

## Masterarbeit

# Einfluss der Wabenkatalysatorlänge auf die chemische Methanisierung von CO<sub>2</sub>

**Vorgelegt von:**  
Simon Wabnig  
0735346

**Betreuer/Gutachter:**  
Dipl.-Ing. Philipp Biegger  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing Markus Lehner

Leoben, 8.11.2016



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## **DANKSAGUNG**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den Personen bedanken, die mir die Fertigstellung dieser Masterarbeit ermöglicht haben.

Zuvorderst gilt mein Dank Herrn Prof. Lehner für die Bereitstellung des interessanten Themas, sowie seine hilfsbereite freundliche Art. Weiters bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Biegger für die hervorragende Betreuung sowie für die Unterstützung im Technikum. Mit Ihm und Frau Dipl.-Ing. Medved (Danke Ana!) vergingen die vielen Stunden an der Methanisierungsanlage wie im Flug.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meinem Vater, meiner Mama und meinem kleinen Bruder Jakob, sowie bei Dipl.-Ing. Wolfgang Götzinger für ihre Unterstützung bedanken.

## Kurzfassung

### Einfluss der Wabenkatalysatorlänge auf die chemische Methanisierung von CO<sub>2</sub>.

Die chemische Methanisierung von CO<sub>2</sub> ist ein optionaler Bestandteil des Power-to-Gas Konzepts (kurz PtG). Im ersten Prozessschritt der PtG-Technologie wird mittels elektrischer Energie Wasser in einem Elektrolyseur zu Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Die dazu verwendete Energie (Power) ist - abzüglich Verluste - in den gasförmigen Verbindungen (Gas) gespeichert. Damit ist es möglich verstärkt konventionelle Energieträger durch fluktuierend anfallende erneuerbare Energie zu ersetzen, wie es die europäische Energiepolitik im Rahmen der Energiewende vorsieht. Um die derzeit vorhandene Energieinfrastruktur für Speicherung, Verteilung und Anwendung effektiv zu nutzen, ist eine Konversion des Wasserstoffs zu Methan, auch Substitute Natural Gas (SNG) genannt, notwendig. Durch die Verwendung von CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffträger kann die Emission des Treibhausgases in die Atmosphäre reduziert und so dem Klimawandel entgegengewirkt werden.

Die Methanierung von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> ist eine exotherme heterogen katalysierte Gasphasenreaktion. Als katalytisch wirksame Substanz kommen die Metalle der Eisen-Platin-Gruppe in Frage. Meist wird Nickel eingesetzt da es bei hoher Aktivität und Selektivität vergleichbar kostengünstig ist. Neben der aktiven Substanz sind die Geometrie, die Trägersubstanz und die poröse Beschichtung (Washcoat) des Katalysators für das Umsatzverhalten verantwortlich. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedlich lange keramische Waben- sowie ein kommerzieller Schüttkatalysator hinsichtlich CO<sub>2</sub>-Methanisierungsverhalten verglichen. Die Beschichtung besteht für alle Katalysatoren aus einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Washcoat und Nickel. Die Versuche dazu werden in einer dreistufigen Versuchsanlage (Labormaßstab) bei Variation von Raumgeschwindigkeit, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis und Druck durchgeführt. Im Produktgas werden Methan- und Kohlenmonoxidkonzentration, sowie Umsatz, Gleichgewichtsumsatz und Selektivität bestimmt. Durch Vergleich der Mess- und Bestimmungsgrößen wird auf den Einfluss der Katalysatorgeometrie, insbesondere der Wabenkatalysatorlänge, geschlossen.

## Abstract

### **Influence of honeycomb catalyst length on the chemical methanation of CO<sub>2</sub>.**

The chemical methanation of CO<sub>2</sub> is an optional step of the Power-to-Gas concept (PtG). In the first process step of the PtG-technology, water is decomposed into hydrogen and oxygen using an electrolyzer. The electrical power (Power) used for this purpose - minus losses - is stored in the gaseous compounds (Gas). This makes it possible to replace conventional energy sources with fluctuating renewable energy as envisaged by the European energy policy in context of the "Energiewende". In order to utilize the currently available energy infrastructure for storage, distribution and utilization, a conversion of hydrogen to methane, also called Substitute Natural Gas (SNG), is necessary. The use of CO<sub>2</sub> as a carbon carrier can additionally reduce the emission of greenhouse gases into the atmosphere and thus counteract climate change.

The methanation of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> is an exothermic heterogeneously catalyzed gas phase reaction. The metals of the iron-platinum-group are catalytically active substances. Nickel is usually used because it is comparatively inexpensive at high activity and selectivity. In addition to the active substance, the geometry, the carrier substance and the porous coating (washcoat) of the catalyst are responsible for the CO<sub>2</sub>-conversion behavior. In this work, two differently long honeycombs and a bed of a spherical shaped commercial catalyst are compared with respect to CO<sub>2</sub> methanation. The coating consists of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoat and nickel. The experiments are carried out in a three-stage plant (laboratory scale) with variation of space velocity, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-ratio and pressure. Methane and carbon monoxide concentration as well as conversion, equilibrium conversion and selectivity are determined in the product gas. The influence of the catalyst geometry, in particular the length of the honeycomb catalyst, is concluded by comparing the measured and calculated results of the experiment.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemstellung .....	7
1.2 Zielsetzung .....	7
<b>2 GRUNDLAGENTEIL (THEORIETEIL).....</b>	<b>8</b>
2.1 Das Konzept Power-to-Gas .....	8
2.1.1 Reaktoren .....	11
2.2 Thermodynamik der Methanisierung.....	14
2.3 Mechanismus der Gas-Feststoff-Katalyse .....	21
2.3.1 Transportvorgänge in der Gasphase.....	24
2.3.1.1 Einflussfaktoren auf die Transportvorgänge in der Gasphase .....	25
2.3.2 Transportvorgänge im Festkörper .....	26
2.3.3 Katalytische Reaktion auf der Oberfläche .....	29
2.3.3.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Kinetik .....	33
2.4 Der Katalysator .....	34
2.4.1 Aufbau von Katalysatoren .....	35
<b>3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>49</b>
3.1 Aufbau der Anlage .....	49
3.1.1 Aufbau des Reaktors .....	51
3.1.2 Katalysator.....	52
3.1.3 Produktgase.....	56
3.1.4 Gasanalytik.....	56
3.1.5 Versuchsdurchführung.....	56
3.2 Berechnung der Ergebnisse .....	58
3.2.1 Berechnung von Umsatz, Gleichgewichtsumsatz und Selektivität.....	58
<b>4 ERGEBNISSE / DISKUSSION .....</b>	<b>63</b>
4.1 Ergebnisse .....	63
4.1.1 Versuchsreihe 1 [Lange Wabe].....	63
4.1.2 Versuchsreihe 2 [Kurze Wabe].....	64
4.1.3 Versuchsreihe 3 [Schüttung].....	65
4.2 Eine Reaktorstufe .....	66
4.2.1 Trockene Methankonzentration.....	66

4.2.2	Umsatz und relativer Umsatz .....	68
4.2.3	CO Konzentration .....	74
4.2.4	Selektivität .....	76
4.3	Zwei Reaktorstufen .....	78
4.3.1	Trockene Methankonzentration .....	79
4.3.2	CO-Konzentration .....	81
4.4	Drei Reaktorstufen .....	84
4.4.1	Trockene Methankonzentration .....	84
4.4.2	CO-Konzentration .....	87
4.5	Methankonzentration bei gleichem Volumenstrom .....	89
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>95</b>
6.1	Literaturverzeichnis .....	95
6.2	Abkürzungsverzeichnis .....	99
7.1	Tabellen .....	103
7.2	Abbildungen .....	104
<b>ANHANG</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Erneuerbare Energie (EE) wie Wind- und Solarenergie gewinnt immer mehr an Bedeutung. Neben der Zunahme der Weltbevölkerung und des damit verbundenen Anstieges des Energiebedarfs ist vor allem die Klimadebatte in Zusammenhang mit Treibhausgasemissionen dafür verantwortlich. Die langfristige europäische Energiepolitik sieht einen Umstieg auf EE vor, um einerseits Treibhausgasemissionen zu minimieren und andererseits Abhängigkeiten vom Import fossiler Energieträger zu reduzieren. 2013 importierte die EU 87.4 % der Erdölprodukte und 65.3 % des Erdgases, davon kamen 39 % bzw. 33.5 % aus Russland und 29.5 % bzw. 11.7 % aus Norwegen, der Rest kam aus politisch instabilen Regionen. [1] Mit den EU 2020 Zielen wird die Bedeutung von EE in der europäischen Energiepolitik unterstrichen. Bis 2020 sollen 20 % der Energie Europas aus erneuerbaren Quellen stammen und die Treibhausgasemissionen um 30 % (Bezugsjahr 1990) reduziert werden. Die Ziele für 2050 sehen vor, dass 2/3 der Energie aus erneuerbaren Quellen stammen und elektrische Energie nahezu treibhausgasemissionsfrei erzeugt wird. [2, 3]

Die Implementierung von EE in die derzeit vorhandene Energieinfrastruktur ist nur begrenzt möglich. In Deutschland, das mit der Energiewende eine Vorreiterrolle bezüglich EE innerhalb der EU innehat, wurden 2015 14,7 % (88 TWh) der erzeugten elektrischen Energie aus Wind und 6.4 % (38 TWh) über Photovoltaik gewonnen. [4] Die nicht kalkulierbaren Umwelteinflüsse wie Wind und Bewölkungsgrad bewirken, dass die von Wind- und Solaranlagen bereitgestellte elektrische Energie tageszeitlichen und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Dadurch ist die Grundlastfähigkeit von Windenergie auf 15 % begrenzt. [5] Bei einer vollständigen Deckung des Strombedarfs in Deutschland aus EE für einen Überbrückungszeitraum von 21 Tagen ist eine Speicherkapazität von 25 TWh nötig um eine ganzzeitliche Versorgungssicherheit zu gewährleisten. [6] In Abbildung 1 werden die gängigen Speichertechnologien hinsichtlich Speicherkapazität und Endladedauer (Ausspeicherdauer) verglichen. Als Speichermedien heben sich, auf Grund ihrer hohen Energiedichte und der vorhandenen Gasspeicherinfrastruktur, die Gase Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) besonders hervor. Die Prozesskette von elektrischer Energie zu Wasserstoff und weiter zu Methan wird als Power-to-Gas, kurz PtG oder P2G, bezeichnet. Das entstehende Methan wird Synthetic Natural Gas oder Substitute Natural Gas (SNG) genannt.

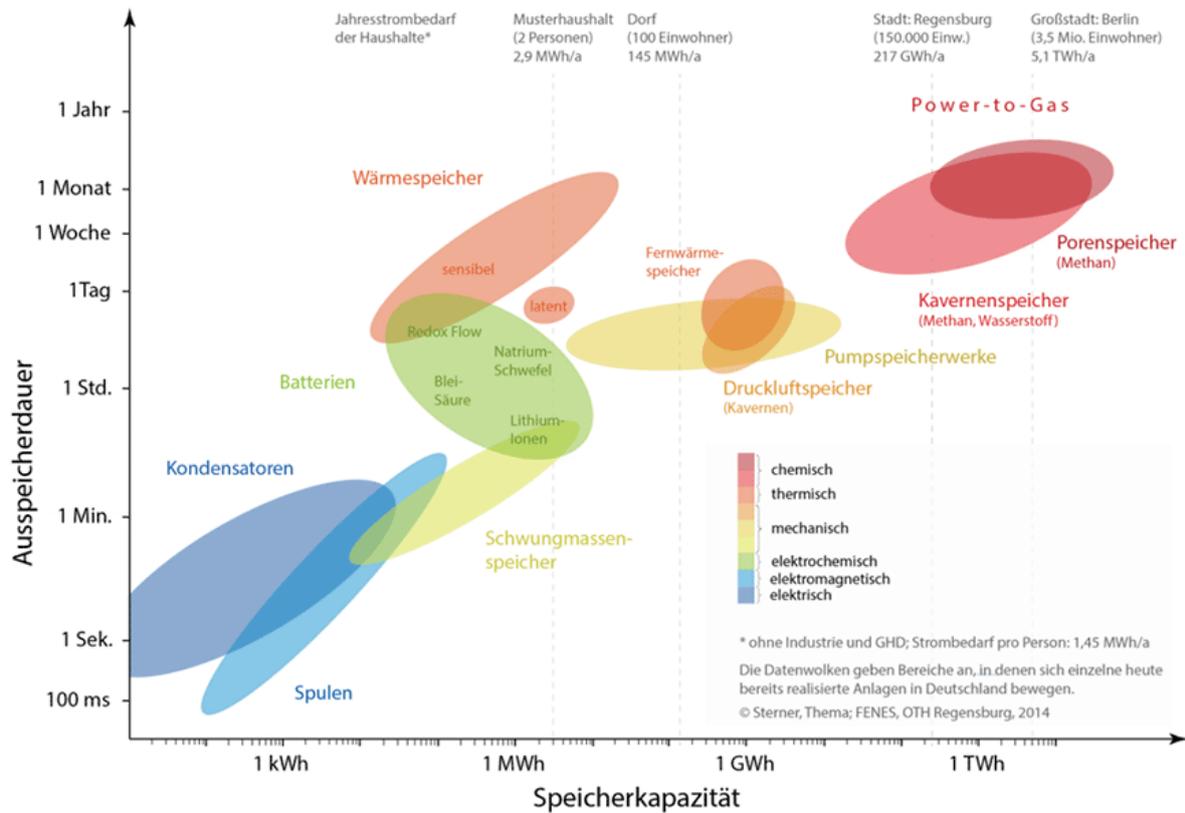


Abbildung 1: Speicherkapazität von diversen Speichertechnologien aufgetragen gegen die Ausspeicherdauer [7]

Die PtG-Technologie ermöglicht zusätzlich zur Speicherung von volatiler elektrischer Energie die Vernetzung von Strom- und Erdgasnetz durch Rückverstromung des produzierten Gases und lässt damit eine flexiblere Gestaltung des Energiesektors zu. Das Grundverfahrensschema ist in Abbildung 2 dargestellt. In einem Elektrolyseur wird mit elektrischer Energie Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. In der Methanisierungsstufe reagiert Wasserstoff mit einer Kohlenstoffquelle,  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}$ , über einen Katalysator zu Methan und Wasser. Die Nettoreaktion der Methanisierung wird Sabatier-Reaktion genannt und wurde bereits 1902 von Sabatier und Senderens entdeckt. Die PtG-Technologie mindert die Treibhausgasemissionen einerseits durch die Substitution von fossiler Energie und andererseits kann das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  durch die Sabatier Reaktion wieder in den Energiekreislauf rückgeführt werden. Die Vorteile von Methan gegenüber Wasserstoff sind seine höhere Energiedichte sowie die vorhandene Infrastruktur für Transport, Speicherung und Nutzung. Des Weiteren ist die Wasserstoffeinspeisung in das Erdgasnetz nur beschränkt zulässig, wodurch die Methanisierung ein wichtiges Bindeglied für die Implementierung der PtG-Technologie in die bestehende Energieinfrastruktur darstellt.

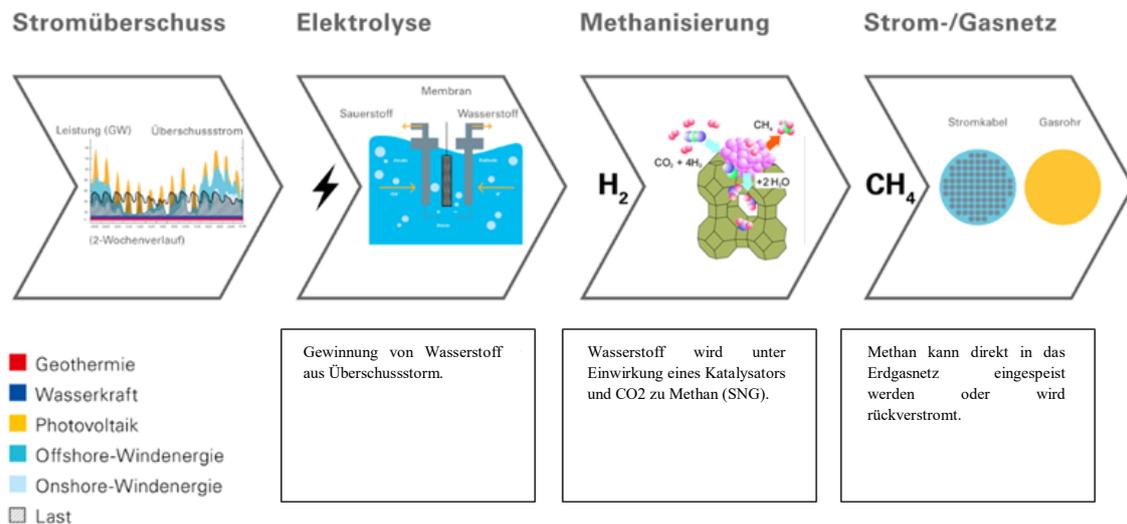


Abbildung 2: Verfahrensschema des Power to Gas Konzepts

Die Methanisierung läuft, wie in Abbildung 2 angedeutet, über einen Katalysator ab, welcher aus einem Trägermaterial und der katalytisch wirksamen Substanz besteht. Als katalytisch aktive Substanzen kommen Metalle aus der Eisen-Platin-Gruppe in Frage; meist wird aus ökonomischen Gründen Ni verwendet. Es werden Schüttungen und strukturierte Geometrie eingesetzt. Trägermaterial gibt es in keramischen Ausführungen, meist Tonerde, aber auch metallische Fertigungen werden verwendet. Die Anforderungen die die PtG-Prozesskette an den Katalysator stellt sind hoch. Derzeit wird mit verschiedenen Reaktor- und Katalysatorkonzepten versucht den Ansprüchen gerecht zu werden.

In der gegenständlichen Arbeit wurde der Einfluss der Wabenkatalysatorlänge auf die katalytische Methanisierung von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> untersucht. Der Wabenkatalysator wurde von der Firma PROFACTOR GmbH konzipiert. Die Beschichtung des Monoliths besteht aus einer Oberflächen vergrößernden Komponente ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), dem Washcoat, und Nickeloxid. Die Aktivierung des Katalysators, die Reduktion zum aktiven Ni, erfolgte im Reaktor in Wasserstoffatmosphäre. Es wurden zwei verschiedenen Katalysatorlängen sowie ein kommerzieller Ni-Schüttkatalysator (METH 134 von C&CS catalysts and chemical specialties GmbH) bei verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht. Bei den Versuchen wurden H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis, der Systemdruck sowie der Durchfluss variiert und die Produktgaszusammensetzung gemessen um den Einfluss der Wabenlänge auf die Methanisierung zu ermitteln.



## 1.1 Problemstellung

Durch den vermehrten Einsatz von erneuerbaren Energiequellen kommt es zu Fluktuationen bei der Energiebereitstellung. Um zeitliche Überkapazitäten zu kompensieren, werden Speichertechnologien wie Power-to-Gas immer wichtiger. Im ersten Prozessschritt wird in einem Elektrolyseur, abhängig von der Überkapazität,  $H_2$  erzeugt und im zweiten Prozessschritt zur  $CO_2$ -Methanisierung verwendet. Das erzeugte Methan besitzt im Gegensatz zu Wasserstoff eine größere Energiedichte und Kompatibilität mit der derzeitigen Energieinfrastruktur. Problematisch sind die Energieverluste, die mit jedem zusätzlichen Stoffwandlungsschritt verbunden sind sowie die vom fluktuierenden anfallenden Energieaufkommen aufgeprägten schwankenden Betriebsbedingungen. Eine im PtG-Konzept integrierte  $CO_2$ -Methanisierung steht vor den Herausforderungen, bei schwankender Belastung einen Prozess mit hoher Methanselektivität sowie hohem  $CO_2$ -Umsatz bei gleichzeitig geringem Energieverlust zu realisieren. Derzeit werden viele Reaktorkonzepte und Katalysatoren auf deren Einsatzmöglichkeiten hin untersucht.

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Wabenkatalysatorlänge auf die chemische Methanisierung von  $CO_2$  festzustellen und mögliche Ursachen dafür zu finden. Dazu wird im ersten Teil der chemische Mechanismus der Methanisierung, der Vorgang der heterogenen katalysierten Gasphasenreaktion sowie der Aufbau von Katalysatoren im Allgemeinen und der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatortypen im speziellen, theoretisch erörtert. Im Praktischen Teil wurden die drei Katalysatortypen, zwei verschieden lange Wabenkatalysatoren und ein kommerzieller Schüttgutkatalysator, in einer dreistufigen Versuchsanlage (Labormaßstab) hinsichtlich ihrer  $CO_2$ -Methanisierungsleistung bei verschiedenen Katalysatorbelastungen untersucht. Mit den Messdaten können für jede Reaktorstufe  $CH_4$ -Konzentration, Umsatz, Gleichgewichtsumsatz und Selektivität bestimmt werden. Damit können die Katalysatoren verglichen und der Einfluss der Wabenlänge herausgearbeitet werden.

## 2 Grundlagenteil (Theorieteil)

In Kapitel 3 werden das Power-to-Gas-Konzept (kurz PtG), die verschiedenen Methanisierungs-Reaktortypen vorgestellt und die theoretischen Grundlagen der katalytischen Methanisierung erarbeitet. Thermodynamik, Reaktionsablauf, der Einfluss der Betriebsparameter (Druck, Temperatur, Durchfluss und  $H_2/CO_2$ -Verhältnis) sowie des Katalysators auf die chemische Methanisierung werden thematisiert.

### 2.1 Das Konzept Power-to-Gas

Der Begriff Power-to-Gas beschreibt die Umwandlung von elektrischer Energie (Power) in chemische Energie (Gas). Die chemische Methanisierung von  $CO_2$  ist, wie Abbildung 3 zeigt, in das Power-to-Gas-Konzept integriert. Die eigentliche Konvertierung der elektrischen Energie zu einem chemischen Energieträger, Wasserstoff, erfolgt in der vorgeschalteten Elektrolyse. Die darauffolgende Methanisierung ist notwendig um die bestehenden Verteiler- und Speichersysteme für Erdgas nutzen zu können, da Wasserstoff in das Erdgasnetz nur limitiert zumischbar ist. So sind in Deutschland lediglich bis zu 5 Vol-% im Erdgasnetz zulässig. [8] In Österreich liegt die Zumischungsgrenze bei 4 Mol-%. [9] Zusätzlich wird durch die Methanisierung die Energiedichte um das 4-fache erhöht womit die vorhandenen Gasspeicher effizienter genutzt werden können.

Die Methanisierungsanlage wird von einer  $CO_2$ -Quelle und einer Wasserelektrolyse ( $H_2$ -Quelle) gespeist. Die Elektrolyse würde dabei je nach Angebot an Überschussstrom bzw. Spot-Preis an der Strombörse betrieben, sodass die produzierte Wasserstoffmenge zeitlich schwankt. Ist der optional eingezeichnete  $H_2$ -Pufferspeicher, dessen Anschaffung und Betrieb mit zusätzlichen Kosten verbunden ist, nicht vorhanden wird die Methanisierung und damit der Katalysator mit schwankenden Durchflüssen und/oder mit wechselnden  $H_2$  zu  $CO_2$  Verhältnissen belastet. Der Katalysator muss daher der fluktuierenden Belastung standhalten und dabei hohe Umsätze bei hoher  $CH_4$ -Selektivität gewährleisten. Dazu müssen Betriebsbedingungen, Katalysator und Reaktor aufeinander abgestimmt sein. Die anfallende Reaktionswärme ist aus ökologischer Sicht und ökonomischer Überlegung einer Nutzung zuzuführen. Die Anforderung an Reaktorausführung und Katalysator sind entsprechend hoch. [10, 11]

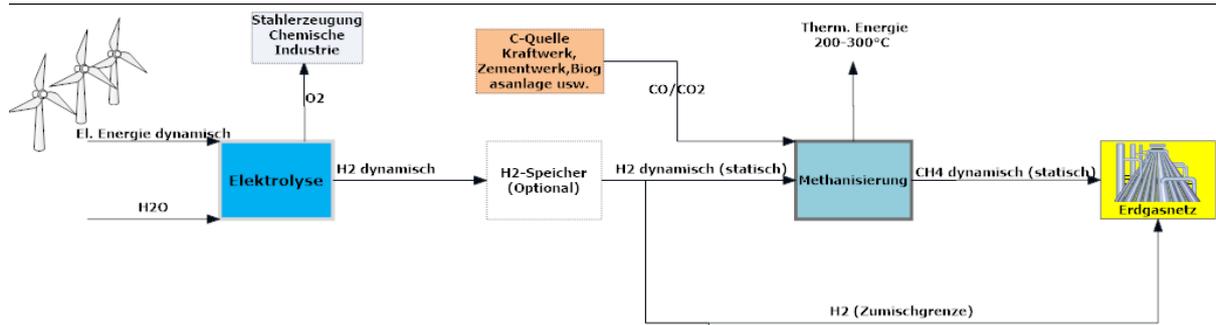
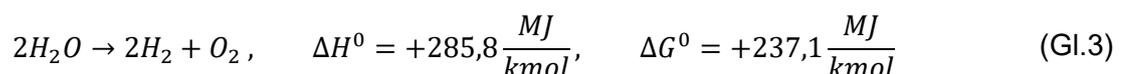


Abbildung 3: Vereinfachtes Blockfließbild einer PtG-Prozesskette mit integrierter Methanisierung [10]

Die Elektrolyse produziert den für die Methanisierung benötigten reinen Wasserstoff. Dabei wird mit elektrischer Energie Wasser in einer Elektrolysezelle in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Das Kuppelprodukt Sauerstoff ist wirtschaftlich zu verwerten, beispielweise in der Metallurgie zum frischen des Roheisens, in der chemischen Industrie (Olefin-Oxydation) oder bei der Trinkwasseraufbereitung. Die elektrochemische Reaktion an der Kathode (Ort der Reduktion) und Anode (Ort der Oxidation) sind mit (Gl.1) und (Gl.2) beschrieben



Die Summenreaktion wird mit Gleichung (Gl.3) beschrieben. [12] Die Standardreaktionsenthalpie,  $\Delta H^0$ , gibt die benötigte Energie für die Wasserspaltung an, je nach Elektrolysezelle wird ein Anteil thermisch und ein Anteil elektrisch aufgebracht.



Um die Knallgasreaktion (Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff) zu vermeiden müssen die Reaktionsprodukte getrennt werden, sodass eine Vermischung unmöglich wird.

Kathode und Anode werden daher gasundurchlässig voneinander getrennt. Um den Stromkreis zwischen Kathode und Anode zu schließen wandern Ionen als Ladungsträger von der einen Elektrode zur Anderen. Diese Anforderungen werden je nach Elektrollysetechnik verschieden umgesetzt. [13] Es wird zum Teil versucht Elektrolysezellen bei höheren Temperaturen zu betreiben (siehe Tabelle 1) um hochwertige elektrische Energie für die Wasserspaltung durch thermische Energie zu substituieren; die Wärme könnte, bei geeigneter Wärmeauskopplung, von der exothermen Methanisierungs-Reaktion stammen.

Tabelle 1: Betriebsdaten einiger für das PtG-Konzept in Frage kommender Elektrolysezellen

Parameter	Alkalische Elektrolyse	PME-Elektrolyse	Feststoff-Oxid Elektrolyse Zelle
T [C]	40-90 [14]	20-100 [14]	800-100 [14]
P [bar]	<30* [10]	>100 [12]	-
Lastbereich [%]	20-150 [12]	0-100 [10]	-
Wirkungsgrad (drucklos) [%]	80 [10]	80 [10]	>80 [12]
Anschlussgröße pro Modul [m <sup>3</sup> /h]	<760 [7]	Bis 450 [15]	-
Entwicklungsstand	Kommerziell [16]	Kommerziell [15, 17]	Labor [14]

Weitergehende Informationen bezüglich Elektrolyse können in der Literatur gefunden werden. [18, 19]

Für die CO<sub>2</sub>-Quellen gilt, dass sie möglichst rein zu sein haben um den Reaktor/Katalysator nicht zu beschädigen damit sind je nach Quelle verschiedene Reinigungsschritte bzw. Abtrennungsschritte nötig. Die Vorratshaltung kann, wegen der niedrigen kritischen Temperatur von CO<sub>2</sub>, durch Verflüssigung effizienter gestaltet werden. Auch stellt das relativ zum H<sub>2</sub>-Molekül große CO<sub>2</sub>-Molekül geringere Ansprüche an die Werkstoffwahl des Druckbehälters (Wasserstoffversprödung, Wasserstoffdiffusion). Für kleinere PtG-Anlagen eignen sich Biogasanlagen als CO<sub>2</sub>-Quelle; hier liegt ein CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gemisch vor. Nach einer Feinstentschwefelung, um den Katalysator zu schützen, kann das gereinigte Biogas mittels Verdichtungsstufe auf Methanisierungsbetriebsdruck gebracht werden und wird zusammen mit H<sub>2</sub> in den Reaktor geleitet. Durch die Methanisierung steigt der CH<sub>4</sub>-Gehalt und das Produkt, SNG, kann nach einem Aufbereitungsschritt in das Erdgasnetz eingeleitet werden. Für größere Methanisierungsanlagen sind große CO<sub>2</sub>-Mengen nötig wie sie die Stahl-, Chemie- und Zementindustrie bereitstellen könnte.

Die Methanisierungsreaktionen, (Gl.2)&(Gl.3), sind exotherm; ein Teil der in den Edukten gespeicherten Energie wird dementsprechend im Reaktor in Wärme umgewandelt und ist damit nicht im Produkt ( $\text{CH}_4$ ) enthalten. Die Wärme soll dem Reaktor möglichst so entzogen werden, dass eine energetische Nutzung möglich ist, d.h. bei hohen Temperaturen. Die Auskopplungsmöglichkeit der Wärme und das Temperaturniveau im Reaktor hängen wiederum von der Gestaltung des Methanisierungsprozesses und der Ausführung des Katalysators sowie des Reaktors ab. Der Gesamtwirkungsgrad des PtG-Prozesses setzt sich, wie in Abbildung 4 zu sehen ist, aus den Wirkungsgraden der einzelnen Stufen zusammen. [20] Es ist ersichtlich, dass besonders in der Methanisierung Optimierungspotential besteht. Durch ein neuartiges Katalysatorkonzept, welches die freiwerdende Reaktionsenergie einer effektiveren Nutzung leichter zugänglich macht (vgl. Abbildung 17 Kapitel 2.4), könnte der Gesamtwirkungsgrad erhöht werden.

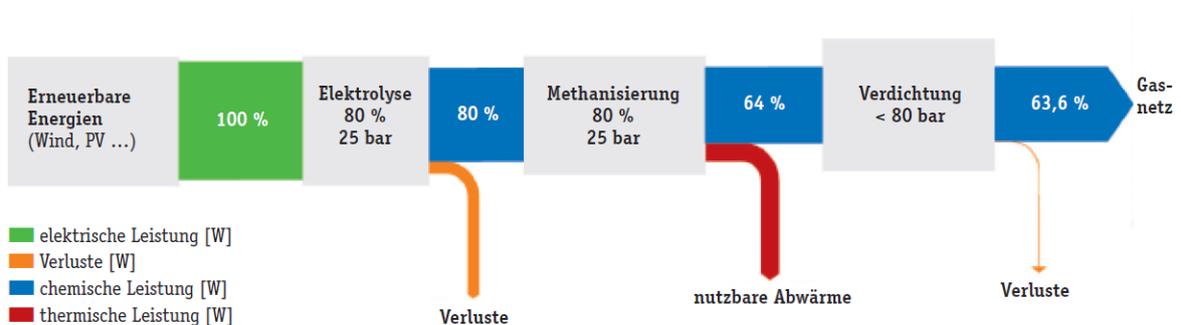


Abbildung 4: Diagramm der PtG-Prozesskette mit den jeweiligen Wirkungsgraden [20]

## 2.1.1 Reaktoren

Die Temperatur im Reaktor ist für die Methanisierung (siehe Kapitel 2.2) eine wichtige Einflussgröße. Die verschiedenen Reaktorkonzepte werden daher nach dem vorherrschenden Temperaturprofil eingeteilt. Als Zuordnungskriterium wird die Semenov-Zahl,  $S_e$ , verwendet. Die Semenov-Zahl setzt die im Reaktor produzierte Wärme zu der über ein Kühlmedium abgeführten Wärme ins Verhältnis. Vorausgesetzt wird dabei eine Reaktion nullter Ordnung; d.h. der Umsatz und die damit verbundene Konzentrationsveränderung der Edukte spielt für die Reaktion (=Wärmeproduktion) keine Rolle. Von Kiewidt und Thöming wird  $S_e$  zur Charakterisierung von Methanisierungsreaktoren herangezogen. [21, 22] Definiert ist sie wie folgt:

$$S_e = \frac{\text{Wärmeproduktionsleistung}}{\text{Wärmeabfuhrleistung}} \quad (\text{Gl.4})$$

#### *Adiabatische Reaktorführung ( $S_e \rightarrow \infty$ )*

Die Wärmeproduktionsleistung der Methanisierungsreaktion ist bei der adiabaten Reaktorführung viel größer als die Wärmeabfuhrleistung (interne- oder externe Kühlung). Es bildet sich im Reaktor ein vom  $\text{CO}_2$ -Umsatz bestimmtes adiabates Temperaturprofil aus; ausgeprägte Hot-Spots im Reaktor und hohe Gasaustrittstemperatur charakterisierten es. Temperaturen über  $550\text{ °C}$  [23, 24] können den Katalysator durch Sintereffekte schädigen. Um diese Temperatur im Reaktor nicht zu überschreiten erfolgt die Methanumsetzung meist abgestuft in mehreren Reaktoren. Produktrückführung und Wasserdampf-Einspeisung werden zusätzlich zur Temperaturkontrolle eingesetzt. [22] Als Reaktoren werden meist Festbettreaktoren (FBR) mit einer Katalysatorschüttung eingesetzt.

#### *Isotherme Reaktoren ( $S_e \rightarrow 0$ )*

Bei isothermer Reaktorführung ist die Wärmeabfuhrleistung durch das Kühlmedium viel größer als die Wärmeproduktionsleistung durch die exotherme Hydrierung des  $\text{CO}_2$  im Reaktor. Die Temperatur im Reaktor ist konstant und wird von der Kühlmitteltemperatur bestimmt. Die Temperaturen, im Vergleich zum adiabaten betriebenen Reaktor, sind geringer und es treten keine Hot-Spots im Reaktor auf. Dadurch wird ein hoher  $\text{CO}_2$ -Umsatz garantiert jedoch leidet die Kinetik, temperaturbedingt, und die Reaktionsrate nimmt ab. Prozessgestaltung und Reaktorausführung vereinfacht sich und gute  $\text{CO}_2$ -Umsätze können, ein- bis zweistufig, realisiert werden. Wirbelschicht- und 3-Phasen-Methanisierung können idealisiert als isotherm angesehen werden. In der Wirbelschicht liegt der Katalysator fein pulvrig vor und wird durch den Gasstrom fluidisiert. Durch die ständige Bewegung ist der Katalysator mechanischen Belastungen ausgesetzt und muss dadurch abriebbedingt öfter getauscht werden. [25, 26] Bei der 3-Phasen-Methanisierung ist der feste Katalysator in einem Thermoöl, der flüssigen Phase, suspendiert. Die Eduktgasmischung wird von unten in die Suspension eingebracht. Die Wärmekapazität der flüssigen Phase wirkt temperaturstabilisierend bei Lastschwankungen. Bei Stillstand kann die Betriebstemperatur über längere Zeit gehalten werden; schnelles Anfahren ohne Vorwärmen des Reaktors wird damit möglich. Problematisch ist es dabei, ein bei Betriebsbedingungen temperaturstabiles und inertes Thermoöl zu finden und den Stoffübergang von der Gasphase zum festen Katalysator zu beschleunigen. [25, 27]

#### *Polytrope Reaktoren ( $0 < S_e < \infty$ )*

Die polytrope Reaktorführung liegt zwischen der isothermen und adiabaten Betriebsweise und vereint deren Vorteile. Hot-Spots sind moderater als beim adiabaten Regime und treten am Reaktor Anfang auf. Die Temperatur im Reaktor nimmt in Richtung Gasaustritt ab.

Gasaustrittstemperaturen um die 300 °C werden erreicht. Mit dem CO<sub>2</sub>-Umsatz verhält es sich umgekehrt; höchste Umsätze treten am Ende des Katalysators auf. Eingesetzt werden Festbettreaktoren mit Schüttkatalysator oder mit strukturierten Systemen wie Mikrochannels und Waben.

In Tabelle 2 sind die verschiedenen erprobten Reaktorkonzepte für die Methanisierung angegeben zuzüglich Betriebsparameter sowie einer Technology-Readyness Beurteilung.

Tabelle 2: Methanisierungskonzepte [22]

Konzept	Adiabater FBR	Gekühlter FBR	Mikroreaktor	Wirbelschicht Reaktor-	3-Phasen -Reaktor
Betriebsweise	Adiabat	Polytrop	Polytrop	~isotherm	isotherm
Reaktorstufen	2-7	1-2	1-2	1-2	1-2
Gasrückführung	häufig	Manchmal	Nein	Manchmal	Nein
Temperaturbereich [°C]	250-700	250-500	250-500	300-400	300-350
Katalysator	Packung	Packung	Beschichtet	Fluidisiert	Fluidisiert/ Suspendiert
Korngröße	[mm]	[mm]	<200µm	100-500 µm	<100 µm
Mechanische Beanspruchung	Niedrig	Niedrig	Niedrig	Hoch	Mittel
Thermische Beanspruchung	Hoch	Mittel	Mittel	Niedrig	Niedrig
Prozesskomplexität	Hoch	Niedrig	Niedrig	Niedrig	Niedrig
Kosten	Mittel	Hoch	Sehr hoch	Niedrig	Niedrig-mittel
Katalysatorbelastung (GHSV)	Mittel-hoch	Hoch	Hoch	Mittel-hoch	Niedrig-mittel
Technology Readyness Level (1-10)	9	7	4-5	7	4-5

\* GHSV ist ein Maß für die Katalysatorbelastung. Der Volumenstrom pro Stunde wird auf das freie Katalysatorvolumen bezogen

## 2.2 Thermodynamik der Methanisierung

Thermodynamisch gesehen ist die Triebkraft für das Ablaufen einer chemischen Reaktion durch die Differenz der Gibbs-Energie von Produkten und Edukten ( $\Delta G_R$ ) gegeben. Eine chemische Reaktion wird immer so ablaufen, dass die Reaktionsprodukte eine geringere Gibbs-Energie besitzen. Das  $\Delta G_R$  der Reaktion ist bei Definition gemäß (Gl.5) für eine thermodynamisch freiwillig ablaufende Reaktion negativ, man spricht dann von exergonen Reaktionen [28]

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = \Delta G_{\text{Produkte}} - \Delta G_{\text{Edukte}} = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Gl.5})$$

Die Gibbs-Energie einer Reaktion ist vom Systemzustand d.h. vom Druck, der Temperatur und der Teilchenzahl abhängig. Dabei kann  $\Delta G$  über  $\Delta H$  (die Reaktionsenthalpie),  $\Delta S$  (die Reaktionsentropie) und  $T$ , die absolute Temperatur in Kelvin berechnet werden. In Abbildung 5 ist die Gibbs-Energie von  $\text{CO}_2$  und anderen Verbindungen angeführt. Die sehr kleine Gibbs-Energie für  $\text{CO}_2$  macht es thermodynamisch zu einer sehr stabilen Verbindung. Die  $\text{CO}_2$ -Konvertierung ist daher mit einem großen Energieaufwand verbunden. [29] Durch Kombination von  $\text{CO}_2$  mit Reaktionspartnern höherer Gibbs-Energie und Bildung von Produkten geringer Gibbs-Energie kann der Energieaufwand der Reaktion bis zur freiwillig ablaufenden Reaktion gesenkt werden (negative  $\Delta G_{\text{Reaktion}}$ ), wie es für die bei der Methanisierung vorkommenden Reaktionen üblich ist.

Im Weiteren werden thermodynamische Größen, die sich auf den Standardsystemzustand ( $p^0=101,3 \text{ kPa}$  und  $T^0=25 \text{ °C}$ ) beziehen, mit einer hochgestellten Null (0) gekennzeichnet.

