



## Masterarbeit

# Entwicklung eines Simulationsmodells für den Methanisierungsprozess einer Power-to-Gas Anlage in Epsilon Professional

Thomas Wühl, BSc.

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger

Betreuer 2

Dipl.-Ing. Lukas Kriechbaum

Leoben, November 2016

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Leoben, am 2. November 2016

(Thomas Wühl)

## Kurzfassung

Als ein Konzept für die Speicherung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen wird für die Energiewende das Konzept Power-to-Gas (PtG) angedacht. Bei diesem Prozess wird elektrische Energie in die gasförmigen Energieträger Wasserstoff oder Methan umgewandelt. Der Aufbau einer Power-to-Gas-Anlage teilt sich hierbei in die Elektrolyse und die Methanisierung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Simulationsmodells für die Methanisierung als Teil eines Power-to-Gas Konzeptes. Es besteht aus einem Design- und Offdesignfall. Der Designfall ermittelt für einen Inputgasstrom mit bestimmter Zusammensetzung, Druck und Temperatur, die benötigte Reaktorgröße für den Auslegungsfall und die Zusammensetzung, Temperatur und Druck des Outputgases. Der Offdesignfall benutzt den Auslegungsreaktor, unter Berücksichtigung der Betriebsdauer und eventuell geänderter Parameter des Inputgases (Zusammensetzung, Temperatur und Druck) und bestimmt die Temperatur, Zusammensetzung und Druck des Gases am Ausgang des Reaktors. Für die Durchführung der Berechnung wurde das Simulationsmodell in Komponenten unterteilt, auf welche sowohl im Design als auch der Offdesign zugegriffen wird. Die Komponenten sind Gibbsmodell, Kinetikmodell, Wärmeverluste und Degradationsmodell. Bei der Verschaltung der Komponenten kommt ein Stufenmodell zum Einsatz. Als letztes wurde noch eine erfolgreiche Validierung durchgeführt mit anschließender Darstellung von ausgewählten Simulationsergebnissen. Hierfür wurden Simulationen mit Vergleichen von unterschiedlichen Drücken, Eingangstemperaturen, Zusammen-setzungen und Katalysatoralter durchgeführt.

## **Abstract**

As a concept of the storage of electrical energy from renewable sources, the concept power-to-gas (PtG) is being considered for the energy turnaround. In this process the electrical energy is converted into the gaseous fuels hydrogen or methane. The structure of a power-to-gas plant is divided into the electrolysis and the methanation. The master thesis contends the development of a simulation model for a methanation as a part of a power-to-gas concept. The simulation model was developed in a design and an offdesign case. The design case calculates the reactor dimensions and the output stream for a specific input stream with a defined fraction, temperature and pressure. The second case, the offdesign, uses the design reactor and calculates the output after a defined amount of operating hours. If necessary it changed input fraction, temperature or pressure. For the implementation of the calculation the simulation model was separated into components, these were used from the Design case as well as the offdesign case. The components are the gibbs model, kinetic model, heat loss and degradation model. For the interconnection between the components is a step model in use. Last part is the successfully validation of the simulation model and illustration of selected simulation results. For the simulation comparing different pressures, inlet temperatures, compositions and catalyst age were performed.

## Vorwort

Die Masterarbeit „Entwicklung eines Simulationsmodells für den Methanisierungsprozess einer Power-to-Gas Anlage in Epsilon Professional“ wurde in Zusammenarbeit mit VTU Energie am Lehrstuhl für Energieverbundtechnik durchgeführt. Für die gute Zusammenarbeit und Bereitstellung aller Hilfsmittel möchte ich mich bei Herrn Dr. Peter Pechtl und Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Martin Posch von VTU Energie recht herzlich bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank für eine gute Betreuung und Geduld bei diversen Besprechungen Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger und Herrn Dipl.-Ing. Lukas Kriechbaum.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Aufgabenstellung.....	4
2.1. Ziele der Arbeit.....	4
2.2. Vorgehensweise.....	4
3. Theoretischer Hintergrund - Stand der Technik .....	6
3.1. Physikalische Grundlagen der Methanisierung.....	6
3.1.1. Allgemeines.....	6
3.1.2. Thermodynamik.....	8
3.1.2.1. Enthalpie.....	10
3.1.2.2. Entropie .....	11
3.1.2.3. Gleichgewichtszusammensetzung.....	11
3.1.2.4. Adiabate Temperaturerhöhung .....	13
3.1.3. Kinetik.....	15
3.1.4. Wärmeverlust .....	19
3.1.5. Degradation.....	20
3.1.5.1. Vergiftung.....	20
3.1.5.2. Fouling.....	21
3.1.5.3. Thermische Deaktivierung/Versinterung .....	21
3.1.5.4. Fest-Fest und Gas-Fest-Reaktionen.....	22
3.1.5.5. Verdampfung .....	22
3.1.5.6. Abrieb/Brechen.....	22
3.2. Arten von Methanisierungsanlagen .....	23
3.2.1. Festbettreaktor.....	23
3.2.2. Wirbelschichtreaktor.....	24
3.2.3. Wabenreaktor.....	25
3.2.4. Dreiphasenreaktor .....	26
3.2.5. Vergleich der Reaktorkonzepte.....	27

