsky sind in Abbildung A.7 dargestellt.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.7: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetiken von Kopyscinsky

Ducamp (2015)

Ducamp et al. [51] [52] haben die intrinsischen Reaktionskinetiken des Modells von Xu & Froment an ihre eigenen experimentellen Daten angepasst. Dazu wurde ein kommerzieller Nickel-Katalysator (Evonik OCTOLYST 1001) mit 14-17 gew.-% Aktivanteil verwendet. Die weiteren Versuchsbedingungen der experimentellen Untersuchungen sind in Tabelle A.19 zusammengefasst.

Tabelle A.19: Versuchsbedingungen von Ducamp zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetiken

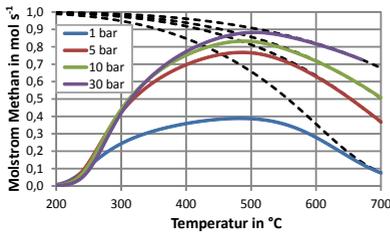
Druck	1-10 bar
T_{ein}	280-400 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	unbekannt
Katalysator	Ni-Al ₂ O ₃
Form	Pulver
Abmessungen	100-200 µm
Beladung	14-17 gew.-% Ni
Verdünnung	unbekannt

Zur Beschreibung der eigenen experimentellen Werte wurden final die in Tabelle A.20 aufgeführten Koeffizienten angepasst.

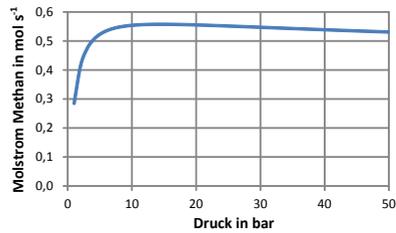
Tabelle A.20: Von Ducamp [51] [52] angepasste Parameter

Koeff.	Berechnung	Einheit
$k_1 = k_{CO}$	$= 5,79 \cdot 10^{12} \cdot \exp \left\{ -\frac{59400 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{mol bar}^{0,5} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_2 = k_{r_{wgs}}$	$= 31,1 \cdot 10^5 \cdot \exp \left\{ -\frac{218900 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$k_3 = k_{CO_2}$	$= 1,28 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left\{ -\frac{209900 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{mol bar}^{0,5} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K_{CO}	$= 3,14 \cdot 10^{-10} \cdot \exp \left\{ -\frac{120200 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	bar^{-1}

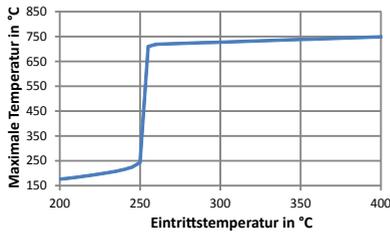
Die Ergebnisse der numerischen Simulation der Reaktionskinetiken nach Ducamp sind in Abbildung A.8 wiedergegeben.



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10$ bar

Abbildung A.8: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetiken von Ducamp

Rönsch (2016)

Rönsch [169] hat eine theoretische Analyse und Anpassung der veröffentlichten (CO-) Methanisierungskinetiken für kommerzielle Ni/Al₂O₃ Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurde die von Zhang [233] vorgeschlagene Kinetik an eigene experimentelle Messungen angepasst. Zhang hat wiederum einen kommerziellen 50 gew.-% Nickel-Katalysator in einem Mikrofestbettreaktor mit dem Innendurchmesser 1,4 mm zur experimentellen Untersuchung genutzt. Die erhaltenen Ergebnisse hat Zhang mit experimentellen Ergebnissen von Xu & Froment [228] und Klose [105] vereint. Die Versuchsbedingungen von Rönsch zur Validierung der angepassten Zhang Kinetik sind in Tabelle A.21 zusammengefasst.

Die Kinetik besteht aus den Schritten CO-Methanisierung (Gl. A.26) und Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. A.27).