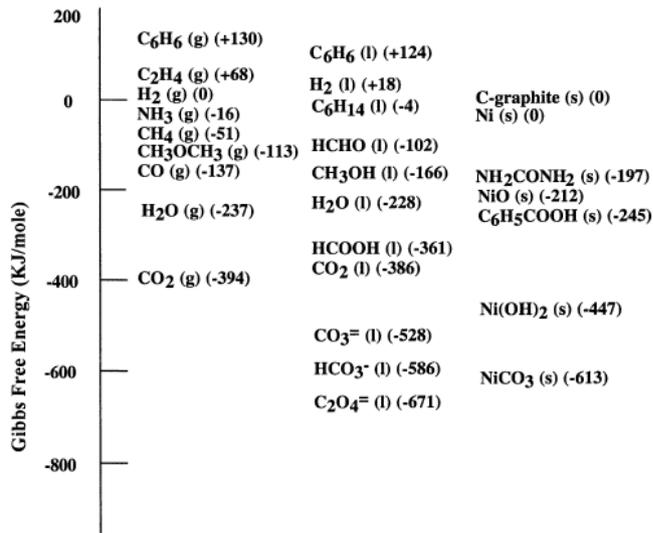
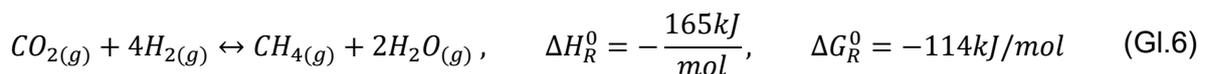
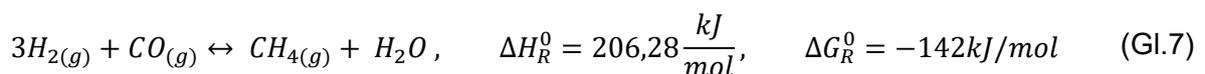


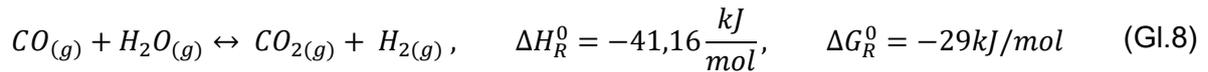
Abbildung 5: Gibbs-Energie für diverse Verbindungen [29, 30]

Die Methanisierung von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> kann mit der exothermen und exergonen Reaktion, nach (Gl.56), beschrieben werden. Aus thermodynamischer Sicht läuft diese Reaktion bevorzugt bei niederen Temperaturen freiwillig unter Wärmefreisetzung ab. Allerdings erfordert die Kinetik bedingt durch das stabile CO<sub>2</sub>-Molekül (große Aktivierungsenergie) eine erhöhte Temperatur. [31]

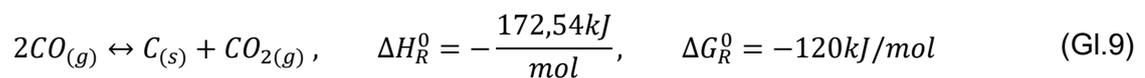


Das stöchiometrische Verhältnis für diese Reaktion liegt bei H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4/1. Die Anzahl der Gasmoleküle reduziert sich um 40 %, damit begünstigt ein hoher Druck den Ablauf der Reaktion. In der Literatur [32] wird die CO<sub>2</sub>-Methanisierung als Linearkombination von CO-Methanisierung (Gl.7) und Wassergas-Shift-Reaktion (WGS, (Gl.8)) beschrieben:

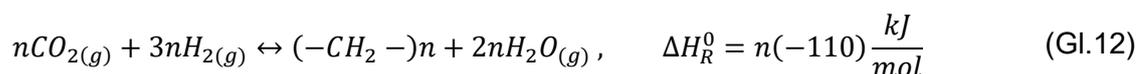
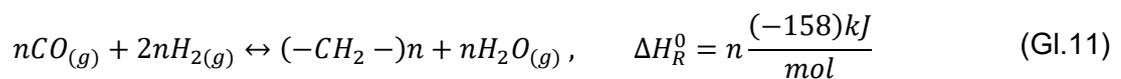
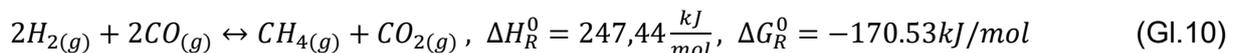




Dabei wird angenommen, dass sich über die reversierte WGS-Reaktion aus Kohlendioxid Kohlenmonoxid bildet. Kohlenmonoxid reagiert dann mit Wasserstoff, gemäß (Gl.7), zu Methan. Für die CO-Methanisierung liegt das stöchiometrische Verhältnis  $H_2/CO$  bei 3/1 und die Zahl der Gasmoleküle reduziert sich um 50%, damit begünstigt ein hoher Systemdruck den Ablauf der Reaktion. Durch die Boudouard-Reaktion (Gl.9) kann sich über Kohlenmonoxid fester Kohlenstoff bilden. Der auf der Katalysatoroberfläche abgeschiedene Kohlenstoff kann je nach Aktivität als Zwischenprodukt für Methan dienen oder aber wirkt sich schädlich auf den Katalysator aus, denn inaktiver Koks belegt aktive Zentren oder verstopft Poren und damit schrumpft die frei zugängliche aktive Katalysatorfläche. [32]



Neben den oben beschriebenen Reaktionen können folgenden ablaufen.



(Gl.10) kann als Linearkombination von (Gl.7) & (Gl.8) angesehen werden. Die Bildung von größeren Kohlenwasserstoffmolekülen, wie Ethen, bestehend aus  $-(CH_2)$ -Monomere kann mit (Gl.11) und (Gl.12) beschrieben werden. [25, 31, 32]

Die Gibbs-Energie der oben beschriebenen Reaktionen ändert sich mit der Temperatur, dem Druck und der Stoffmenge. Eine Reaktion befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht wenn Produkte und Edukte das gleich chemische Potential aufweisen, mit anderen Worten, wenn  $\Delta G=0$  ist. Verändert sich der Systemzustand (T,p,n), verschiebt sich auch das thermodynamische Gleichgewicht, dessen Zusammensetzung durch die Gleichgewichtskonstante beschrieben wird; für Gasreaktionen wird sie  $K_p$  genannt. [28]

$$K_p = \prod_i \frac{p_i^\alpha}{p^0} \quad (\text{Gl.13})$$

$p_i$  = Gleichgewichtspartialdruck

$p^0$  = Druck bei Standardbedingung

$\alpha$  = stöchiometrische Koeffizient

Auf Gleichung (Gl.6) angewandt ergibt sich somit für  $K_p$ :

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4(\text{g})}^1 * p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^2}{p_{\text{CO}_2(\text{g})}^1 * p_{\text{H}_2(\text{g})}^4} * p^{0^2} \quad (\text{Gl.14})$$

Die Gleichgewichtskonstante kann aus den Konzentrationen bzw. den Partialdrücken im Gleichgewicht ermittelt werden oder über leicht zugängliche tabellierte thermodynamische Größen ( $\Delta S^0$ ,  $\Delta H^0$ ) mit den folgenden Gleichungen.

$$\Delta G_R = \Delta G^0 + RT \ln(Q) \quad (\text{Gl.15})$$

Im Gleichgewicht wird  $\Delta G_{\text{Reaktion}}=0$  und der Reaktionsquotient  $Q$  kann als Gleichgewichtskonstante geschrieben werden (Reaktionsquotient im Gleichgewicht).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p) \rightarrow K_p = \exp^{-(\Delta G^0/RT)} \quad (\text{Gl.16})$$

Damit lassen sich temperaturabhängige Verläufe der Gleichgewichtskonstanten und der Zusammensetzungen ermitteln wie sie in den Abbildung 6- 7 gezeichnet sind. Die Diagramme wurden mit der Software HSC 7.1 erstellt, wobei CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sowie H<sub>2</sub>O als Gasphase und C als Feststoff definiert wurden.

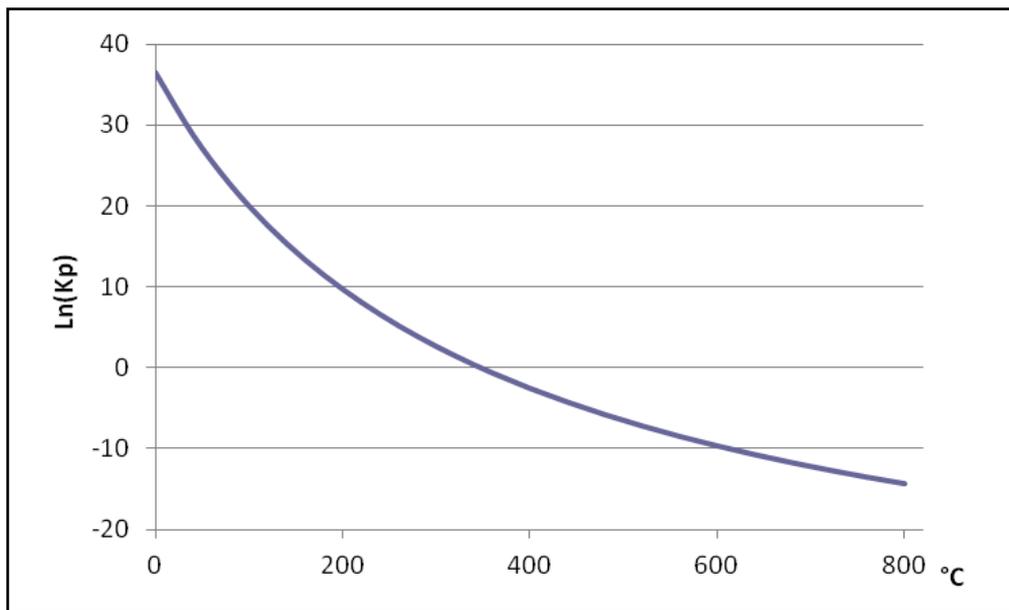


Abbildung 6: Der logarithmierte Verlauf der Gleichgewichtskonstanten der CO<sub>2</sub>-Methanisierungs-Reaktion für H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 bei 1 bar

Abbildung 6 ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Temperatur die Gleichgewichtskonstante kleiner wird und damit die Konzentration an Produkt im Gleichgewichtsgemisch mit der Temperatur abnimmt. Die Methanisierung von CO<sub>2</sub> wird thermodynamisch betrachtet bei kleineren Temperaturen begünstigt. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der einzelnen Gleichgewichtskonzentrationen (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, C, H<sub>2</sub>O) sind in Abbildung 7 dargestellt. Hoher Druck und niedrige Temperaturen wirken sich vorteilhaft auf hohe Methankonzentrationen in der Gleichgewichtsmischung aus. Abgesehen von der Thermodynamik müssen aber auch Reaktionskinetik und Reaktorführung betrachtet werden. So steigt z.B. mit dem Druck die Wärmedichte im Reaktor und damit die Anforderung an die Reaktorkühlung bzw. sind kinetisch für die Reaktion höhere Temperaturen erforderlich. [32, 33]

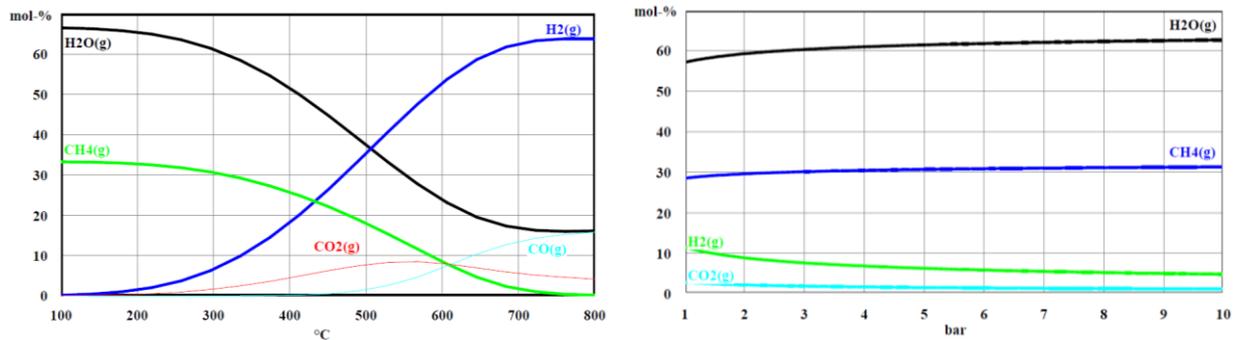


Abbildung 7: Thermodynamische Gleichgewichtskonzentrationen von H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> in Abhängigkeit von Temperatur (links  $p=1$  bar) und Druck (rechts  $T=350$  °C); bei  $H_2/CO_2=4$

Die in einem System, beschrieben durch Temperatur, Druck und Zusammensetzung bevorzugt ablaufende Reaktion ist jene mit dem größten Potential d.h. mit der kleinsten Gibbs-Energie. In Abbildung 8 sind die  $\Delta G_R$  der Boudouard-, WGS-, CO<sub>2</sub>- und CO-Methanisierung-Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Im Temperaturbereich der Methanisierung werden die Boudouard-Reaktion und die CO-Methanisierung thermodynamisch bevorzugt.

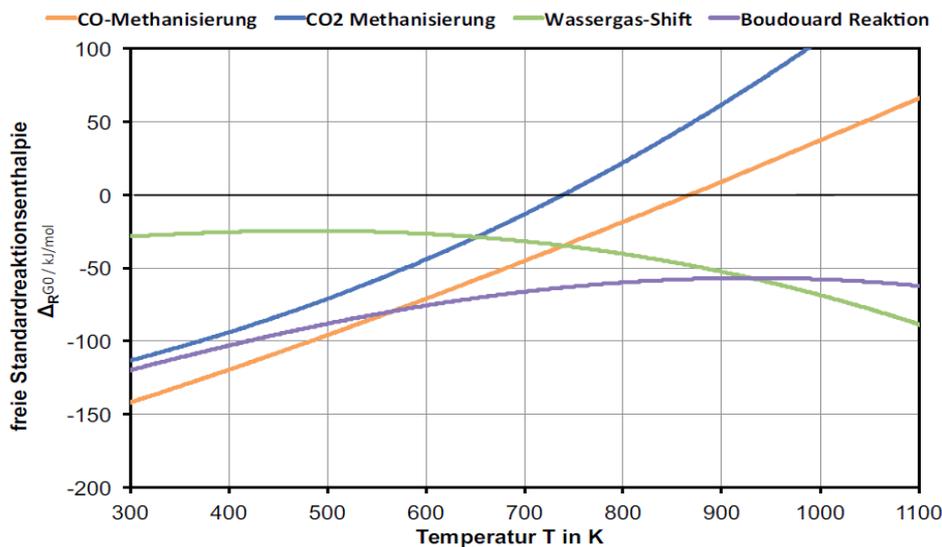


Abbildung 8: Standard Gibbs-Energie für die Methanisierung relevante Reaktionen; (Gl.6)-(Gl.9) [34]

In Abbildung 9 sind die Gleichgewichtskonzentrationen sowie der  $\text{CO}_2$ -Umsatz als Funktion von Druck und Temperatur gezeichnet. Die Berechnung wurde für  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$  mit der Software Aspen PLUS ermittelt. [34] Man erkennt, dass der Druck besonders bei höheren, für die Reaktion ungünstigeren Temperaturen (erkennbar durch das Abflachen der Produktgaskurven) einen positiven Einfluss auf die Methanisierung hat (roter, schwarzer und grüner Pfeil). Wird ein Reaktor bei hohen ( $>400\text{ °C}$ ) Temperaturen betrieben kann der Gleichgewichtsumsatz von  $\text{CO}_2$  durch einen Druckanstieg von 5 auf 40 bar im 10 %-Bereich erhöht werden.

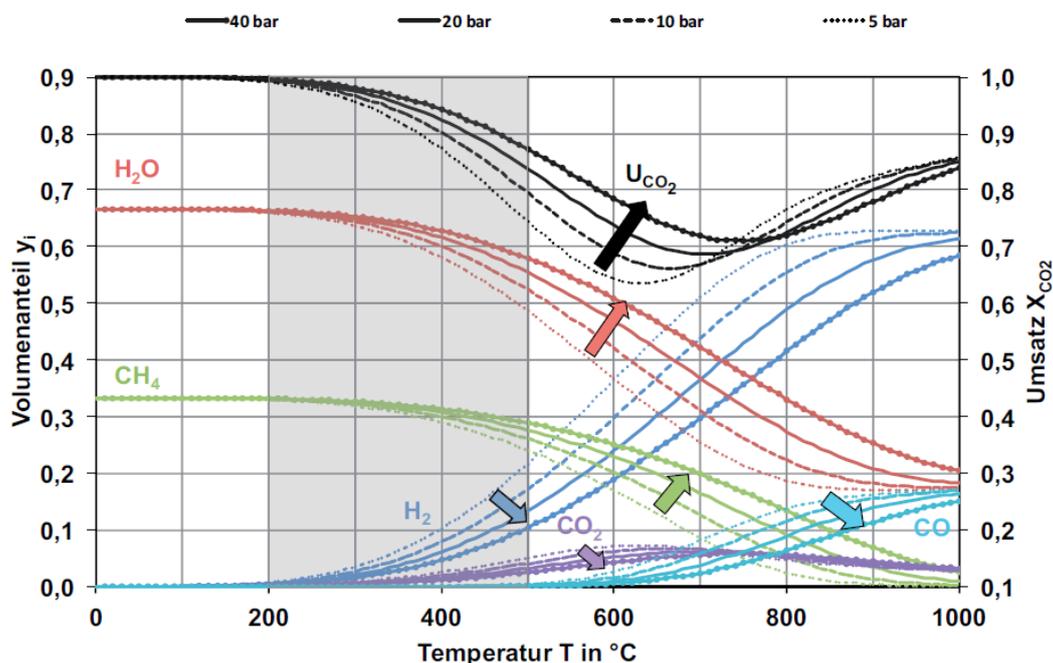


Abbildung 9: Gleichgewichtskonzentrationen sowie Gleichgewichtsumsatz von  $\text{CO}_2$  als Funktion der Temperatur für 5, 10, 20 und 40 bar [34]

Neben der Temperatur hängt das Gleichgewicht, wie schon erwähnt, auch von der Konzentration ab. Die Auswirkung des H-C-O-Verhältnis (Konzentration von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$ ) auf Boudouard-Reaktion, CO-Methanisierung und WGS-Reaktion wurde bereits untersucht. [35] Für ein  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4/1, was einem H-C-O-Verhältnis von 24/27-1/27-2/27 entspricht, wird die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung (RWGS-Reaktion + CO-Methanisierung) thermodynamisch bevorzugt.

## 2.3 Mechanismus der Gas-Feststoff-Katalyse

Die Methanisierungsreaktion ist eine Gasphasenreaktion die an einem festen Katalysator stattfindet (Gas-Feststoff-Katalyse). Die Reaktion läuft am aktiven Zentrum des Katalysators ab. Reaktionsedukte und –produkte müssen an den Reaktionsort transportiert bzw. von diesem abtransportiert werden. Der Fortgang der Reaktion hängt davon ab, dass laufend Edukt aus der Gaskernströmung (Bulk-Phase) an den Ort der Reaktion transportiert wird und Reaktionsprodukte - besonders solche die hemmend auf die katalytische Reaktion wirken - abtransportiert werden. Die diffusiven Transportvorgänge und die Reaktion sind vom Systemzustand, insbesondere von der Temperatur abhängig. Über die Reaktionsenergie (thermische Bewegung) sind der Ablauf der Reaktion und der diffusive Transport miteinander gekoppelt. Die Teilschritte für den Ablauf einer Gas-Feststoff-Katalyse an einem Wabenkatalysator sind in Abbildung 10 zu sehen und werden in folgenden ausgehend von der Bulk-Phase aufgelistet.

- 1) Konvektiver Transport in der Bulk-Phase
- 2) Diffusion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  durch die Gas-Feststoff-Grenzschicht
- 3) Diffusion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  durch die Porenstruktur des Festkörpers zur aktiven Oberfläche
- 4) Adsorption an der aktiven Oberfläche
- 5) Oberflächenreaktion (Methanisierung)
- 6) Desorption von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}$ )
- 7) Diffusion von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}$ ) in die Bulk-Phase in umgekehrter Reihenfolge

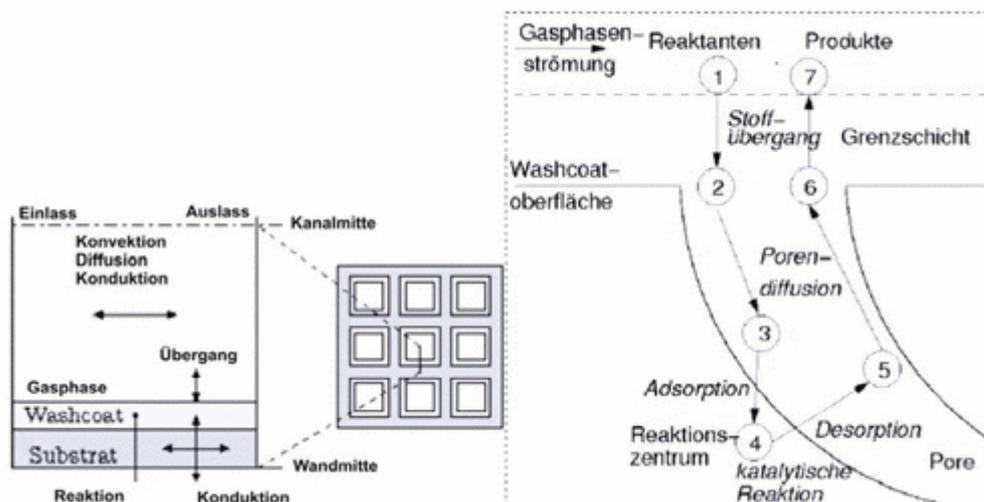


Abbildung 10: Darstellung der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse in einem Einzelkanal eines Wabenkatalysators [36]

Diese 7 Teilschritte lassen sich in 3 Kategorien einteilen: Transportvorgänge in der Gasphase (1 & 2 sowie 6 & 7), Transportvorgänge im Festkörper (3) und katalytische Reaktion. Die Geschwindigkeit des in Abbildung 10 dargestellten Vorgangs ist vom langsamsten Schritt abhängig. Entsprechend kann man folgende Bereiche unterscheiden:

#### *Reaktionskontrollierter Bereich*

Die Reaktion ist der langsamste Schritt, es treten keine Konzentrationsgradienten (vgl. Abbildung 11) innerhalb des Katalysators auf. Die gesamte innere und äußere Oberfläche des Katalysators wird genützt. Durch die, im Vergleich zu den Transportvorgängen, relativ hohe Aktivierungsenergie ist die Geschwindigkeit des Prozess stark von der Temperatur abhängig (vgl. Abbildung 12)

#### *Transportkontrolle im Festkörper-Bereich (Porendiffusion)*

Die Reaktanden gelangen schnell zur äußeren Oberfläche des Katalysators. Der Transport ins Innere des Katalysators ist im Vergleich zur Reaktion langsam, dadurch wird nicht die gesamte innere Oberfläche genutzt, es bildet sich im Bereich der Poren ein Konzentrationsgradient, wie in Abbildung 11 dargestellt, aus. Die Aktivierungsenergie der Porendiffusion ist kleiner und damit die Temperaturabhängigkeit (vgl. Abbildung 12) geringer.

#### *Transportkontrolle im Gasphasen-Bereich (Filmdiffusion)*

Der Transport von der Gaskernströmung an die äußere Oberfläche des Katalysators (Filmdiffusion) ist geschwindigkeitsbestimmend, der Konzentrationsgradient bildet sich im Film. Die Reaktanden reagieren an der äußeren Oberfläche vollständig ab. Der Temperatureinfluss ist, wie Abbildung 12 zu entnehmen ist, auf Grund der geringen effektiven Aktivierungsenergie fast nicht vorhanden.

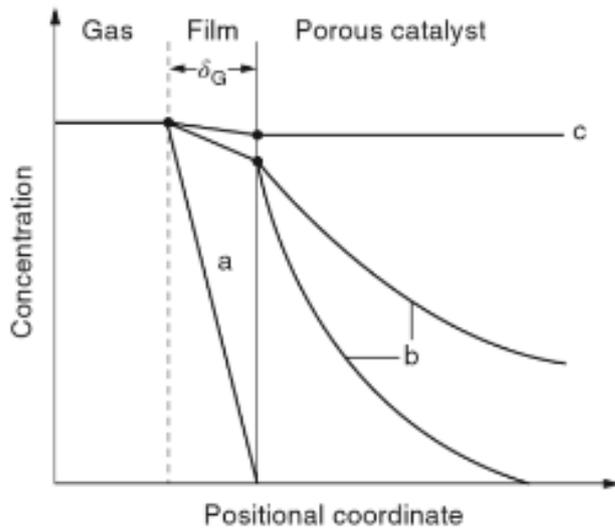


Abbildung 11: Konzentrationsverläufe bei der heterogenen Katalyse für Filmdiffusionskontrollierten Verlauf (a), Porendiffusionskontrollierten Verlauf (b) und Reaktionskontrollierten Verlauf (c) [37]

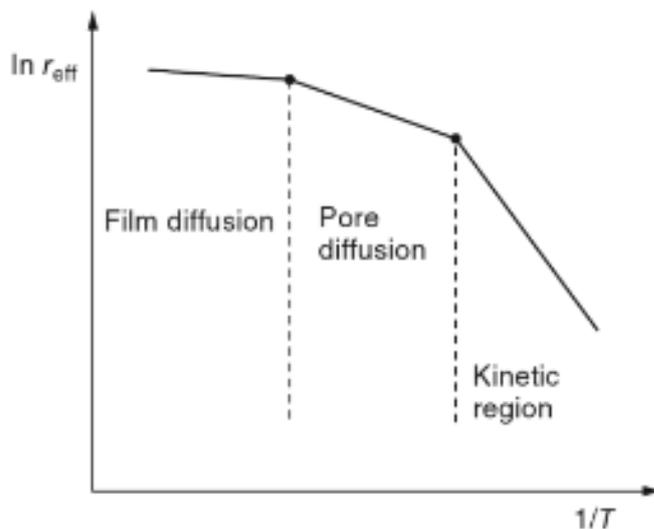


Abbildung 12: Darstellung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der inversen Temperatur [37]

Um festzustellen durch welchen Vorgang der Prozess bestimmt ist kann ein Arrheniusgraph, ähnlich wie Abbildung 12, erstellt werden. Dazu ist die experimentelle Messung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen nötig. Mithilfe der Steigung, d.h. der Temperaturabhängigkeit des Prozesses, kann der Prozess einem der drei Bereiche zugeordnet werden.

### 2.3.1 Transportvorgänge in der Gasphase

Der Wabenkatalysator wird am Einlass (vgl. Abbildung 10) mit einem Gasstrom, dem Eduktstrom, angeströmt. Der Gasstrom teilt sich auf die einzelnen Kanäle des Katalysators auf, durchwandert diese, reagiert und verlässt den Kanal am Auslass als Produktstrom. Im Bereich des Kanaleinlaufs ist der radiale Stofftransport (turbulentes Geschwindigkeitsprofil) am größten und die Gasphase gut durchmischt. [38] Abhängig von der Gasgeschwindigkeit und den geometrischen Bedingungen des Kanals stellt sich nach der hydrodynamischen Einlaufänge ein turbulentes oder laminares Geschwindigkeitsprofil ein, [39] welches zusätzlich durch die chemische Reaktion an der Kanal/Katalysatorwand Veränderungen unterworfen ist. Der Stoff- und Wärmetransport im Kanal erfolgt durch Konvektion und wird durch molekulare Diffusion (Gasphasendiffusion bzw. Wärmeleitung) überlagert. Die Diffusion erfolgt dabei in axialer und radialer Richtung, sodass bei geringer Konvektion auch Rückvermischungseffekte auftreten können. [36]

Die molekulare Gasphasendiffusion wird mathematisch mit dem 2. Fick'schen Gesetz beschrieben. [40]

$$\frac{\partial c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_i * \nabla^2 c_i(\vec{r}, t) \quad (\text{Gl.17})$$

$c_i$  = Konzentration der chemischen Spezies  $i$  [mol/m<sup>3</sup>]

$r$  = Ortsvektor [m]

$D_i$  = Diffusionskoeffizient der chemischen Spezies  $i$  [m<sup>2</sup>/s]

Die Wärmeleitung in der Gasphase (wie auch in der Festphase) wird mathematisch mit dem 2. Fourier'schen Gesetz beschrieben. [40]

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = a * \nabla^2 T(\vec{r}, T) + \frac{q_{\text{Reaktion}}}{\rho c_p} \quad (\text{Gl.18})$$

$T$  = Temperatur [K]

$r$  = Ortsvektor [m]

$a$  = Temperaturleitzahl [m<sup>2</sup>/s]

$q_{\text{Reaktion}}$  = Energiequelle im Reaktor [J/s]

$\rho$  = Dichte des Mediums [kg/m<sup>3</sup>]

$c_p$  = Wärmekapazität des Mediums [J/K]

### 2.3.1.1 Einflussfaktoren auf die Transportvorgänge in der Gasphase

Der Stofftransport zwischen Bulk-Phase und Kanalwand ist von der Temperatur und damit von der frei werdenden Reaktionsenergie (Wärmequelle im Kanal) abhängig. Der Einfluss der Temperatur auf wichtige Transportparameter wie Dichte, dynamische Viskosität, Wärmeleitfähigkeitskoeffizient und Diffusionskoeffizient wird besprochen.

#### Dichteänderung

Eine Dichteänderung der Gasphase im Wabenkanal wirkt sich gemäß der Kontinuitätsgleichung auf die Gasgeschwindigkeit aus. Eine Verringerung der Gasdichte d.h. eine Expansion des Gases verursacht eine größere Gasgeschwindigkeit und damit eine kleinere Verweilzeit. Die Dichte ist über die ideale Gasgleichung mit der Temperatur verknüpft und zwar auf solche Weise, dass ein Temperaturanstieg in der Wabe eine Verringerung der Verweilzeit zur Folge hat und damit der Stoffumsatz abnimmt. Soll sich der Stoffumsatz nicht verkleinern muss die Wabe entsprechend länger ausgeführt oder besser gekühlt werden.

In Bereichen in denen die Reaktion rein durch den katalytischen Reaktionsvorgang bestimmt ist wird das Geschwindigkeitsprofil durch das Verhältnis von Wärme- zu Stofftransport beeinflusst. In Bereichen hoher Stoffumsätze kann es bei unzureichendem Wärmetransport zu Hot-Spots mit großen Temperaturgradienten kommen. Dadurch kommt es zu Dichteänderungen die das Strömungsprofil im Kanal verändern was wiederum den Stofftransport beeinflusst. [41]

#### Einfluss des Wärmeleitkoeffizienten

Der Wärmetransport kann mit dem 2. Fourier'schen Gesetz (Gl.18) beschrieben werden. Der Temperaturgradient und der Wärmeleitkoeffizient bestimmen den Wärmetransport. Für viele Gase nimmt der Wärmeleitkoeffizient gemäß der kinetischen Gastheorie proportional mit der Temperatur ( $\lambda$  proportional  $T^{1,75}$ ) zu. Das heißt mit zunehmender Temperatur verbessert sich die Wärmeübertragung im Gas. Dadurch bildet sich ein stationäres Temperaturprofil aus und beeinflusst somit indirekt den Stofftransport. [41]

#### Einfluss des Diffusionskoeffizienten

Der diffusive Stofftransport in Gasen wird durch das 2. Fick'sch Gesetz (Gl.17) beschrieben und hängt vom Diffusionskoeffizient ab. Der Diffusionskoeffizient ist abgeleitet aus der kinetischen Gastheorie und folgendermaßen von der Temperatur abhängig:  $D_i$  proportional  $T^{1,75}$ . Im Bereich der Stofftransportlimitierung ist der Stoffumsatz vom Diffusionskoeffizienten abhängig. [41]

Abschließend kann man festhalten, dass in nichtisothermen Systemen der Stoffumsatz wesentlich vom Stoff- und Wärmetransport und somit von den temperaturabhängigen Größen  $\lambda$  und  $D_i$  abhängt.

### 2.3.2 Transportvorgänge im Festkörper

Der Transport durch Diffusion im porösen Festkörper kann an der Festkörperoberfläche oder in der Gasphase der Festkörperporen vonstattengehen. Die Oberflächendiffusion von adsorbierten Molekülen (Migration) spielt für den Gesamtprozess meist eine untergeordnete Rolle. [36] Wichtiger hingegen ist die Porendiffusion. Man unterscheidet drei Arten: die molekulare Diffusion, die viskose Diffusion und die Knudsen-Diffusion. Das Auftreten der Diffusionsarten ist vom Gas und der Porenstruktur abhängig. Als Entscheidungskriterium welche Form der Diffusion vorliegt wird die Knudsenzahl definiert:

$$K_n = \frac{\delta}{d_p} \quad (\text{Gl.19})$$

$\delta$  = die freie Weglänge des Molekül [ $\mu\text{m}$ ]

$d_p$  = der Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]

Die freie Weglänge berechnet sich nach folgender Gleichung

$$\delta = \frac{T \cdot k_b}{\sqrt{2p\pi}d_g^2} \quad (\text{Gl.20})$$

$k_b$  = Boltzmannkonstante  $1.3807 \cdot 10^{-23}$  [J/K]

$T$  = Temperatur in Kelvin [K]

$p$  = Druck in der Pore [Pa]

$d_g$  = effektive Gasmoleküldurchmesser [m]

Die Knudsenzahl gibt an ob die zwischenmolekularen Wechselwirkungen (Kollision) überwiegen oder die Wechselwirkungen (Kollision) mit der Porenwand. Für eine Knudsenzahl viel größer 10 dominieren die Zusammenstöße mit der Porenwand, man spricht dann von reiner Knudsen-Diffusion. Sie tritt bei hohen Temperaturen und kleinem Druck in kleinen Poren auf (vgl. (Gl.20)&(Gl.19)). Für eine Knudsen-Zahl viel kleiner 0,1 dominieren die Zusammenstöße zwischen den Molekülen. Der Wandeinfluss kann bei hohem Druck in großen Poren vernachlässigt werden. Zwischen 0,1 und 10 treten alle drei Formen der Diffusion auf und bestimmen den Transportvorgang. In Tabelle 3 wurde die Knudsen-Zahl für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  mit unterschiedlichen Porengrößen berechnet. [42]

Tabelle 3: Berechnete Knudsenzahlen für CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in Mikro-, Meso- und Makroporen bei 10 bar und 350 °C

Poren	d <sub>p</sub> [nm]	d <sub>H2</sub> [pm]	d <sub>CO2</sub> [pm]	Kn <sub>H2</sub>	Kn <sub>CO2</sub>
Mikropore	1,0	32,0	520,0	1951,9	7,4
Mesopore	30,0	32,0	520,0	65,1	0,2
Makropore	100,0	32,0	520,0	19,5	0,1

Bei der Methansierung bewegt sich der Knudsen-Zahl-Bereich für CO<sub>2</sub> zwischen 0,1-10 d. h. alle drei Diffusionsarten treten in Erscheinung. Bemerkenswert ist, dass Wasserstoff stärker in Richtung Knudsen-Diffusion tendiert. Die Diffusion wird mit dem Fick'schen Gesetzen (Gl.17) beschrieben. Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion in einer idealisierten Pore berechnet sich wie folgt.

$$D_{ki} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi * M_i}} \quad (\text{Gl.21})$$

*R = universelle Gaskonstante 8.3145 [J/molK]*

*M<sub>i</sub> = molare Masse der Spezies i [g/mol]*

Der effektive Diffusionskoeffizient in einer realen Pore wird durch Multiplikation mit dem geometrischen Faktor (Gl.22) berechnet. [43]

$$\phi = \Psi / \tau_{Ly} \quad (\text{Gl.22})$$

*Ψ = Porosität [-]*

*τ<sub>Ly</sub> = Labyrinthfaktor berücksichtigt die Verwindung der Pore [-]*

Im Vergleich zum binären Gasphasen-Diffusionskoeffizienten ist D<sub>ki</sub> nicht vom Druck oder einer zweiten "Spezies" in der Gasphase abhängig. Die Temperaturabhängigkeit mit D<sub>ik</sub> proportional T<sup>0,5</sup> (D<sub>ij</sub> proportional T<sup>0,75</sup>) ist für die Knudsen-Diffusion geringer. [42] Wesentlich für den Stofftransport im Festkörper ist, dass D<sub>ik</sub> bedingt durch die

Energiedissipation über die Wand um 2 Größenordnungen kleiner ist als  $D_{ij}$ . [36] Durch das Porensystem, z. B. wenn eine sehr enge Pore als Zugang zu einer breiteren Pore fungiert, kann es zu einer Kombination von molekularer und Knudsen-Diffusion kommen in der die Knudsen-Diffusion den Stofftransport bestimmt. In diesem Beispiel wird der Diffusionsvorgänge als in Serie geschaltet betrachtet. Dabei wird der gesamte effektive Diffusionswiderstand aus der Summe der effektiven Einzelwiderstände berechnet (siehe (Gl.23)).

$$\frac{1}{D_{eff,ges}} \cong \frac{1}{D_{eff,K}} + \frac{1}{D_{eff,ij}} \quad (\text{Gl.23})$$

$D_{eff,ges}$  = Gesamte Effektive Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]

$D_{eff,K}$  = Effektive Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion [ $m^2/s$ ]

$D_{eff,ij}$  = Effektive Diffusionskoeffizient der Gasdiffusion [ $m^2/s$ ]

Bei schneller chemischer Reaktion kann der Diffusionsvorgang die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen. Um abschätzen zu können ob eine diffusive Transportlimitierung vorliegt wurde in der Literatur folgende Beziehung für eine Partikelschüttung gefunden (Gl.24). Der Bestimmungsvorgang ist aufwendig und ist mit Annahmen verbunden deren Richtigkeit die Qualität der Aussage wesentlich beeinflusst. [43]

$$\left(\frac{V_p}{S_x}\right)^2 * \frac{R_v}{D_{eff} * c_g} * \exp\left(\frac{e * \beta}{1 + \beta}\right) < 1 \quad (\text{Gl.24})$$

$V_p$  = Partikelvolumen [ $m^3$ ]

$S_x$  = äußere Oberfläche [ $m^2$ ]

$R_v$  = Reaktionsrate auf das Kat-Volumen bezogen [ $mol/m^3s$ ]

$D_{eff}$  = effektiver Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]

$c_g$  = Gaskonzentration [ $mol/m^3$ ]

$$\beta = (-\Delta H_R) * D_{eff} * \frac{c_g}{k * e * T_g} \quad (\text{Gl.25})$$

$$e = \frac{E_A}{(R * T_g)} \quad (\text{Gl.26})$$

$T_g = \text{Temperatur des Gases [K]}$

$k = \text{Geschwindigkeitskonstante [f(Reaktionsordnung)]}$

Neben Diffusion kann es in der Pore, reaktionsbedingt, zu einer erzwungenen Strömung (Poiseuille-Strömung) kommen. Bei der Methanisierung verbinden sich am Ort der Reaktion (in der Pore) 5 Mole Gas zu 3 Mole Gas. Der Druck, Anzahl der Molekülstöße pro Einheitsfläche, in der Pore nimmt ab. Durch die Druckdifferenz kommt es zu einer Ausgleichsströmung zwischen inneren und äußerem der Pore. Für die Poiseuille-Strömung kann ein fiktiver Diffusionskoeffizient berechnet werden.

$$D_{p,f} = r^2 * \frac{\Delta p}{8\mu} \quad (\text{Gl.27})$$

$\mu = \text{dynamische Viskosität [Ns/m}^2\text{]}$

$r = \text{Porenradius [m]}$

$\Delta p = \text{Druckdifferenz [Pa]}$

Im Bereich enger Poren kann die Poiseuille-Strömung nicht von der Knudsen-Diffusion unterschieden werden und ist daher von der Druckdifferenz unabhängig. In größeren Poren überlagern sich erzwungene Strömung und molekulare Diffusion bei einer Druckdifferenz in der Pore. [43]

### 2.3.3 Katalytische Reaktion auf der Oberfläche

Bei der Gas-Feststoff-Katalyse reagieren die Gasmoleküle an der Oberfläche, genauer an den aktiven Zentren. Dazu wird das Molekül zunächst adsorbiert und reagiert mit dem in der Umgebung befindlichen Reaktionspartner. Der Reaktionspartner kann ebenfalls adsorbiert sein, man spricht dann vom Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (kurz LH-Mechanismus),

oder der Reaktionspartner befindet sich in der Gasphase, dies wird Eley-Rideal-Mechanismus (kurz ER-Mechanismus) genannt. Das Verhalten realer Reaktionen ist als Mischung dieser Mechanismen aufzufassen. Je nach Ausprägung kann die Reaktion von einem dieser Mechanismen besser beschrieben werden. [28]

Bedingt durch die Mechanismen gibt es unterschiedlich Geschwindigkeitsansätze. Die Bildungsgeschwindigkeit nach dem LH-Mechanismus ist proportional zum Bedeckungsgrad (siehe (Gl.28)) der Reaktionspartner. Beim ER-Mechanismus hängt die Bildungsgeschwindigkeit vom Partialdruck des gasförmigen Reaktanden und vom Bedeckungsgrad des adsorbierten Reaktanden (vgl. (Gl.29)) ab. Der Adsorptionsgrad,  $O_i$ , wird indirekt mit einer passenden Adsorptionsisotherme ermittelt.

$$r_{LH} = k * O_a * O_b \quad (\text{Gl.28})$$

$$r_{ER} = k * O_a * p_b \quad (\text{Gl.29})$$

Die Wirkung des Katalysators ist komplex und unter anderem mit der Adsorption verbunden. Durch diese kommt es zur Schwächung der Bindungen des adsorbierten Moleküls bzw. zur Fragmentierung, dadurch wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt, damit wird schließlich die Reaktion bei Betriebsbedingungen beschleunigt bzw. erst ermöglicht. Die Reaktion selbst läuft bevorzugt an Domänengrenzen z. B. zwischen Inseln gleicher Moleküle sowie an atomaren Stufen/Ecken in der Oberfläche der katalytisch aktiven Substanz ab. [44] Meist, wie auch bei der Methanisierung, sind die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionsvorgänge sehr komplex und umfassen viel Elementarreaktionen. Die Reaktionsnetzwerke bestehen aus gekoppelten Parallel- und Folgereaktionen. Für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung ist der Ablauf nicht endgültig geklärt.