3.2.6.	Aufbau eines Festbettreaktorkonzepts .....	28
3.3.	Kommerziell verwendete Methanisierungsanlagen .....	30
3.3.1.	Lurgi-Prozess .....	31
3.3.2.	TREMP-Prozess .....	32
3.3.3.	DAVY-Prozess.....	33
4.	Modellbeschreibung .....	35
4.1.	Ziele und Aufbau der Modellentwicklung .....	35
4.2.	Allgemeiner Aufbau der verwendeten Komponenten .....	36
4.2.1.	Gibbsmodell .....	36
4.2.2.	Kinetikmodell .....	37
4.2.3.	Wärmeverluste .....	37
4.2.4.	Degradationmodell .....	38
4.3.	Allgemeiner Aufbau des Stufenmodells .....	38
4.4.	Verschaltung der Komponenten in Stufenmodell .....	40
4.5.	Designfall.....	42
4.5.1.	Stufenmodell für Designfall .....	42
4.5.2.	Berechnungsstufe .....	44
4.5.2.1.	Kinetikberechnung.....	46
4.5.2.2.	Bilanzierung.....	47
4.5.2.3.	Wärmeverluste .....	48
4.5.2.4.	Temperaturberechnung.....	48
4.6.	Offdesignfall .....	49
4.6.1.	Stufenmodell für Offdesignfall .....	49
4.6.2.	Berechnungsstufe .....	51
4.6.2.1.	Degradation.....	52
5.	Simulationsergebnisse und Validierung .....	54
5.1.	Validierung .....	54
5.2.	Simulationsbeispiele .....	57
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	66

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Konzept Power-to-Gas.....	1
Abbildung 2: Aktivierungsenergie mit Katalysator .....	8
Abbildung 3: Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Reaktionslaufzahl .....	9
Abbildung 4: Thermodynamisches Gleichgewicht für Methanisierung.....	12
Abbildung 5: Stufenmodell für adiabate Temperaturerhöhung.....	13
Abbildung 6: Teilschritte der heterogenen katalytischen Reaktion .....	16
Abbildung 7: Langmuir – Hinshelwoodisotherme.....	17
Abbildung 8: Bestimmung der Arrhenius-Parameter .....	18
Abbildung 9: Beispiel für Sinterung eines Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators.....	22
Abbildung 10: Festbettreaktor .....	24
Abbildung 11: Wirbelschichtreaktor .....	25
Abbildung 12: Aufbau Wabenkatalysator .....	26
Abbildung 13: Dreiphasenreaktor .....	26
Abbildung 14: Beispiel für kommerziell genutzten Festbettreaktor.....	29
Abbildung 15: Stufenmodell in Gleichgewichtskurve .....	30
Abbildung 16: Fließbild Lurgi-Festbettreaktor .....	32
Abbildung 17: Fließbild TREMP-Verfahren.....	33
Abbildung 18: Fließbild DAVY-Prozess .....	34
Abbildung 19: Allgemeines Ablaufdiagramm der Parameter für Stufenmodell.....	39
Abbildung 20: Aufbau des Gesamtstufenmodells.....	39
Abbildung 21: einzelne Stufe bei vorgegeben Umsatz .....	40
Abbildung 22: Allgemeines Ablaufdiagramm für Designfall .....	41
Abbildung 23: Allgemeines Ablaufdiagramm für Offdesignfall .....	41
Abbildung 24: Ablaufdiagramm des Stufenmodells im Designfall.....	43
Abbildung 25: Vereinfachter Ablauf einer Berechnungsstufe für Designfall.....	44
Abbildung 26: Detaillierter Ablauf einer Berechnungsstufe für Designfall .....	45
Abbildung 27: Berechnungsstufe detailliert, Kinetik .....	46
Abbildung 28: Berechnungsstufe detailliert, Katalysatoroberfläche.....	47
Abbildung 29: Berechnungsstufe detailliert, Bilanzierung.....	47
Abbildung 30: Berechnungsstufe detailliert, Wärmeverlust .....	48
Abbildung 31: Berechnungsstufe detailliert, Temperaturerhöhung .....	49
Abbildung 32: Ablaufdiagramm des Stufenmodells im Offdesignfall.....	50
Abbildung 33: Vereinfachter Ablauf einer Berechnungsstufe für Offdesignfall .....	51
Abbildung 34: Detaillierter Ablauf einer Berechnungsstufe für Offdesignfall.....	52



Abbildung 35: Berechnungsstufe detailliert, Degradation .....	53
Abbildung 36: Fließschema Pilotreaktor Adam 1.....	54
Abbildung 37: Temperaturverlauf Pilotreaktor Adam1 .....	55
Abbildung 38: Temperaturverlauf Simulation .....	56
Abbildung 39: Vergleich Design und Offdesign.....	57
Abbildung 40: Deaktivierung des Katalysators nach unterschiedlichen Betriebszeiten .....	58
Abbildung 41: Änderung der Zusammensetzung über Reaktorlänge, frischer Katalysator ....	59
Abbildung 42: Änderung der Zusammensetzung über die Reaktorlänge, verbrauchter Katalysator .....	60
Abbildung 43: Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Inputtemperaturen .....	61
Abbildung 44: Methanverläufe bei unterschiedlichen Inputtemperaturen .....	61
Abbildung 45: Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Drücken .....	62
Abbildung 46: Zusammensetzungsverläufe von Methan bei unterschiedlichen Drücken .....	63
Abbildung 47: Vergleich CO und CO <sub>2</sub> Methanisierung, Temperaturverlauf .....	64
Abbildung 48: Vergleich CO und CO <sub>2</sub> Methanisierung, Methanverlauf.....	65