Tabelle A.21: Versuchsbedingungen von Rönsch zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetiken

Druck	unbekannt
T_{ein}	400 °C
$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO_2}$	$\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{CO} = 3$
Katalysator	kommerzielle Ni-Katalysatoren
Form	Kugeln
Abmessungen	0,5-1 mm
Beladung	18 bzw. 50 gew.-%
Verdünnung	keine

$$r_1 = \frac{-k_1 \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3 \cdot K_{p,CO-Meth}}\right)}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0,5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0,5})^3} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.26})$$

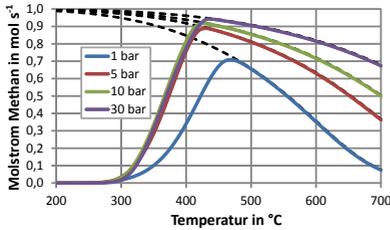
$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot K_{p,WGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad [\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (\text{A.27})$$

Zugehörige Koeffizienten sind in Tabelle A.22 zusammengefasst.

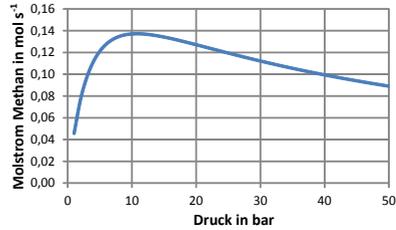
Die numerischen 0D-Simulationsergebnisse sind in Abbildung A.9 dargestellt.

Tabelle A.22: Koeffizienten der Reaktionskinetik von Rönsch [170]

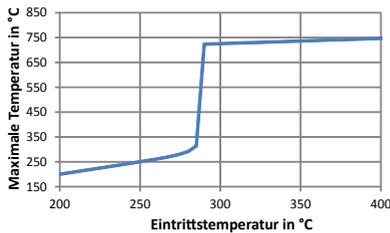
Koeff.	Berechnung	Einheit
k_1	$= \frac{35}{18} \cdot 10^{10} \cdot \exp \left\{ -\frac{103000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_2	$= \frac{87}{40} \cdot 10^6 \cdot \exp \left\{ -\frac{62000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
K_C	$= 5,8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left\{ \frac{42000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{bar}^{-0,5}$
K_H	$= 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left\{ \frac{16000 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	$\text{bar}^{-0,5}$
K_{CO}	$= 8,23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp \left\{ \frac{70650 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	bar^{-1}
K_{H_2}	$= 6,12 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \left\{ \frac{82900 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	bar^{-1}
K_{CH_4}	$= 6,65 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left\{ \frac{38280 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	bar^{-1}
K_{H_2O}	$= 1,77 \cdot 10^5 \cdot \exp \left\{ -\frac{88680 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot T} \right\}$	–



(a) Temperatureinfluss



(b) Druckeinfluss bei 325 °C



(c) Temperaturanstiegverhalten in einem adiabaten Reaktor bei $p = 10 \text{ bar}$

Abbildung A.9: Eigenschaften der intrinsischen Reaktionskinetiken von Rönsch

A.3.4 Weitere Kinetiken

Miguel et al. (2018) [132] haben die intrinsische Reaktionskinetik für einen kommerziellen Nickel-Katalysator im Temperaturbereich von 250-350 °C in einem Strömungsrohrreaktor gemessen. Der Katalysator METH 134 von der Firma Clariant hat einen NiO-Anteil von 20-25 gew.-%. Die Messungen bei atmosphärischem Druck und einem stöchiometrischen H₂/CO₂ Verhältnis wurden zur Anpassung einer vereinfachten LHHW-Kinetik aus der Literatur genutzt. Der Ansatz mit der höchsten Übereinstimmung ist in Gleichung A.28 dargestellt.

$$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,CO_2-Meth}} \right)}{\left(1 + K_{OH} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}} \right)^2} \quad [mol \text{ kg}_{Kat}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (A.28)$$

Als Aktivierungsenergie wurde ein vergleichsweise hoher Wert von 118,7 kJ mol⁻¹ bestimmt. Eine Dimensionsanalyse der Koeffizienten hat eine Inkonsistenz aufgezeigt, die hier eine weitere Verwendung verhindert. Auffällig ist aber, dass für die Simulation der Experimente bei 350 °C außerordentlich hohe Reaktionsraten am Reaktoreintritt von rund 1.900 mol kg⁻¹ s⁻¹ berechnet wurden.