Für die Berechnung und Auslegung werden mathematische Modelle gesucht, die das Reaktionsverhalten möglichst gut über einen großen Betriebsbereich (Betriebsdruck, Temperatur und Zusammensetzung) beschreiben können. Die Reaktionskinetik wird mathematisch mit einem Differentialgleichungssystem (DGS) beschrieben, das sehr komplex sein kann. Um das Differentialgleichungssystem möglichst einfach zu halten geht man oft von einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (GBS) aus, der die Geschwindigkeit des gesamten Vorgangs kontrolliert. Der Vorgang ist, den GBS der Reaktion zu identifizieren und diesen mittels geeignetem kinetischen Ansatz zu beschreiben. Mit dem DGS können dann der Reaktionsfortschritt beschrieben, der Reaktor ausgelegt und Betriebsparameter sowie Reaktionsführung optimiert werden. Um die Kinetik gut beschreiben zu können ist die Kenntnis der ablaufenden Reaktionsschritte nötig.

Im Prinzip gibt es für den Reaktionsweg von  $\text{CO}_2$  zwei Erklärungsansätze: über die Zwischenproduktbildung von CO und anschließender CO-Methanisierung sowie den direkten Weg ohne CO-Zwischenproduktbildung. Die verschiedenen möglichen Reaktionsschritte für die CO-Methanisierung werden ausführlich in der von Kopyscinski erstellten Dissertation zusammengefasst. [32] Im Folgenden werden zwei Reaktionsnetzwerke für zwei Reaktionswege der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung beschrieben:

Für den Weg über die CO-Bildung wird  $\text{CO}_2$  am aktiven Zentrum (dargestellt als \*) adsorbiert und gespalten;  $\text{CO}^*$  und  $\text{O}^*$  bilden sich auf der Katalysatoroberfläche. Der Vorgang kann dabei eine dissoziative Adsorption wie sie (Gl.30) beschreibt [45] oder eine molekulare Adsorption mit anschließender Zerlegung sein. [46] Die weiteren Schritte der  $\text{CO}^*$ - bzw.  $\text{O}^*$ -Hydrierung zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stimmen mit den Vorgängen der CO-Methanisierung überein. Angenommen wird dabei, dass sich durch Spaltung der C-O-Bindung (Gl.33) adsorbierter Sauerstoff und Kohlenstoff bildet. Der adsorbierte Kohlenstoff wird dann, gemäß (Gl.34)-(Gl.38) zum Methan hydriert. [33] Die Reaktivität des adsorbierten Kohlenstoffs (Karbid, Graphit) ist von seiner Modifikation abhängig und damit von den Betriebsbedingungen sowie dem verwendeten Katalysator. Dabei können Kohlenstoffablagerungen mit einer geringen Aktivität die Funktionalität des Katalysator beeinträchtigen (Verstopfen/Belegen von aktiven Zentren) [32]. Um polymere Kohlenstoffablagerungen mit Wasserstoff zu entfernen werden Temperaturen um die  $400\text{ }^\circ\text{C}$  benötigt, [47] für Koksablagerungen sogar  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . [48] Der adsorbierte Sauerstoff wird nach (Gl.39)-(Gl.40) zum Wassermolekül hydriert.

Tabelle 4: Abbildung 13: Reaktionsnetzwerk der CO<sub>2</sub>-Methanisierung auf einem aktiven Zentrum über CO-Zwischenproduktbildung [45]

$CO_2 \leftrightarrow CO^* + O^*$	(Gl.30)
$H_2 \leftrightarrow H^* + H^*$	(Gl.31)
$CO^* \leftrightarrow CO$	(Gl.32)
$CO^* \leftrightarrow C^* + O^*$	(Gl.33)
$C^* + H^* \leftrightarrow CH^*$	(Gl.34)
$CH^* + H^* \leftrightarrow CH_2^*$	(Gl.35)
$CH_2^* + H^* \leftrightarrow CH_3^*$	(Gl.36)
$CH_3^* + H^* \leftrightarrow CH_4^*$	(Gl.37)
$CH_4^* \leftrightarrow CH_4$	(Gl.38)
$O^* + H^* \leftrightarrow OH^*$	(Gl.39)
$HO^* + H^* \leftrightarrow H_2O^*$	(Gl.40)
$H_2O^* \leftrightarrow H_2O$	(Gl.41)

\* Freie Aktive Stelle bzw. Element/Molekül ist an aktive Stelle adsorbiert

Als mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte nennt Kopyscinski die CO Adsorption (Gl.30), die Spaltung der C-O-Bindung (Gl.33), die Hydrierung des Kohlenstoffs (Gl.34), sowie der Kohlenwasserstoffe CH und CH<sub>2</sub> ((Gl.35)&(Gl.36)). [32]

Der direkte Weg erfolgt über CO<sub>2</sub> Adsorption an dem aktiven Zentrum und anschließende Hydrierung über Zwischenprodukte zu CH<sub>4</sub> gemäß der (Gl.42)-(Gl.52) (vgl. Tabelle 5). Bothra et al. untersuchten mittels einer Dichtefunktionaltheorie-Kalkulation den Reaktionsweg von adsorbiertem CO<sub>2</sub> auf Ni(110) zu Methan. Dabei wurde der Weg über die COOH-Zwischenproduktbildung als der mit der kleinsten Aktivierungsenergie erkannt. Die COOH-Bildung stellt bei diesem Mechanismus den GBS dar, (Gl.44). [49, 50] Die Untersuchung von Vesselli et al. zur transienten Kinetik der CO<sub>2</sub>-Methanisierung zeigt, dass möglicherweise zwei Mechanismen parallel ablaufen: Am Startvorgang, bei geringer Katalysatorbedeckung, der schnelle Mechanismus über die direkte CO<sub>2</sub>-Hydrierung und im stationären Betrieb auf Grund der fortgeschrittenen Katalysatorbedeckung ein langsamer Mechanismus über eine CO-Zwischenproduktbildung. [51]

Tabelle 5: Reaktionsnetzwerk der direkten CO<sub>2</sub>-Methanisierung auf einem aktiven Zentrum ohne CO-Zwischenproduktbildung [50]

$CO_2 \leftrightarrow CO_2^*$	(Gl.42)
$H_2 \leftrightarrow H^* + H^*$	(Gl.43)
$CO_2^* + H^* \leftrightarrow COOH^*$	(Gl.44)
$COOH^* + H^* \leftrightarrow COH^* + OH^*$	(Gl.45)
$COH^* + H^* \leftrightarrow CH^* + OH^*$	(Gl.46)
$CH^* + H^* \leftrightarrow CH_2^*$	(Gl.47)
$CH_2^* + H^* \leftrightarrow CH_3^*$	(Gl.48)
$CH_3^* + H^* \leftrightarrow CH_4^*$	(Gl.49)
$CH_4^* \leftrightarrow CH_4$	(Gl.50)
$OH^* + H^* \leftrightarrow H_2O^*$	(Gl.51)
$H_2O^* \leftrightarrow H_2O$	(Gl.52)

\* Freie Aktive Stelle bzw. Element/Molekül ist an aktive Stelle adsorbiert

Wie für die Vorgänge der CO<sub>2</sub>-Methanisierung gibt es für die mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik viele Ansätze und Untersuchungen. [31, 45, 52–55] Die unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich auf die unterschiedlichen Katalysatoren/Reaktoren und Betriebsweisen (Temperaturbereich, Partialdruckbereich) zurückführen. Koschany et al untersuchten eine Serie von Ni/Al(O)<sub>x</sub>-Katalysatoren. Für differentielle Umsätze bei geringen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> Partialdruck konnte die Reaktionskinetik mit einem Potenzgesetz beschrieben werden. Durch eine Erweiterung mit einem empirischen Hemmterm für adsorbiertes Wasser konnte die Gültigkeit auf fast komplette Umsätze erweitert werden. Beste Ergebnisse wurden mit einem Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson-Kinetikansatz erreicht, wobei als GBS die durch Wasserstoff unterstützte Kohlenstoff-Sauerstoff-Brückenspaltung angenommen wurde. [53]

### 2.3.3.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Kinetik

Anmerkungen zur Kinetik: In Abbildung 10 sind die nötigen Teilschritte für die Methanisierung an einem Feststoffkatalysator gezeigt. Die effektive Geschwindigkeit dieses Stoffwandlungsvorgangs hängt von diesen Teilschritten ab. Je nach Betrachtungsausschnitt, d.h. Festlegung von Start und Endschrift, wird zwischen intrinsischer Kinetik, Mikrokinetik und Makrokinetik unterschieden. Die intrinsische Kinetik („Wahre Kinetik“) wird rein aus den beobachtbaren tatsächlich ablaufenden Vorgängen am einzelnen aktiven Zentrum des Katalysators ermittelt. Die Mikrokinetik umfasst die Teilschritte Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption. Sie wird auch als Ingenieurkinetik bezeichnet und

umschließt den Bereich der Mikrokinetik sowie die Intrapartikularen- und Interphasentransportvorgänge. Für die Makrokinetik eines Festbettreaktors werden zusätzlich die Konvektion und Dispersions- bzw. Leitvorgänge im Reaktor berücksichtigt. Zur Auslegung und Berechnung von realen Reaktoren wird die Makrokinetik herangezogen, da diese die Koppelung von Kinetik mit Stoff- und Wärmetransporten berücksichtigt. [56] Der Einfluss der Gaszusammensetzung bezieht sich auf die Mikrokinetik und wurde mit einem dafür geeigneten Reaktor-Katalysator-System (Homogene Gasatmosphäre bis zum aktiven Katalysator) untersucht.

### **Einfluss der Reaktanden**

Die Untersuchung diesbezüglich sowie die Untersuchung für den Einfluss der Produkte auf die Methanisierung beruhen auf einer Studie von Jin Yang Lim et al. [52] Die Methanisierung wurde dabei batchweise in einem gradientenfreien Drehkorbreaktor zwischen 443 bis 483 K und bei 10 bis 20 bar betrieben. Bei kleinen Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  nimmt die Umsatzrate mit dem Konzentrationsanstieg der Reaktanden zu. Bei hohen Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2$  ist die Umsatzrate von der Konzentration unabhängig; die Reaktionsordnung ist Null. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Vanherwijnen überein. [54]

### **Einfluss der Produkte**

Methan hat keinen Einfluss auf die Umsatzrate und Selektivität. Es wirkt als reines Zuschaueremolekül in der Bulk-Phase. Gebildetes  $\text{H}_2\text{O}$  hemmt die Methanisierung schon bei kleinsten Mengen signifikant. Die Selektivität wird durch die Anwesenheit von Wasser nicht beeinflusst. [52]

## **2.4 Der Katalysator**

Der Katalysator ist für die chemische Methanisierung der wichtigste Bestandteil, erst mit ihm können hohe Umsätze sowie eine hohe Selektivität erreicht werden. Der Katalysator verändert die Reaktionsgeschwindigkeit ohne das thermodynamische Gleichgewicht zu verschieben und reagiert dabei selbst nicht mit (gr. Katalysis - „beim Zerfall anwesend“). Es wird die für die Reaktion benötigte Aktivierungsenergie durch Oberflächensorptionsvorgänge herabgesetzt. Die Selektivität und der Umsatz werden durch die Katalysatorwahl, der an der Katalysatoroberfläche im Vergleich zur Gasphasenreaktion schnell (um Größenordnungen) ablaufenden Reaktion, der Verweilzeitdauer, sowie der Isolation von Zwischenprodukten beeinflusst. Da der Katalysator nicht mitreagiert ist er ideal unendlich verwendbar. Real kommt es beim Betrieb zu Beanspruchungen die den Katalysator verändern und seine Funktionalität beeinträchtigen können. Zusätzlich wird durch den Einbau der Reaktorraum verändert. Katalysatoren werden daher speziell für den jeweiligen Einsatz und die zu erwartenden Beanspruchungen bzw. Betriebsbedingungen sowie Gasbelastung konzipiert.

### 2.4.1 Aufbau von Katalysatoren

Der Katalysator besteht meist aus drei Schichten. Die Trägersubstanz bildet das tragende Grundgerüst. Auf der Trägersubstanz befindet sich das Substrat (Washcoat), eine oberflächenvergrößernde poröse Schicht, auf der sich die eigentlich katalytisch wirkenden Metalle bzw. Metalloxide befinden (vgl. Abbildung 14)

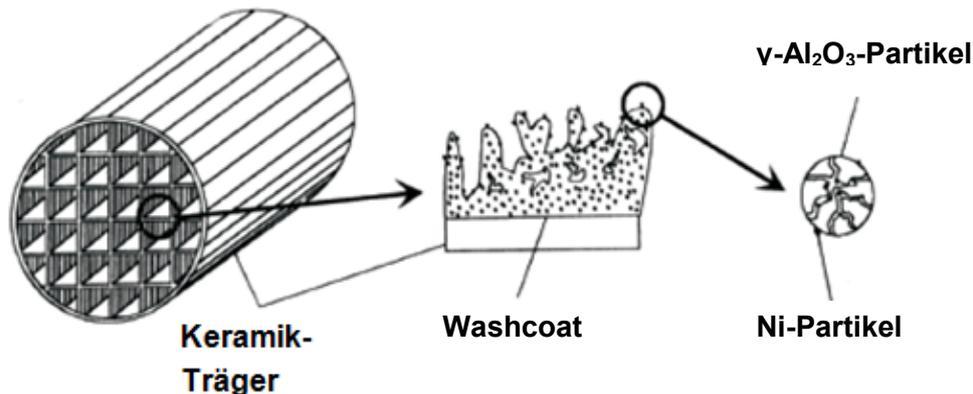


Abbildung 14: Schema eines Wabenkatalysator [36]

Die Trägersubstanz muss den Betriebsbedingungen standhalten. Bei der Methanisierung wird der Katalysator durch Freiwerden der Reaktionsenergie im Washcoat sowie durch flexible Betriebsführung (schwankender Durchsatz) Temperaturschwankungen ausgesetzt. Für Wabenkatalysatoren werden Keramiken und Metalle eingesetzt. Der Vorteil von Keramiken wie zum Beispiel Cordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]\text{nH}_2\text{O}$ ) liegt in der hohen Temperaturbeständigkeit ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) und der geringen thermischen Ausdehnung, wodurch eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit erreicht wird. Metalle zeichnen sich durch ihre gute Wärmeleitfähigkeit sowie der besseren Verarbeitbarkeit aus. Es können Metallträger-Waben mit sehr dünnen Wänden erzeugt werden. Der Nachteil ist die größere Wärmeausdehnung verbunden mit Problemen bei der Washcoat Beschichtung. [36, 57] Der Einsatz von metallischen Wabenkatalysatoren ist bereits für viele Anwendungen untersucht. Die geringe spezifische Oberfläche der Trägermaterialien ( $1\text{-}2\text{ m}^2/\text{g}$  für Cordierite) macht ein Imprägnieren mit einem porösen Washcoat nötig. [36] Je nach Ausführungsart werden Materialien aus Aluminiumoxid, Titanoxid oder Siliziumoxid verwendet, mit spezifischen Oberflächen zwischen  $70$  und  $400\text{ m}^2/\text{g}$ , für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $120\text{ m}^2/\text{g}$ . [58] Der Washcoat muss die Dispersion aus aktiven Metallen und eventuell eingesetzten Promotoren auf seiner Oberfläche stabilisieren. Der Transport der Reaktanden und Produkte durch die poröse Struktur soll möglichst widerstandsfrei erfolgen. Daher sind neben der spezifischen Oberfläche auch die Porenstruktur (Größe, Form, Verteilung), das Haftvermögen auf dem Trägermaterial sowie die Beständigkeit gegen Phasenumwandlungen unter

Betriebsbedingungen wichtige Auswahlkriterien. [59] Der Washcoat von keramischen Ni-Methanisierungskatalysatoren besteht häufig aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; meist wird von Böhmit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ausgegangen und durch Erhitzen Aluminiumoxid hergestellt. [60]



Die genauen Verfahren zur Katalysatorherstellung werden von den Herstellern nicht veröffentlicht. Allgemein kann die Beschichtung der Trägergeometrie wie folgt beschrieben werden: Der Washcoat ( $\text{Böhmit}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) wird mit einem Salz der katalytisch wirkenden Komponenten imprägniert. Das entstandene Gut wird dann in wässriger bzw. leicht saurer Lösung gemahlen ( $<10\ \mu\text{m}$ ). Der Schlamm mit einem Feststoffgehalt zwischen 30 und 40 Ma% wird angepasst und der Katalysatorträger eingetaucht. Die "nasse" Gewichtszunahme sowie die Gewichtszunahme nach einem Trocknungsschritt ( $110\ ^\circ\text{C}$ ) werden aufgezeichnet. Ist die gewünschte Beladung mit aktiver Substanz erreicht, erfolgt ein Kalzinierungsschritt bei  $400\text{-}500\ ^\circ\text{C}$ . Das Salz zersetzt sich dabei und die Bindung zwischen Washcoat und Trägersubstanz wird gefestigt. Bei Metallträger ist manchmal eine zusätzliche Schicht, die als Haftvermittler zwischen Metall und Washcoat dient, nötig. [59, 60] Das Verfahrensschema für die Beschichtung der Wabenkatalysatoren die in dieser Arbeit untersucht wurden ist in Abbildung 15 zu sehen; es wurde von PROFACTOR GmbH konzipiert. Im Unterschied zum vorhin vorgestellten Ablauf erfolgt zunächst die Kalzinierung der aufgetragenen Suspension, bestehend aus Böhmit, einer EtOH-Lösung sowie Mowital, und dann erst die Tauchbeschichtung mit dem Nickelsalz (Ni-Nitrat). Das Salz wird dann thermisch zum NiO zersetzt und erst im Reaktor beim Anwender zum metallischen Nickel reduziert.

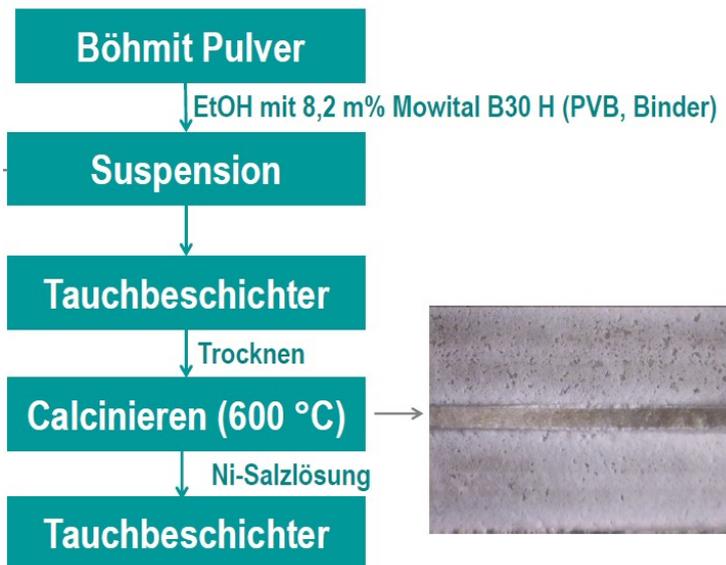
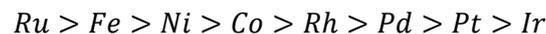


Abbildung 15: Wabenbeschichtungsverfahren von PROFACTOR GmbH

Für die Methanisierungsreaktion katalytisch wirkende Metalle entstammen der Eisen-Platin-Gruppe. Wichtig Eigenschaften sind die Aktivität und die Selektivität bezüglich Methan. Im Folgenden sind die Metalle nach der Aktivität bezogen auf die Masse angeordnet; absteigend von links nach rechts. [61]



Aus der Reihung geht hervor, dass sich Ruthenium am besten als katalytisch wirkendes Metall eignet jedoch sprechen die hohen Rohstoffpreise, derzeit 1210 Euro/kg, [62] aus ökonomischer Sicht gegen einen industriellen Einsatz. Eisen und Kobalt sind auf Grund ihrer Selektivität zu höheren Kohlenwasserstoffen für die Methanisierung ungeeignet und finden in der Fischer-Tropsch-Synthese Verwendung. Nickel hat eine hohe Selektivität bezüglich Methan und verfügt über eine ausreichende Aktivität bei niedrigen Rohstoffpreisen, 8,7 Euro/Kg. [62] Nickelkatalysatoren stellen damit für die Methanisierung die optimale Kombination von Funktionalität und Wirtschaftlichkeit dar und wurden in vielen Studien als Katalysator der Wahl vorgeschlagen. [63] Der Nachteil von Nickel ist, dass bei hohen Temperaturen zu Sinterung und Verkokung kommen kann und schließlich zu einer Deaktivierung des Katalysators. Da Nickel ein unedles Metall ist wirken Schwefelverbindungen und Sauerstoff als Katalysatorgift. [64] Ferner kommt es bei Temperaturen unter 220 °C zur Bildung von giftigen Carbonylbildung ( $Ni(CO)_4(g)$ ) wobei sich Nickel verflüchtigt. [10]



Die Aktivität und Selektivität des Katalysators sind wichtige technische Größen, die für die Konzipierung von Reaktoren benötigt werden. Die Aktivität und Selektivität ist von der Zugänglichkeit der aktiven Zentren, deren Verteilung, dem katalytisch wirkenden Metallanteil, der Größe der Metallpartikel sowie von der Interaktionen zwischen Metall, Washcoat und Trägersubstanz abhängig. Eine Studie von Grenoble konnte den Einfluss des Washcoats auf die WGS-Reaktion zeigen. Die Aktivität war auf einem  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Washcoat am größten, gefolgt von  $SiO_2$ , am niedrigsten auf Aktivkohle. [65] Borgschulte et al zeigte, dass durch Verwendung eines Zeoliths als Ni-Träger die Sorption verbessert wird und damit die Aktivität des Zeolith/Ni-Katalysator die der kommerziellen Katalysatoren übersteigt. [66]

### *Geometrie*

Die Geometrie des Katalysators hat einen wesentlichen Einfluss auf den Stoff- und Wärmetransport sowie den Druckverlauf im Reaktor. Die Geometrie wird aus dem Trägermaterial hergestellt. Neben Wabenkonstruktionen mit runden sowie rechteckigen Kanalquerschnitt werden kugelförmige Schüttkatalysatoren gefertigt. Während die Herstellung der Schüttgutträger relativ einfach ist müssen keramische Waben aufwendig extrudiert werden. Ziel ist es eine Wabe mit möglichst gleichgroßen Kanälen herzustellen. Dazu müssen das Rohmaterial und ein temporärer Binder gemischt und mit einem Lösungsmittel plastifiziert werden. Das formbare Gut wird dann extrudiert gefolgt von einem gleichmäßigen Trocknen um Rissbildung zu vermeiden. Die trockene Wabe wird kalziniert um die Feststoffmischung zur Reaktion zu bringen. Für Cordierit sind 1400 °C nötig um eine phasenorientiert ausreagierte Feststoffsinterung mit geringer Wärmeausdehnung herzustellen. [57]

Die Wahl/Art der Geometrie, d.h. Schüttkatalysator oder Wabe, sowie die Ausführung der Geometrie beeinflusst die Wärmetransportvorgänge in der Reaktionszone sowie den Wärmeaushalt des Reaktors. Bei der Methanisierung handelt es sich um eine exotherme Reaktion, Wärme wird am Reaktionsort frei. Im Fall einer Katalysatorschüttung erfolgt der radiale Wärmetransport vorwiegend durch Konvektion in der Gasphase; aufgrund der kleinen Kontaktfläche des Schüttguts ist die Wärmeleitung zwischen den Schüttgutkörnern vernachlässigbar. In der Wabe verhindern die Kanalwände die radiale Konvektion in der Gasphase. Die Kanalwände sind jedoch miteinander verbunden, sodass Wärmeleitung über das Trägermaterial in radiale sowie axiale Richtung erfolgt. Somit kann bei Kühlung der Wabenkatalysatoraußenwand die Reaktionswärme über Wärmeleitung abgeführt werden. In Abbildung 16 ist das Temperaturprofil für eine exotherme Reaktion im Washcoat eines gekühlten Wabenkanals dargestellt.

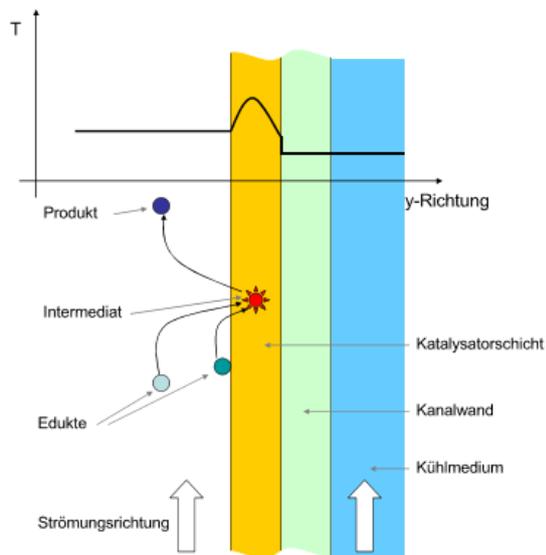


Abbildung 16: Darstellung des radialen Temperaturprofils in einem gekühlten Wabenkanal zuzüglich ablaufender exothermer Reaktion [67]

Durch die Möglichkeit die Reaktionswärme über Festkörperleitung abzugeben ergeben sich neue Konzepte für die Wabenreaktorkühlung, wie sie in Abbildung 17 dargestellt sind. Dabei wird die Außenwand mitgekühlt oder es werden zusätzlich Kühlkanäle durch die Wabe gelegt.



Abbildung 17: Optionen zur Wabenkatalysatorkühlung; rechts mit Kühlung (blau) der Außenwand und links mit zusätzlichen Kühlkanälen (blau) [67].

Ein wichtiger Parameter für die Wärmeleitung in der Wabe ist die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit. Sie ist von der Geometrie der Kanalquerschnitte sowie der Wabenstruktur abhängig. [67] Für quadratische Kanalquerschnitte wurde ein komplexer allgemeiner Zusammenhang gefunden. Wird die Porosität des Washcoats und die Leitung in der Gasphase vernachlässigt kann mit der vereinfachten Formel gerechnet werden. [68, 69]

$$\Lambda_{radial} = \lambda_{Werkstoff} \left( (1 - \sqrt{\Psi}) + \left( \frac{\sqrt{\Psi}}{1 - \sqrt{\Psi}} \right) \right)^{-1} \quad (Gl.55)$$

$\Psi = \text{Leerraumanteil der Wabe [-]}$

$\lambda_{Werkstoff} = \text{Leitfähigkeit des Werkstoffs [W/molK]}$

Der radiale Wärmeleitfähigkeitskoeffizient ist, wie aus (Gl.55) hervorgeht, vor allem vom Leerraumanteil der Wabe, und der Leitfähigkeit des Werkstoffs abhängig. In Abbildung 18 ist die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit von Waben in Abhängigkeit vom Material und Leerraumanteil aufgetragen sowie im Vergleich dazu eine Kurve für einen Schüttkatalysator. Auffallend ist der starke Einfluss des Trägermaterials (Cu, Al) sowie des relativ breiten Bereich für den radialen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von keramischen Waben.

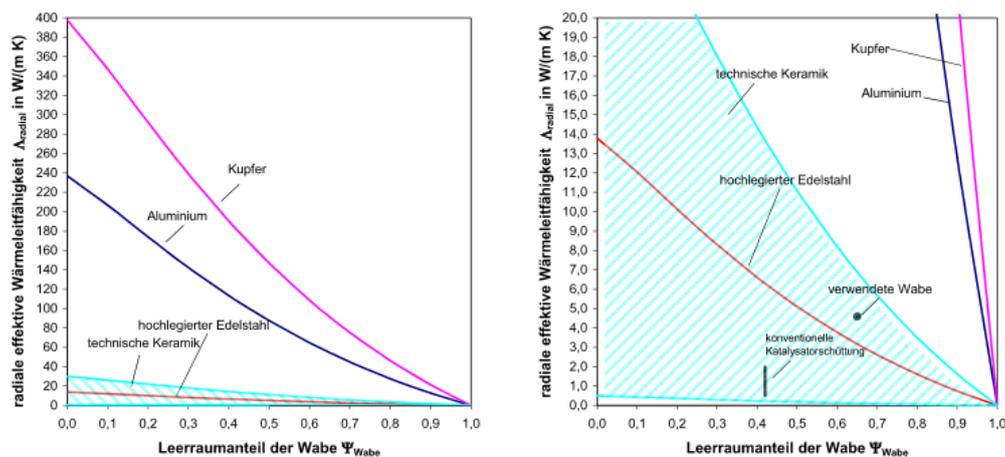


Abbildung 18: Einfluss des Trägermaterials der Wabe sowie des Leerraumanteils auf die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit unter der Annahme quadratischer Kanäle; rechts ein Detailausschnitt vom linken Bild [67]

Der Wert für Schüttungen liegt im Bereich von 0,5 -2 W/mK und ist damit viel geringer als der von keramischen Waben [37]. Metallische Waben leiten radial die Wärme deutlich besser, besonders jene aus den gut leitenden Metallen Cu und Al. Deren radialer effektiver Wärmeleitfähigkeitskoeffizient liegt um 2 bis 3 Größenordnungen über jenen von Schüttungen. Durch die bessere radiale Wärmeleitfähigkeit kann die Reaktionswärme aus dem Inneren besser abtransportiert werden, damit ist auch bei größeren

Reaktordurchmessern eine ausreichende Kühlung im Inneren gewährleistet. Kostengünstigere Reaktoren können damit realisiert werden. [67]

Die axiale Wärmeleitfähigkeit von Waben kann mit (Gl.56) abgeschätzt werden [68]

$$\Lambda_{axial} = \lambda_{Werkstoff} * (1 - \Psi) \quad (\text{Gl.56})$$

Die axiale Wärmeleitfähigkeit nimmt wie die radiale mit dem Leerraumanteil ab. Trägt man das Verhältnis  $\Lambda_{radial}/\Lambda_{axial}$  in Abhängigkeit vom Leerraumanteil auf ergibt sich folgende Abbildung 19. Zu erkennen ist, dass mit zunehmendem Leerraumanteil die axiale Wärmeleitung dominiert. Die lokal freiwerdende Reaktionswärme wird verstärkt in axiale Richtung geleitet und das Temperaturprofil entlang der Strömungsrichtung glättet sich, sodass nahezu keine axialen Temperaturgradienten auftreten (Isotherm-Reaktor).

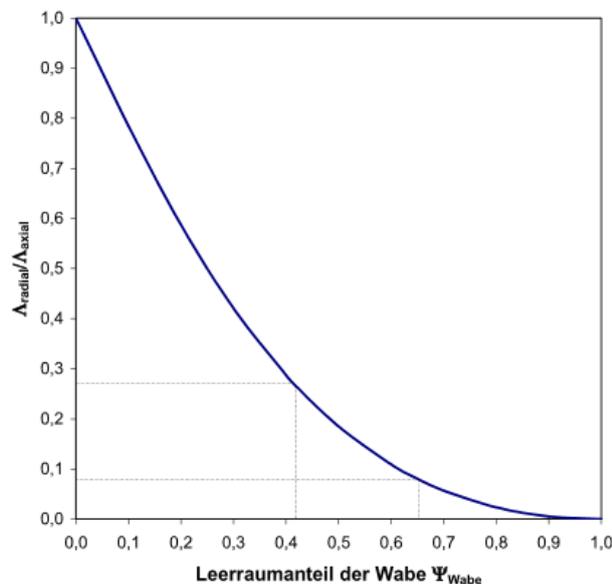


Abbildung 19: Das Verhältnis von axialer zu radialer effektiver Leitfähigkeit einer Wabe in Abhängigkeit vom Leerraumanteil [67]

### Druckverlust in Katalysatoren

Der Druckverlust eines Wabenkatalysators ist auf Grund des großen offenen Anströmungsquerschnitts viel geringer als der einer Katalysatorschüttung. In Abbildung 20. ist der Sachverhalt dargestellt. Der äußere Durchmesser sowie die Länge seien für Wabe

und Schüttung ident. Beide Systeme haben den gleichen Leerraumanteil. Wird die Beziehung, (Gl.57), eingehalten sind die Verweilzeiten und die geometrische Oberfläche pro Reaktorvolumen in Schüttung und Wabe gleich.

$$d_p = 1,5 * \frac{1 - \Psi}{\Psi} * d_{Kanal} \quad (\text{Gl.57})$$

$d_p = \text{Partikeldurchmesser [mm]}$

$d_{Kanal} = \text{Wabenkanaldurchmesser [mm]}$

Dadurch ergibt sich eine gute Vergleichbarkeit der beiden Katalysatorsysteme. Der Abbildung 20 ist zu entnehmen, dass der Druckverlustunterschied zwischen Wabe- und Schüttkatalysator mit zunehmender Leerrohrgeschwindigkeit zunimmt und 2 bis 3 Größenordnungen höher liegt. Man beachte die verschiedenen Maßstäbe des Druckverlusts in der Graphik. Die Abbildung wurde für den laminaren Strömungsbereich erstellt (300 °C, 1 bar,  $d_{Kanal}=1$  mm und  $v_o=10$  m/s).

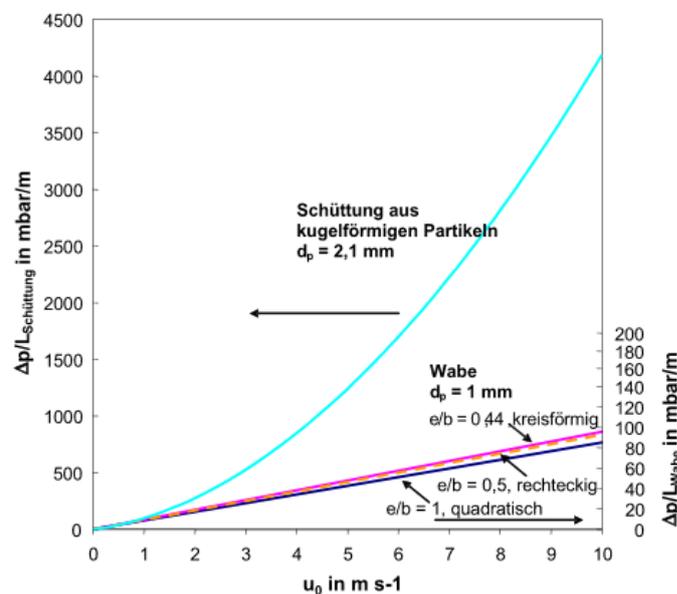


Abbildung 20: Vergleich einer Katalysatorschüttung bestehend aus Kugeln ( $d_p=2,1$  mm) mit Katalysatorwaben unterschiedlicher Kanalabmessungen ( $d_{Kanal}=1$  mm) bezüglich Druckverlust in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit; der Wabenkanal wird laminar durchströmt; Für Luft bei 1 bar, 300 °C und einem Leerraumanteil von 0,42 [67]

### Verweilzeitverhalten

Eine enge Verweilzeitverteilung der Gasmoleküle im Katalysator wirkt sich positiv auf den Umsatz aus und damit auf die Reaktoreffizienz. In einem idealen Strömungsrohr liegt eine Blockströmung vor, die Gasteilchen verbleiben alle gleichlang im Rohr; die Verweilzeitverteilung wird infinitesimal klein. Die Reaktion ist damit für jedes Volumenelement, das den Reaktor durchwandert hat gleich weit fortgeschritten. Abweichungen von der idealen Kolbenströmung werden im realen Reaktor durch Totzonen, Rückvermischung und Strähnenbildung verursacht. Um zu ermittelt wie weit das Verhalten im Reaktor von der Blockströmung abweicht wird die Bodenstein-Zahl ermittelt.

$$Bo = \frac{u_0 * L}{D_{axial}} \quad (Gl.58)$$

$u_0 =$  Leerrohrgeschwindigkeit/Kanalgeschwindigkeit [m/s]

$L =$  Länge der Wabe [m]

$D_{axial} =$  Axialer Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup>/s]

Der axiale Diffusionskoeffizient kann im laminaren Bereich über folgende Gleichung ermittelt werden.

$$D_{axial} = D_{i,j} + \frac{u_0^2 * d_{kanal}^2}{192 * D_{i,j}}, \quad 1 < Re < 2000 \quad (Gl.59)$$

$D_{i,j} =$  binärer Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup>/s]

$u_0 =$  Kanalgeschwindigkeit [m/s]

$Re =$  Reynoldszahl [-]

Ist  $Bo=0$  so entspricht das dem Verhalten eines ideale Rührkesselreaktors (vollkommene Durchmischung). Bei Werten größer 100 ist das Verhalten mit der Blockströmung vergleichbar (keine Rückvermischung). Für einen Wabenreaktor bestehend aus parallelen Kanälen muss die Bodensteinzahl für den Einzelkanal als auch für die gesamte Wabe betrachtet werden. Für die Bodensteinzahl im laminaren Strömungsregime in einem kreisförmigen Kanal ergibt sich folgender Zusammenhang. [67]

$$\frac{1}{Bo_{Kanal}} = \frac{\tau * D_{i,j}}{L_{Kanal}^2} + \frac{d_{Kanal}^2}{192 * D_{i,j} * \tau} \quad (Gl.60)$$

$\tau = \text{Verweilzeit } (L_{Kanal}/u_0) [s]$

Der erste Term kann für Gase vernachlässigt werden, wenn die Länge der Kanäle um zwei Größenordnungen größer ist als deren Durchmesser. Die Bodensteinzahl für einen Kanal vereinfacht sich zu.

$$Bo_{Kanal} \cong \frac{192 * \tau * D_{i,j}}{d_{Kanal}^2} \quad (Gl.61)$$

Für einen Diffusionskoeffizienten von  $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  wurde für verschiedene Verweilzeiten die  $Bo_{Kanal}$  in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser (kreisförmiger Querschnitt) bestimmt (vgl. Abbildung 21). Für Bodensteinzahlen größer 100 kann die axiale Dispersion vernachlässigt werden. Bei größeren Verweilzeiten d.h. längeren Wabenkanälen bzw. langsamerer Strömung nähert sich das Verhalten im Kanal der idealen Blockströmung an und der Umsatz im Kanal nimmt zu. Um einen hohen Umsatz sowie eine hohe Selektivität in der Wabe zu verwirklichen ist ein gleichmäßiges Durchströmen aller Kanäle erforderlich. Voraussetzung dafür ist ein gleichmäßiges Strömungsprofil vor dem Wabenkatalysator sowie Kanäle, die hinsichtlich des Strömungswiderstands ident sind d.h. die Strömungsquerschnitte der Kanäle sind gleich groß.

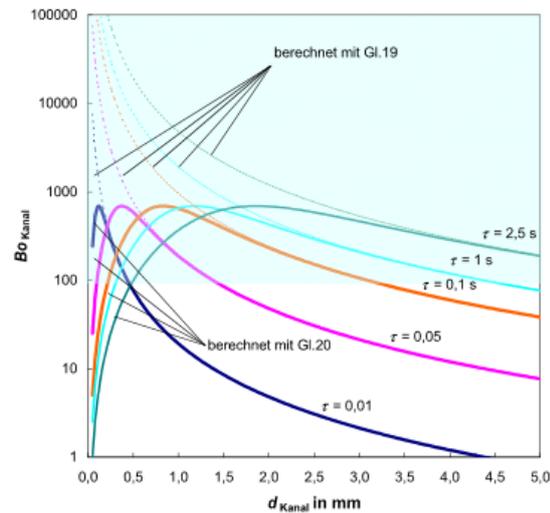


Abbildung 21: Bodensteinzahlen für einen Wabenkanal bei verschiedenen Verweilzeiten in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser. Für  $Bo_{\text{Kanal}} > 100$  (blau hinterlegter Bereich) ist die axiale Dispersion vernachlässigbar.