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich von Methanisierungskonzepten.....	27
Tabelle 2: Outputzusammensetzung Lurgi-Prozess .....	31
Tabelle 3: Outputzusammensetzung TREMP-Prozess .....	33
Tabelle 4: Outputzusammensetzung DAVY-Prozess .....	34
Tabelle 5: Vergleich der Outputdaten für Validierung.....	56
Tabelle 6: Input- und Outputzusammensetzung Simulationsbeispiel .....	57
Tabelle 7: Input- und Outputzusammensetzung Simulationsbeispiel Druck.....	62
Tabelle 8: Input- und Outputzusammensetzung CO und CO <sub>2</sub> Methanisierung.....	64

## Abkürzungs- und Formelverzeichnis

### Indizes:

BET-Oberfläche	Messverfahren für Oberflächen nach Brunauer, Emmett und Teller
CtG	Coal to Gas
PtG	Power to Gas
z.B.	Zum Beispiel

a	empirisch Faktor	J/mol*K
A	Frequenzfaktor	-
A	Reaktoroberfläche	m <sup>2</sup>
b	empirisch Faktor	J/mol*K <sup>2</sup>
c	empirisch Faktor	J/mol*K <sup>3</sup>
c <sub>0</sub>	Konzentration	mol/m <sup>3</sup>
$c_p^\theta$	Wärmekapazität	J/mol*K
E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> , E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie	J
G	Freie Enthalpie	J/mol
$\Delta_R G$	Änderung der freien Reaktionsenthalpie	J/mol
H	Entropie	J/mol
$\Delta_R H$	Änderung der Reaktionsenthalpie	J/mol
$H_m^\theta$	Standardenthalpie	J/mol
k	Geschwindigkeitskonstante	mol/m <sup>3</sup> *s
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/m <sup>2</sup> *K
K	Gleichgewichtskonstante	-
M <sub>E</sub>	stöchiometrischer Faktor	-
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
p	Druck	bar
p <sub>A</sub> , p <sub>B</sub>	Partialdrücke	bar
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/m <sup>3</sup> *s
R	Gaskonstante	J/mol*K
S	Entropie	J/mol*K
$\Delta_R S$	Änderung der Reaktionsentropie	J/mol*K

## Abkürzungsverzeichnis

---

T	Temperatur	°C
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/m <sup>2</sup> *K
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/m*K
$\theta$	Oberfläche	m <sup>2</sup>
v	Volumen	m <sup>3</sup>
$\rho_0$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\xi$	Reaktionslaufzahl	-
$\nu$	Stöchiometrische Faktor	mol/mol

# 1. Einleitung

Das Konzept Power-to-Gas (PtG) beschäftigt sich mit der Umwandlung von elektrischer Energie in gasförmigen Energieträger, Wasserstoff oder Methan. Das Konzept soll als ein Teil der Energiewende zum Einsatz kommen, indem es einen Ansatz für die Lösung des Speicherproblems von elektrischer Energie anbietet. Die elektrische Energie kann, umgewandelt in einen gasförmiger Energieträger, leichter gespeichert werden, indem sie wie zum Beispiel in Form von Methan im Erdgasnetz eingespeist wird. Zusätzlich kann, wenn die benötigte elektrische Energie ausschließlich aus erneuerbaren Quellen stammt, das dadurch entstandene Methan als „ökologisches“ Methan bezeichnet werden.

Der allgemeine Ablauf des Konzeptes ist in Abbildung 1 dargestellt. Zuerst wird bei der Elektrolyse Wasser mithilfe von elektrischer Energie zu Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Die hierfür benötigte elektrische Energie wird aus erneuerbaren Energien wie zum Beispiel Photovoltaik und Windenergie bereitgestellt. Der bei der Elektrolyse erzeugte Wasserstoff wird dann bei der Methanisierung in Methan umgewandelt. Neben dem Wasserstoff wird für die Methanisierung auch eine Quelle für Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid benötigt. Diese Quellen können unterschiedliche Industrieanlagen sein, wie zum Beispiel ein fossiles Kraftwerk. Das entstandene Methan wird nur noch gereinigt und kann dann ins Erdgasnetz eingespeist werden.

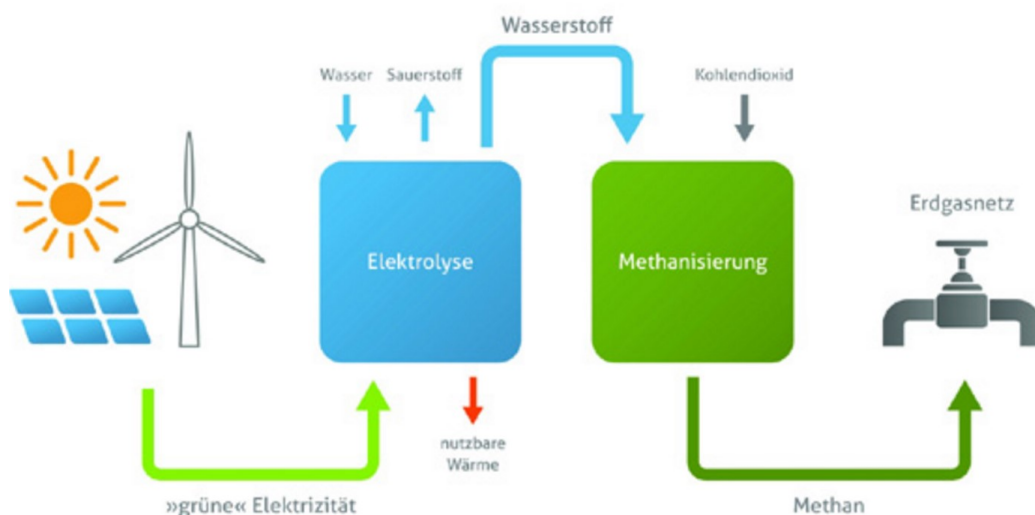


Abbildung 1: Konzept Power-to-Gas [1]