Kaltenmaier (1988) [98] betrachtete als einziger Untersuchender Hochdruckmethanisierung von CO₂ an verschiedenen Nickel-Katalysatoren. Der Druck betrug bis zu 76 bar, die Temperaturen reichten von 400 °C bis 520 °C und es wurde in einigen Experimenten von einem stöchiometrischen H₂/CO₂-Gemisch ausgegangen. Die Versuche wurden an einem Ringspalt-Festbettreaktor mit einer Querschnittsfläche von 0,85 cm² durchgeführt. Die vorgeschlagene Kinetik ist zweistufig und basiert auf der Annahme dass CO als Zwischenprodukt gebildet wird.

Die erste Teilkinetik beschreibt die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. A.29), ist reversibel und besitzt einen einfachen Hemmterm, der die Inhibierung durch CO berücksichtigt.

$$r_1 = k_1 \cdot \frac{p_{CO_2}^{1,1}}{1 + 9,5 \cdot p_{CO}} \cdot \left(1 - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} \cdot K_{p,WGS}^{-1}} \right) \quad (A.29)$$

Die zweite Teilkinetik beschreibt die CO-Methanisierung (Gl. A.30) und ist ebenfalls reversibel, allerdings ohne Hemmterm.

$$r_2 = k_2 \cdot p_{CO}^{0,3} \cdot p_{H_2}^{0,15} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO} \cdot K_{p,CO-Meth}} \right) \quad (A.30)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionen sind im hier betrachteten Bereich so gering, dass diese nicht verwendet wurden.

A.4 Numerische Evaluation der Kinetikmessungen von Koschany et al.

Wie bereits in Kapitel 8.3.1 erläutert, wird davon ausgegangen dass die Messungen von *Koschany et al.* [110] [180] zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik nicht unter isothermen Bedingungen durchgeführt wurden und sich daraus letztendlich eine Überschätzung der Aktivierungsenergie ergibt. Als Hauptursache kann der Versuchsaufbau (Abb. A.10) der Autoren genannt werden, bei welchem ein Thermoelement am Auslass des Reaktors angebracht wurde. Eine lokale Temperaturerhöhung am Schüttungseintritt (wie in der vorliegenden Arbeit) kann damit nicht zuverlässig detektiert werden.

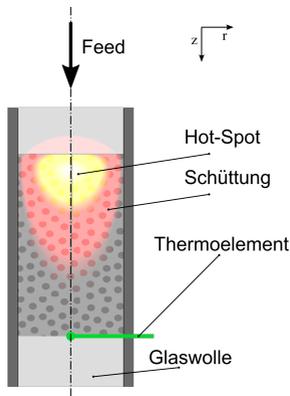


Abbildung A.10: Versuchsaufbau zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik von *Koschany et al.* [110]

Daher wurde ein eigenes numerisches Modell erstellt, um damit die Versuche der Autoren zu evaluieren. In Tabelle A.23 sind die relevanten Größen der experimentellen Untersuchungen von *Koschany et al.* zusammengestellt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass der Betriebsdruck von 8 bar verwendet wurde, weil nur für diesen in der Veröffentlichung von *Koschany et al.* ein Umsatzverlauf für verschiedene Reaktortemperaturen (vgl. Abb. A.12a) publiziert wurde.