Bei mehr als 30 Kanälen kann die Abweichung der Durchmesser, Normalverteilung vorausgesetzt, mit der Standardabweichung ermittelt werden. Der Einfluss der Abweichung auf den Druckverlust kann dann über die relative Standardabweichung mit folgender Formel abgeschätzt werden. [70]

$$\Delta p = \frac{128 * \phi * \eta * \dot{V} * L_{\text{Wabe}}}{\pi * N * \bar{d}_{\text{Kanal}}^4 * (1 + 6\bar{\sigma}_d^2)} \quad (\text{Gl.62})$$

$\dot{V}$  = Volumenstrom durch die Wabe [ $m^3/s$ ]

$\bar{d}_{\text{Kanal}}^4$  = Mittlerer Kanaldurchmesser [ $m$ ]

$\bar{\sigma}_d$  = Standardabweichung des Kanaldurchmesser bezogen auf  $\bar{d}_{\text{Kanal}}$  [-]

$N$  = Anzahl der Kanäle [-]

Der Druckverlust hängt also indirekt von der Abweichung der Durchmesser ab. Bei größerer relativer Standardabweichung nimmt der Druckverlust über die Wabe ab. Ist der Druckverlust für alle Kanäle gleich kommt es bei Abweichung der Durchmesser zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und damit unterschiedlichen Verweilzeiten in den einzelnen Kanälen. Ist die Bodensteinzahl des Kanals  $> 100$ , d.h. axiale Rückvermischung im Kanal

kann vernachlässigt werden, kann die Bodensteinzahl der Wabe mithilfe des Kanaldurchmessers und der relativen Standardabweichung ermittelt werden.

$$Bo_{Wabe} \cong \frac{d_{Kanal}^2}{2\hat{\sigma}_d^2} \quad (Gl.63)$$

Ist die relative Standardabweichung kleiner 0,07 und kann die axiale Dispersion in allen Kanälen vernachlässigt werden, ist die Annahme der idealen Blockströmung in der Wabe zulässig. Die Wabe ist dann mit dem Modell eines idealen Strömungsrohr beschreibbar; alle Gasmoleküle haben die gleiche Verweilzeit. Somit wird die Wabe hinsichtlich Umsatz und Selektivität optimal genutzt. Meist sind die realen Strömungsverhältnisse davon abweichend. [67]

### *Berechnungsgrößen*

Um die Katalysatorbelastung zu beschreiben wird der Begriff der Raumgeschwindigkeit GHSV (Gas Hourly Space Velocity) eingeführt.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Feed}}{V_{Katalysator}} \quad [1/h] \quad (Gl.64)$$

$\dot{V}_{Feed} = \text{Feedvolumenstrom} [Nm^3/h]$

$V_{Katalysator} = \text{Katalysatorvolumen} [m^3]$

Dabei wird der Feedvolumenstrom bei Normbedingungen auf das Reaktor- bzw. Katalysatorvolumen bezogen. Die GHSV gibt an wie oft das Reaktorvolumen an Feed in einer Stunde den Reaktor durchwandert. Der Reaktor bzw. der Katalysator hat einen optimalen GHSV-Bereich in welchen der Reaktor betrieben werden sollte. Zu große GHSV überlasten den Reaktor, der Umsatz nimmt aufgrund der verkürzten Verweilzeit der Feed-Volumina ab. Dadurch nimmt der Anteil der an der Reaktion beteiligten Edukte ab und gleichzeitig der Volumenstrom zu, wodurch der konvektive Wärmetransport aus dem Reaktor erhöht wird. Die Temperatur im Reaktor nimmt damit ab. Bei sehr geringen GHSV ist die Verweilzeit der Moleküle im Reaktor groß, damit wird die Reaktionsenergie sehr zentriert frei und es kommt im Eintrittsbereich vermehrt zu Hotspots und im Austrittsbereich zu ungenutzten kühlen Stellen, an denen keine Reaktion stattfindet. Die hohen Temperaturen im Eintrittsbereich können zu irreparablen Katalysatorschäden führen.

Neben der Raumgeschwindigkeit gibt es die Verweilzeit,  $\tau$ , sie gibt an wie lange ein Molekül im Reaktor verbleibt.

$$\tau = \frac{V_{Katalysator}}{\dot{V}_{Feed}} \quad [h] \quad (Gl.65)$$

$\dot{V}_{Feed} = \text{Feedvolumenstrom} [Bm^3/h]$

$V_{Katalysator} = \text{Katalysatorvolumen} [m^3]$

Im Gegensatz zur Raumgeschwindigkeit bezieht sie sich nicht auf Normbedingungen sondern auf die im Reaktor vorherrschenden Betriebsbedingungen. Die Verweilzeit ist damit im allgemein nicht der Kehrwert der Raumgeschwindigkeit.

### Fazit

Der Vorteil der Wabenkatalysatoren besteht darin, dass druckverlustarm ein Strömungsfeld mit einer engen Verweilzeitverteilung eingestellt werden kann und damit Selektivität sowie Umsatz des Reaktors optimiert wird. Das Verweilzeitverhalten ist von der Streuung der Kanaldurchmesser abhängig, eine enge Streuung nähert das Verweilzeitverhalten des einen idealen Strömungsrohres an. Die Wärmeleitung in der Trägerstruktur kann durch das Trägermaterial und die Geometrie (Leerraumanteil) beeinflusst werden, sodass beinahe isotherme Bedingungen entlang der Wabe einstellbar sind und damit ein isothermer Reaktor realisierbar ist. Die im inneren freigesetzte Wärme kann über die Kanalwände abgegeben werden; das radiale Temperaturprofil glättet sich. Das Oberflächen/Volumen-Verhältnis ( $A/V$ ) ist größer als bei Schüttungen. Bei nicht transportlimitierten Reaktionen bei vergleichbaren Bedingungen d.h. gleicher Verweilzeit bezüglich aktiver Oberfläche sowie gleicher Temperatur wird für die gleiche Leistung ein geringeres Reaktorvolumen benötigt. Weiters verringert sich bei großen  $A/V$  die Masse ( $V \cdot \rho$ ) wodurch die thermische Trägheit ( $V \cdot \rho \cdot c_p$ ) abnimmt. Einerseits kann so auf Lastschwankungen schneller reagiert werden jedoch auf Kosten der Wärmespeicherkapazität. Die keramische Waben haben im Vergleich zu Waben aus einem metallischen Trägermaterial bessere Wärmespeichereigenschaften jedoch sind radiale und axiale Wärmeleitfähigkeit durch die Materialeigenschaften der Trägersubstanzen ( $\lambda$ ,  $c_p$ ,  $\rho$ ) schlechter. Der Nachteil der metallischen Träger ist die Wärmeausdehnung sowie der Verbund mit dem Washcoat (oxydischer Werkstoff) mit davon abweichender Wärmeausdehnung. Das Beschichtungsverfahren mit einer eventuell benötigten zusätzlichen Beschichtung (Haftvermittler) wird dadurch komplexer. Die Formgebung der keramischen Waben erfolgt mittels Extrusion und ist mit den anschließenden Trocknungs- und Feststoffreaktionsprozess (Kalzinieren) und den damit verbundenen Materialvolumensänderungen komplexer als die Bearbeitung von Metallen. Dadurch ist die

Herstellung von keramischen Waben mit für das Verweilzeitverhalten wesentlichen kleinen Kanaldurchmessern und dünner Wandstärke sowie enger Streuung der Durchmesser, erschwert. Die durch dünne Wandstärken bedingte größere freie Oberfläche vermindert den Druckverlust über die Wabe. Die Länge der Wabe hat ebenso einen Einfluss auf die Verweilzeit und somit auf das Verweilzeitverhalten (vgl. Abbildung 21). Längere Waben führen zu einer größeren Verweilzeit und damit können axiale Dispersionsvorgänge eher vernachlässigt werden.

### 3 Versuchsdurchführung

In Kapitel 3 wird der Versuchsaufbau und die -durchführung beschrieben. Des Weiteren werden die in den Versuchen eingesetzten Katalysatoren charakterisiert sowie die Berechnung von Stoffwandlungsgrößen, Umsatz und Selektivität, aus den Messdaten dargelegt.

#### 3.1 Aufbau der Anlage

Die Versuchsanlage besteht aus drei in Serien geschalteten Reaktoren die je mit einem Waben- bzw. Schüttgutkatalysator bestückt werden können. Das R&I-Schema befindet sich im Anhang A. Ausgelegt wurde die Anlage für 10.000 Betriebsstunden, der maximal zulässige Betriebsdruck ist auf 20 bar (abs.) und die maximal zulässige Temperatur auf 750 °C beschränkt. Temperatur- und Druckregelung bzw. deren online Überwachung wird mithilfe von Ventilen, Wärmetauschern (WT) sowie Messfühler (p und T) über einen Prozessrechner realisiert. In Abbildung 22 ist die Anlage vereinfacht dargestellt. Die Temperatur kann über 4 Wärmetauscher (WT), jeweils vor und nach dem Reaktor, und über die drei Heizmanschetten (HM) der Reaktoren individuell eingestellt werden. Nach jedem Reaktor wird eine Kühlwendel eingesetzt um die heißen Reaktionsgase (hoher  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Gehalt) abzukühlen und so im Folgenden ein kontrolliertes Erwärmen auf Reaktoreintrittstemperatur zu ermöglichen.

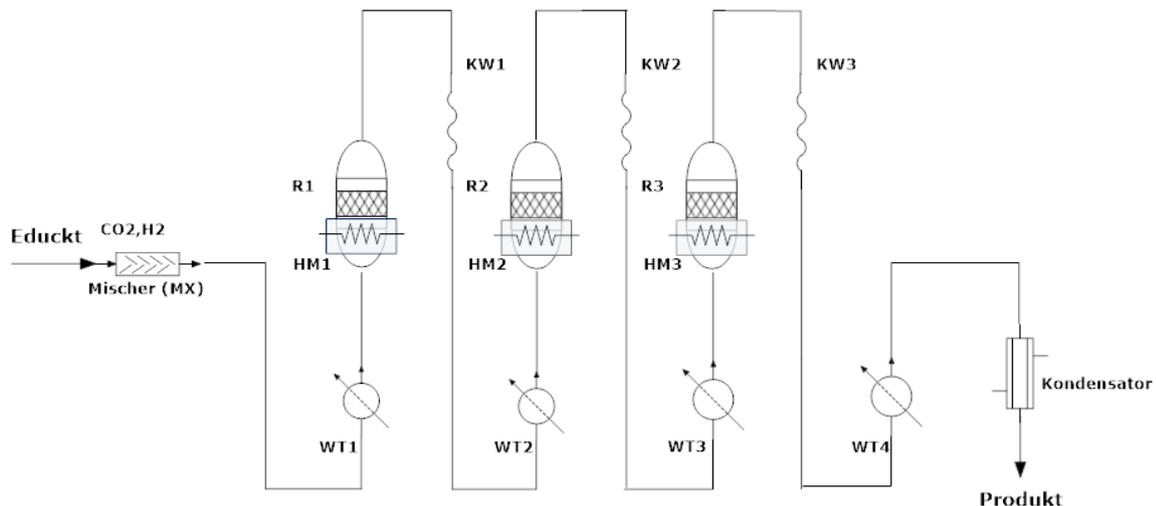


Abbildung 22: Vereinfachtes Fließschema der Versuchsanlage mit Wärmetauscher (WT), Heizmanschette (HM), Kühlwendel (KW), Mischer (MX) und Kondensator

Die Druckregelung in der Anlage erfolgt über das Proportionalventil (VO38) welches sich zwischen Anlage (Betriebsdruck) und Fackel (Umgebungsdruck) befindet. In Abbildung 23 befindet es sich rechts hinter Reaktor 3. Das Proportionalventil kann mit dem Prozessrechner stufenlos (0-100%) geöffnet bzw. geschlossen werden. So wird der Durchfluss geregelt und durch das resultierende Aufstauen/Ablaufen von Gas der Druck in der Anlage kontrolliert.



Abbildung 23: Methanisierungsanlage; Reaktor 1 und 2 mit Heizmanschette und Isolierung auf der oberen Flansch, sowie Reaktor 3 entkleidet (rechts)

Der Großteil der Anlage besteht aus Edelstahl. Die Gasleitungen sind aus Rohren mit einem Innendurchmesser von  $d_i = 4$  mm und einem Außendurchmesser von  $d_a = 6$  mm gefertigt. Es können vier Gase (Edukte-, Fackelstütz- und Inert-Gas) zugeführt werden, für die gegenständliche Untersuchung: Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und Stickstoff. Eingesetzt werden synthetische Gase, die entsprechend rein sind. Wasserstoff und Kohlendioxid sind die Edukte für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsreaktion (vgl. Reaktion (Gl.6)). Stickstoff wird als Schutzgas sowie zur Spülung der Anlage verwendet und nimmt an keiner Reaktion teil. Methan wird als Stützgas zur Befuerung der Fackel benötigt und stellt sicher, dass die Produktgase verbrannt werden. Zur Kontrolle wird die Fackeltemperatur per Thermoelement überwacht. Die Dosierung der Gase erfolgt über den Prozessrechner mittels Massendurchflussregler der eine Eingabe von Volumenströmen (in  $\text{NI}/\text{min}$ ) auf eine Nachkommastelle genau zulässt, wodurch das gewünschte  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnis für die Methanisierung eingestellt werden kann. Der maximal zulässige Durchfluss für die Anlage ist dabei auf  $50 \text{ NI}/\text{min}$  limitiert.

### 3.1.1 Aufbau des Reaktors

Die Edukt-Gase gelangen gemischt und temperiert in den Reaktor. Dazu werden die Edukte ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) in einem Mischbehälter (MX) homogenisiert und anschließend mittels einer Heizmanschette (HM1) vorgewärmt und auf Reaktionstemperatur gebracht (vgl. Abbildung 22). Die Heizmanschetten befinden sich vor den Reaktoren und sind auf  $400\text{ °C}$  eingestellt. Die Produkte des ersten Reaktors (Edukt des zweiten Reaktors) werden, temperaturregelungsbedingt, zuerst abgekühlt (Kühlwendel) und vor Reaktoreintritt aufgewärmt. Die Reaktoreintrittstemperatur wird über  $200\text{ °C}$  gehalten und somit die Bildung von toxischen Nickelcarbonyl-Verbindungen aus CO und Ni verhindert (CO kann entsprechend (Gl.9)&(Gl.10) entstehen). Die dem Reaktor vorgeschalteten Gasleitungen sind mit einer pyrogenen Kieselsäureisolierung umgeben um die Wärmeverluste gering zu halten. Der Temperaturunterschied zwischen dem/der dem Reaktor vorgeschalteten Wärmetauscher/Heizmanschette und Reaktoreintritt beträgt trotz Isolierung im Schnitt  $100\text{ °C}$ .

Der Reaktor (Technische Zeichnung im Anhang B) besteht aus einem Reaktorraum und ist oben und unten mit einer dicken Flanschverbindung abgeschlossen. Eine Metallringdichtung (Ring Joint Dichtung) zwischen den Flanschen schließt den Reaktorraum gasundurchlässig ab. Edukte bzw. Produkte fließen über einen 6 mm-Rohranschluss in bzw. aus dem Reaktor. Zur Montage der Reaktoren am Anlagengerüst sind am Reaktorgehäuse 2 Pratzen mit Langloch angebracht. Zur Entnahme des Katalysators kann der Reaktor mittels eines Krans aus der Anlage gehoben werden. Nach dem Öffnen der Flansche ist der Reaktorraum zugänglich und der Katalysator kann getauscht werden. Der Reaktorraum hat ein Volumen von  $2,223\text{ L}$  ( $d_i = 78\text{ mm}$  und  $H = 350\text{ mm}$ ), in welchem sich ein gasdichtes passgenaues Keramikrohr, wie Abbildung 24 entnommen werden kann, befindet. Dieses ist, um den Eduktstrom gut durchmischt auf den gesamten Querschnitt des Rohrs zu verteilen, ca.  $100\text{ mm}$  hoch mit Keramikugeln gefüllt (vgl. Teilbild C in Abbildung 24). Da der untere Temperaturfühler  $100\text{ mm}$  in den Reaktorraum reicht wird so sichergestellt, dass die Temperatur am Anfang des Katalysators, welcher auf der Keramikugelschüttung aufliegt, gemessen wird. Zusätzlich ist damit ein möglichst gleichmäßiges Anströmen des Katalysators hinsichtlich Masse und Konzentration gegeben. Der Reaktor ist am unteren Flansch mit einer Heizmanschette versehen. Um Wärmeverluste über die Reaktoraußenwand und der oberen Flansch gering zu halten sind Reaktorraum sowie oberer Flansch mit mineralischer Wärmedämmung und Aluminiumfolie isoliert (siehe Reaktor 1 und 2 in Abbildung 23). Die Reaktoren sind mit zwei Temperaturfühlern versehen, die in den Reaktorraum hineinragen, der untere misst die Temperatur direkt unter dem Katalysator, der obere die Austrittstemperatur nach dem Katalysator (vgl. Anhang B). Um Katalysatorschäden zu vermeiden muss vor allem beim Aktivieren des Katalysators bzw. Anfahren der Anlage auf die Katalysatortemperatur geachtet werden.

### 3.1.2 Katalysator

In dieser Arbeit wurden Schütt- und Wabenkatalysatoren eingesetzt. Der Schüttkatalysator wird nach einer Schüttung aus Keramikkkugeln (Gasverteilung) in den Reaktorraum bzw. in das Keramikrohr eingebracht. Für den Wabenkatalysator muss geometriebedingt - quadratische Wabe und runder Reaktorraum - der Zwischenraum mit Keramikfasermatten abgedichtet werden damit es zu keinen By-Pass-Strömungen kommt. In Abbildung 24, Teilbild B, ist der Sachverhalt dargestellt. Die anderen Teilbilder zeigen den leeren Reaktorraum/Keramikrohr (Teilbild A) sowie den mit Keramikkkugeln bzw. Schüttkatalysator gefüllten Reaktor, Teilbild C bzw. D. Im leeren Reaktor ist, am Boden mittig, der Gaseingang zu erkennen und auf 4 Uhr, nahe dem Keramikrohr, der senkrecht 100 mm in den Reaktorraum ragende untere Temperaturfühler; der zur Bestimmung der Katalysatortemperatur (Eingangstemperatur) dient. Im Teilbild mit dem Schüttkatalysator (D) sind obenauf weiße Keramikkkugeln zu sehen; um den Austrag des Schüttkatalysator zu verhindern wird eine 50 mm Deckschicht aus Keramikkkugeln aufgetragen.

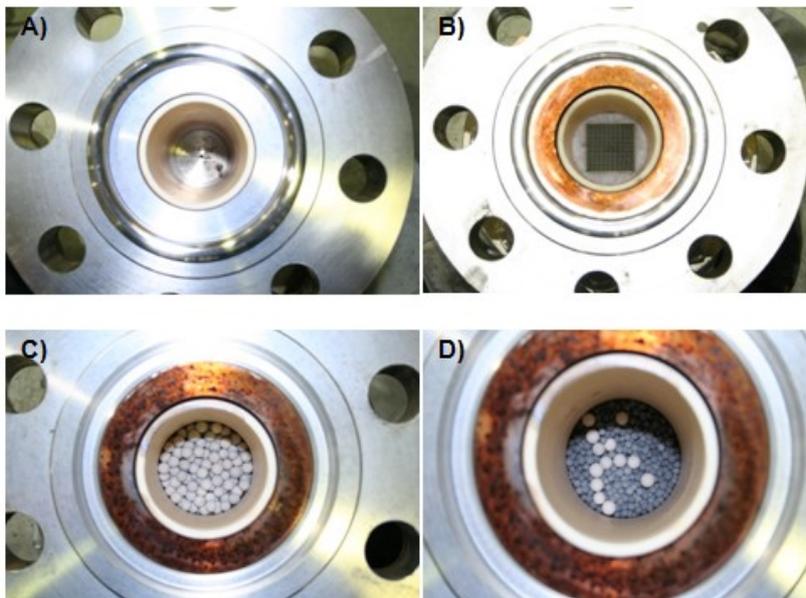
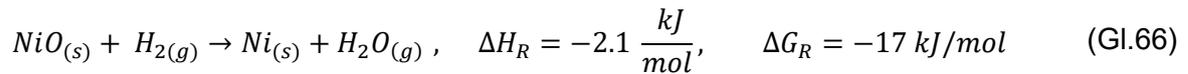


Abbildung 24: Reaktorraum mit Keramikrohr von links nach rechts: leer und bestückt mit Wabenkatalysator (oben) sowie gefüllt mit Keramikkkugeln und Schüttkatalysator (unten)

Der Schüttkatalysator (kurz SK3) vom Typ METH 134 wird von der Firma C&CS hergestellt. Es handelt sich um einen Aluminiumoxid-Katalysator mit Ni als katalytisch aktiver Substanz. Dabei befindet sich das Nickel, für die Lagerung und den Transport, vorerst in seiner oxidischen stabilen Form und muss im Reaktor mit  $H_2$  zu elementaren Nickel reduziert werden (vgl. (Gl.66)).



Es handelt sich dabei um eine Reaktion mit geringer Wärmetönung ( $\Delta H_R$ ) und der Reaktor ist entsprechend zu Heizen um die vom Hersteller vorgegebene Reduktionstemperatur, >315 °C, aufrecht zu halten. Neben der Temperatur spielt auch der Wassergehalt im Reduktionsgas eine entscheidende Rolle für die Katalysatoraktivität. In Tabelle 6 ist der Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$ , welches über (Gl.66) gebildet wird, auf die Aktivität ersichtlich. 6 % Wasser im Reduktionsgas senken die Aktivität im Vergleich zur Anwendung von trockenem Prozessgas um 27 %. Prozessgase mit 3 oder mehr Mol.-% Wasser sollten nicht für das Anfahren bzw. für die Ni-Reduktion verwendet werden.

Tabelle 6: Aktivität des METH 134 Katalysators in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Reduktions- und Prozessgases

Reduktionsgas	Prozessgas	Aktivität
[% $\text{H}_2\text{O}$ ]	[% $\text{H}_2\text{O}$ ]	[%]
0	0	100
6	0	73
0	6	75
6	6	66

Der aktivierte Katalysator kann von 1 bis 200 bar und bei Temperaturen zwischen 260-425 °C störungsfrei betrieben werden. Temperaturen über 425 °C führen zur Deaktivierung des Katalysators und Temperaturen unter 200 °C zu Nickelcarbonylbildung.

Der Wabenkatalysator besteht aus einem Grundkörper aus Trägersubstanz (Cordierit, vgl. Kapitel 2.4.1) und wurde von der Firma IBIDEN hergestellt. Es wurden drei 100 mm und drei 145,5 mm lange Katalysatoren hergestellt, je mit einem 50x50 mm Querschnitt und einer Zelldichte von 100 CPSI (Channels per square inch); ausgeführt als rechteckiger Kanal (Vgl. Abbildung 25). Die Waben erhalten, angelehnt an deren Länge, die Kurzbezeichnungen WK145 und WK100. Die Beschichtung der Trägerstruktur mit dem Washcoat ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) sowie dem aktiven Nickel wurde von der Firma PROFACTOR GmbH durchgeführt (siehe dazu Kapitel Abbildung 25). Auch hier wird für den Transport das Nickel in oxidischer Form gebunden und muss im Reaktor aktiviert werden (entsprechend dem Vorgehen beim Schüttkatalysator oben).

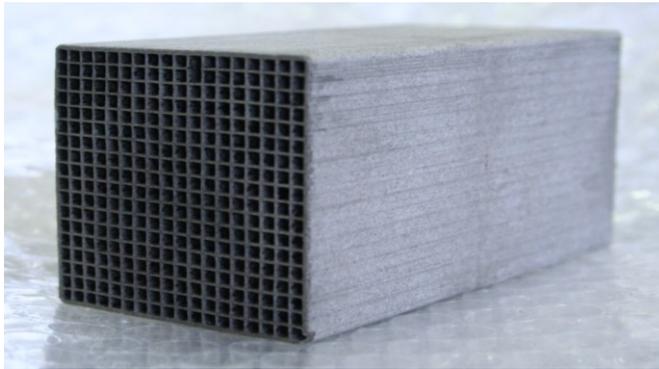


Abbildung 25: Wabenkatalysator aus Corderit mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Washcoat- und Ni-Beschichtung;  $145,5 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$  mit 100 CPSI

Die Katalysatoren wurden gemeinsam in Serienschaltung aktiviert. Das heißt der Produktstrom aus der Reduktion in Reaktor 1 wird zu Reduktion in Reaktor 2 usw.. Bei der Aktivierung in der gegenständlichen Arbeit wurde wie folgt vorgegangen: Die Wärmetauscher für die Gasvorwärmung sowie die Heizmanschetten für die Beheizung der Reaktoren wurden so eingestellt, dass die benötigte Temperatur für die Reduktion in den Reaktoren erreicht und gehalten werden kann. Während der Aufheizphase wird die Anlage mit Stickstoff gespült; gestuft 5 NI/min, 10 NI/min (je 30 min) und anschließend 15 Minuten mit 15 NI/min. Nach dem Stickstoffspülen wird - Erreichen der geeigneten Reaktortemperatur vorausgesetzt - Wasserstoff zugeführt. Begonnen wurde mit 9 NI/min Stickstoff und 1 NI/min Wasserstoff. In 5 bzw. 10 Minuten Schritten wurde, in Inkrementen von 0,5 NI/min, der Wasserstoffanteil erhöht und der Stickstoffanteil um diesen Betrag verringert bis 10 NI/min Wasserstoff erreicht wurden ( $\text{N}_2=0$ ). Abschließend werden die Reaktoren 4 Stunden mit 10 NI/min Wasserstoff gespült, um eine vollständige Aktivierung aller Katalysatoren zu gewährleisten.

In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die Waben hinsichtlich Geometrie und Beschichtung charakterisiert. Interessant ist, dass für die einzelnen Waben unterschiedliche Beschichtungsmassen gewogen wurden. So befindet sich auf WK145 im ersten Reaktor mit 12,85 g um durchschnittlich 4,2 % mehr Washcoat und um 17 % mehr Nickelnitrat als auf WK145 in Reaktor 2 und 3. Merkwürdigerweise entspricht der Gewichtsverlust (vor Einbau und nach Entnahme) von WK145 in etwa dem Gewicht der Nickelnitratbeschichtung. Für die kurze Wabe (WK100) ist im ersten Reaktor, mit 3,92 g Nickelnitrat, um 70 % mehr als auf der Wabe im zweiten und um 4 % mehr als auf der im dritten Reaktor aufgebracht. Im dritten Reaktor ist für WK100 am meisten Washcoat aufgebracht und zwar um 39 % mehr als auf der Wabe in Reaktor 1 bzw. 9 % mehr als für WK100 in Reaktor 2. Das Verhältnis Nickelnitrat zu Washcoat ist innerhalb einer Wabenlänge vergleichbar unterscheidet sich jedoch zwischen langer und kurzer Wabe stark; WK145 durchschnittlich 1,2 und für WK100

0,4. Dies lässt darauf schließen, dass die Washcoat-Beschichtung, welche das Nickelnitrat bindet und stabilisiert, innerhalb einer Länge ähnlich ist.

Tabelle 7: Charakterisierung der eingesetzten langen Waben (WK145)

Reaktor	1	2	3
Abmessung [mm]	145,5x50x50	145,5x50x50	145,5x50x50
Zelldichte (CPSI) [1/in <sup>2</sup> ]	100	100	100
Katalysatorvolumen [1000 mm <sup>3</sup> ]	362,5	362,5	362,5
Wabe mit Beschichtung [g]	256,49	255,21	256,84
Washcoat[g]	5,47	5,25	5,24
Nickelnitrat (trocken) [g]	7,38	6,27	6,34
Beschichtung gesamt [g]	12,85	11,52	11,58
Beschichtung(gesamt)/Oberfläche* [mg/mm <sup>2</sup> ]	3,5	3,2	3,2
Nickelnitrat/Oberfläche* [mg/mm <sup>2</sup> ]	2	1,7	1,7
Gewichtsverlust (nach Ausbau)	7,29	6,13	6

\* geometrische Oberfläche ohne Berücksichtigung der inneren Porosität

Tabelle 8: Charakterisierung der eingesetzten kurzen Waben (WK100)

Reaktor	1	2	3
Abmessung [mm]	100x50x50	100x50x50	100x50x50
Zelldichte (CPSI) [1/in <sup>2</sup> ]	100	100	100
Katalysatorvolumen [1000 mm <sup>3</sup> ]	250	250	250
Wabe mit Beschichtung [g]	184,78	183,59	182,05
Washcoat [g]	7,49	9,5	10,39
Nickelnitrat (trocken) [g]	3,92	2,31	3,78
Beschichtung (gesamt) [g]	11,41	11,81	14,17
Beschichtung(gesamt)/Oberfläche* [mg/mm <sup>2</sup> ]	3,1	3,3	3,9
Nickelnitrat/Oberfläche* [mg/mm <sup>2</sup> ]	1,1	0,6	1,0
Gewichtsverlust (nach Ausbau)	8,95	k.A.	k.A.

\* geometrische Oberfläche ohne Berücksichtigung der inneren Porosität

### 3.1.3 Produktgase

Jeder der drei in Serie geschalteten Reaktoren hat einen Edukt- und einen Produktstrom, wobei der Produktstrom vom Reaktor 1 dem Eduktstrom von Reaktor 2 entspricht (Serienschaltung) und so weiter. Der Produktstrom von Reaktor 3 wird über einen Wasserkühler (vgl. Abbildung 23, siehe gelber Schlauch) gekühlt und das gebildete Kondensat in der nachgeschalteten Kondensatfalle abgeschieden. Beim manuellen Ablassen des Kondensats mittels Handventil über eine Kondensatschleuse (Typ Kugelschwimmer) ist zum Teil ein Abfallen des Drucks, bedingt durch das Ausströmen von Gas aus der Anlage, zu beobachten. Das abgeschiedene Kondensat wird aufgesammelt und gewogen. Das vorgetrocknete Produktgas wird der Fackel zugeführt, verbrannt und die Verbrennungsprodukte mittels Absaugvorrichtung abgesaugt.

### 3.1.4 Gasanalytik

Für die Analytik erfolgt die Gasentnahme über Handventile jeweils vor den Reaktoren und nach Reaktor 3, wobei sich die Entnahmeleitung knapp unterhalb der Reaktoren, nach dem den Reaktoren vorgeschalteten Wärmetauschern (WT), befindet. Die Gasentnahmestellen sind über eine nicht isolierte Leitung, die zur Analytik führt, miteinander verbunden, weshalb die Entnahme getrennt zu erfolgen hat. Zusätzlich ist bei Wechsel der Probenahmestelle (z.B. Edukt Reaktor 1 auf Edukt Reaktor 2), bedingt durch die gemeinschaftlich benutzte Zuleitung zur Analytik, die Leitung zu spülen. Der entnommene Gasstrom, 1-2 NI/min, kühlt in der nicht isolierten Leitung ab und durchströmt einen Kondensatabscheider. Das Kondensat kann manuell entnommen und anschließend gewogen werden. Die Gasanalytik ist für Atmosphärendruck ausgelegt, weshalb der Gasstrom über einen Druckminderer entspannt wird. Der Zustrom zur Gasanalytik kann manuell über eine Faltebalgpumpe mit By-Pass-System dosiert werden. Der Gasstrom wird dann in einem Kondensator (ECM) auf 4 °C gekühlt (Taupunkttemperatur), das Kondensat abgeschieden, aufgefangen und gewogen. Der nachgeschaltete Gasfilter befreit das Gas von - eventuell vorhandenen - Unreinheiten. Der Wasserstoffgehalt wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Caldos) bestimmt. Ein ermittelter Korrekturfaktor, zur Berücksichtigung der Leitfähigkeit der anderen Gaskomponenten, rechnet auf den tatsächlichen Wasserstoffgehalt um. CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> werden mit einem Infrarot-Detektor (Uras 26) bestimmt. Die Werte der Gasanalytik können online sowie direkt an der Analytik abgelesen werden.

### 3.1.5 Versuchsdurchführung

In dieser Arbeit wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. Jede Versuchsreihe wurde mit drei Reaktoren gestartet wobei in jedem Reaktor der gleiche Katalysatortyp (lange Wabe, kurze Wabe oder Schüttung) verwendet wurde. In Versuchsreihe 1 (WK145) wurden als Katalysatoren 145,5 mm lange Waben mit 100 CPSI und einem 50x50 mm Querschnitt eingesetzt. Die Versuchsreihe 2 (WK100) wurde mit einer kürzeren Wabe (100x50x50 mm<sup>3</sup>, 100 CPSI) durchgeführt und für Versuchsreihe 3 (SK3) wurden die Reaktoren mit einem kommerziellen Schüttkatalysator (d 3-6 mm) bestückt. Das prinzipielle Vorgehen ist für alle Versuchsreihen ident:

- Einsetzen der Katalysatoren in den Reaktor
- Reaktor verschließen und an die Anlage anschließen
- gestuftes aktivieren des Katalysators mit H<sub>2</sub> nach Herstellervorgaben
- Methanisierung mit Messung der Konzentrationen bei Variation von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, Druck sowie GHSV (vgl. Prozessparameter in Tabelle 9).

Es wird immer ein Punkt mit H<sub>2</sub>-Überschuss (in folgenden als unterstöchiometrisch bezeichnet) und einer möglichst bei der stöchiometrischen Zusammensetzung (4:1-H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) angefahren. Gemessen wird in gleichen bleibender Reihenfolge:

1. Eduktstrom von Reaktor 1
2. Eduktstrom Reaktor 2
3. Eduktstrom Reaktor 3
4. Produktstrom Reaktor 3

Der Gasstrom für die Analytik wird vom Kondensat befreit und online analysiert. Zur Erreichung konstanter Konzentrationswerte ist je nach Betriebszustand ein bis zu 15 min andauerndes Spülen der langen Analyseleitung nötig. Bei Einstellung konstanter Konzentrationswerte werden diese zusammen mit der Temperatur vor und nach den Reaktoren sowie der Temperatur im Reaktor (unterer und oberer Messfühler) handschriftlich festgehalten. Zusätzlich werden die Auswertung der Gasanalytik sowie der Temperaturen an bestimmten Stellen der Anlage (Austritt Wärmetauscher, Reaktoreingang, Katalysator, Reaktorausgang) in einem Logbuch zeitlich gekennzeichnet aufgenommen und in einem Datenlogger abgespeichert. Durch die Probenahme vor dem Reaktor ist zu beachten, dass die Katalysatorbelastung (GHSV) dadurch geringfügig - um den Analysevolumenstrom - verringert wird. Um die Katalysatoren untereinander vergleichen zu können werden für die Versuchsreihen vergleichbare Betriebspunkte angefahren; GHSV, p, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> und die Heiztemperaturen der Wärmetauscher wird auf gleiche Werte eingestellt.

Tabelle 9: Prozessparameter

Druck	GHSV	Volumenstrom	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Reaktorstufen	Katalysator
[bar]	[1/h]	[Nl/min]	[-]	[-]	[-]
1-10	2000-6000	8,5-36,4	>4 & 4	1-3	WK145, WK100 und SK3

Sind alle Punkte der Versuchsreihe abgefahren werden die Katalysatoren deaktiviert (Oxidation des Nickels mit Luft zum Nickeloxid), ausgebaut, gewogen und die Katalysatoren für die nächste Versuchsreihe eingesetzt.

Außerhalb der Arbeitszeiten wird die Anlage in einem Standby-Zustand geschaltet. Dazu wird der Zustrom der Produktgase gestoppt und die Reaktionsgase werden mit Stickstoff, 10 NI/min, aus der Anlage gespült. Anschließend wird das Proportionalventil (VO38) geschlossen; die Anlage füllt sich mit Stickstoff bis zu einem Überdruck von ca. 2 bar, wodurch ein Eindringen von Luftsauerstoff verhindert wird. Das Anfahren beginnt mit einem gestuften Stickstoffspülen mit 5, 10 und 15 NI/min (jeweils 30 min) um „Restgase“ zu entfernen sowie die Leitung vorzuwärmen, danach wird mit H<sub>2</sub>-Überschuss gefahren und das H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis schrittweise (15 min) auf den stöchiometrischen Wert (4:1) hin verkleinert. Damit wird ein zu schneller Temperaturanstieg im Katalysator verhindert.

## 3.2 Berechnung der Ergebnisse

Hier werden die Messerwerte so aufgearbeitet, dass ein Vergleich der verschiedenen Katalysatoren möglich ist. Dafür werden die für die Stoffumwandlung wichtigen charakteristischen Größen (Umsatz, relativer Umsatz und Selektivität) berechnet.

### 3.2.1 Berechnung von Umsatz, Gleichgewichtsumsatz und Selektivität

Der Umsatz für einen kontinuierlich betriebenen Reaktor berechnet sich nach (Gl.67). Er definiert welcher Anteil der Reaktionsedukte im Reaktor umgesetzt wird. Läuft mehr als eine Reaktion ab, wie bei der Methanisierung, dann entstehen mehrere Produkte und der Umsatz charakterisiert die Güte des Reaktors nur unscharf. Mit der Selektivität (Gl.86), kann beurteilt werden in welchem Ausmaß ein gewünschtes Produkt - für die Methanisierung CH<sub>4</sub> - gebildet wird. Um Abzuschätzen wie nahe der gemessene Umsatz am thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz (definitionsgemäß der maximal möglich Umsatz) liegt kann der relative Umsatz gebildet werden. Dazu wird aus den Betriebsdaten das thermodynamische System hinsichtlich Konzentration, Temperatur und Druck beschrieben und der darin mögliche Gleichgewichtsumsatz berechnet. Für den relativen Umsatz wird der gemessene Umsatz durch den Gleichgewichtsumsatz dividiert und mit 100 % multipliziert.

#### Umsatz U<sub>i</sub> [%]

$$U_i = \frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}{\dot{n}_i^0} \quad (\text{Gl.67})$$

$\dot{n}_i^0$  = Molenstrom der Komponente i am Eintritt [kmol/h]

$\dot{n}_i$  = Molenstrom der Komponente i am Austritt [kmol/h]

In der Auswertung bezieht sich der CO<sub>2</sub>-Umsatz auf die der Anlage zu dosierten CO<sub>2</sub>-Menge. Die Messung des Eduktstroms hingegen erfolgt nach dem Wärmetauscher 1 (WT1 siehe

dazu Abbildung 22). Da vor der Messtelle geringfügig Stoffwandlungsprozesse ablaufen muss über die Messwerte ( $x_2$ ) auf die ursprünglich  $\text{CO}_2$ -Menge ( $\dot{n}_C^0$ ) rückgerechnet werden.

$$U_C = \frac{\dot{n}_C^0 - \dot{n}_C}{\dot{n}_C^0} \quad (\text{Gl.68})$$

$$\dot{n}_C^0 = s_2 * (x_2 \text{CO}_2 + x_2 \text{CO} + x_2 \text{CH}_4) \quad (\text{Gl.69})$$

$$\dot{n}_C = s_3 * x_3 \text{CO}_2 \quad (\text{Gl.70})$$

$x_2$  = Eingangskonzentrationen feucht [Mol.-%]

$x_3$  = Ausgangskonzentrationen feucht [Mol.-%]

$S_2$  bzw.  $S_3$  = Eingangs- bzw. Ausgangsmolenstrom [kmol/min]

Die  $x$ -Werte werden aus den am Reaktoreintritt gemessenen trockenen Werte ( $y$ ) berechnet. Dabei wird die bei der Reaktion entstehende Wassermenge rechnerisch über Bilanzen ermittelt und auf die feuchte Gaszusammensetzung umgerechnet.  $x_2$  wird direkt in Excel mit den trockenen Eduktkonzentrationen ( $y$ ) von Reaktor 1 bestimmt.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{ges,ft}} = \frac{y_i * n_{ges,tr}}{n_{ges,ft}} = \frac{y_i * (n_{ges,ft} - n_{H_2O})}{n_{ges,ft}} = y_i * \left(1 - \frac{n_{H_2O}}{n_{ges,ft}}\right) \quad (\text{Gl.71})$$

Und damit zu

$$x_i = y_i * (1 - x_{H_2O}) \quad (\text{Gl.72})$$

Es wird angenommen, dass Wasser nur über RWGS (Gl.8) und  $\text{CO}_2$ -Methanisierung (Gl.6) gebildet wird.

$$x_{H_2O,RWGS} = y_{CO} \left(\frac{v_{H_2O}}{v_{CO}}\right) = y_{CO} \left(\frac{-1}{-1}\right) = y_{CO} \quad (\text{Gl.73})$$

$$x_{H_2O,CO_2-Meth} = y_{CH_4} \left( \frac{v_{H_2O}}{v_{CH_4}} \right) = y_{CO} \left( \frac{-2}{-1} \right) = 2 * y_{CH_4} \quad (Gl.74)$$

Eingesetzt in (Gl.72) ergibt sich:

$$x_i = y_i * (1 - y_{CO} - 2 * y_{CH_4}) \quad (Gl.75)$$

Der Eintrittsmolenstrom  $S_2$  wird aus den gemessenen Volumenströmen ( $\dot{V}_{CO_2}$  &  $\dot{V}_{H_2}$ ) berechnet.

$$S_2 = \frac{\dot{V}_{CO_2}[Nl/min] + \dot{V}_{H_2}[Nl/min]}{22.414 \text{ mol/Nl}} \quad (Gl.76)$$

$S_2$ ,  $y_{2i}$ ,  $y_{3i}$  und  $x_2$  werden in ein Berechnungsprogramm eingelesen und mithilfe eines Gleichungssystems, bestehend aus 5 Gleichungen, den zwei Summationsbedingungen ( $\sum x_{2i}=1$  und  $\sum x_{3i}=1$ ) und den 3 Atombilanzen (O, C und H), die restlichen Größen bestimmt. Damit die C-Atombilanz aufgeht wurde im Berechnungsprogramm ein Korrekturstrom  $S_4$  eingeführt, da Nebenreaktionen wie die Abscheidung von elementarem C nicht analytisch erfasst werden können. Das Gleichungssystem kann dem Anhang C entnommen werden.