Die Verwendung des Konzeptes von Power-to-Gas ist nicht erst seit der aktuellen Energiewende ein Thema. Bereits in den frühen 70er Jahren wurden Wege gesucht,

die Autarkie und Unabhängigkeit von beschränkten Ressourcen wie Erdgas zu erlangen und die Abhängigkeit von Erdgaslieferländern zu minimieren. Hier wurde zum ersten Mal das Konzept der synthetischen Herstellung von Methan angewandt. Damals war der Gedanke des Umweltschutzes noch weniger verbreitet somit wurde als Energiequelle für die Elektrolyse meist Kohle verwendet, welche den Vorteil hat, dass neben dem Strom, der für die Herstellung von reinem Wasserstoff für die Methanisierung notwendig ist, auch das benötigte CO gewonnen werden kann. Länder wie China, deren Fokus aktuell ebenfalls mehr auf Unabhängigkeit und Bereitstellung hochwertiger Brennstoffe ruht, als auf Umweltschutz, setzen auch heute noch immer stärker werdend auf diese Technologie, welche auch CtG (coal-to-gas) genannt wird. Prinzipiell ist die vorliegende Arbeit auch für diese Methode geeignet.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den Schritt der Methanisierung von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid zu Methan und Wasser. Der Bereich der Methanisierung ist aufgrund der Aktualität des Speicherthemas Gegenstand von großem Forschungsinteresse. Diese Arbeiten beschränken sich meist auf Forschung in Teilbereichen, die an Versuchsanlagen in Labormaßstab durchgeführt werden. Im Folgenden wird auf die wichtigsten Bereiche, wie Materialentwicklung von Katalysator, Degradation und Katalysatorformen, eingegangen.

Der heute in kommerziellen Methanisierungsanlagen meistgenutzte Katalysator ist der Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator in geschütteter Form, hierbei ist das Metall Nickel auf dem Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgetragen. Ein großer Bereich der Forschung ist die Findung von neuen und besseren Materialien um einerseits die Effektivität zu erhöhen und andererseits die Kosten zu senken - siehe [2-5]. Dazu werden unterschiedliche neue Metall/Träger Materialpaarungen getestet, welche entweder Nickel mit einem anderen Trägermaterial versehen oder andere Metalle wie zb. Ruthenium einsetzen. Durch Vergleichsmessungen im Labormaßstab von Thermodynamik- und Kinetikparametern konnten noch keine Vorteile der neuen Entwicklungen festgestellt werden. Die Erforschung des Einflusses der unterschiedlichen Katalysatorformen auf die Methanisierung spielt in den aktuellen Publikationen eine untergeordnete Rolle. Maximal werden die Partikelgrößen in der Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren angegeben. [6, 7] In Summe hat die verfügbare Literatur für unterschiedliche Katalysatoren gezeigt, dass der kommerzielle Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator aktuell der Beste ist, da sich die anderen Katalysatoren entweder noch im Entwicklungsstadium befinden oder das

Preis/Leistungsverhältnis noch nicht überzeugend ist und sie somit noch in keiner kommerziellen Anlage zum Einsatz kommen.

Neben der Effizienz des Materials ist auch die zeitliche Standfestigkeit (auch Degradation genannt) des Materials ein Forschungsschwerpunkt. Degradationsuntersuchungen werden vorwiegend für Nickelkatalysatoren bei unterschiedlichen Einflussfaktoren und Betriebsdauern durchgeführt - [6, 8, 9]. Diese Einflussgrößen erstrecken sich von Temperatur, Verunreinigungen des Gases wie Schwefel bis hin zu Partikelgrößen. Hierbei ist zu beachten, dass die Literaturquellen teilweise synthetisches Gas verwenden, ohne dass eine die eigentliche Methanisierung abläuft, wodurch sie die Deaktivierung unter realen Bedingungen nicht exakt abbilden können. Als Indikator für die Wichtigkeit von unterschiedlichen Einflussgrößen auf die Degradierung können diese Literaturquellen jedoch herangezogen werden. Als die wichtigsten Einflussgrößen sind Gasverunreinigungen wie Schwefel und Arsen zu sehen, aber auch Temperaturen über 650 °C.

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Modellierung eines Simulationsmodelles gibt es ebenfalls Literaturquellen, diese sind zum Beispiel Li, Ji et al. (2012) [10] die eine Modellierung einer Methanisierungsanlage mit Optimierung dieser durchführt. Sie decken allerdings nur einen Teil der benötigten Modellierung ab, in diesem Fall die Anlagenbilanzierung für die Methanisierung und nicht die Auslegung eines spezifischen Methanisierungsreaktors, wodurch es nur als Referenz zur Abschätzung herangezogen werden kann. Andere Literaturquellen [11, 12] mit Berechnungsmodellen verhalten sich analog zu Li, Ji et al. (2012) und decken auch nur Teilaspekte ab oder sind nicht vollständig reproduzierbar. Wodurch sich abzeichnet, dass all diese Literaturquellen meist eines gemeinsam haben, sie bilden nur einen Teil der Methanisierung ab und beinhalten kein Gesamtkonzept für die Modellierung einer solchen Anlage. Die vorliegende Arbeit versucht alle relevanten Aspekte zu einem allgemein gültigen Modell zu verbinden um einen Methanisierungsreaktor auszulegen und zu dimensionieren.