Zur Berechnung wurden die nicht publizierten Parameter Wandstärke (1 mm) und Schüttungshöhe (1 cm) abgeschätzt, sowie die Dichte von SiC aus der vorliegenden Arbeit (3071 kg m^{-3} , Tab. 5.5) entnommen. Besonders in der

Tabelle A.23: Versuchsparameter von *Koschany et al.* [110] [180]

Größe	Wert
p	8 bar
T	250-450 °C
d_i	4 mm
m_{kat}	25 mg
m_{kat}/m_{SiC}	1/9
m_{SiC}	225 mg
ρ_{kat}	2300 kg m ⁻³
d_p	0,15-0,20 mm
$H_2/CO_2/Ar$	1/4/5
\dot{V}	150 L min ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ (NTP)

Schüttungshöhe liegt eine Unsicherheit, da nicht bekannt ist, ob es sich um eine lockere oder verdichtete Schüttung handelt. Als thermische Randbedingung wurde eine konstante Außentemperatur der Reaktorwand angenommen, welche identisch zur Eintrittstemperatur ist. Als effektive Reaktionsrate wurde die Kinetik der Autoren ohne Stofftransportlimitierungen verwendet, da diese Limitierungen von den Autoren ausgeschlossen wurden.

In Abbildung A.11 und A.12 sind die Ergebnisse der numerischen Reproduktion der Experimente aufgeführt.

Wie sich erkennen lässt (Abb. A.11) kommt es zu einem Hot-Spot am Schüttungseintritt mit teils signifikanten Temperaturüberhöhungen. In Abbildung A.12a sind der von den Autoren gemessene und der hier berechnete Umsatzverlauf für verschiedene Eintrittstemperaturen dargestellt. Maximale Überhitzungen aus den Berechnungen sind in Abbildung A.12b dargestellt.

Aufgrund der hohen Übereinstimmung zwischen den hier berechneten Umsätzen und den publizierten Messwerten, wird von einer Nicht-Isothermie bei den Versuchen von *Koschany et al.* ausgegangen. Folglich ist eine Überschätzung der Aktivierungsenergie plausibel.

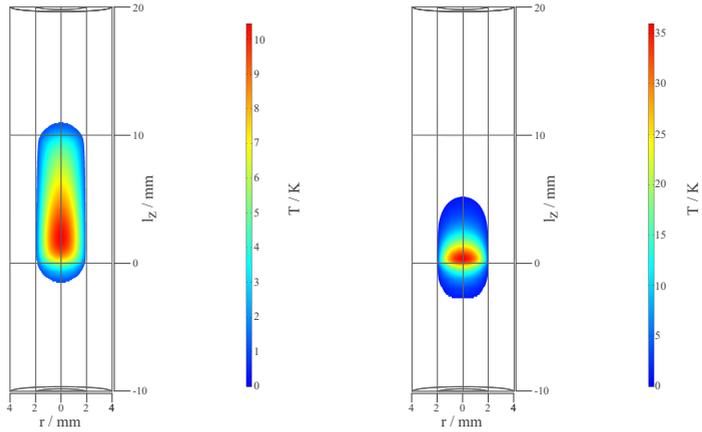
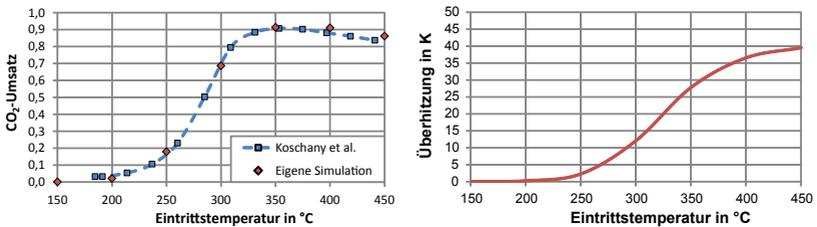


Abbildung A.11: Numerische Validierung der Messung von *Koschany et al.* [110] mit Abbildung der Temperaturerhöhung $T > T_0$, Eingangstemperatur $T_0 = 300^\circ\text{C}$ (links), 450°C (rechts)



(a) Umsatzverläufe

(b) Überhitzungen

Abbildung A.12: Ergebnisse der numerischen Reproduktion der Experimente von *Koschany et al.* [110]