### Gleichgewichtsumsatz $U_{GG,i}$ [%]

Der Gleichgewichtsumsatz wird mit Hilfe des Massenwirkungsgesetz und der thermodynamisch ermittelten Gleichgewichtskonstante ermittelt. Die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante ist über die vant'Hoff-Gleichung errechenbar wobei anstatt der Standardreaktionsenthalpie die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie eingesetzt wird (Kirchhoff'sches Gesetz). Damit ergibt sich:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R(T)}{RT^2} = \frac{(\Delta H_R^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P(T) dT)}{RT^2} \quad (\text{Gl.77})$$

$$\Delta C_P(T) = \sum_{k=1}^N \gamma_k C_{p,k}(T) = C_{CH_4}(T) + 2C_{H_2O}(T) - 4C_{H_2}(T) - C_{CO_2}(T) \quad (\text{Gl.78})$$

Durch Integration von (Gl.77) erhält man:

$$K(T) = \exp \left( \int_{T_0}^T \left( \ln K_0 + \frac{(\Delta H_R^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P(T) dT)}{RT^2} \right) dT \right) \quad (\text{Gl.79})$$

Die Auswertung des Integrals erfolgt mittels Wolfram Mathematica®, siehe Anhang C.

Die Zusammensetzung im Gleichgewicht hat sich im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung um den Gleichgewichtsumsatz,  $U_{GG}$ , verschoben:

$$n_{GG}CO_2 = n_0CO_2 * (1 - U_{GG}) \quad (\text{Gl.80})$$

$$n_{GG}H_2 = n_0H_2 - n_0CO_2 * \left( \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{CO_2}} \right) * U_{GG} \quad (\text{Gl.81})$$

$$n_{GG}CH_4 = n_0CH_4 + n_0CO_2 * \left( \left| \frac{\nu_{CH_4}}{\nu_{CO_2}} \right| \right) * U_{GG} \quad (\text{Gl.82})$$

$$n_{GG}H_2O = n_0H_2O + n_0CO_2 * \left( \left| \frac{\nu_{H_2O}}{\nu_{CO_2}} \right| \right) * U_{GG} \quad (\text{Gl.83})$$

Über das Massenwirkungsgesetz ist der Gleichgewichtsumsatz ermittelbar.

$$K(T) = \frac{n_{GG}H_2O^2 * n_{GG}CH_4}{n_{GG}H_2^4 * n_{GG}CO_2} =$$

$$\frac{(n_0H_2O + n_0CO_2 * \left(\frac{v_{H_2O}}{v_{CO_2}}\right) * U_{GG})^2 * (n_0CH_4 + n_0CO_2 * \left(\frac{v_{CH_4}}{v_{CO_2}}\right) * U_{GG})}{(n_0H_2 - n_0CO_2 * \left(\frac{v_{H_2}}{v_{CO_2}}\right) * U_{GG})^4 * (n_0CO_2 * (1 - U_{GG}))} \quad (Gl.84)$$

Damit lässt sich, bei Auswahl der richtigen Lösung aus der Lösungsmenge, der Gleichgewichtsumsatz ermitteln.

Der relative Umsatz,  $U_{rel}$ , ist nun jener Umsatz der auf den Gleichgewichtsumsatz bezogen ist:

$$U_{rel} = \frac{U}{U_{GG}} * 100 \% \quad (Gl.85)$$

### Selektivität $S_i$

Die Selektivität für einen kontinuierlich durchströmten Reaktor ist wie folgt zu berechnen:

$$S_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^0}{\dot{n}_k^0 - \dot{n}_k} * \left| \frac{v_k}{v_i} \right| \quad (Gl.86)$$

Für die Methanisierung wird die Methanselectivität folgendermaßen definiert:

$$S_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4} - 0}{\dot{n}_C^0 - \dot{n}_C} * \left| \frac{-1}{1} \right| = \frac{\dot{n}_{CH_4}}{\dot{n}_C^0 - \dot{n}_C} \quad (Gl.87)$$

$$\dot{n}_C = s_3 * x_3CH_4 \quad (Gl.88)$$

## 4 Ergebnisse / Diskussion

Es werden die CH<sub>4</sub>- sowie die CO<sub>2</sub>-Konzentration (beides trocken), der Umsatz, der relative Umsatz und die Selektivität, jeweils in Abhängigkeit vom Katalysatortyp (abgekürzt mit **W145**, **W100** und **SK3**), der Raumgeschwindigkeit GHSV bzw. Volumenstrom und dem Druck (1, 5, 7,5, 10 bar), dargestellt. Diese Diagramme enthalten kompakt alle Versuchsreihen und werden für jede Reaktorstufe für H<sub>2</sub>-Überschuss (unterstöchiometrisch) und stöchiometrisches H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnisse (4/1) separat gezeichnet. Dabei werden, wie in der Physik üblich, die abhängige Größe auf der Vertikalen und die veränderbare Größe, hier der Druck bzw. Katalysator, auf der horizontalen Achse aufgetragen.

Da für den relativen Umsatz sowie der Selektivität Werte über 100 % berechnet wurden ist nur exemplarisch eine - mit entsprechenden Erläuterungen versehene - Auswahl in die Arbeit aufgenommen worden.

### 4.1 Ergebnisse

Im Folgenden wird die Methankonzentration im Produktgas der Versuchsreihen, die nach den eingesetzten Katalysatoren benannt sind (WK145 , WK100 und SK3), in tabellierter Form dargestellt und die in der Arbeit verwendeten Symbole zur Bezeichnung der Messpunkte vorgestellt. In Tabelle 10 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Daten, die sich zum Vergleich der Katalysatoren eignen, zusammengefasst. Die CH<sub>4</sub>-Ergebnisse der Messungen werden in den Unterkapiteln, geordnet nach Katalysator, tabelliert.

Tabelle 10: Übersicht der Versuchspunkte zuzüglich der Symbole für die GHSV und den Farbcode für die Versuchsreihe/Katalysator; WK bzw. SK für Waben- bzw. Schüttgutkatalysator und R steht für Reaktor

GHSV	P <sub>(abs.)</sub>	WK145 (blau)	WK100 (rot)	SK3 (grün)
[1/h]	[bar]	[Lange Wabe]	[Kurze Wabe]	[Schüttung]
2000 (+)	1; 5; 7,5; 10	R1-R3	R1-R3	R1-R3
3000 (*)	1; 5; 7,5; 10	R1-R3	R1-R3	R1-R3
4000 (●)	1; 5; 7,5; 10	R1&R2	R1&R2	R1&R3
5000 (▲)	1; 5; 7,5; 10	R1&R2	R1&R2	R1&R3
6000 (◆)	1; 5; 7,5; 10	R1&R2	R1&R2	R1&R3

#### 4.1.1 Versuchsreihe 1 [Lange Wabe]

Für die Versuchsreihe 1 (WK145) wurde in den Reaktoren 1 bis 3 ein Wabenkatalysator (145,5x50x50 mm Wabe mit 100 CPSI) eingesetzt. Das entspricht einem Katalysatorvolumen von 0,3625 L. Die Beschichtung wurde von PROFACTOR durchgeführt.

Die Beladung mit Nickel bzw. Washcoat kann Tabelle 7 entnommen werden und ist für die drei Katalysatoren nicht ident. Die gemessenen trockenen Methankonzentrationen für ausgesuchte GHSV-Werte sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: WK145 - Methankonzentrationen im Produkt für Reaktoren 1, 2 und 3

<b>P</b>	<b>GHSV</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>
<b>[bar]</b>	<b>[1/h]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>
<b>1</b>	2000	30,32	31,08	32,09
	3000	23,91	24,71	25,34
<b>5</b>	2000	47,85	52,82	52,29
	3000	36,29	41,81	43,66
	4000	30,21	48,88	46,23
	5000	25,29	49,69	51,07
<b>7,5</b>	2000	54,46	56,31	k.V.
	3000	40,83	44,53	k.V.
	4000	33,21	35,75	k.V.
	5000	28,81	30,31	k.V.
	6000	26,90	26,9	k.V.
<b>10</b>	2000	0,00	57,38	k.V.
	3000	0,00	46,04	k.V.
	4000	0,00	39,09	k.V.
	5000	0,00	34,18	k.V.
	6000	0,00	30,46	k.V.

#### 4.1.2 Versuchsreihe 2 [Kurze Wabe]

Für die Versuchsreihe 2 (WK100) wurde in den Reaktoren 1 bis 3 ein Wabenkatalysator (100x50x50 mm Wabe mit 100 CPSI) eingesetzt. Im Vergleich zur langen Wabe verkleinert sich das Katalysatorvolumen auf 0,25 l. Die Beschichtung wurde, wie für die lange Wabe, von PROFACTOR durchgeführt. Die Beladung mit Nickel sowie Washcoat kann Tabelle 7 entnommen werden. Zum Teil können unter den Waben große Unterschiede hinsichtlich Beschichtungsmasse festgestellt werden. Tabelle 12 sind die gemessenen trockenen Methankonzentrationen für ausgesuchte GHSV-Werte, zu entnehmen.

Tabelle 12: Versuchsreihe 2 - Methankonzentrationen im Produkt für Reaktoren 1, 2 und 3

P	GHSV	R1	R2	R3
[bar]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	2000	36,72	40,58	43,25
	3000	27,94	45,56	48,86
5	2000	55,49	66,06	69,05
	3000	44,22	65,86	68,41
	4000	36,50	63,01	65,02
	5000	30,36	55,61	57,41
7,5	2000	55,24	61,48	k.V
	3000	47,49	57,66	k.V
	4000	38,99	66,87	k.V
	5000	33,37	61,7	k.V
	6000	29,66	56,49	k.V
10	2000	59,2	64,52	k.V
	3000	53,35	65,09	k.V
	4000	45,25	68,15	k.V
	5000	40,01	66,72	k.V
	6000	35,27	61,32	k.V

#### 4.1.3 Versuchsreihe 3 [Schüttung]

Für die Versuchsreihe 3 (SK3) wurde in den Reaktoren 1 bis 3 ein kommerzieller Schüttgutkatalysator von C&C eingesetzt. Der Durchmesser wird mit 3-6 mm angegeben. Die eingebrachte Menge entspricht einem Katalysatorvolumen von 0,25 l, dies entspricht dem Volumen der kurzen Waben (WK100) und damit stellen sich für diese Katalysatortypen bei gleichem Volumenstrom gleiche Raumgeschwindigkeiten ein. In Tabelle 13 sind die gemessenen trockenen Methankonzentrationen aufgeführt.

Tabelle 13: Versuchsreihe 3 - Methankonzentrationen im Produkt für Reaktoren 1, 2 und 3

P	GHSV	R1	R2	R3
[bar]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	2000	47,77	72,22	75,74
	3000	36,61	64,76	70,05
5	2000	69,05	80,98	81,93
	3000	54,76	84,45	86,74
	4000	42,70	76,64	81,15
	5000	35,87	68,67	77,47
7,5	2000	66,47	78,64	k.V
	3000	55,68	84,84	k.V
	4000	45,06	78,46	k.V
	5000	37,61	73,13	k.V
	6000	32,56	65,4	k.V
10	2000	68,73	75,91	k.V
	3000	60,02	87,26	k.V
	4000	49,59	83,13	k.V
	5000	45,06	78,57	k.V
	6000	37,86	70,19	k.V

## 4.2 Eine Reaktorstufe

Die folgenden Diagramme und Erörterungen beziehen sich auf die erste Reaktorstufe.

### 4.2.1 Trockene Methankonzentration

Der feuchte Gasstrom durchströmt, bevor er analysiert wird, zwei Kondensatoren (vgl. Unterkapitel 3.1.1). Die gemessene Methankonzentration im Analysestrom wird daher als trockene Methankonzentration bezeichnet.

In Abbildung 26 ist für ein stöchiometrisches Verhältnis ( $H_2/CO_2=4$ ) die Methankonzentration im Produktstrom der verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Von links nach rechts sind die Messwerte für die lange Wabe (WK145), die kurze Wabe (WK100) und die Katalysatorschüttung (SK3) eingezeichnet. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die Charakteristik der Katalysatoren sehr ähnlich ist. Alle Katalysatoren favorisieren die  $CH_4$ -Bildung bei geringen Raumgeschwindigkeiten und hohem Druck. Weiters ist die Methankonzentration vergleichbarer Messpunkte (gleiche GHSV und gleicher Druck) für die Schüttung am größten und für die lange Wabe am kleinsten.

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass WK145 zwischen 7,5 und 10 bar auf eine Änderung der Raumgeschwindigkeit von 2000 auf 3000 1/h viel stärker reagiert ( $CH_4$ -Abnahme) als WK100 (Siehe Pfeile in Abbildung 26). Für Raumgeschwindigkeiten zwischen 3000 und 6000 1/h kehrt sich dieses Phänomen um und WK100 reagiert stärker. Für 7,5 bar wurden die Messwerte zwischen 4000-6000 1/h hervorgehoben (Ellipsen). Der

Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Methankonzentration steigt von links (lange Wabe) nach rechts (Schüttung) an; die gezeichneten Ellipse vergrößern sich.

Ferner ist der Druckeinfluss auf die 2000 1/h Messwerte unterschiedlich: Für WK145 nimmt die Methankonzentration von 1 auf 5 bar sprunghaft zu, steigt dann bis 7,5 bar und fällt bei 10 bar wieder ab. Bei WK100 steigt die Konzentration von 1 auf 5 bar sprunghaft, zwischen 5 und 7,5 bar ist ein Abfallen der Konzentration zu beobachten und steigt bei 10 bar wieder an. Für GHSV im Bereich von 3000-6000 1/h ist für die Waben der Konzentrationsgradient zwischen 5 und 7,5 bar am größten; für den Schüttkatalysator zwischen 7,5 und 10 bar.

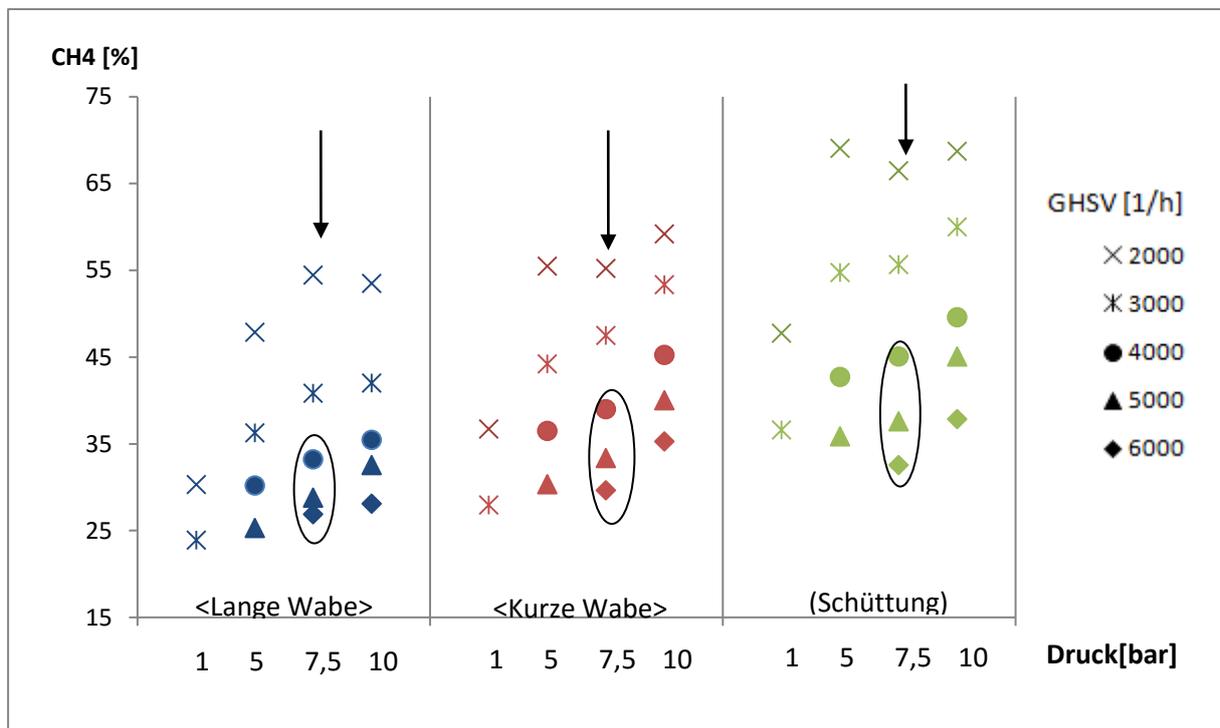


Abbildung 26: Trockene Methankonzentration nach einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis in Abhängigkeit von Druck und GHSV

In Abbildung 27 sind die Methankonzentrationen für  $H_2$ -Überschuss ( $H_2/CO_2 > 4$ ) dargestellt. Das Verhalten bei  $H_2$ -Überschuss gibt qualitativ die Ergebnisse bei stöchiometrischem Verhältnis wieder. Auffallend ist jedoch, dass bei 7,5 bar die Methankonzentration für 6000 1/h im Vergleich zum stöchiometrischen Wert abnimmt. Infolge dessen wird der Abstand zwischen den 5000er und 6000er Werten bei  $H_2$ -Überschuss größer. Die Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit nimmt von links (lange Wabe) Richtung Schüttung zu (vgl. Ellipsen).

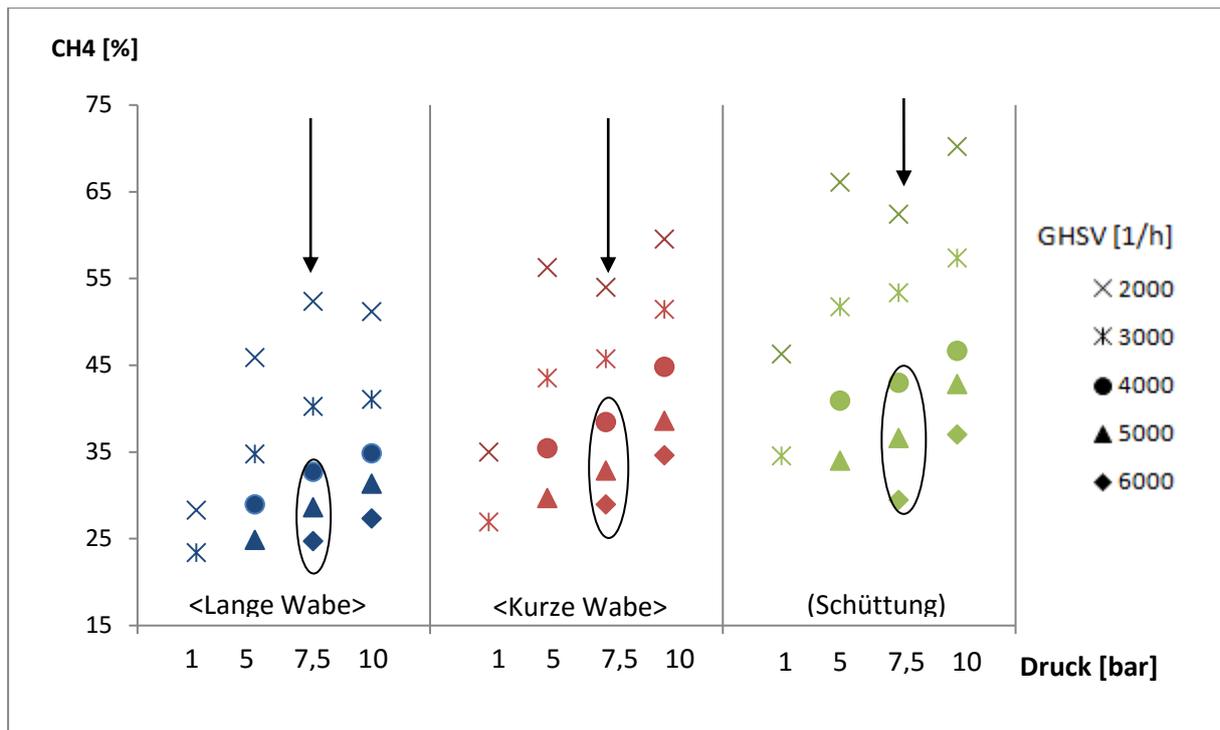


Abbildung 27: Trockene Methankonzentration nach einer Reaktorstufe bei  $H_2$ -Überschuss in Abhängigkeit von Druck und GHSV

#### 4.2.2 Umsatz und relativer Umsatz

Der Umsatz, nach (Gl.68) definiert, gibt an wie viel Prozent des im Eduktstrom enthaltenen  $CO_2$  im Reaktor umgesetzt wird. In Abbildung 28 ist für die stöchiometrische Zusammensetzung für alle drei Katalysatortypen der Umsatz als Funktion von Druck und Raumgeschwindigkeit dargestellt. Es fällt auf, dass für alle drei Katalysatoren der Umsatz mit der Raumgeschwindigkeit sinkt und mit dem Druck steigt. Ebenso deutlich ablesbar ist das vertikale „Zusammenrücken“ (abnehmende Auswirkung einer Änderung der GHSV) der blauen Messpunkte (WK145) im Vergleich zur den anderen Versuchsreihen (WK100 und SK3).

Für WK145 rücken die Messpunkte (Umsätze) im Vergleich zu  $CH_4$ -Konzentration (vgl. Abbildung 27) enger zusammen, besonders ausgeprägt bei 7,5 bar. Für WK100 und SK100 kann dieser Effekt, im genannten GHSV-Bereich, nicht beobachtet werden. Bemerkenswert ist, dass die Umsätze zwischen 4000-6000 1/h für WK145 gleich oder sogar größer sind als der Umsatz für WK100. Zusätzlich ist der Umsatz von WK100 für 6000 1/h größer als der bei 5000 1/h; ein Phänomen welches auch für SK3 (10 und 7,5 bar) und WK100 (7,5 bar) beobachtet werden kann (siehe Pfeile in Abbildung 28).

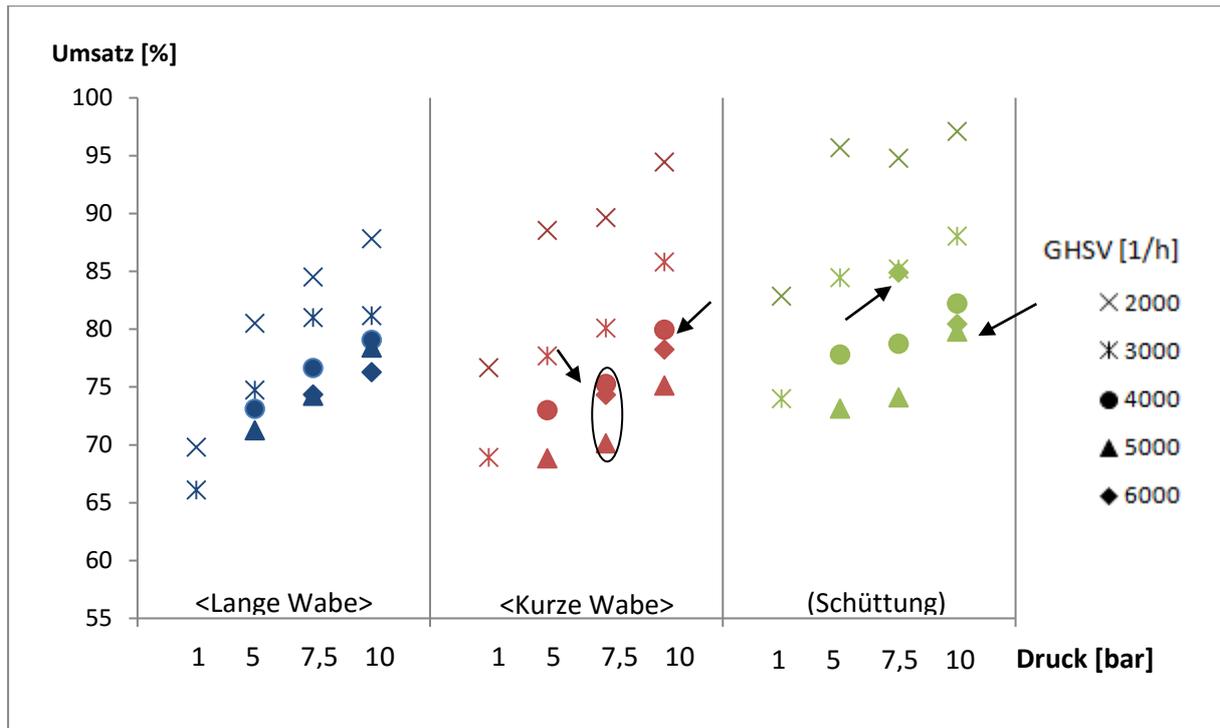


Abbildung 28: Umsatz einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis in Abhängigkeit von Druck und GHSV

Bei  $H_2$ -Überschuss ist ein „Zusammenwandern“ der Umsätze für alle Katalysatortypen gut erkennbar (Abbildung 29). Das Zusammenrücken kommt daher, dass der Umsatz für kleine Raumgeschwindigkeiten stärker einbricht als für große. Im Durchschnitt sinkt der Umsatz im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung, je nach Katalysator, zwischen 9,7-14 % (relativ). Frappierend ist dieses Abkoppeln von Veränderungen der GHSV für WK145 zwischen 3000-6000 1/h; der Umsatz ist scheinbar fast nur mehr vom Druck abhängig. In abgeschwächter Form ist das zwischen 5000-6000 1/h auch bei WK100 und bei 10 bar zwischen 4000 und 5000 1/h für SK3 zu beobachten.

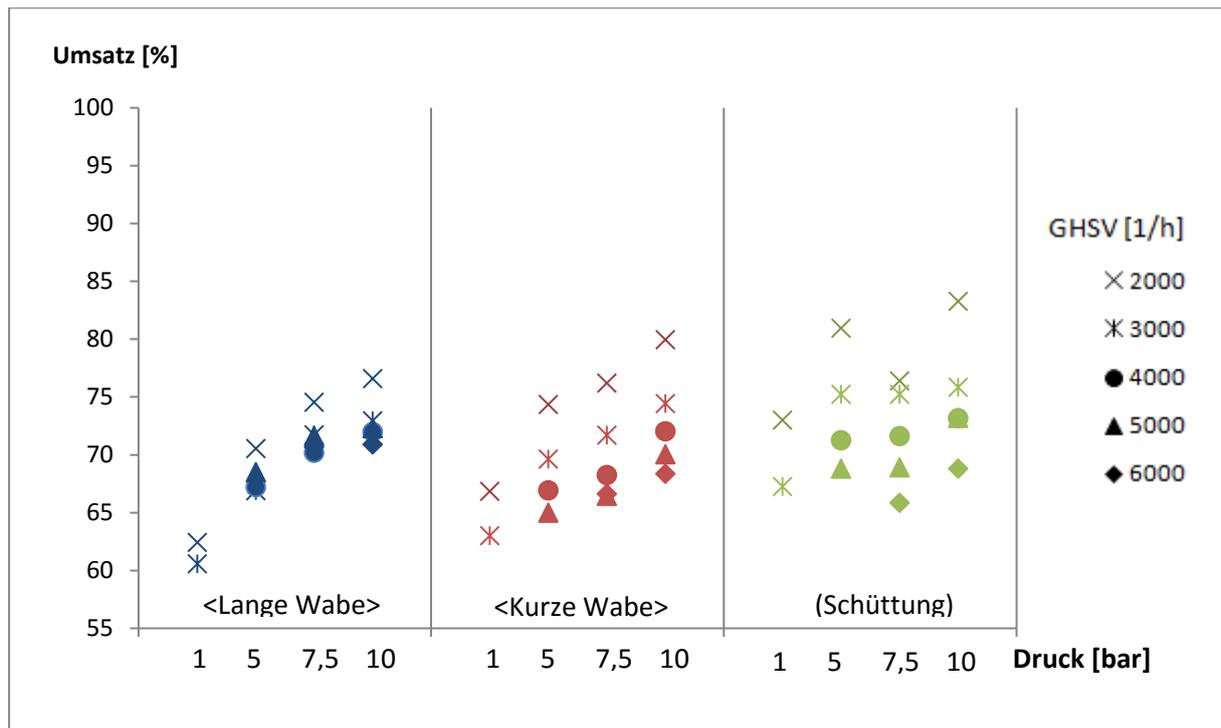


Abbildung 29: Umsatz einer Reaktorstufe bei  $H_2$ -Überschuss in Abhängigkeit von Druck und GHSV

Der relative Umsatz gibt das Verhältnis von gemessenem Umsatz zu theoretisch maximal möglichem Umsatz, dem Gleichgewichtsumsatz, an. Nach dieser Definition sollte der relative Umsatz immer kleiner 100 % sein. In Abbildung 31 sind Werte mit einem relativen Umsatz größer 100 % eingezeichnet; die Aussagekraft des relativen Umsatzes ist damit beschränkt. Die Ursache für dieses Phänomen liegt wahrscheinlich darin, dass die Charakterisierung des Systems ( $T$ ,  $p$  und Konzentration) für die Berechnung des Gleichgewichtsumsatz zu ungenau ist und somit zu geringe Gleichgewichtsumsätze ermittelt werden (vgl. Abbildung 30).

Der Waben- bzw. der Schüttgutkatalysator besitzt entlang der Strömungsrichtung ein Druck-, Konzentrations- und Temperaturprofil. Der Druckgradient über die Katalysatorlänge ist relativ klein und es kann mit guter Näherung ein konstanter Druck angenommen werden. Für Temperatur und Konzentration gilt das nicht. Die Konzentration verändert sich stark mit der durchströmten Katalysatorlänge, wobei der größte Konzentrationsgradient im vorderen Katalysatorbereich auftritt. Das Temperaturprofil ist über die Reaktionsenergie mit dem Konzentrationsprofil verbunden, sodass maximale Temperaturen im Bereich maximaler Konzentrationsgradienten realisiert werden. Das thermodynamische System hat jedoch in jedem gedachten Raumpunkt die gleiche Temperatur ( $p$ , Konzentration) und zwar jene die am Reaktoreintritt im Bereich der Hot-Spots (höchste Temperaturen) gemessen wird. Je nach Temperaturprofil im Katalysator ist damit die Durchschnittstemperatur oder besser der Temperaturbereich mit der größten Verweilzeit (jene Temperaturbereich mit dem kleinsten

axialen Gradienten) geringer als die gemessene Temperatur. Das heißt in der Wabe/Schüttung ist der bestimmende Gleichgewichtsumsatz höher (bei tieferer Temperatur) und kann zusätzlich bei geeigneter Verweilzeit kinetisch erreicht werden.

Demzufolge gibt es eine Möglichkeit mit zwei Bedingungen um einen relativen Umsatz größer 100 % zu erreichen.

- Der effektive Gleichgewichtsumsatz des Katalysators ist größer als der berechnete Gleichgewichtsumsatz.
- Die Verweilzeit und die Kinetik im Katalysator erlauben eine Umsatz bis nahe an den effektiven Gleichgewichtsumsatz bzw. wenigstens bis über den berechneten Gleichgewichtsumsatz

Für SK3 sind relative Umsätze  $>100\%$  nur für Messpunkte mit einem geringem Volumenstrom (2000-3000 l/h) und moderatem Druck (1-5 bar) errechnet worden (den Extremwert bei 7,5 bar (Abbildung 31) ausgenommen). Im Vergleich dazu befinden sich alle Werte der Waben im „erlaubten“ Bereich ( $<100\%$ ). Der Grund dafür ist, dass für die Wabe die Temperatur – messtechnisch bedingt – vor Beginn des Katalysators gemessen wird und damit niedriger ist als im Katalysator (siehe Pfeile in Abbildung 30). Damit ist der errechnet Gleichgewichtsumsatz höher als der in der Wabe tatsächlich erreichbare und der relative Umsatz ist jedenfalls kleiner 100 %. Für die Schüttung wird die Temperatur direkt in der Reaktionszone gemessen und zwar am Anfang im Bereich der Hot-Spots (siehe Pfeile in Abbildung 30 und vgl. Kapitel 2.1.1). Somit ist der errechnete Gleichgewichtsumsatz nahe am tatsächlichen bzw. wird sogar unterschätzt.

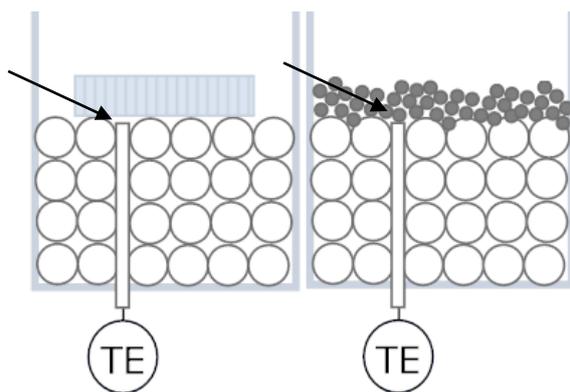


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Reaktorraums mit Keramikschüttung (Weiße Kugeln), Messfühler (TE) und Katalysator: links Wabe und rechts Schüttung

Die relativen Umsätze der Schüttung in Abbildung 31 lassen sich folgendermaßen erklären:

- Bei kleinen Volumenströmen (entspricht kleiner GHSV) ist die Verweilzeit groß und die Reaktionsmasse kann sich dem Gleichgewichtsumsatz gut annähern; 2000 und 3000 1/h befinden sich im Nahbereich (knapp unter bzw. über) der 100 %-Linie.
- Bei größeren Volumenströmen (entspricht großer GHSV) ist die Verweilzeit zu klein um den Gleichgewichtsumsatz nahe zu kommen; 4000-6000 1/h liegen zwischen 80 und 90 %.
- Der Systemdruck beeinflusst die Strömungsgeschwindigkeit über das ideale Gasgesetz.
- Bei großem Druck nimmt die effektive Strömungsgeschwindigkeit ab und damit die Verweilzeit zu. Die Reaktion läuft, bei kleinen GHSV, komplett im vorderen Bereich des Katalysators ab. Der Umsatz nähert sich dem dort herrschenden Gleichgewichtsumsatz an; dem bei der Eintrittstemperatur berechneten. Damit ist der relative Umsatz kleiner 100 %
- Bei geringem Druck reicht die effektive Strömungsgeschwindigkeit um den Reaktionsort weiter ins Innere zu verschleppen wo der Umsatz einem größeren effektiven Gleichgewichtsumsatz zustrebt. Damit könnte ein relativer Umsatz >100 % erreicht werden.

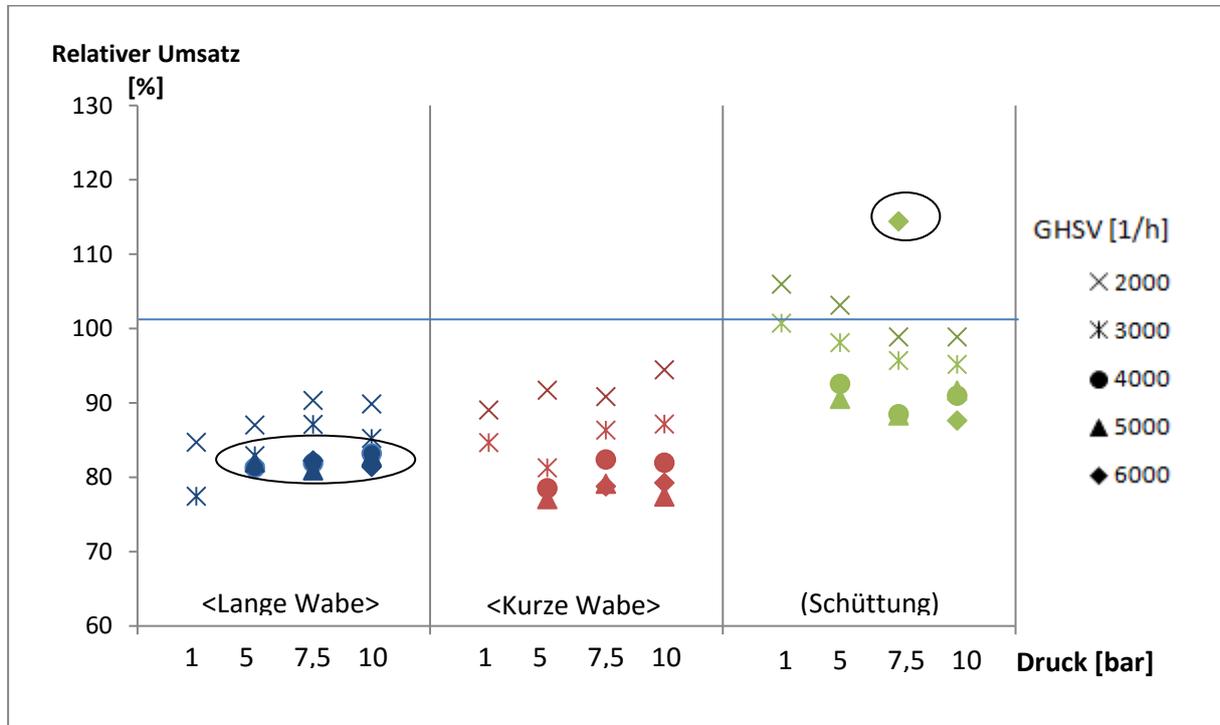


Abbildung 31: Relativer Umsatz nach einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis

Die errechneten Werte für den relativen Umsatz (vgl. Abbildung 31) der Waben rücken im Vergleich zu den Werten für den Umsatz noch näher zusammen; auffallend ist der eingekreiste Bereich (4000-6000 1/h) von WK145, in dem der relative Umsatz annähernd konstant d.h. unabhängig von Druck und Raumgeschwindigkeit ist: Die Werte mit der größeren GHSV (größere Strömungsgeschwindigkeit/geringere Verweilzeit) können ihrem Gleichgewichtsumsatz gleich nahe kommen wie Werte mit kleiner GHSV (kleinere Verweilzeit) dem ihren. Bei WK100 ist dieses Phänomen nicht so ausgeprägt.

Für Raumgeschwindigkeiten >3000 1/h sind die relativen Umsätze von WK145 besser oder gleich auf mit denen der WK100. SK3 schneidet in allen GHSV-Bereichen am besten ab. Jedoch ist Temperaturmessungsbedingt, wie oben besprochen, der Vergleich zwischen Waben und Schüttgutkatalysator nicht zulässig.

In Abbildung 32 ist die Temperaturdifferenz (Katalysatoreintrittstemperatur - austrittstemperatur) der 3 Katalysatortypen aufgezeigt. Vergleicht man die Abbildung mit denen der relativen Umsätze erkennt man, dass größere Temperaturdifferenzen (Schüttung) mit größeren relativen Umsätzen verbunden sind. Die hohe Temperaturdifferenz der Schüttung lässt auf einen steilen Temperaturgradienten mit Hot-Spots im vorderen Bereich schließen. Ein Indiz dafür, dass bei der Berechnung des relativen Umsatzes von SK3 die Eintrittstemperaturen für die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes höher sind als die für den realen Umsatz relevante Temperatur.