## 2. Aufgabenstellung

Die Power-to-Gas Technologie, welche in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat, teilt sich wie in Kapitel 1 beschrieben in die Elektrolyse und die Methanisierung. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf den Bereich der Methanisierung. Für die Methanisierung sind bereits kommerzielle Reaktoren und Anlagenkonzepte verfügbar. Für die Auslegung eines Methanisierungsreaktors soll nun ein Simulationsmodell entwickelt werden.

### 2.1. Ziele der Arbeit

Das Ziel ist es im Programm Epsilon Professional die Methanisierung von CO und CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> in einem Simulationsmodell abzubilden. Hierbei soll das Simulationsmodell zwei unterschiedliche Fälle abdecken, den Designfall und den Offdesignfall. Im Designfall, auch Auslegungsfall genannt, soll für ein bestimmtes Inputgas die benötigte Reaktorgröße und das Outputgas mit den dazugehörigen Parametern bestimmt werden. Neben diesem Auslegungsfall soll im Simulationsmodell auch ein Offdesignfall berücksichtigt werden, welcher für eine bestimmte Reaktorgröße die Outputparameter bestimmt und hierbei auch die Degradation des Reaktors über die Betriebsdauer berücksichtigt.

### 2.2. Vorgehensweise

Für die Entwicklung des Methanisierungsmodells in Epsilon wurde zunächst der relevante technische Hintergrund recherchiert. Die Zusammenfassung der physikalischen Grundlagen wurde mit einer allgemeinen Beschreibung der Methanisierung begonnen. Darauf aufbauend wurden die physikalischen Grundlagen der relevanten Bereiche der Thermodynamik und Kinetik für die Methanisierung behandelt. Die Thermodynamik befasst sich vor allem mit dem thermischen Gleichgewicht der Methanisierungsreaktionen und die Kinetik mit dessen Reaktionsgeschwindigkeiten. Aufbauend auf der Thermodynamik und Kinetik wurden die für die Auslegung eines Reaktors notwendigen Einflussgrößen recherchiert. Diese Einflussgrößen sind der Wärmeverlust über die Reaktorwand und die Degradation des Katalysators.

Im nächsten Schritt wurde der Stand der Technik eruiert und die relevanten Arten von Methanisierungsreaktoren beschrieben, dies beinhaltet eine Auflistung der Vor- bzw. Nachteile der unterschiedlichen Reaktortypen. Eine Auswahl von



kommerziell verfügbaren Methanisierungsanlagen ist anschließend noch gesondert angeführt.

Aus diesen Grundlagen konnte im Anschluss das Simulationsmodell im Designfall entwickelt werden. In diesem wird aus den Inputparameter von Katalysator und Gas die minimale Reaktorgröße für das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts bestimmt. Auf Basis dieses Designmodells wurde im nächsten Schritt ein Offdesignmodell (Simulationsmodell im Offdesignfall) entwickelt, welches im Umkehrschluss für einen bekannten Reaktor bei einem bestimmten Inputgas und nach einer bestimmten Betriebsdauer die Zusammensetzung des Gases und dessen Temperatur am Ausgang des Reaktors bestimmt.

### 3. Theoretischer Hintergrund - Stand der Technik

Im Kapitel: „theoretischer Hintergrund - Stand der Technik“ wird nach der allgemeinen Einführung mit den physikalischen Grundlagen von Thermodynamik, Kinetik, Wärmeverlust und Degradation begonnen. Im Anschluss werden die relevanten Konzepte für Methanisierungsanlagen und die kommerziell verfügbaren Reaktoren behandelt.

#### 3.1. Physikalische Grundlagen der Methanisierung

Als Basis für das Simulationsmodell dienen die physikalischen Grundlagen der Methanisierung. Für den Umsatz und das Gleichgewicht der Reaktionen ist die Thermodynamik relevant. Anschließend wird die Kinetik, welche Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit und daraus folgend die benötigte Reaktorgröße zulässt, beschrieben. Als Abschluss werden die für reale Prozesse relevanten Parameter des Wärmeverlustes des Reaktors und die Degradation - der Aktivitätsverlust des Katalysators während des Betriebes - behandelt.

##### 3.1.1. Allgemeines

Der Methanisierungsprozess wird mit der 1902 publizierte Sabatierreaktion - siehe Formel (3-1) - von Sabatier und Sendersen beschrieben, hierbei reagiert  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Prozess ist eine exotherme Reaktion, bei dessen Ablauf die Reaktion Reaktionswärme freisetzt. [13]



Die Sabatierreaktion ist eine Summenreaktion und kann daher in dieser Form nicht als Simulationsgrundlage dienen. Die relevanten Teilreaktionen, aus denen die Sabatierreaktion besteht, sind die Shiftreaktion - Formel (3-2) - und die CO-Methanisierung - Formel (3-3). [14]



Während die Sabatierreaktion als rein exotherme Reaktion behandelt wird, so ist von den Teilreaktionen die Shiftreaktion endotherm und die CO-Methanisierung exotherm. Da durch die CO-Methanisierung weit mehr Reaktionswärme entsteht,

als bei der Shiftreaktion verbraucht wird, ist die Summenreaktion der beiden eine exotherme. [14]