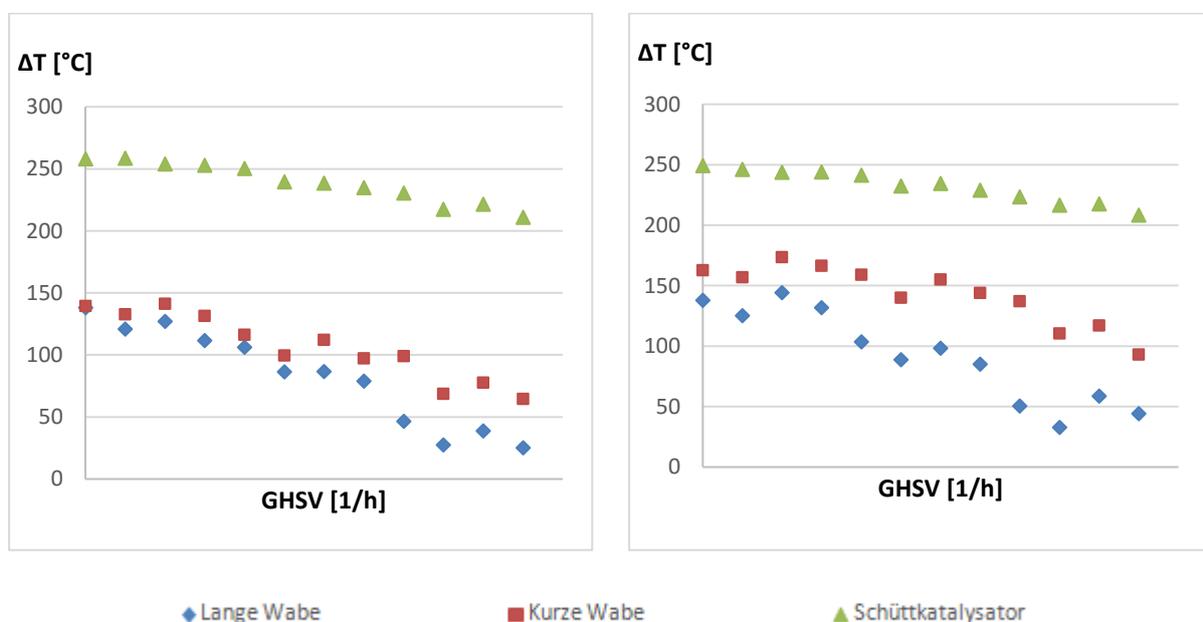


Abbildung 32: Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoreintritt und Katalysatoraustritt für lange Wabe, kurze Wabe und Schüttung

In Abbildung 33 ist der relative Umsatz für eine Eduktmischung mit H<sub>2</sub>-Überschuss zu sehen. Das Zusammenrücken der Werte ist bei WK145 und WK100 sowie für SK3 ersichtlich. Auch hier ist die lange Wabe für große Raumgeschwindigkeiten näher am Gleichgewichtsumsatz als die kurze Wabe und zum Teil besser als die Schüttung (7,5 bar, 10 bar).

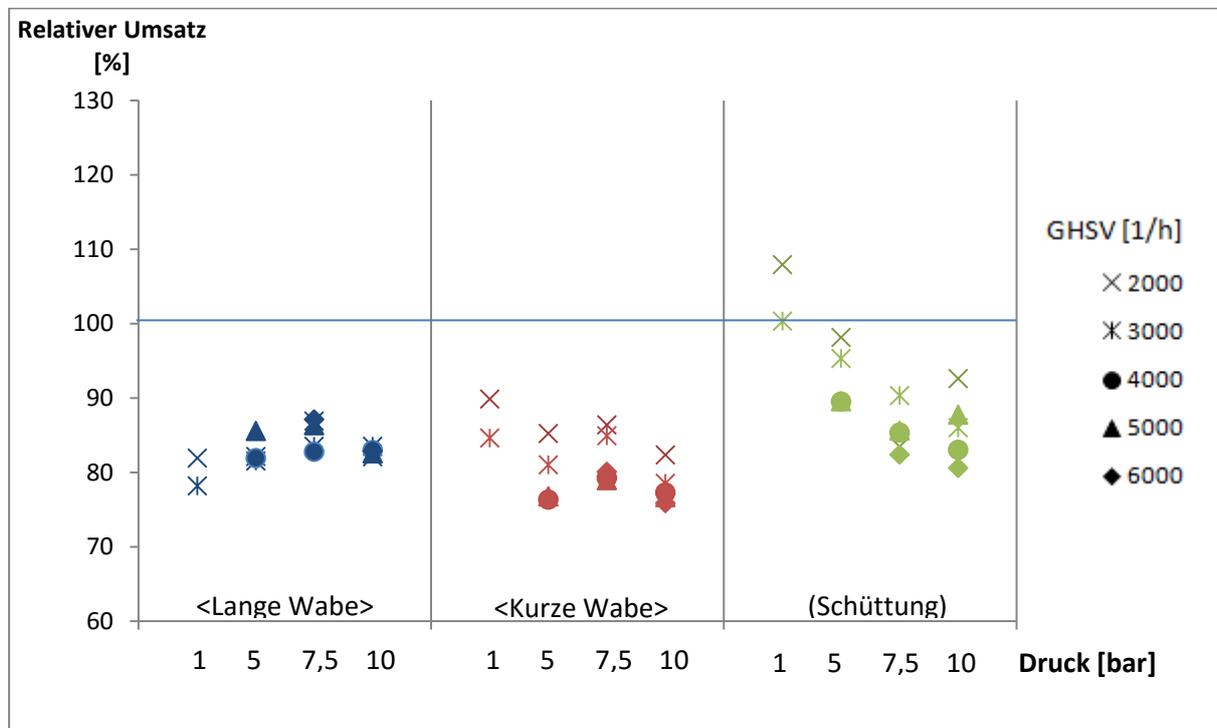


Abbildung 33: Relativer Umsatz einer Reaktorstufe bei H<sub>2</sub>-Überschuss

### 4.2.3 CO Konzentration

Die CO-Konzentration ist neben dem Methangehalt ein wichtiges Kriterium für die Einspeisung in das Erdgasnetz. Auch dieser Wert ist als trockene Konzentration zu verstehen. Die Abbildung 34 zeigt für alle Katalysatoren, dass mit dem Ansteigen der Raumgeschwindigkeit der CO-Gehalt zunimmt. Bei höheren Raumgeschwindigkeiten nimmt die Katalysatorbelastung zu d.h. auch der Konkurrenzkampf um die Adsorptionsstellen zwischen H<sub>2</sub> (Gl.31) und CO<sub>2</sub> (Gl.30) am Katalysator nimmt zu. Dadurch bedingt könnte sich im vorderen Katalysatorbereich vermehrt H<sub>2</sub> anlagern der dann im hinteren Bereich fehlt und adsorbiertes \*CO desorbiert anstatt weiter zu CH<sub>4</sub> zu reagieren, damit steigt die CO-Konzentration im Produkt.

Für die lange Wabe ist die Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit schon im kleinen GHSV-Bereich gut ausgebildet; zu sehen an dem vertikalen Auseinanderdriften der Messpunkte. Die Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit ist für die kürzere Wabe wie für die Schüttung nicht so stark ausgeprägt. So können für Raumgeschwindigkeiten bis 5000 1/h CO-Konzentrationen unter 2 % erreicht werden.

Generell nimmt die CO-Konzentration mit steigendem Druck für alle Katalysatoren und alle Raumgeschwindigkeiten ab wobei für beide Waben bemerkenswerter Weise der größte Konzentrationsgradient zwischen 5 und 7,5 bar auftritt. Auffallend sind die 5000 und 6000er Werte die zum Teil konzentrationsmäßig nahe beieinanderliegen (siehe Ellipsen). Weiters ist für den 6000er Wert der positive Konzentrationsgradient (anstieg mit dem Druck) für beide Waben auffällig und konträr zum allgemeinen Verhalten sowie dem Verhalten im Schüttgutkatalysator.

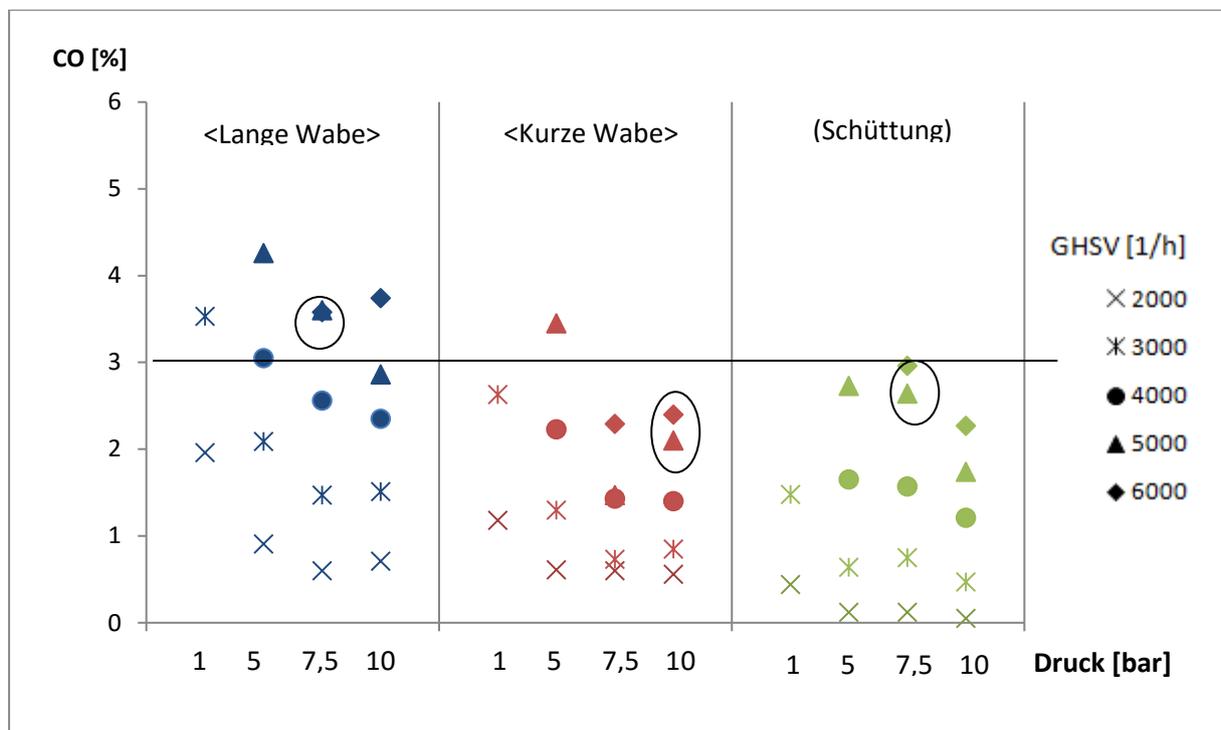
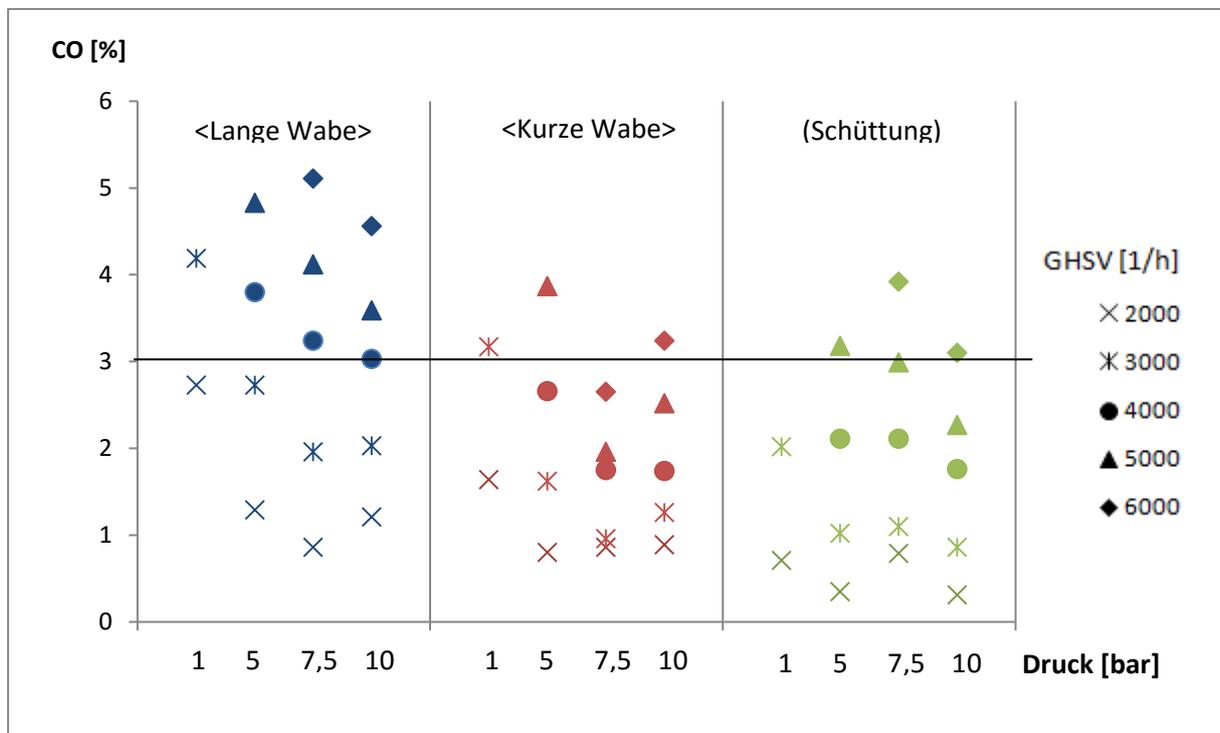


Abbildung 34: CO Konzentration nach einer Reaktorstufe bei stöchiometrischen Verhältnissen

CO-Konzentrationen für  $H_2$ -Überschuss im Edukt sind in Abbildung 35 zu sehen. Die CO-Werte sind im Mittel für die Waben, im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung, um 0,4 Vol-% für WK145 und 0,25 Vol-% für die WK100 höher; die CO-Konzentration ist somit ca. um ein Drittel höher. Die Werte der Schüttung sind im Durchschnitt um 0,3 Vol-% größer; bezogen auf die stöchiometrische Zusammensetzung ergibt das, bei Weglassen der 2000er Werte, einen Anstieg um +39 % und sonst +112 %. Durch den Wasserstoffüberschuss ist der Druck für die Wasserstoffadsorption größer und das Ungleichgewicht zwischen adsorbierten  $H^*$  und  $CO^*$  könnte sich vergrößern. Die weiter oben angesprochenen Problematik könnte verstärkt werden und gebildetes  $CO^*$  desorbiert anstatt zu  $CH_4$  hydriert zu werden.

WK100 und SK3 können die CO-Konzentration für einen weiten GHSV-Bereich unter 3 % halten. Mit WK145 sind Konzentrationen kleiner 3 % bei Raumgeschwindigkeiten > 4000 1/h nicht mehr realisierbar.

Abbildung 35: CO Konzentration nach einer Reaktorstufe bei H<sub>2</sub>-Überschuss

#### 4.2.4 Selektivität

Für die Selektivität wird die gebildete Methanmenge (in mol) auf die umgesetzte Menge Kohlenstoff (in mol) bezogen. Eine Selektivität von 100 % (Umsatz = Ausbeute) ist nur bei Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes zu erreichen. Entstehen mehreren Reaktionsprodukte (CH<sub>4</sub>, CO) ist die Selektivität des einzelnen Produktes <100 %. In Abbildung 36 ist die Selektivität für Methan bei stöchiometrischer Eduktzusammensetzung in Abhängigkeit von Druck, Raumgeschwindigkeit und Katalysator dargestellt. Es werden Werte über 100 % für alle Katalysatoren berechnet. Damit relativiert sich die Aussagekraft der dargestellten Ergebnisse und lässt besten Falls eine qualitative Aussage hinsichtlich Selektivität zu. Ursache dafür könnten elementare Kohlenstoffablagerungen in den Wärmetauschern bzw. in den Rohren vor dem Reaktor sein, die mit dem Gasströmen eingetragen werden. Der eingebrachte Kohlenstoff (elementarer Kohlenstoff) wird von der Analytik nicht detektiert, reagiert im Reaktor aber zum Teil zu Methan. Damit ist die umgesetzte Kohlenstoffmenge größer als die berechnete und die aus den Messungen berechnete Selektivität übersteigt ihren tatsächlichen Wert und im Extremfall die 100 %-Marke.

Bemerkenswert ist, dass die Werte der WK100 und die der SK3 zum Großteil über der 100 %-Linie liegen und alle Werte für die WK145, bei GHSV>3000 1/h, sich unter der 100 %-Grenze befinden (in Abbildung 36 zu sehen). Der Hauptunterschied der Werte über der 100 %-Linie und der Werte unter der 100 %-Linie ist der Volumenstrom, was die Ursache für diese Diskrepanz zwischen dem Verhalten der Waben sein könnte. Z. B. ist eine GHSV von 3000 1/h für die WK100 sowie für die SK3 mit einem Volumenstrom von 12,5 NL/min verbunden (gleiches freies Katalysatorvolumen) der Volumenstrom für die WK145 (größeres freies Katalysatorvolumen) liegt bei gleicher GHSV um 45 % höher (18,1 NL/min). Der elementare Kohlenstoffeintrag wird wahrscheinlich asymptotisch mit dem Volumenstrom einem Maximalwert zustreben und dann annähernd konstant sein, wodurch sich für große Volumenströme (lange Wabe) der Rechenfehler relativiert.

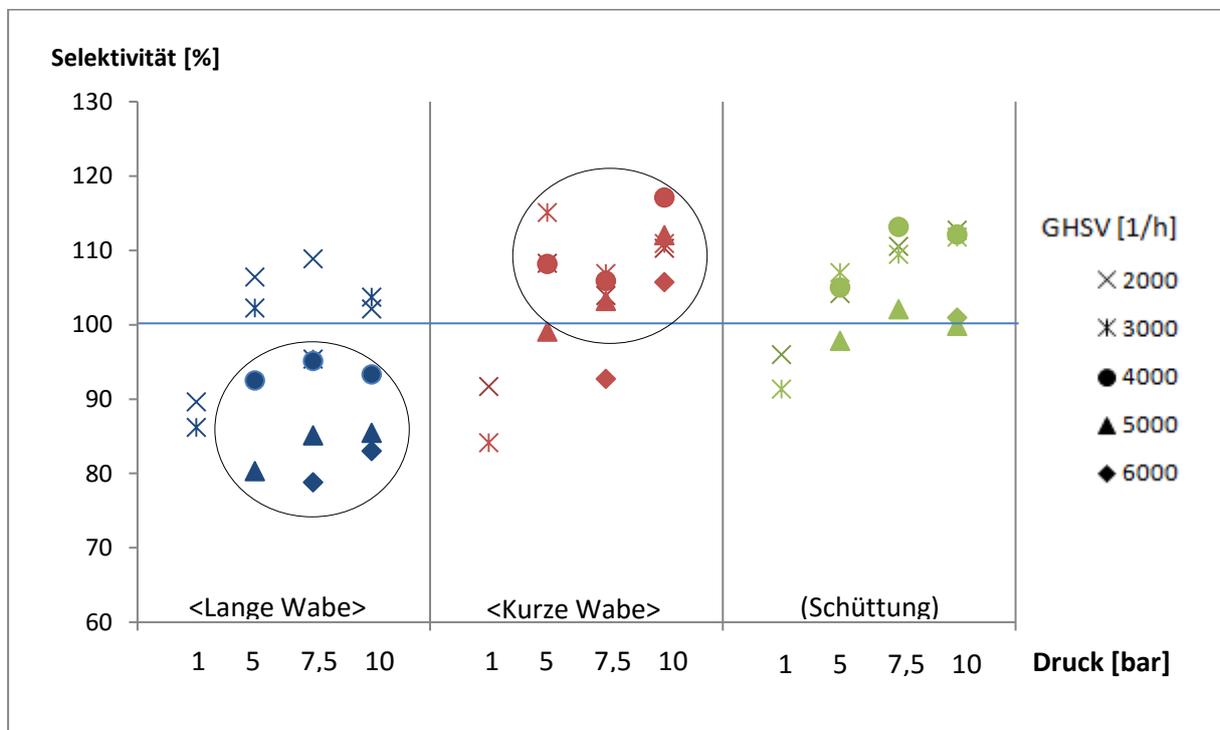


Abbildung 36: Methaneselektivität einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis

Qualitativ bestätigt die Messung der  $\text{CH}_4$ -Selektivität die Ergebnisse der  $\text{CO}$ -Konzentrationsmessung. Eine große  $\text{CH}_4$ -Selektivität entspricht einer geringen  $\text{CO}$ -Selektivität, die Summe muss bei zwei Produkten ja 100 % sein, dementsprechend werden für die lange Wabe (geringer  $\text{CH}_4$ -Selektivität) größere  $\text{CO}$ -Konzentrationen erwartet und gemessen.

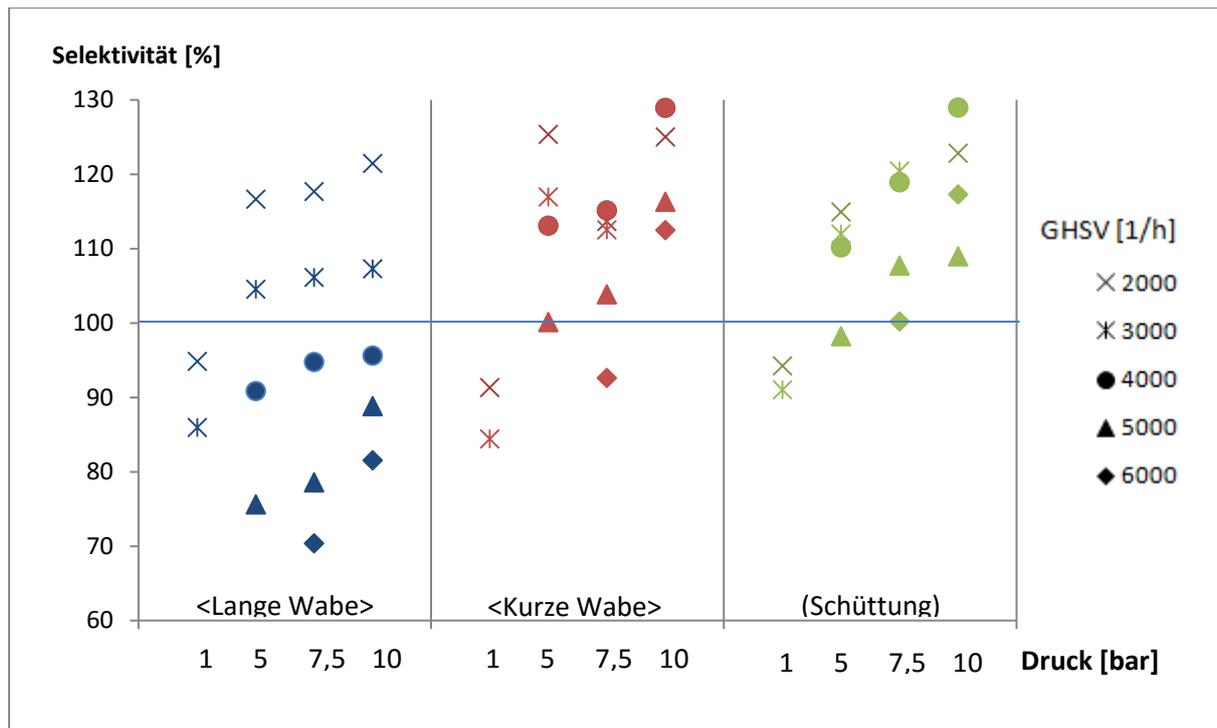


Abbildung 37: Methanselectivität einer Reaktorstufe bei  $H_2$ -Überschuss

Die Selektivität für die unterstöchiometrische Zusammensetzung ist in Abbildung 37 zu sehen. Auch hier übersteigen die Werte, sogar noch deutlicher, die 100 %-Marke. Die kurze Wabe und die Schüttung setzen sich, bezüglich  $CH_4$ -Selektivität, noch weiter von der langen Wabe ab. Für alle Katalysatoren „streuen“ die Werte in horizontaler Richtung mehr, das heißt der Einfluss der GHSV auf die Selektivität nimmt bei unterstöchiometrischer Eduktmischung zu und zwar unabhängig von der Länge oder dem Katalysatortyp; die Streuung der Selektivität deckt sich mit der Streuung der CO-Werte (vgl. Abbildung 35)

### 4.3 Zwei Reaktorstufen

In diesem Abschnitt werden die Produktströme nach der zweiten Reaktorstufe untersucht. Die Wirkung des Katalysatorsystems, bestehend aus zwei in Serie geschalteten Katalysatoren des gleichen Typs (WK145, WK100 oder SK3), wird durch Messung und Berechnung abgebildet. Verglichen wird damit das Katalysatorsystem und nicht der Katalysator in der zweiten Stufe. Die angegebenen Raumgeschwindigkeit bezieht sich auf den Eduktvolumenstrom der ersten Reaktorstufe. Durch die Methanisierung im ersten Reaktor reduziert sich der Volumenstrom und damit ist die tatsächliche Raumgeschwindigkeit im zweiten Reaktor geringer als die angegebene.

### 4.3.1 Trockene Methankonzentration

Für die zweite Reaktorstufe setzt sich der Trend der ersten Stufe fort, kurze Wabe und Schüttung können sich bezüglich Methankonzentrationen weiter von der langen Wabe absetzen. Für WK145 und für SK3 ist eine Gruppierung, also ein unabhängig werden der Messwerte von der GHSV/Verweilzeit, zu beobachten (Siehe Ellipse in Abbildung 38). Das hängt damit zusammen, dass bei kleineren Raumgeschwindigkeiten in der ersten Stufe große Umsätze erreicht werden und dass daher das „Methanisierungspotential“ ( $H_2$ ,  $CO_2$ ) für die zweite Stufe geringer ist als bei großen Raumgeschwindigkeiten, die wegen der Katalysatorüberlastung in der ersten Stufe noch große Mengen an  $H_2$   $CO_2$  aufweisen; man nähert sich stufenweise einem gemeinsamen Grenzwert. Für die WK145 tritt der Effekt (Siehe Pfeil Abbildung 38) nur bei 5 bar auf, darüber und darunter bemerkenswerterweise fast gar nicht. Nach der ersten Messreihe (1 bar) wurde die Aktivität von Reaktor 2 und Reaktor 3 getestet, in dem Reaktor 1 bzw. 1 und 2 überbrückt wurde/n, und als gut befunden. Die darauf folgende Versuchsreihe bei 5 bar verlief dann vielversprechend. In der nächsten Versuchsreihe, bei 7,5 bar, ist die Heizmanschette von Reaktor 2 ausgefallen. Der Reaktor 2 wurde während des Betriebes über Handventile abgeschlossen und das Produkt von Reaktor 1 über eine By-Passleitung direkt in Reaktor 3 geleitet. In Abbildung 39 sind die Werte der zwei Reaktorstufen für 5 und 7,5 bar, linkes bzw. rechtes Teilbild, zusehen. Bei 5 bar ist der Anstieg für WK145 (blau) mit dem von WK100 (rot) vergleichbar (ca. +25 %) ab 7,5 bar nimmt die Methanisierung im zweiten Reaktor (für WK145) stark ab (+2,5 %) und erholt sich auch bei 10 bar nicht (hier nicht gezeigt). Die gepunktete Linie im linken Teilbild wurde bei 7,5 bar mit Reaktor 2 bestimmt die anderen blauen Linien zweistufig mit Reaktor 3. Die Inaktivität der zweiten Stufe zeigt sich, für die lange Wabe, sowohl in Reaktor 2 also auch für Reaktor 3.

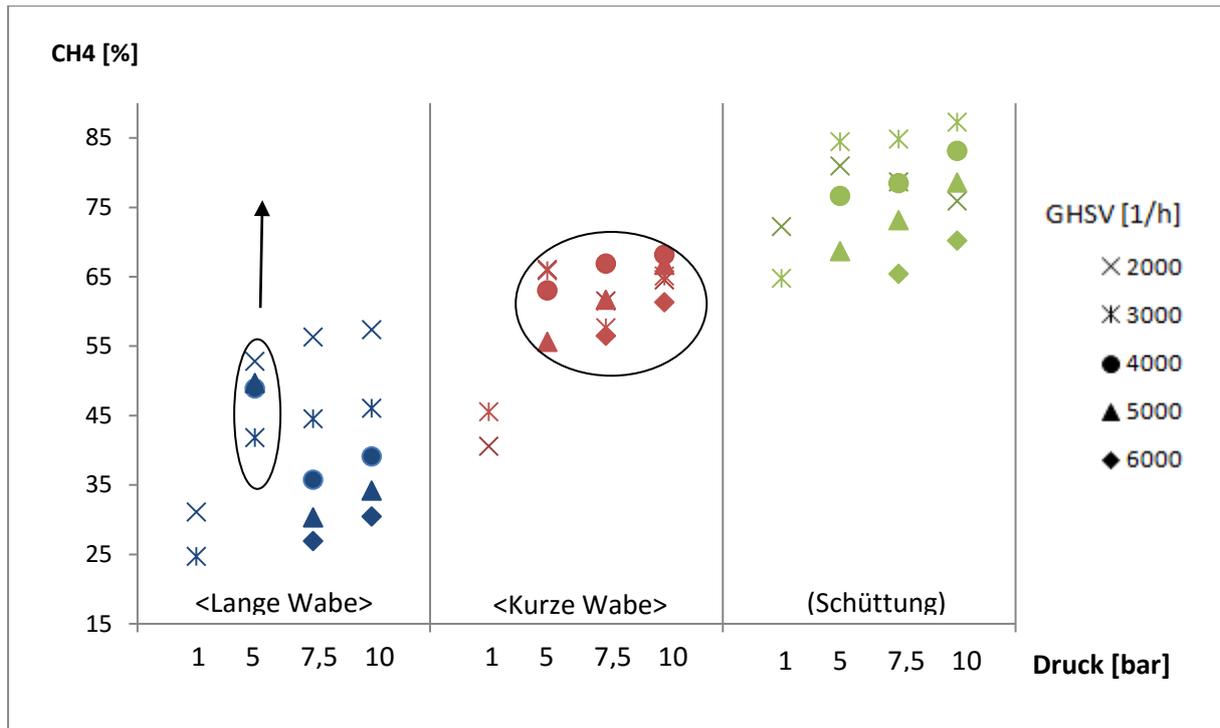


Abbildung 38: Trockene Methankonzentration nach zwei Reaktorstufen bei stöchiometrisch Verhältnis

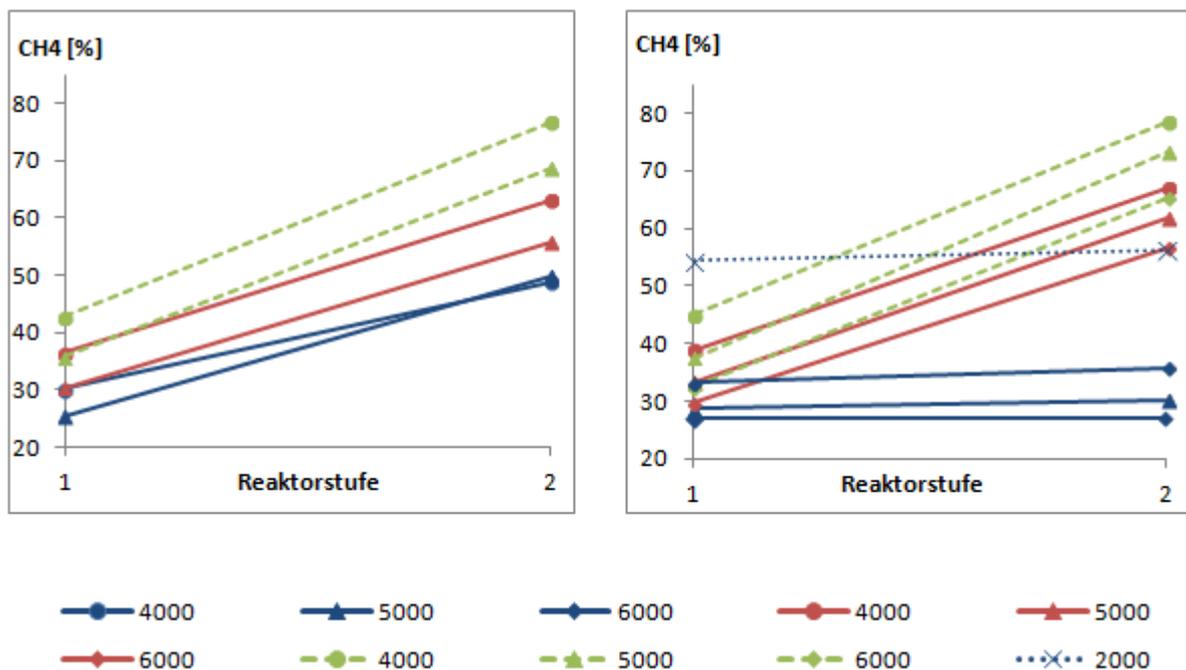


Abbildung 39: CH<sub>4</sub>-Konzentrationsverlauf über die Reaktorstufen 1 und 2 bei stöchiometrischen Verhältnis; links 5 bar und rechts 7,5 bar; im rechten Teilbild wurde die gepunktete Linie mit Reaktor 2 bestimmt die anderen mit Reaktor 3 (Reaktor 2 im By-Pass)

Für die  $H_2$ -Überschuss in der Eduktmischung (Edukt des ersten Reaktors!) ändert sich im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung qualitativ nichts. Der zweite Reaktor (Reaktor 2 bzw. 3) mit der WK145 bleibt, bis auf die bei 5 bar ermittelten Werte, beinahe inaktiv. Die Werte sind in Abbildung 40 zu sehen. Für die lange Wabe wurden die Werte bei 5 bar gekennzeichnet (Ellipse); gut zu erkennen ist wie sie sich vom Rest der blauen Punkte (1, 7,5,10 bar) in vertikaler Richtung absetzen.

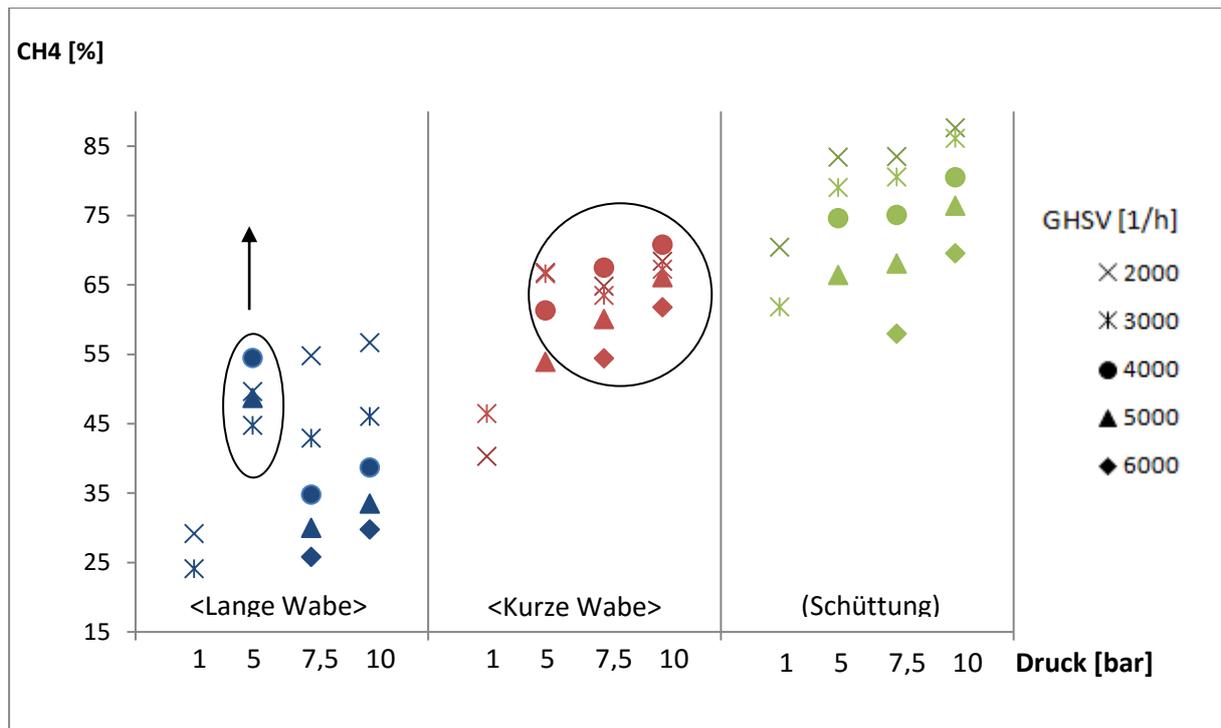


Abbildung 40 Trockene Methankonzentration nach zwei Reaktorstufen bei  $H_2$ -Überschuss im Edukt.

### 4.3.2 CO-Konzentration

Nach der zweiten Reaktorstufe werden für WK100 bei allen Raumgeschwindigkeiten, wie Abbildung 41 zu entnehmen ist, Kohlenmonoxidwerte kleiner 1 % erreicht. SK3 (vom Typ Meth 134) wurde entwickelt um Spuren-CO, ppm-Bereich, aus Gasen zu entfernen dementsprechend streben die CO-Werte gegen 0 %. Die lange Wabe kann Werte kleiner 1 % für 1 bar gar nicht, bei 5 bar für alle Raumgeschwindigkeiten und bei 7,5 sowie 10 bar wieder nur für begrenzte Raumgeschwindigkeiten (vgl. Abbildung 41) realisieren. Auffallend sind, neben der augenscheinlichen Diskrepanz zwischen WK145 und den anderen Katalysatoren, die bei 5 bar gemessene Werte (innerhalb der Ellipse), welche den anderen Messwerten (1,7,5 und 10 bar) abweichen.

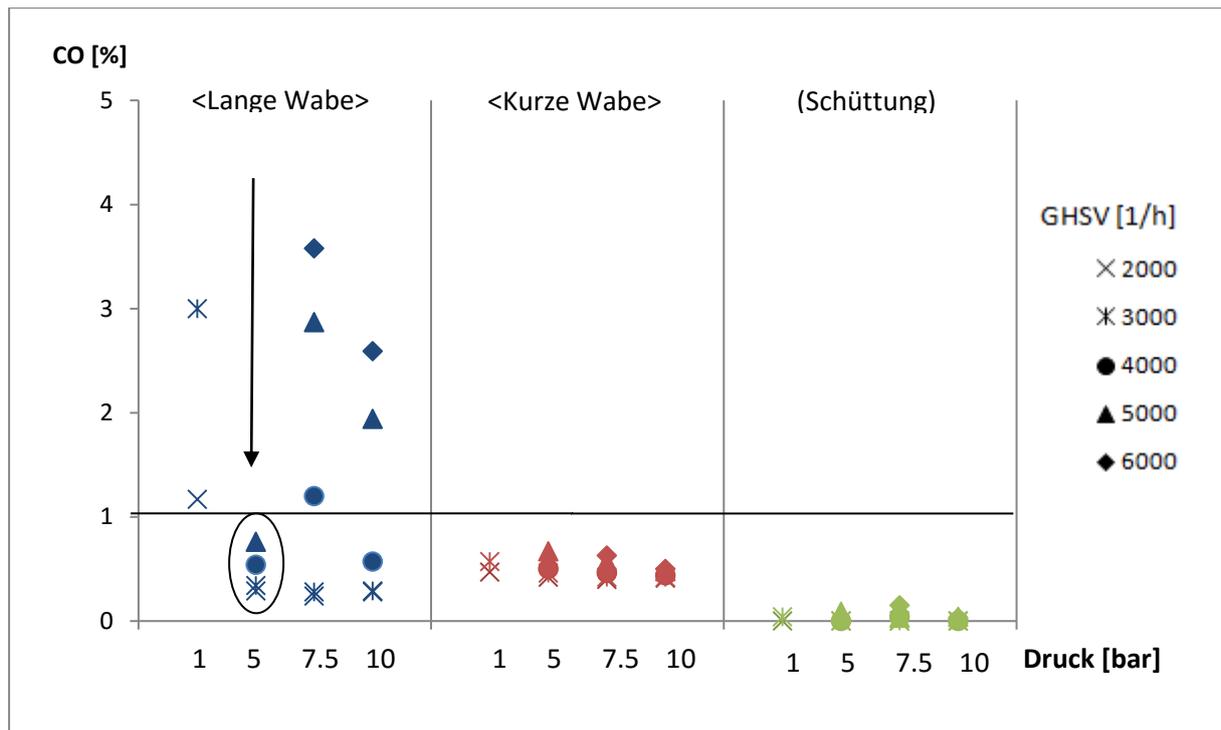


Abbildung 41: CO-Konzentration nach dem zweiten Reaktor; stöchiometrisch

In Abbildung 42 ist der CO-Konzentrationsverlauf über zwei Reaktorstufen für 5 und 7,5 bar dargestellt. Auf den ersten Blick scheint es für WK145 und WK100 bei 5 bar (linkes Teilbild) einen gemeinsamen CO-Grenzwert zu geben, der nach der zweiten Reaktorstufe erreicht wird. Bei 7,5-bar (rechtes Teilbild) weicht das Verhalten von WK145 komplett davon ab.