Um  $H_2$  zu  $CH_4$  umzusetzen gibt es entweder die Möglichkeit,  $H_2$  mit reinem  $CO_2$ , mit reinem  $CO$  oder, wie in den meisten Fällen, eine Mischung von  $CO$  und  $CO_2$  mit  $H_2$  reagieren zu lassen. Hierzu ist für einen optimalen Umsatz ein stöchiometrisches Verhältnis von  $CO$  bzw.  $CO_2$  zu  $H_2$  notwendig. Bei reiner  $CO_2$ -Methanisierung wird ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen  $H_2/CO_2$  von 4/1 angestrebt. Wird ein reines  $CO/H_2$ -Gas verwendet, wird ein Verhältnis  $CO/H_2$  von 3/1 angestrebt. Zusätzlich kann bei einer Mischung von  $CO$  und  $CO_2$  über Formel (3-4) die stöchiometrische Gaszusammensetzung bestimmt werden. Hierzu muss für eine optimale Zusammensetzung von  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  ein stöchiometrischer Faktor  $M_E$  von 3 erreicht werden. [15]

$$M_E = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 3.00 \quad (3-4)$$

Für den Ablauf der Reaktionen wird ein Katalysator benötigt. Ein Katalysator dient dazu, die Reaktion zu beschleunigen, indem er die benötigte Aktivierungsenergie, die für den Start der Reaktion notwendig ist, absenkt. In Abbildung 2 wird die Änderung des Energieniveaus bei einer Reaktion dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Energieschwelle, die für den Start der Reaktion notwendig ist, deutlich gesenkt wird (von  $E_1$  zu  $E_2$ ), wenn ein Katalysator verwendet wird. Zusätzlich wird dadurch eine starke Erhöhung der Geschwindigkeit möglich. Die Höhe der frei werdenden Reaktionswärme der vorliegenden exothermen Reaktion ( $\Delta H_R$ ) wird durch die Verwendung eines Katalysators nicht beeinflusst. [16]

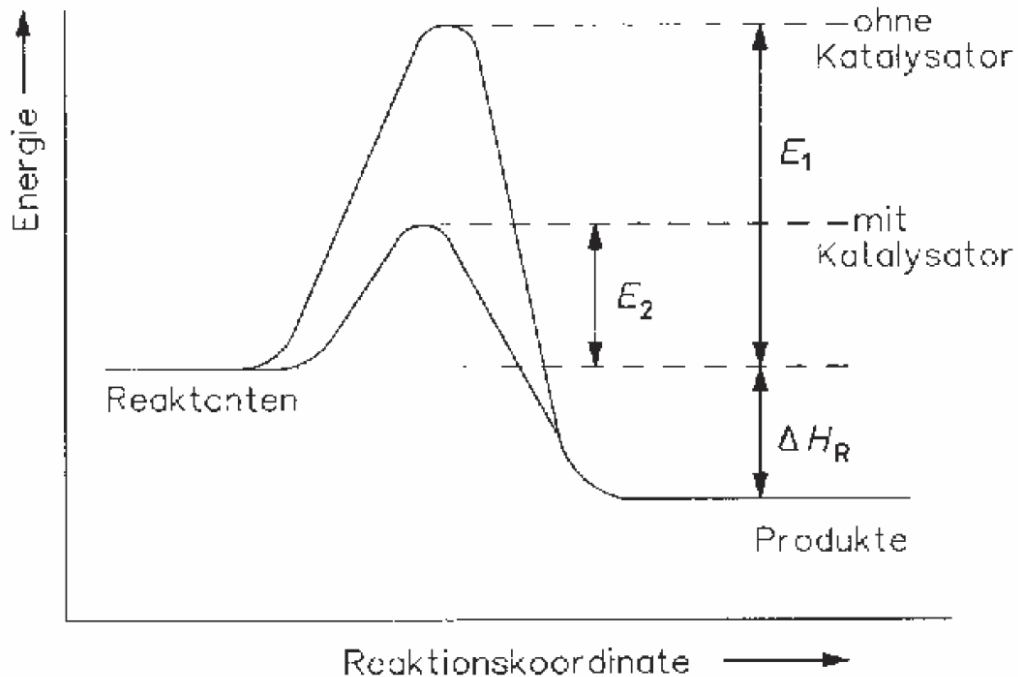


Abbildung 2: Aktivierungsenergie mit Katalysator [16]

Für die Methanisierung wird eine heterogene Katalyse verwendet. Dies bedeutet, dass der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand vorliegt als die Reaktanten, welche gasförmig sind, während der Katalysator ein Feststoff ist. Hierbei findet die Reaktion direkt auf der Katalysatoroberfläche statt, indem das Gas auf der Oberfläche chemisorbiert. Eine nähere Erklärung erfolgt in Kapitel 3.1.3 über die Entwicklung des Kinetikmodells. Somit ergibt sich als relevante Größe des Katalysators die spezifische Oberfläche, welche als BET-Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$  angegeben wird. BET steht für die Entwickler des Messverfahrens Brunauer, Emmett und Teller und ist ein auf Adsorption beruhendes Oberflächenmessverfahren. Um diese große Oberfläche zu gewähren, wird der Katalysator in Form einer Schüttung aufgebracht, bei dem der eigentliche Katalysator auf ein Trägermaterial aufgebracht ist. Bei der Methanisierung wird meist ein Nickel-Katalysator verwendet, welcher Aluminiumoxid als Trägermaterial verwendet. Der Arbeitsbereich der verwendeten Katalysatoren liegt bei zirka 250 - 650 °C und 1 - 80 bar. [16] [13]