Wie schon bei der  $\text{CH}_4$ -Konzentration ist die CO-Konzentrationsveränderung bei 7,5 bar für WK145 viel geringer als bei 5 bar (Siehe auch Abbildung 41, Pfeil). Anders als bei der  $\text{CH}_4$ -Konzentration sind die CO-Werte bei 7,5 bar jedoch von der Raumgeschwindigkeit stärker abhängig; bei kleineren GHSV können mit dem zweiten Reaktor kleinere CO-Gehalte erreicht werden. Der Trend der CO-Konzentration für die 5000er-Werte bei 7,5 bar von WK145 entspricht bemerkenswerterweise fast dem der kurzen Wabe. Im rechten Teilbild von Abbildung 42 (7,5 bar) wurden die Werte für 2000 1/h (gepunktete Linie) mit Reaktor 2 realisiert, die anderen Werte mit Reaktor 3 (Reaktor 2 im By-Pass). Zu erkennen ist, dass auch für Reaktor 2 der CO-Abbau sehr gering ist und das schlechte CO-Abbauverhalten der WK145 in der zweiten Reaktorstufe nicht allein auf eine schlecht beschichtete Wabe geschoben werden kann.

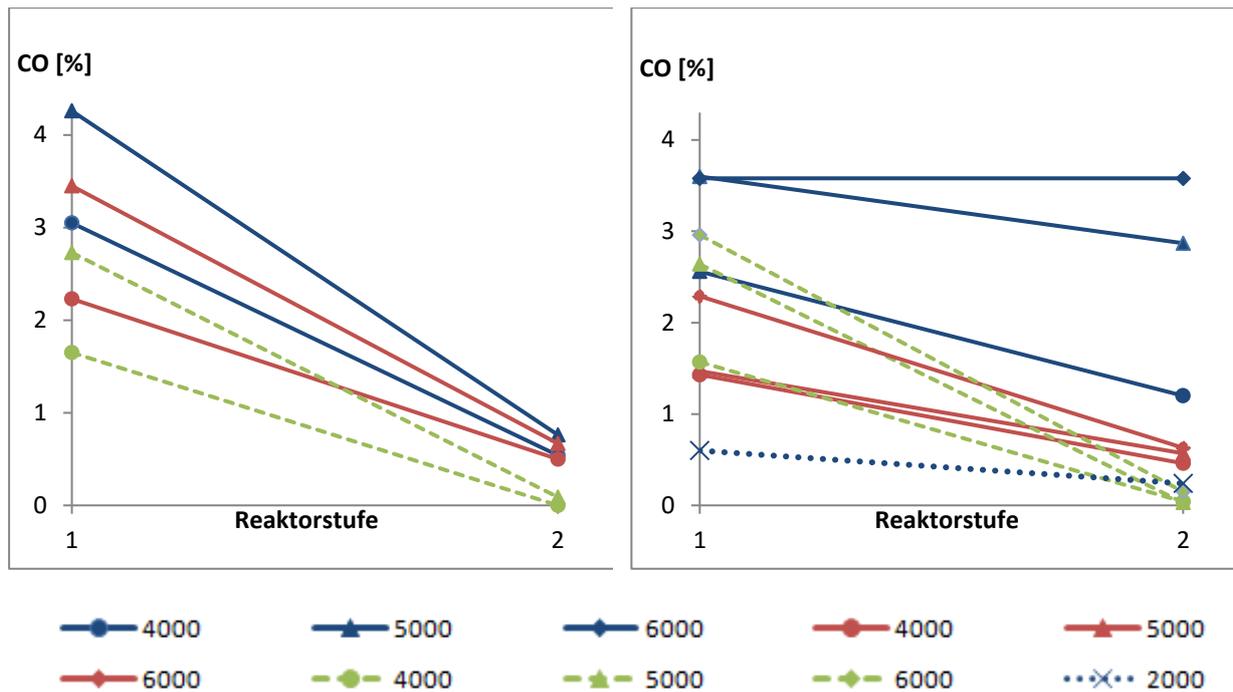


Abbildung 42: CO-Konzentrationsverlauf über die Reaktorstufen 1 und 2 bei stöchiometrischen Verhältnis; links 5 bar und rechts 7,5 bar; im rechten Teilbild wurde die gepunktete Linie mit Reaktor 2 bestimmt die anderen mit Reaktor 3 (Reaktor 2 im By-Pass)

Durch die unterstöchiometrische Beschickung ( $H_2$ -Überschuss) des ersten Reaktors werden nach der zweiten Stufe leicht höhere CO-Konzentrationen gemessen. Ansonsten werden die Ergebnisse der stöchiometrischen Beschickung reproduziert (vgl. Abbildung 43). Die Sonderstellung der bei 5 bar gemessenen Werte sowie die Reihung (Abnehmende CO-Konzentration) WK145, WK100, SK3 bleibt bestehen.

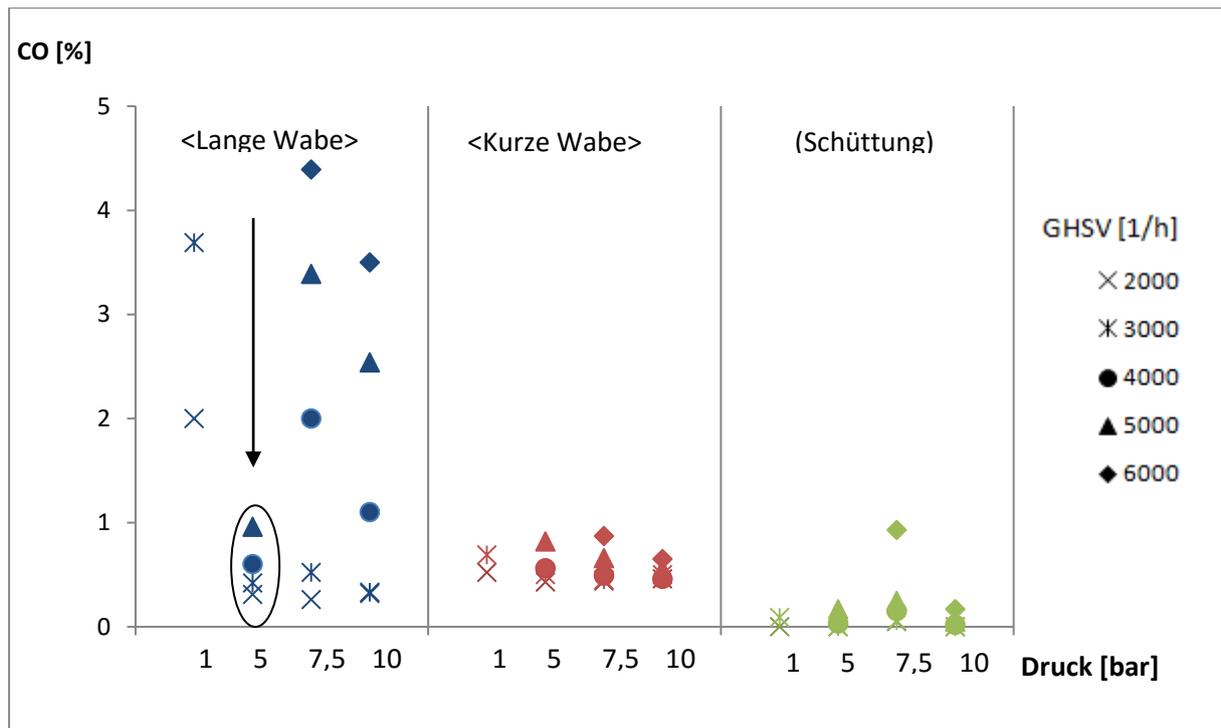


Abbildung 43: CO-Konzentration nach zwei Reaktorstufen; H<sub>2</sub>-Überschuss in Edukt

## 4.4 Drei Reaktorstufen

Da für die lange wie auch für die kurze Wabe je ein Reaktor ausgefallen ist (kaputte Heizmanschette) wurden nur für 1 und 5 bar vergleichbare Messreihen aufgezeichnet. Die Raumgeschwindigkeit sowie das stöchiometrische Verhältnis beziehen sich auf den Eduktstrom für den ersten Reaktor. Der Eduktstrom für den dritten Reaktor weicht, bedingt durch die Methanisierung in Reaktor 1 und 2, stark davon ab. Die Zusammensetzung sowie der Volumenstrom sind von den vorgeschalteten Katalysatoren (Umsatz&Selektivität) abhängig und daher für SK3, WK145 und WK100 unterschiedlich.

### 4.4.1 Trockene Methankonzentration

Für die stöchiometrische Zusammensetzung konnte nach 3 stufiger Methanisierung folgende maximalen Methankonzentrationen erreicht werden: 86,7% für SK3, 68,4 % mit WK100 und 52 % für WK145. Der Abbildung 44 ist zu entnehmen, dass die Maximalwerte bei 5 bar (der größte Druck im Diagramm) und 3000 1/h bzw. bei 2000 1/h für WK145 erreicht werden. Wie zu erwarten verstärkt sich über die Reaktorstufen die positive Wirkung des Druckeinflusses auf die Methanisierung; die 5 bar Messwerte setzen sich deutlich von den 1 bar Messwerten ab (vgl. Abbildung 44). Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Konzentration relativiert sich im Allgemeinen leicht und die Messwerte rücken horizontal zusammen. Der Grund liegt darin, dass bei kleinen Raumgeschwindigkeiten der CO<sub>2</sub>-Umsatz bereits in der ersten Stufe groß ist und somit das Methanisierungspotential (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) für die folgenden Stufen geringer ist als für große Raumgeschwindigkeiten, deren Potential in der ersten Stufe,

bedingt durch Überlastung des Katalysators, nur geringfügig genutzt werden kann und daher für die folgenden Stufen noch zu Verfügung steht. Bei gleicher Zusammensetzung ( $H_2/CO_2$ ) und Betriebsbedingungen ( $p,T$ ) nähern sich theoretisch alle Raumgeschwindigkeiten dem selben Grenzwert (Gleichgewicht) an; tatsächlich ist über die Stufen ein Zusammenrücken der Messpunkte zu beobachten. Für WK145 fällt auf, dass bei 5 bar der 4000 1/h und der 5000 1/h Wert über dem 3000 1/h Wert liegt. Dieser Trend ist schon nach der zweiten Stufe zu sehen, dort sogar noch stärker (vgl. Abbildung 38 ) und wird in der dritten Stufe wieder leicht relativiert. Dasselbe gilt für die Messpunkte der WK100 die bei 1 bar aufgezeichnet wurden. Bemerkenswert wieder die geringe Konzentration bei 1 bar für WK145.

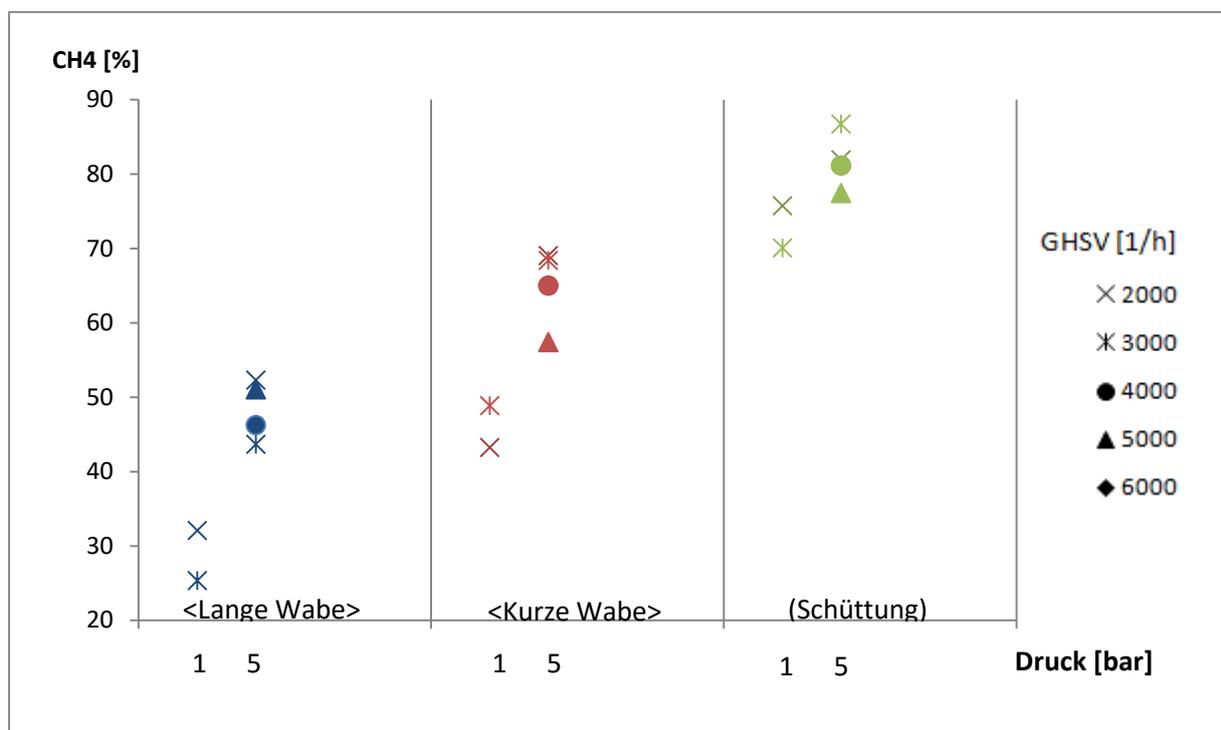


Abbildung 44: Trockene Methankonzentration nach drei Reaktoren; stöchiometrisch

In Abbildung 45 ist für die stöchiometrische Zusammensetzung der Konzentrationsverlauf über die Reaktorstufen bei 5 bar dargestellt. Für alle Katalysatoren (für WK145 bei 5 bar) wird in der ersten Stufe der Großteil der Methanisierungsarbeit (52 %) geleistet gefolgt von der zweiten Stufe mit über 40 %. In der dritten Stufe kann die  $CH_4$ -Konzentration mit einem Anstieg um 4 % nur minimal verbessert werden. Die Konzentrationsabstände zwischen den Messwerten der Waben bleiben über die Reaktorstufen generell gleich, allein die Messwerte der SK3 können sich über die Reaktorstufen von den Messwerten der Waben deutlich absetzen. Das spricht dafür, dass in beide Waben absolut die annähernd gleiche Menge an  $CH_4$  gebildet wird (gleicher Anstieg). Der relative Wert (die  $CH_4$ -Konzentration) ändert sich, da bei gleicher GHSV die Bezugsgröße (Volumen) für die WK145 größer ist (größerer

Volumenstrom). Daraus kann man ableiten, dass die Waben sich zwar in der materiellen Länge unterscheiden die Länge der Reaktionszonen (aktiven Zone) jedoch vergleichbar sind. Damit müssten bei gleichem Volumendurchsatz gleiche  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen erreicht werden. In Unterkapitel 4.5 wird die  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen bei gleichem Volumenstrom gezeigt und genauer diskutiert.

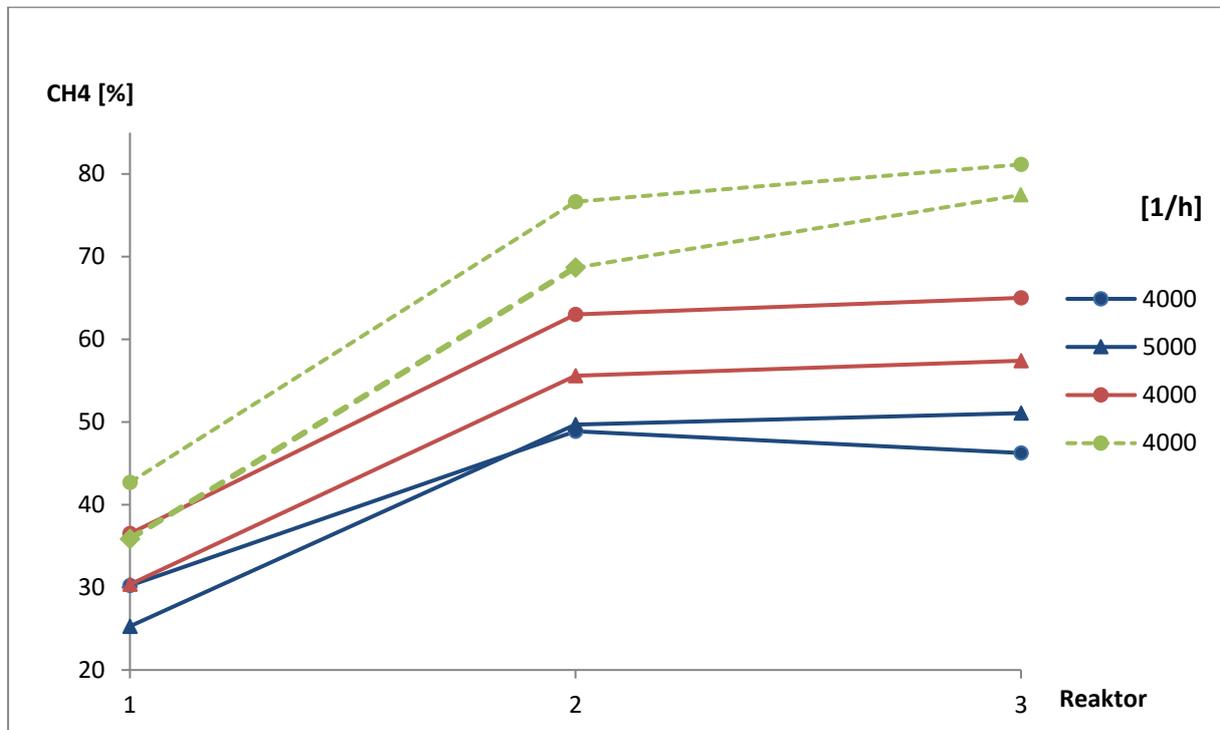


Abbildung 45: Trockene Methankonzentration über die Reaktorstufen 1, 2 und 3; stöchiometrisch bei 5 bar

Bei Einspeisung einer unterstöchiometrischen ( $\text{H}_2$ -Überschuss) Eduktmischung in Reaktor 1 sind die oben beschriebenen Phänomene (GHSV- und Druckeinfluss), siehe Abbildung 46, ebenfalls zu erkennen. Qualitativ unterschieden sich die Diagramme für stöchiometrische und unterstöchiometrische Eduktmischung nicht. Quantitativ sind zusammenhanglose - wenig aussagekräftige - Abweichungen zu erkennen: Die maximal erreichten  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen (wieder alle bei 5 bar) unterscheiden sich für WK100 mit einem Zuwachs von 0,4 % (68,7 Vol-% absolut) nicht signifikant. Für den SK3 wurde eine um -4,7 % geringere Konzentration gemessen (82,6 Vol-% absolut) und für den WK145 stieg die maximale  $\text{CH}_4$ -Konzentration auf 57 Vol-% an (+ 9,2 %).



Abbildung 46: Trockene Methankonzentration nach drei Reaktoren; H<sub>2</sub>-Überschuss

#### 4.4.2 CO-Konzentration

Hinsichtlich der CO-Konzentration können nach der dritten Stufe, bei stöchiometrischer Zusammensetzung, für alle Katalysatoren Werte unterhalb der 0,5 %-Linie erreicht werden (vgl. Abbildung 47). In der Abbildung ist weiters zu erkennen, dass zwischen WK145 und WK100 bezüglich CO-Konzentration kaum Unterschiede auftreten (vom 3000er Punkt bei 1 bar abgesehen). Für die unterstöchiometrische Zusammensetzung (H<sub>2</sub>-Überschuss), in Abbildung 48 dargestellt, verändert sich für Schüttung und kurze Wabe kaum etwas. Für die lange Wabe hingegen nimmt die CO-Konzentration bei Raumgeschwindigkeiten zwischen 2000-3000 1/h, im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung, deutlich zu.

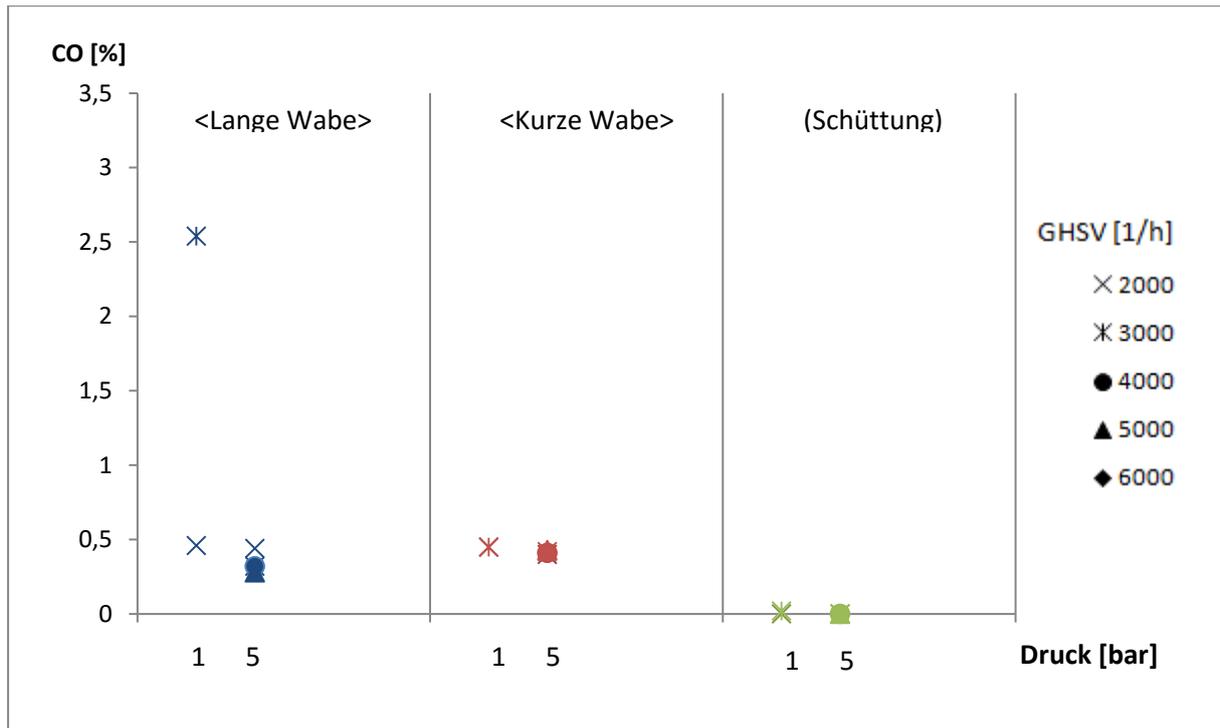


Abbildung 47: CO-Konzentration nach der dritten Reaktorstufe; stöchiometrisch

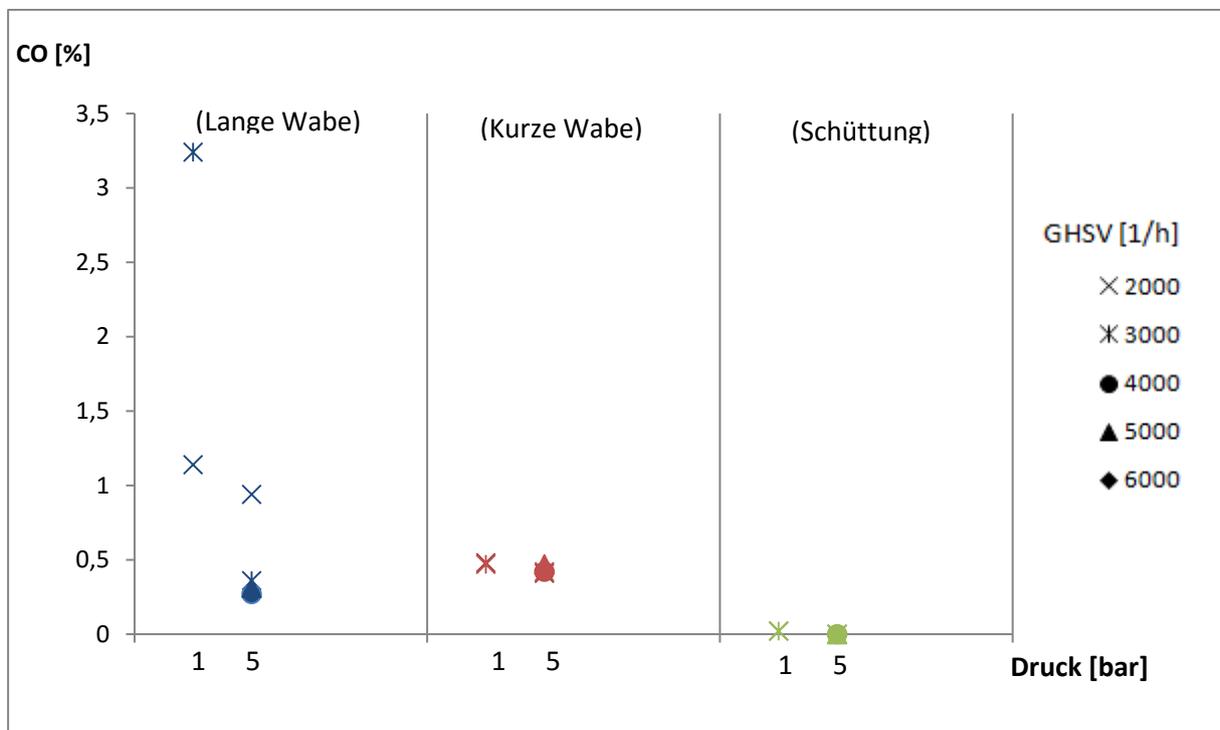


Abbildung 48: CO-Konzentration nach der dritten Reaktorstufe; H<sub>2</sub>-Überschuss

In Abbildung 49 ist der CO-Konzentrationsverlauf bei 5 bar und einem stöchiometrischen Verhältnis gezeichnet. Zu erkennen ist, dass nach der CO-Bildung in der ersten Stufe fast das gesamte gebildete CO in der zweiten Stufe zu Methan umgesetzt wird und in der dritten Stufe geringfügig vermindert wird und zwar unabhängig vom Katalysatortyp. Absolut gesehen erreicht SK3 nach der dritten Stufe für alle Raumgeschwindigkeiten die geringsten CO-Konzentrationen

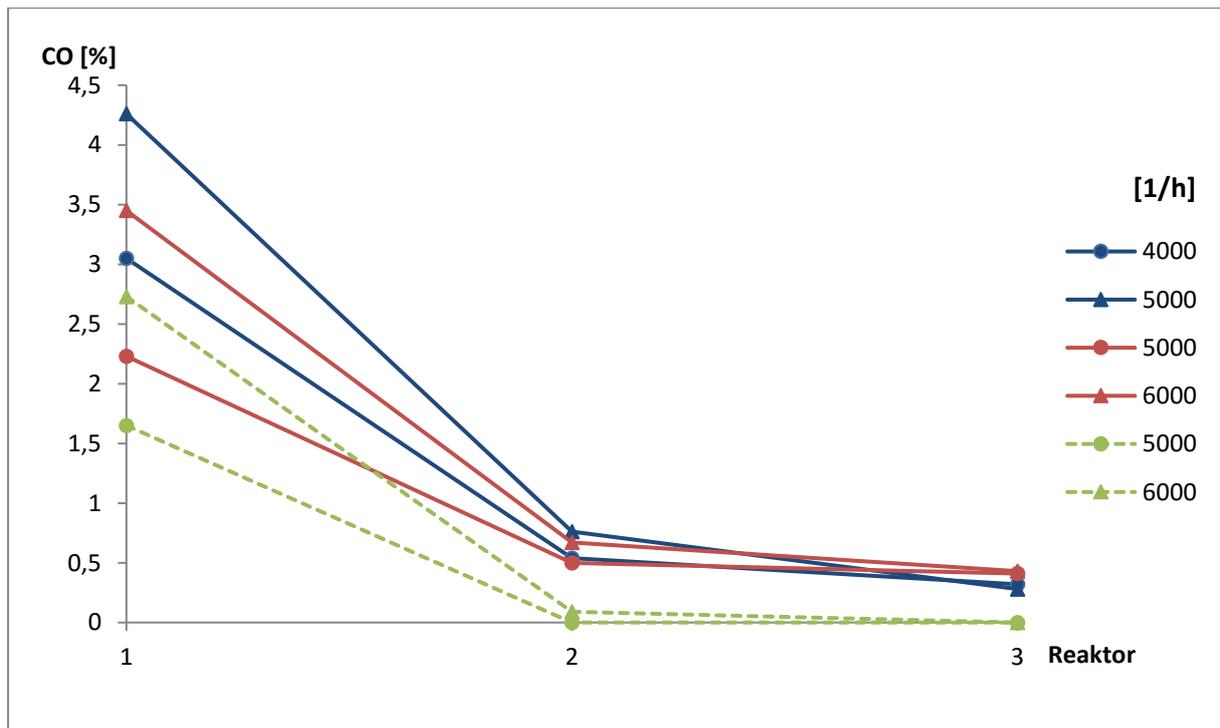


Abbildung 49: CO-Konzentration über die Reaktorstufen 1, 2 und 3; stöchiometrisch bei 5 bar

#### 4.5 Methankonzentration bei gleichem Volumenstrom

Abschließend wird die Methankonzentration der Katalysatoren bei identen Volumenströmen (verschieden Verweilzeiten/Raumgeschwindigkeiten) untersucht. Die Idee ist, dass Ort und Länge (Fläche) der Reaktionszone, trotz unterschiedlicher geometrischer Länge, für die Waben gleich ist. Es wird angenommen, dass die Reaktion vornehmlich im Eintrittsbereich abläuft. Die wirksame für die Katalysatoren vergleichbare Raumgeschwindigkeit (Volumenstrom pro aktiv wirksame Katalysatoroberfläche\*Laufänge) wird dann bei gleichem Volumenstrom erreicht. In Abbildung 50 sind leichte höhere Konzentrationen für die WK145 im Vergleich zur WK100 feststellbar. Die Aktivität der Waben bzw. die Länge der Reaktionszone ist damit unterschiedlich. Bemerkenswert sind die CH<sub>4</sub>-Konzentrationen nach der zweiten Stufe, in Abbildung 51 dargestellt. Die WK100 kann für fast alle Volumenstrom und jedem Druck die WK145 hinsichtlich CH<sub>4</sub>-Konzentration überholen. Das gilt auch für die Werte bei 5 bar wo für WK145 eine Konzentrationsveränderung - wie weiter oben

besprochen - im Vergleich zur ersten Stufe festgestellt werden kann. Die kurze Wabe der zweiten Stufe besitzt also eine deutlich höhere Aktivität und/oder eine längere Reaktionszone als die lange Wabe der zweiten Stufe. Damit sind die Waben, auf Grund ihres unterschiedlichen Verhaltens, bezüglich des Einflusses der Länge auf die Reaktion nicht vergleichbar.

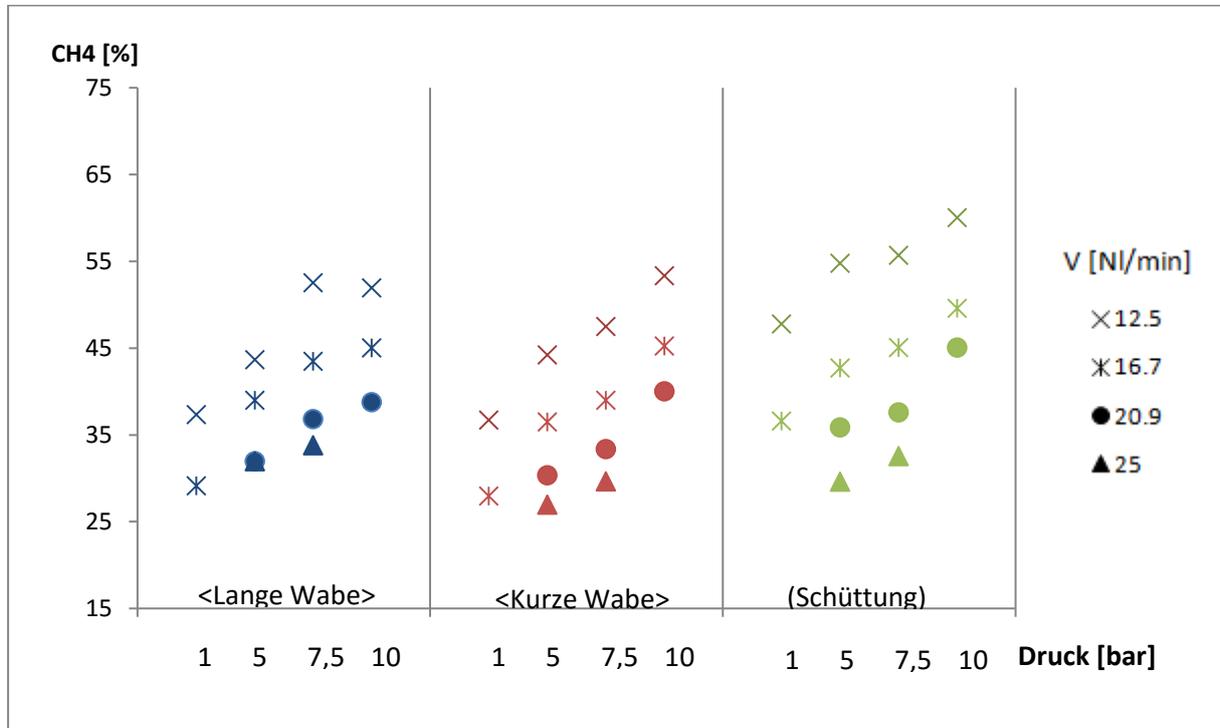


Abbildung 50: Trockene Methankonzentration nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit vom Volumenstrom



Abbildung 51: Trockene Methankonzentration nach der zweiten Reaktorstufe in Abhängigkeit vom Volumenstrom

## 5 Zusammenfassung

In der Arbeit wurden drei verschiedene Katalysatortypen hinsichtlich ihrer Methanisierungsleistung von synthetisch reinem Eduktgas ( $H_2$  und  $CO_2$ ) in einer Anlage mit drei Reaktorstufen (Serienschaltung) untersucht. Eingesetzt wurden 145,5 mm und 100 mm lange keramische Waben (kurz WK145 bzw. WK100), sowie ein kommerzieller Schüttkatalysator (kurz SK3) mit Nickel auf  $\gamma-Al_2O_3$ -Beschichtung. Der Grundkörper der Waben (50x50 mit 100 CPSI) wurde aus Cordierit von der Firma IBIDEN hergestellt die Beschichtung, Nickel auf  $\gamma-Al_2O_3$ -Washcoat, von der Firma PROFACTOR durchgeführt. In den drei Versuchsreihen wurde jeweils ein Katalysatortyp in den drei Reaktoren eingebaut und für 1, 5, 7,5 und 10 bar, bei  $H_2$ -Überschuss und stöchiometrisches  $H_2/CO_2$ -Verhältnis sowie für Raumgeschwindigkeiten (GHSV) zwischen 2000-6000 1/h untersucht. Aus den Messergebnissen wurde Umsatz, Gleichgewichtsumsatz und Selektivität bestimmt. Aufgabe war es anhand der gemessenen Konzentrationen und der ermittelten Größen den Einfluss des Längenunterschiedes der Waben auf die chemische  $CO_2$ -Methanisierung zu ermitteln, sowie die Ergebnisse mit einem kommerziellen Katalysator zu vergleichen.

*In der ersten Reaktorstufe* konnten mit dem Schüttkatalysator die höchsten  $CH_4$ -Konzentrationen realisiert werden, gefolgt von WK100 und WK145. Generell ist für alle Katalysatoren mit Druckzunahme und Raumgeschwindigkeitsabnahme ein Anstieg der Methankonzentration verbunden. Die Maximalwerte wurden bei der niedrigsten Raumgeschwindigkeit erreicht: 69,5 Vol-% für SK3 (5 bar), 59,2 Vol-% mit WK100 (10 bar) und 54,5 Vol-% mit WK145 bei 7,5 bar. Im Mittel war die  $CH_4$ -Konzentration von WK100 relativ zu WK145 um 10-20 % größer. Die Versuche mit  $H_2$ -Überschuss lieferten vergleichbare Ergebnisse. Der  $CO_2$ -Umsatz mit WK145 ist von der Raumgeschwindigkeit geringer abhängig als die  $CH_4$ -Bildung. Bei GHSV >3000 1/h übersteigt der Umsatz von WK145 den von WK100. Bei  $H_2$ -Überschuss im Edukt verringert sich der Einfluss der GHSV auf den Umsatz. Dieses Phänomen tritt am Deutlichsten für WK145 auf und zwar druckunabhängig. Der relative Umsatz von SK3 ist zum Teil größer 100 %, was auf einen Bestimmungsfehler des Gleichgewichtsumsatzes (Temperaturmessung) hinweist und die Aussagekraft einschränkt. Im Allgemeinen rücken die Messwerte hinsichtlich GHSV und Druck im Vergleich zum Umsatz näher zusammen. Auch für die Selektivität wurden Werte >100 % bestimmt, bemerkenswerterweise für WK145 nicht. Die Ursache konnte nicht ermittelt werden. Die  $CO$ -Konzentration ist generell stärker von der Verweilzeit (GHSV) abhängig als die  $CH_4$ -Konzentration oder der  $CH_4$ -Umsatz, wobei größere GHSV höhere  $CO$ -Konzentrationen im Produktgas verursachen. Durch Erhöhung des Drucks sinkt im Allgemeinen der  $CO$ -Gehalt. Bis 3000 1/h können mit allen Katalysatoren Werte unter 2 % erreicht werden. Bei  $H_2$ -Überschuss werden um ca. 40 % höhere  $CO$ -Konzentrationen erreicht.

*Mit zwei Reaktorstufen* werden in der Regel die Trends der ersten Stufe fortgesetzt. SK3 und WK100 können sich hinsichtlich  $CH_4$ -Konzentration noch weiter von WK145 absetzen. Im Vergleich zur ersten Stufe ist der Einfluss der GHSV geringer. Bemerkenswert ist, dass

WK145 der zweiten Stufe bei 1, 7,5 und 10 bar beinahe inaktiv ist (2 % Anstieg im Vergleich zur ersten Stufe) jedoch für 5 bar der Methangehaltsanstieg mit dem von WK100 vergleichbar ist. Die bei H<sub>2</sub>-Überschuss durchgeführten Versuche geben wieder, was unter stöchiometrischen Bedingungen gemessen wurde. Die Kohlenmonoxidwerte erreichen für WK100 unter 1 %, was für WK145 nur begrenzt möglich ist, während mit SK3 annähernd 0 % erzielt werden können. Bei H<sub>2</sub>-Überschuss werden leicht höher CO-Werte gemessen.

*Mit drei Reaktorstufen* konnte, bedingt durch Ausfall eines Reaktors in Versuchsreihe 1 und 2, nur bei 2 und 5 bar vergleichbare Messungen durchgeführt werden. Maximale Methankonzentrationen wurden bei 3000 l/h und 5 bar erreicht: 86,7 Vol-% für SK3, 68,4 Vol-% mit WK100 und 52 Vol-% mit WK145. Die Abweichung zwischen WK145 und WK100 beträgt bei 5 bar 31 % (bezogen auf den Wert von WK145). Bei 1 bar ist die schon bei der zweiten Stufe registrierte Inaktivität von WK145 (2 % Anstieg im Vergleich zur zweiten Stufe) erneut aufgetreten. Bei 5 bar wird, unabhängig von den Katalysatoren, im Schnitt 52 % der Methanisierungsarbeit in der ersten Stufe, 40 % in der zweiten Stufe und der Rest in der dritten Stufe erbracht. Mit H<sub>2</sub>-Überschuss im Edukt der ersten Stufe konnte nach der dritten Stufe (bei 5 bar) mit WK145 höhere, für WK100 gleichbleibende und mit SK3 niedriger CH<sub>4</sub>-Konzentrationen realisiert werden. Bezüglich CO-Konzentration werden sowohl für WK145 also auch mit WK100 Werte unter 0.5 Vol-% erreicht. Zusammengefasst wird in der ersten Stufe zwischen 4,3-1,6 Vol-% CO gebildet, in der zweiten Stufe abgebaut und in der dritten Stufe je nach Katalysator weiter abgebaut (Wabekatalysator), oder stagniert bei den niedrigsten Werten der zweiten Stufe (Schüttkatalysator).

Für Messpunkte bei gleichem Volumenstrom und für eine Reaktorstufe wurde festgestellt, dass die CH<sub>4</sub>-Konzentration im Produkt von WK145 im Mittel um 2 bis 6 % relativ zu WK100 höher ist. Die Annahme, dass die Reaktionszone in den Waben gleich lang ist, konnte nicht bestätigt werden. Eine gewisse Vergleichbarkeit hinsichtlich Reaktivität pro Länge scheint aufgrund der geringen Abweichung in der ersten Stufe gegeben. Ob die Ursache in der Wabenlänge oder in der unterschiedlichen Beschichtung (z.B. Nickelnitratbeladung) begründet liegt konnte nicht beantwortet werden. Bemerkenswert ist, dass nach der zweiten Stufe, sowie nach der dritten Stufe, WK100 die höheren Methankonzentrationen aufweist. Eine schlüssige Erklärung für dieses Phänomen, sowie die teilweise auftretende Inaktivität von WK145 (bei 1, 7,5 und 10 bar) in Reaktor 2 und 3 konnte nicht ermittelt werden.

*Das Fazit der Untersuchung* ist, dass bei gleicher GHSV die untersuchte WK100 in allen Druckbereichen, hinsichtlich CH<sub>4</sub>-Konzentration, sowie CO-Konzentration und damit auch bezüglich Selektivität, der eingesetzten WK145 überlegen ist. Einzig im Umsatzverhalten ist WK145 zum Teil ebenbürtig oder sogar besser. Um der Ursache für dieses Verhalten auf den Grund zu gehen bedarf es einer genaueren Untersuchung der Wabenoberfläche vor und nach der Versuchsdurchführung, um Aktivität sowie Porosität abschätzen zu können und um möglich vorhandene deaktivierte Zonen zu erkennen. Somit könnte eine physikalische Vergleichbarkeit der Waben sichergestellt werden und damit Unterschiede der Waben nur auf die Länge begrenzt werden. Zusätzlich oder ersatzhalber könnte im Reaktor jede Wabe mit vergleichbaren Bedingungen separat angefahren werden, um eine Vergleichbarkeit der

Waben hinsichtlich Reaktivität festzustellen und dann erst mit dem Betrieb in Serienschaltung begonnen werden, was natürlich mit erheblichen Zeitaufwand verbunden ist. Da die CO<sub>2</sub>-Methanisierung eine exotherme Stoffwandlung ist, könnte über die Bestimmung des Temperaturprofils im Katalysator, durch mehrere Messpunkte in der Wabe, auf die Länge der reaktiven Zone geschlossen werden was technisch allerdings eine Herausforderung darstellt.

## 6 Verzeichnisse

### 6.1 Literaturverzeichnis

- [1] EU energy in figures. STATISTICAL POCKETBOOK 2015 2015.
- [2] Europa 2020: Europas Wachstumsstrategie. Wachstum für eine Zukunft mit zahlreichen Arbeitsplätzen, Ms. aktualisiert im November 2014. Luxemburg 2015.
- [3] Energy roadmap 2050 2012.
- [4] Erneuerbare Energien in Deutschland. Daten zur Entwicklung im Jahr 2015. 11019 Berlin 2016.
- [5] Abschlussbericht: Dynamische Simulation der Stromversorgung in Deutschland nach dem Ausbauszenario der Erneuerbaren-Energien-Branche 2009.
- [6] Energieziel 2050: 100 Prozent Strom aus erneuerbaren Quellen 2010.
- [7] Stadler, I.: Energiespeicher. Bedarf, Technologien, Integration. Berlin 2014.
- [8] DVGW-Arbeitsplatt G 262. Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung 2004.
- [9] Regeln der ÖVGW. Erdgas in Österreich, Gasbeschaffenheit Richtlinie G 31 2001.
- [10] Bajohr, S.; Götz, M.; Graf, F.; Ortloff, F.: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur. In: *gwf-Gas|Erdgas* (2011), S. 200–209.
- [11] Bajohr, S.; Schollenberger, D.; Buchholz, D.; Weinfurtner, T.; Götz, M.: Kopplung der PtG-Technologie mit thermochemischer Biomassenvergasung: Das KIC-Projekt "DemoSNG". In: *gwf-Gas|Erdgas* (2014), S. 470–475.
- [12] Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; McDaniel Koch, A.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T.: Renewable Power-to-Gas. A technological and economic review. In: *Renewable Energy* 85 (2016), S. 1371–1390.
- [13] Lehner, M.: Power-to-Gas. Technology and business models. Cham, Heidelberg 2014.
- [14] Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12, S. 4901–4934.
- [15] PROTON ON SITE: M200, M400. URL: <http://protononsite.com/products/m/#tab-overview>. Abrufdatum 09.06.2016.
- [16] KREUTER, W.: Electrolysis. The important energy transformer in a world of sustainable energy. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998) 8, S. 661–666.
- [17] Siemens Hintergrundinformation: "Grüner" Wasserstoff bietet viele Perspektiven für eine nachhaltige Zukunft. Nürnberg 2015.
- [18] Gahleitner, G.: Hydrogen from renewable electricity. An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 5, S. 2039–2061.
- [19] Ursua, A.; Gandia, L. M.; Sanchis, P.: Hydrogen Production From Water Electrolysis. Current Status and Future Trends. In: *Proceedings of the IEEE* 100 (2012) 2, S. 410–426.
- [20] Götz, M.; Buchholz, D.; Bajohr, S.: Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz (2012) *bbr Sonderheft Netzausbau*, S. 14–19.
- [21] Kiewidt, L.; Thöming, J.: Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO<sub>2</sub>-methanation. In: *Chemical Engineering Science* 132 (2015), S. 59–71.

- [22] Rönsch, S.; Schneider, J.; Matthischke, S.; Schlüter, M.; Götz, M.; Lefebvre, J.; Prabhakaran, P.; Bajohr, S.: Review on methanation – From fundamentals to current projects. In: Fuel 166 (2016), S. 276–296.
- [23] Harms, H.; Höhlein, B.; Skov, A.: Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase beim Energie-Transport. In: Chemie Ingenieur Technik 52 (1980) 6, S. 504–515.
- [24] HALDOR TOPSOE: From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP. Research | Technology | Catalysts.  
URL: <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/gasification/gasifipedia/tremp-2009.pdf>. Abrufdatum 14.09.2016.
- [25] Götz, M.: Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor, DISSERTATION. Karlsruhe 2014.
- [26] Kopyscinski, J.; Schildhauer, Tilman, J.; Biollaz, Serge, M., A.: Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I—Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. In: Chemical Engineering Science (2011) 66, S. 924–934.
- [27] Bajohr, S.; Götz, M.; Graf, F.; Kolb, T.: Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette. In: gwf-Gas|Erdgas (2012), S. 328–335.
- [28] Atkins, P. W.; Paula, J. de: Physikalische Chemie. Place of publication not identified 2014.
- [29] Song, C.: CO 2 Conversion and Utilization: An Overview. In: Song, C.; Gaffney, A. F.; Fujimoto, K. (Hrsg.): CO 2 Conversion and Utilization. Washington, DC 2002.
- [30] Song, C.; Gaffney, A. F.; Fujimoto, K. (Hrsg.): CO 2 Conversion and Utilization. Washington, DC 2002.
- [31] Schlereth, D.: Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide, Dissertation. München 2015.
- [32] Kopyscinski, J.: Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor. Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects. Zürich 2010.
- [33] Bajirao, Unde, Rajabhau: Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Syngas Production by the Heterogeneously Catalysed Reverse Water Gas Shift Reaction, Dissertation. Bayreuth 2012.
- [34] Dominik Schollenberger: Nutzung von Wabenreaktoren zur Methanisierung bei PtG-Prozessen, Diplomarbeit. Karlsruhe 2013.
- [35] Baumhagl, C.: Erzeugung von Substitute Natural Gas mit direkter Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen, Disseration. Erlangen-Nürnberg 2014.
- [36] Frank, E.: Modellierung und Simulation der katalysierten Reduktion von NO<sub>x</sub> mittels Propen in sauerstoreichen Abgasen an Wabenkatalysatoren, Dissertation. Karlsruhe 2002.
- [37] Hagen, J.: Industrial catalysis. A practical approach, 2., completely rev. and extended ed., 2. repr. Weinheim 2008.
- [38] Schultes, M.: Abgasreinigung. Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Vergleich ; mit 23 Tabellen. Berlin 1996.
- [39] Incropera, F. P.; DeWitt, D. P.: Fundamentals of heat and mass transfer, 5. ed. New York, NY 2002.
- [40] Condon, E. U.; Odishaw, H. (Hrsg.): Handbook of physics. New York 1967.
- [41] Quest, S.: Stoffaustausch in Rohrreaktoren., Dissertation. Hannover 1986.
- [42] He, W.; Lv, W.; Dickerson, J.: Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells. Cham, s.l. 2014.
- [43] Thomas, J. M.; Thomas, W. J.: Principles and practice of heterogeneous catalysis, 2., rev. ed. Weinheim 2015.

- [44] Lagally, M. G.; Wang, G.-C.; Lu T.-M.: adsorption: island formation and adatom interactions. In: Chemistry and physics of solid surfaces (1979) 2.
- [45] Weatherbee, G., D.; Bartholomew, C., H.: Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals :. II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. In: Journal of Catalysis 1982 77, S. 460–472.
- [46] Choe, S. J.; Kang, H. J.; Park, D. H.; Huh, D. S.; Park, J.: Adsorption and dissociation reaction of carbon dioxide on Ni(1 1 1) surface. Molecular orbital study. In: Applied Surface Science 181 (2001) 3-4, S. 265–276.
- [47] McCarty, J. G.; Wise, H.: Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. In: Journal of Catalysis 1979 57, S. 406.
- [48] Bernardo, C. A.; Trimm, D. L.: The kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts. In: Carbon (1979) 17, S. 115.
- [49] Bothra, P.; Periyasamy, G.; Pati, S. K.: Methane formation from the hydrogenation of carbon dioxide on Ni(110) surface--a density functional theoretical study. In: Physical chemistry chemical physics : PCCP 15 (2013) 15, S. 5701–5706.
- [50] Ibraeva, Z., A.; Nekrasov, N., V.; Gudkov, B., S.; Yakerson, V., I.; Beisembaeva, Z., T.; Golosman, E., Z.; Kiperman, S., L.: Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. In: Theoretical and Experimental Chemistry (1991) 26, S. 584–588.
- [51] Vesselli, E.; Schweicher, J.; Bundhoo, A.; Frennet, A.; Kruse, N.: Catalytic CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Nickel. Novel Insight by Chemical Transient Kinetics †. In: The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 4, S. 1255–1260.
- [52] Lim, J. Y.; McGregor, J.; Sederman, A., J.; Dennis, J., S.: Kinetic studies of CO<sub>2</sub> methanation over a Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using a batch reactor. In: Chemical Engineering Science (2015) 141, S. 28–45.
- [53] Koschany, F.; Schlereth, D.; Hinrichsen, O.: On the kinetics of the methanation of carbon dioxide oncoprecipitated NiAl(O)<sub>x</sub>. In: Applied Catalysis B: Environmental (2016) 181, S. 504–516.
- [54] Vanherwijnen, T.: Kinetics of the methanation of CO and CO<sub>2</sub> on a nickel catalyst. In: Journal of Catalysis 28 (1973) 3, S. 391–402.
- [55] Xu, J.; Froment, G. F.: Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. I. Intrinsic kinetics. In: AIChE Journal 35 (1989) 1, S. 88–96.
- [56] Hesselbarth, B.: Studien zum realen Verhalten von Differenzialkreislaufreaktoren für reaktionskinetische Untersuchungen heterogen-gaskatalytischer Reaktionen an körnigen Partikeln, Habilitationsschrift. Halle-Wittenberg 2005.
- [57] Williams, J. L.: Monolith structures, materials, properties and uses. In: Catalysis Today 69 (2001) 1-4, S. 3–9.
- [58] Wolf, M. P.: Minimierung des Druckverlusts durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für ein stationäres PEM-Brennstoffzellenheizgerät, KIT, Diss.--Karlsruhe, 2010. Karlsruhe, Hannover 2011.
- [59] Heck, R. M.; Gulati, S.; Farrauto, R. J.: The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. In: Chemical Engineering Journal 82 (2001) 1-3, S. 149–156.
- [60] Danaci, S.; Protasova, L.; Lefevre, J.; Bedel, L.; Guilet, R.; Marty, P.: Efficient CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated structured catalysts. In: Catalysis Today 273 (2016), S. 234–243.
- [61] Vannice, M. A.: The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. In: Catalysis Reviews 14 (1976) 1, S. 153–191.

- [62] InfoMine. URL: <http://www.infomine.com>. Abrufdatum 09.05.2016.
- [63] Mills, G. A.; Steffgen, F. W.: Catalytic Methanation. In: *Catalysis Reviews* 8 (2006) 1, S. 159–210.
- [64] Hu, D.; Gao, J.; Ping, Y.; Jia, L.; Gunawan, P.; Zhong, Z.; Xu, G.; Gu, F.; Su, F.: Enhanced Investigation of CO Methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Synthetic Natural Gas Production. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 13, S. 4875–4886.
- [65] Grenoble, D.: The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction 1. The kinetics over supported metal catalysts. In: *Journal of Catalysis* 67 (1981) 1, S. 90–102.
- [66] Borgschulte, A.; Gallandat, N.; Probst, B.; Suter, R.; Callini, E.; Ferri, D.; Arroyo, Y.; Erni, R.; Geerlings, H.; Züttel, A.: Sorption enhanced CO<sub>2</sub> methanation. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15 (2013) 24, S. 9620–9625.
- [67] Reimert, R.; Worringer, G.; Wolf, M.: Minimierung des Druckverlust durch Optimierung der CO-Entfernungsstufe für eine stationäre PEM-Brennstoffzellenanwendung 2010.
- [68] Groppi, G.; Tronconi, E.: Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes. In: *Catalysis Today* 105 (2005) 3-4, S. 297–304.
- [69] Tronconi, E.; Groppi, G.: 'High Conductivity' Monolith Catalysts for Gas/Solid Exothermic Reactions. In: *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002) 7, S. 743.
- [70] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. (Hrsg.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany 1997.
- [71] VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Druckverlust. Düsseldorf 1997.

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

abs.	Absolut
Bzw.	Beziehungsweise
Gl.	Gleichung
usw.	und so weiter
Vgl.	Vergleiche
DGS	Differentialgleichungssystem
GBS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
$O_i$	Adsorptionsgrad
*	Freie Aktive Stelle auf einen Katalysator
PtG P2G	Power to Gas
EE	Erneuerbare Energie
SNG	Substitute Natural Gas
C&CS	7 catalysts and chemical specialties GmbH
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
RWGS	Revers-Wassergas-Shift-Reaktion
ER-Mechanismus	Eley-Rideal-Mechanismus
LH-Mechanismus	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus
ThW	Terrawattstunde
MJ	Megajoul
kJ	Kilojoul
kmol	Kilomol
T	Temperatur
$T_g$	<i>Gastemperatur [</i>
p	Druck
$p_i$	Partialdruck
$p^0$	Druck bei Standardbedingungen
$\Delta p$	Druckdifferenz
W	Watt
Vol-%	Volumsprozent
Mol-%	Molprozent
$M_i$	molare Masse der Spezies i

min	Minute
NI	Normliter
l	Liter
N	Kanalanzahl
L	Länge einer Wabe
n	Stoffmenge in Mol
$\dot{n}_i^0$	Molenstrom der Komponente i am Eintritt
$\dot{n}_i$	Molenstrom der Komponente i am Austritt
$c_i$	Konzentration der chemischen Spezies i
$c_g$	Gaskonzentration
$\mu$	dynamische Viskosität
a	Temperaturleitzahl
$c_p$	<i>Wärmekapazität</i>
$\rho$	Dichte
$\lambda$	Wärmeleitkoeffizient
$\Lambda_{radial}$	Radiale Wärmeleitfähigkeit
$\Lambda_{axial}$	Axiale Wärmeleitfähigkeit
$D_i$	Diffusionskoeffizient der chemischen Spezies i
$D_{eff,ges}$	<i>Gesamte Effektive Diffusionskoeffizient</i>
$D_{eff,K}$	<i>Effektive Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion [</i>
$D_{eff,ij}$	<i>Effektive Diffusionskoeffizient der Gasdiffusion</i>
$D_{axial}$	Axialer Diffusionskoeffizient
$D_{p,f}$	<i>Diffusionskoeffizient für die Poiseuille-Strömung</i>
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient
$Re$	Reynoldszahl
$K_n$	Knudsen-Zahl
$Bo$	Bodenstein-Zahl
$Se$	Semenov-Zahl
S	Entropie

$e^-$	Elektron
$\Delta H^0$	Standard Reaktionsenthalpie
$\Delta G^0$	Änderung der standard Gibbs-Energie
$\alpha$ & $\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient
Q	Reaktionsquotient
$K_p$	Gleichgewichtskonstante
$k$	<i>Geschwindigkeitskonstante</i>
R	Universelle Gaskonstante
$k_b$	Boltzmannkonstante
$\nabla$	Nabla-Operator
$\Delta$	Delta, Differenz
$\frac{\partial}{\partial t}$	Partielle Ableitung nach der Zeit
$r$	Ortsvektor
$\Psi$	Porosität / Lückenanteil
$T_{Ly}$	Labyrinthfaktor einer Pore
$V_p$	Partikelvolumen
$r_p$	Porenradius
$d_p$	Porendurchmesser Partikeldurchmesser
$d_{Kanal}$	Kanaldurchmesser
$d_g$	effektive Gasmolküldurchmesser
$\bar{\sigma}_d$	Standardabweichung des Kanaldurchmesser bezogen auf den mittleren Kanaldurchmesser
$\delta$	freie Weglänge eines Molekül
$q_{Reaktion}$	<i>Energiequelle im Reaktor bzw. Reaktionsenergie</i>
$R_v$	Reaktionsrate auf das Kat-Volumen bezogen
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit
$\dot{V}$	Volumenstrom
$V_{Katalysator}$	Freies Katalysatorvolumen
GHSV	Raumgeschwindigkeit

$\tau$	Verweilzeit
A/V	Oberfläche zu Volumen Verhältnis
WT	Wärmetauscher
MX	Mixer
R#	Reaktor #
$d_i$	Rohrinnendurchmesser
$d_a$	Rohraußendurchmesser
SK3 auch Schüttung	Kommerzieller Schüttkatalysator vom Typ METH 134
WK145 auch lange Wabe	Wabenkatalysator mit der Länge 145,5 mm
WK100 auch kurze Wabe	Wabenkatalysator mit der Länge 100 mm
CPSI	Channels per square inch / Zelldichte
$U_i$	Umsatz einer Komponente i
$U_C$	CO <sub>2</sub> -Umsatz
$U_{GG}$	Gleichgewichtsumsatz
$U_{rel}$	Relativer Umsatz
x	Feuchte Gaskonzentration
y	Trockenen Gaskonzentration
$S_2$	Eingangsmolenstrom für die Anlagenbilanz
$S_3$	Ausgangsmolenstrom für die Anlagenbilanz
$S_4$	Korrekturstrom für die Anlagenbilanz

## 7.1 Tabellen

Tabelle 1: Betriebsdaten einiger für das PtG-Konzept in Frage kommender Elektrolysezellen .....	10
Tabelle 2: Methanisierungskonzepte [22] .....	13
Tabelle 3: Berechnete Knudsenzahlen für CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> in Mikro-, Meso- und Makroporen bei 10 bar und 350 °C .....	27
Tabelle 4: Abbildung 13: Reaktionsnetzwerk der CO <sub>2</sub> -Methanisierung auf einem aktiven Zentrum über CO-Zwischenproduktbildung [45] .....	32
Tabelle 5: Reaktionsnetzwerk der direkten CO <sub>2</sub> -Methanisierung auf einem aktiven Zentrum ohne CO-Zwischenproduktbildung [50].....	33
Tabelle 6: Aktivität des METH 134 Katalysators in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Reduktions- und Prozessgases .....	53
Tabelle 7: Charakterisierung der eingesetzten langen Waben (WK145).....	55
Tabelle 8: Charakterisierung der eingesetzten kurzen Waben (WK100).....	55
Tabelle 9: Prozessparameter.....	57
Tabelle 10: Übersicht der Versuchspunkte zuzüglich der Symbole für die GHSV und den Farbcode für die Versuchsreihe/Katalysator; WK bzw. SK für Waben- bzw. Schüttgutkatalysator und R steht für Reaktor .....	63
Tabelle 11: WK145 - Methankonzentrationen im Produkt für Reaktoren 1, 2 und 3 .....	64
Tabelle 12: Versuchsreihe 2 - Methankonzentrationen im Produkt für Reaktoren 1, 2 und 3 .....	65
Tabelle 13: Versuchsreihe 3 - Methankonzentrationen im Produkt für Reaktoren 1, 2 und 3 .....	66

## 7.2 Abbildungen

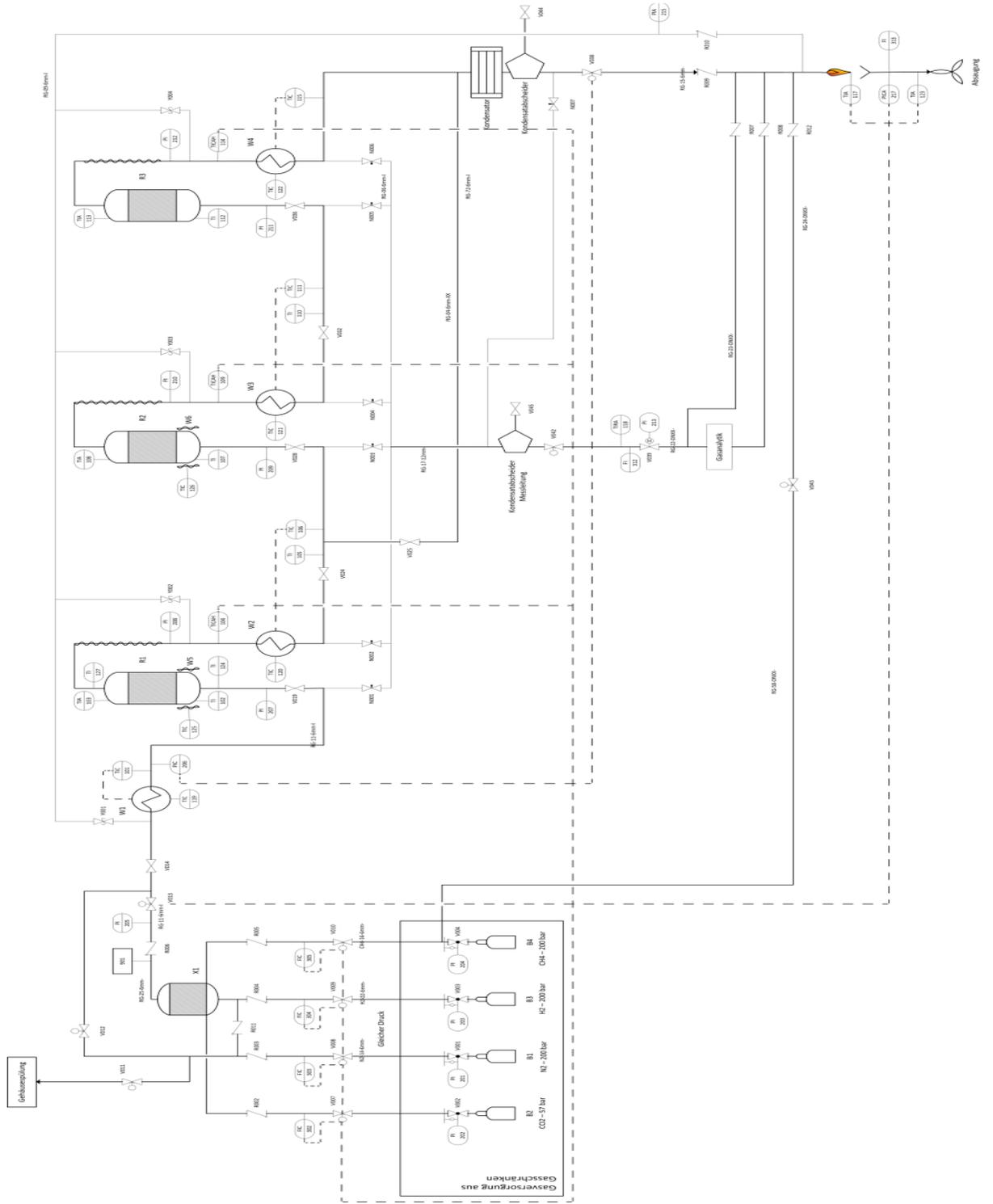
Abbildung 1: Speicherkapazität von diversen Speichertechnologien aufgetragen gegen die Ausspeicherdauer [7].....	4
Abbildung 2: Verfahrensschema des Power to Gas Konzepts .....	5
Abbildung 3: Vereinfachtes Blockfließbild einer PtG-Prozesskette mit integrierter Methanisierung [10].....	9
Abbildung 4: Diagramm der PtG-Prozesskette mit den jeweiligen Wirkungsgraden [20]	11
Abbildung 5: Gibbs-Energie für diverse Verbindungen [29, 30].....	15
Abbildung 6: Der logarithmierte Verlauf der Gleichgewichtskonstanten der CO <sub>2</sub> -Methanisierungs-Reaktion für H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4 bei 1 bar .....	18
Abbildung 7: Thermodynamische Gleichgewichtskonzentrationen von H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> in Abhängigkeit von Temperatur (links p=1 bar) und Druck (rechts T=350 °C); bei H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4 .....	19
Abbildung 8: Standard Gibbs-Energie für die Methanisierung relevante Reaktionen; (Gl.6)-(Gl.9) [34].....	19
Abbildung 9: Gleichgewichtskonzentrationen sowie Gleichgewichtsumsatz von CO <sub>2</sub> als Funktion der Temperatur für 5, 10, 20 und 40 bar [34] .....	20
Abbildung 10: Darstellung der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse in einem Einzelkanal eines Wabenkatalysators [36] .....	21
Abbildung 11: Konzentrationsverläufe bei der heterogenen Katalyse für Filmdiffusionskontrollierten Verlauf (a), Porendiffusionskontrollierten Verlauf (b) und Reaktionskontrollierten Verlauf (c) [37].....	23
Abbildung 12: Darstellung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der inversen Temperatur [37].....	23
Tabelle 4: Abbildung 13: Reaktionsnetzwerk der CO <sub>2</sub> -Methanisierung auf einem aktiven Zentrum über CO-Zwischenproduktbildung [45] .....	32
Abbildung 14: Schema eines Wabenkatalysator [36].....	35
Abbildung 15: Wabenbeschichtungsverfahren von PROFACTOR GmbH.....	37
Abbildung 16: Darstellung des radialen Temperaturprofils in einem gekühlten Wabenkanal zuzüglich ablaufender exothermer Reaktion [67].....	39
Abbildung 17: Optionen zur Wabenkatalysatorkühlung; rechts mit Kühlung (blau) der Außenwand und links mit zusätzlichen Kühlkanälen (blau) [67].....	39
Abbildung 18: Einfluss des Trägermaterials der Wabe sowie des Leerraumanteils auf die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit unter der Annahme quadratischer Kanäle; rechts ein Detailausschnitt vom linken Bild [67] .....	40

Abbildung 19: Das Verhältnis von axialer zu radialer effektiver Leitfähigkeit einer Wabe in Abhängigkeit vom Leerraumanteil [67] .....	41
Abbildung 20: Vergleich einer Katalysatorschüttung bestehend aus Kugeln ( $d_p=2,1$ mm) mit Katalysatorwaben unterschiedlicher Kanalabmessungen ( $d_{\text{Kanal}}=1$ mm) bezüglich Druckverlust in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit; der Wabenkanal wird laminar durchströmt; Für Luft bei 1 bar, 300 °C und einem Leerraumanteil von 0,42 [67] .....	42
Abbildung 21: Bodensteinzahlen für einen Wabenkanal bei verschiedenen Verweilzeiten in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser. Für $Bo_{\text{Kanal}} > 100$ (blau hinterlegter Bereich) ist die axiale Dispersion vernachlässigbar. ....	45
Abbildung 22: Vereinfachtes Fließschema der Versuchsanlage mit Wärmetauscher (WT), Heizmanschette (HM), Kühlwendel (KW), Mischer (MX) und Kondensator .....	49
Abbildung 23: Methanisierungsanlage; Reaktor 1 und 2 mit Heizmanschette und Isolierung auf der oberen Flansch, sowie Reaktor 3 entkleidet (rechts) .....	50
Abbildung 24: Reaktorraum mit Keramikrohr von links nach rechts: leer und bestückt mit Wabenkatalysator (oben) sowie gefüllt mit Keramikugeln und Schüttkatalysator (unten) .....	52
Abbildung 25: Wabenkatalysator aus Corderit mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Washcoat- und Ni-Beschichtung; $145,5 \times 50 \times 50$ mm <sup>3</sup> mit 100 CPSI .....	54
Abbildung 26: Trockene Methankonzentration nach einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis in Abhängigkeit von Druck und GHSV .....	67
Abbildung 27: Trockene Methankonzentration nach einer Reaktorstufe bei H <sub>2</sub> -Überschuss in Abhängigkeit von Druck und GHSV .....	68
Abbildung 28: Umsatz einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis in Abhängigkeit von Druck und GHSV .....	69
Abbildung 29: Umsatz einer Reaktorstufe bei H <sub>2</sub> -Überschuss in Abhängigkeit von Druck und GHSV .....	70
Abbildung 30: Schematische Darstellung des Reaktorraums mit Keramikschüttung (Weiße Kugeln), Messfühler (TE) und Katalysator: links Wabe und rechts Schüttung .....	71
Abbildung 31: Relativer Umsatz nach einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis .....	72
Abbildung 32: Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoreintritt und Katalysatoraustritt für lange Wabe, kurze Wabe und Schüttung .....	73
Abbildung 33: Relativer Umsatz einer Reaktorstufe bei H <sub>2</sub> -Überschuss .....	74
Abbildung 34: CO Konzentration nach einer Reaktorstufe bei stöchiometrischen Verhältnis .....	75
Abbildung 35: CO Konzentration nach einer Reaktorstufe bei H <sub>2</sub> -Überschuss .....	76
Abbildung 36: Methanselektivität einer Reaktorstufe bei stöchiometrischem Verhältnis .....	77

Abbildung 37: Methanselektivität einer Reaktorstufe bei H <sub>2</sub> -Überschuss .....	78
Abbildung 38: Trockene Methankonzentration nach zwei Reaktorstufen bei stöchiometrisch Verhältnis .....	80
Abbildung 39: CH <sub>4</sub> -Konzentrationsverlauf über die Reaktorstufen 1 und 2 bei stöchiometrischen Verhältnis; links 5 bar und rechts 7,5 bar; im rechten Teilbild wurde die gepunktete Linie mit Reaktor 2 bestimmt die anderen mit Reaktor 3 (Reaktor 2 im By-Pass) .....	80
Abbildung 40 Trockene Methankonzentration nach zwei Reaktorstufen bei H <sub>2</sub> -Überschuss im Edukt.....	81
Abbildung 41: CO-Konzentration nach dem zweiten Reaktor; stöchiometrisch .....	82
Abbildung 42: CO-Konzentrationsverlauf über die Reaktorstufen 1 und 2 bei stöchiometrischen Verhältnis; links 5 bar und rechts 7,5 bar; im rechten Teilbild wurde die gepunktete Linie mit Reaktor 2 bestimmt die anderen mit Reaktor 3 (Reaktor 2 im By-Pass) .....	83
Abbildung 43: CO-Konzentration nach zwei Reaktorstufen; H <sub>2</sub> -Überschuss in Edukt .....	84
Abbildung 44: Trockene Methankonzentration nach drei Reaktoren; stöchiometrisch .....	85
Abbildung 45: Trockene Methankonzentration über die Reaktorstufen 1, 2 und 3; stöchiometrisch bei 5 bar.....	86
Abbildung 46: Trockene Methankonzentration nach drei Reaktoren; H <sub>2</sub> -Überschuss .....	87
Abbildung 47: CO-Konzentration nach der dritten Reaktorstufe; stöchiometrisch .....	88
Abbildung 48: CO-Konzentration nach der dritten Reaktorstufe; H <sub>2</sub> -Überschuss .....	88
Abbildung 49: CO-Konzentration über die Reaktorstufen 1, 2 und 3; stöchiometrisch bei 5 bar .....	89
Abbildung 50: Trockene Methankonzentration nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit vom Volumenstrom .....	90
Abbildung 51: Trockene Methankonzentration nach der zweiten Reaktorstufe in Abhängigkeit vom Volumenstrom .....	91

# Anhang

## Anhang A





## Anhang C

### Methanisierung - Versuchsanlage MU Leoben

Autoren: J. Draxler, P. Biegger

#### Dateneingabe

Dieses Berechnung bezieht sich immer auf die komplette Anlage (inklusive W1)

```
ClearAll["Global`*"]
<< Properties.m
```

Meldung: Achtung : R,T0,TS,Ptot sind in diesem file geschützt für

R = 8314 JKmolK, T0 = 273.15 K, TS = 298.15 K

```
(*Import des Excel-Files über "Insert-->FilePath";
In Mathematica wird nur das dritte Tabellenblatt eingelesen*)da = Import[
  "D:\\BieggerPhilipp\\Projekt OptFuel\\Versuche\\April 2015\\Auswertung
  neu\\Auswertung_OptFuel_V_3_4_22_04_2015.xlsx", {"Data", 4}];

z = 11; (* Anzahl Versuche *)

11 = z + 2 + 6; (* Berechnung der Zeilennr (in Excel) bis
zu der berechnet werden soll (Eduktzeile letzte Probe) *)
```

#### Magische Berechnung

```
(* Start der Schleife *)

j = 1;
Do[(* Einlesen der Werte aus Excel *)
  TC = da[[1 + j, 8]]; (*Temperatur direkt unter Katalysator *)
  Pges = da[[1 + j, 9]]; (* Betriebsdruck *)
  S2 = da[[1 + j, 10]]; (* Molenstrom Eduktgase *)
  (* x = Gaszusammensetzung feucht; y = Gaszusammensetzung trocken *)
  x2CO2 = da[[1, 11]];
  x2M = da[[1, 12]];
  x2CO = da[[1, 13]];
  x2H2O = da[[1, 15]];
  yCO2 = da[[1 + j, 18]];
  yCO = da[[1 + j, 19]];
  yM = da[[1 + j, 20]];
  (* Umrechnung auf Molanteile feucht nach Reaktion *)
  x3CO2 := yCO2 (1 - x3H2O);
  x3CO := yCO (1 - x3H2O);
  x3M := yM (1 - x3H2O);
  x3H2 := yH2 (1 - x3H2O);
  (* Summationsbedingungen *)
  Sum1 = x2CO2 + x2CO + x2H2 + x2H2O + x2M == 1;
  Sum2 = x3CO2 + x3CO + x3H2 + x3H2O + x3M == 1;
```

```

(* Atombilanzen *)
CB1 := S2 (x2CO2 + x2CO + x2M) = S3 (x3CO2 + x3CO + x3M) + S4;
HB1 := S2 (x2H2 + 2 + x2H2O + 2 + x2M + 4) = S3 (x3H2 + 2 + x3H2O + 2 + x3M + 4);
OB1 := S2 (x2CO2 + 2 + x2CO + x2H2O) = S3 (x3CO2 + 2 + x3CO + x3H2O);
lsg = Flatten[Solve[{Sum1, Sum2, CB1, HB1, OB1}]];
(* Gesamtumsatz an CO2 - auch zu "falschem" Produkt CO *)
UC :=  $\frac{NOC - NC}{NOC}$ ;
{NOC = S2 * (x2CO2 + x2CO + x2M), NC = S3 * (x3CO2)} /. lsg;
UmsatzC = UC /. lsg;
(* Ausbeute für ganze Anlage *)
NM = S3 * x3M /. lsg; AusbeuteC =  $\frac{NM}{NOC}$ ;
(* Selektivität bezogen auf Methan; ganze Anlage *)
SelektivitätM = NM / (NOC - NC) /. lsg;
reaction := 2 H2Og + CH4g - CO2g - 4 H2g;
(* hier startet die Gleichgewichtsberechnung - Dateneingabe *)
P0 = 1 (* Referenzdruck, bar *);
(* GGW-Umsatz für ganze Anlage *)
n0CH4 = 0; (*neu*)
n0H2O = 0; (*neu*)
n0CO2 = S2 (x2CO2 + x2CO + x2M); (* Gesamtes CO2 Input *)
n0H2 = S2 (x2H2 + x2H2O + 2 + x2M) /. lsg; (* Gesamte H2 Input*)
(* stöchiometrische Koeffizienten *)
vCO2 = -1;
vH2 = -4;
vCH4 = +1;
vH2O = +2;
(* Bildungsenthalpien der Reaktionspartner, bei 25°C, in kJ/kmol *)
(hf0H2O = H2Og[2] * 1000, hf0H2 = H2g[2] * 1000,
 hf0CO2 = CO2g[2] * 1000, hf0CH4 = CH4g[2] * 1000);
(* Gibbssche Bildungsenthalpien der Reaktionspartner,
 bei 25°C, in kJ/kmol *)
(gf0H2O = H2Og[3] * 1000, gf0H2 = H2g[3] * 1000,
 gf0CO2 = CO2g[3] * 1000, gf0CH4 = CH4g[3] * 1000);
(* Entropien der Reaktionspartner, bei 25°C, in kJ/kmol.K *)
(s0H2O = H2Og[4], s0H2 = H2g[4], s0CO2 = CO2g[4], s0CH4 = CH4g[4]);
(* Wärmekapazitäten der Reaktionspartner, in kJ/kmol.K *)
(cpH2O = H2Og[7], cpH2 = H2g[7], cpCO2 = CO2g[7], cpCH4 = CH4g[7]);
Δhr0 = reaction[2]; (* Reaktionsenthalpie, kJ/mol, 25°C *)
Δsr0 = reaction[4] / 1000; (* Reaktionsentropie, kJ/mol.K, 25°C *)
cpr = reaction[7] / 1000; (* Wärmekapazität der Reaktion,
 kJ/mol.K, Temperatur-abhängig *)
(* tabellierter Wert von Δgr0 *)
Δgr0 = reaction[3];
(* berechneter Wert, Gibbssche freie Reaktionsenthalpie, bei 25°C *)

```

```

Δgr0 = Δhr0 - TS * Δsr0;
(* Gleichgewichtskonstante bei TS = 298,15 K *)
K0 = Exp[-(Δgr0 / (R / 10^6 * TS))];
(* Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante *)
K[TK_] :=
  Exp[Log[K0] + ∫TSTK ((Δhr0 + Integrate[cpr, (T, TS, TT)]) / (R / 10^6 * TT^2)) dTT];
KK = K[TC + T0];
mCO2 := n0CO2 (1 - ε);
mH2 = n0H2 - n0CO2 ( (vH2 / vCO2) ε );
mCH4 := n0CH4 + ε * n0CO2 * Abs[ (vCH4 / vCO2) ];
mH2O := n0H2O + ε * Abs[ (vH2O / vCO2) ] * n0CO2;

mges := mCH4 + mH2O + mCO2 + mH2;
lsg2 = Flatten[ε /. Solve[KK == (mCH4 * mH2O^2 * mges^2) / (mCO2 * mH2^4 * Pges^2)]];
GGW = First[Select[lsg2, Positive]];
(* Auswahl des "richtigen" Ergebnisses *)
Print[" Verhältnis H2/CO2 = ", n0H2 / n0CO2 /. lsg, "\n Gleichgewichtsumsatz = ",
  GGW * 100, " %\n erreichter Umsatz CO2 = ", UmsatzC * 100, " %\n Ausbeute = ",
  AusbeuteC * 100, " %\n Selektivität Methan = ", SelektivitätM * 100, " %"];
(*Ausgabe der wichtigsten Daten *) tabexp[j] = {{n0H2 / n0CO2, GGW * 100,
  UmsatzC * 100, AusbeuteC * 100, SelektivitätM * 100, "", "", "", "", "", ""},
  {"", "", "", "", "", S3, x3CO2, x3CO, x3H2, x3H2O, x3M}} /. lsg;
(* Formatierung der berechneten Daten für Excel *)
j = j + 1, {1, 8, 11, 2}] (*Abschluss der Schleife*)

```

## Anhang D

Gleichung zum abschätzen des Druckverlust in der Wabe und in der Schüttung:

Für den laminaren Bereich kann der Druckverlust für Kanäle folgendermaßen abgeschätzt werden. [71]

$$\Delta p = \phi * \frac{\eta * u}{d_{\text{Kanal}}^2} * L_{\text{Wabe}} \quad (\text{Gl.89})$$

$L_{\text{Wabe}}$  = Wabengänge [m]

$\eta$  = dynamische Viskosität des Fluids [Pa s]

$\phi$  = Geometrische Faktor [-]

$u$  = Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Der geometrische Faktor für viereckige Kanäle ist mit (Gl.90) zu bestimmen [71]

$$\phi = 0,8735 + 0,6265 * \exp\left(-3,636 * \frac{e}{b}\right) \quad (\text{Gl.90})$$

$e$  = Kanalbreite [mm]

$b$  = Kanalhöhe [mm]

Für eine Feststoffschüttung kann eine von Brauer angepasste Ergun-Gleichung (Gl.91) verwendet werden. [71]

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 160 * \frac{(1 - \Psi)^2}{\Psi^3} * \frac{\eta_{\text{Gas}} * u}{\bar{d}_p^2} + 3,1 * \frac{1 - \Psi}{\Psi^3} * \frac{\rho_{\text{Gas}} u^2}{\bar{d}_p} * \left[ \frac{\eta_{\text{Gas}} (1 - \Psi)}{\rho_{\text{Gas}} * u * \bar{d}_p} \right]^{0,5} \quad (\text{Gl.91})$$

Angenommen wird dabei eine Einkornkugelschüttung, d.h. die Schüttung besteht aus lauter identen Kugeln.