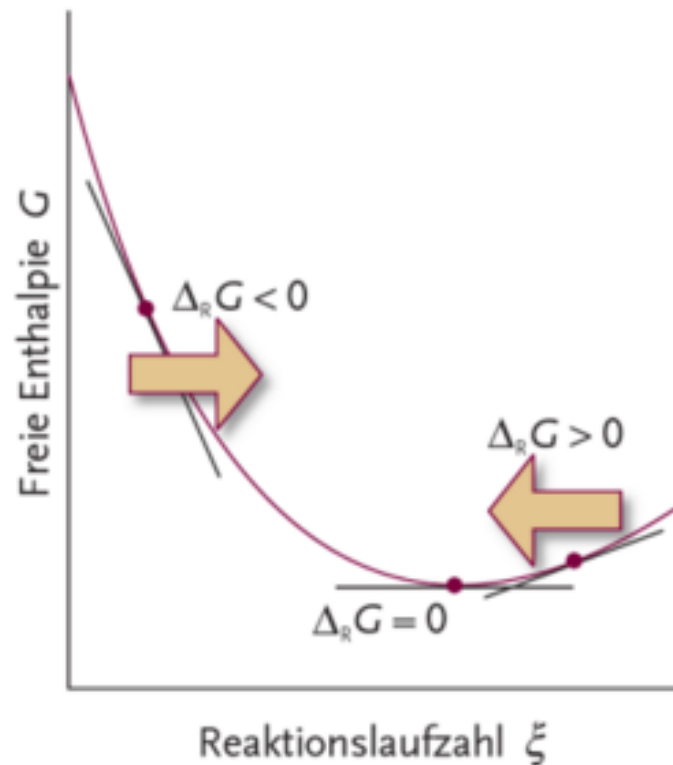
### 3.1.2. Thermodynamik

Die Thermodynamik beschreibt das chemische Gleichgewicht der Reaktion. Als Grundlage für die Bestimmung dieses Gleichgewichtes dient die freie Enthalpie auch freie Gibbsenergie genannt. Sie gibt an, wie eine Reaktion bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur freiwillig abläuft. Für die

vorliegende Arbeit wurde die freie Enthalpie in der Form der freien Reaktionsenthalpie verwendet, welche als Änderung der freien Enthalpie über der Reaktionslaufzahl definiert ist, siehe Formel (3-5). [17]

$$\Delta_R G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} \quad (3-5)$$

Die Reaktionslaufzahl  $\xi$  beschreibt die Änderung der Stoffmenge zwischen Edukte und Produkte der betrachteten Reaktion. Zum Beispiel entspricht bei einer einfachen Reaktion  $A \rightarrow B$  die Reaktionslaufzahl der Änderung  $dn_A = -d\xi$  bzw.  $dn_B = d\xi$ . Somit ist die freie Reaktionsenthalpie die Änderung der freien Enthalpie nach der Reaktionslaufzahl bei bestimmten Druck und Temperatur. (Abbildung 3)



**Abbildung 3: Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Reaktionslaufzahl [17]**

Die freie Enthalpie strebt immer nach dem Minimum. In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass sich eine bestimmte Reaktionslaufzahl und daraus folgend eine bestimmte Reaktionsausbeute und Änderung der Zusammensetzung einstellt, um das angestrebte Minimum der freien Enthalpie zu erreichen. Dieses Minimum ist erreicht, wenn die freie Reaktionsenthalpie Null annimmt. Somit kann aus der freien Reaktionsenthalpie die Richtung einer Reaktion bestimmt werden.

Ist  $\Delta_R G < 0$ , so läuft die Reaktion in Richtung der Produkte ab.

Ist  $\Delta_R G = 0$ , so hat die Reaktion das Gleichgewicht erreicht.

Ist  $\Delta_R G > 0$ , so läuft die Reaktion in Richtung der Edukte ab. [17]

Für die Bestimmung von  $\Delta_R G$  ist die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie maßgebend. Die Verknüpfung der Beiden zur Reaktionsenthalpie wird in Formel (3-6) beschrieben. [17]

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (3-6)$$

### 3.1.2.1. Enthalpie

Für die Methanisierung wird die Enthalpie in der Form der Änderung der Reaktionsenthalpie benötigt. Jeder Stoff besitzt eine Standardenthalpie, welche temperaturabhängig ist. Die Enthalpie wird immer auf einen Referenzzustand bezogen und als Änderung der Standardenthalpie angegeben. [17]

Eine Enthalpieänderung entspricht der Wärmeänderung eines Systems bei konstantem Druck. Bei chemischen Reaktionen wird die Änderung der Wärme über die Änderung der Enthalpie in Form der Reaktionsenthalpie beschrieben. Eine positive Enthalpieänderung wird bei einem endothermen Prozess hervorgerufen und eine negative bei einem exothermen Prozess. Die Reaktionsenthalpie wird mittels Formel (3-7) ermittelt. [17]

$$\Delta_R H^\theta = \sum_{\text{Produkte}} \nu \cdot H_m^\theta - \sum_{\text{Reaktanten}} \nu \cdot H_m^\theta \quad \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (3-7)$$

Hierzu werden die Standardenthalpie und die stöchiometrischer Faktoren  $\nu$  von Produkten und Reaktanten benötigt. Die Reaktionsenthalpie entspricht somit der Änderung der Wärme pro reagierendem Mol. Da die Reaktionsenthalpie temperaturabhängig ist, aber nicht für jede Temperatur Tabellendaten vorhanden sind, kann über das Kirchhoff'sche Gesetz - Formel (3-8) - die Reaktionsenthalpie für jede Temperatur bestimmt werden.

$$\Delta_R H^\theta(T_1) = \Delta_R H^\theta(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p^\theta(T_2) dT \quad (3-8)$$

Dafür wird die Reaktionsenthalpie bei bekannter Referenztemperatur herangezogen und die Änderung der Wärmekapazität zwischen Referenz und gewünschter Temperatur eingerechnet. Die Wärmekapazität entspricht der Änderung der

Enthalpie nach der Temperatur bei konstantem Druck - Formel (3-9) - und kann über eine empirische Berechnung bestimmt werden - Formel (3-10) - bei der neben den empirischen Faktoren a, b und c, die für die meisten Verbindungen bestimmt wurden, nur die Temperatur benötigt wird. Hierbei kann die lokale Wärmekapazität verwendet werden statt der mittleren Wärmekapazität, da die Temperaturänderung in jeder Berechnungsstufe gering ist und somit dessen Auswirkung auf die Wärmekapazität vernachlässigt werden kann. [17]

$$\Delta_R c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3-9)$$

$$c_p = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} \quad (3-10)$$

### 3.1.2.2. Entropie

Zusätzlich ist für die Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie/Gibbsenergie die Reaktionsentropie notwendig. Die Entropieänderung dS ist laut thermodynamischer Definition auf folgende Formel (3-11) zurückzuführen [17] :

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3-11)$$

Die Entropie gibt Rückschluss, ob ein Zustand durch eine freiwillige Zustandsänderung erreichbar ist, indem sie einen positiven oder negativen Wert annimmt. Für genaue Bestimmung des Ablaufes einer Reaktion ist die freie Reaktionsenthalpie ausschlaggebend. Während die Reaktionsenthalpie nur von der Temperatur abhängig ist, wird die Reaktionsentropie neben der Temperatur auch vom Druck beeinflusst. Die Bestimmung der Reaktionsentropie erfolgt analog zur Reaktionsenthalpie nach Formel (3-12). [17]

$$\Delta_R S^\theta = \sum_{Produkte} \nu \cdot S_m^\theta - \sum_{Reaktanten} \nu \cdot S_m^\theta \quad (3-12)$$

### 3.1.2.3. Gleichgewichtszusammensetzung

Nach der Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie über Formel (3-6) kann daraus die Gleichgewichtskonstante K nach Formel (3-13) bestimmt werden. [17]

$$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (3-13)$$

Aus der Gleichgewichtskonstante kann schlussendlich die Zusammensetzung von einer oder mehreren Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt werden. Das thermodynamische Gleichgewicht der Sabatierreaktion in Abhängigkeit

von der Temperatur für ein stöchiometrisches  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  Verhältnis ist in Abbildung 4 dargestellt.

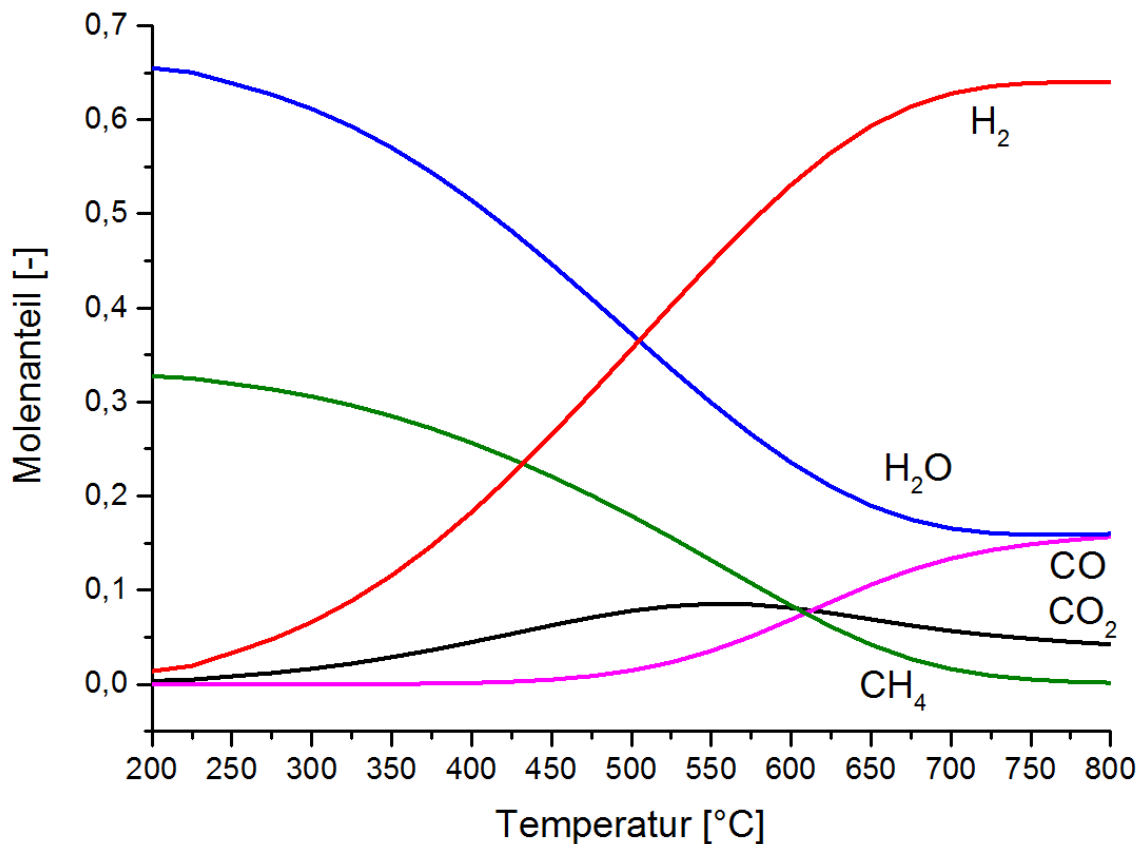


Abbildung 4: Thermodynamisches Gleichgewicht für Methanisierung

Bei Abbildung 4 ist zu beachten, dass rein die Thermodynamik berücksichtigt wurde und keine Kinetik oder katalytische Einflüsse, die ein Erreichen des Gleichgewichtes verhindern oder verzögern können.

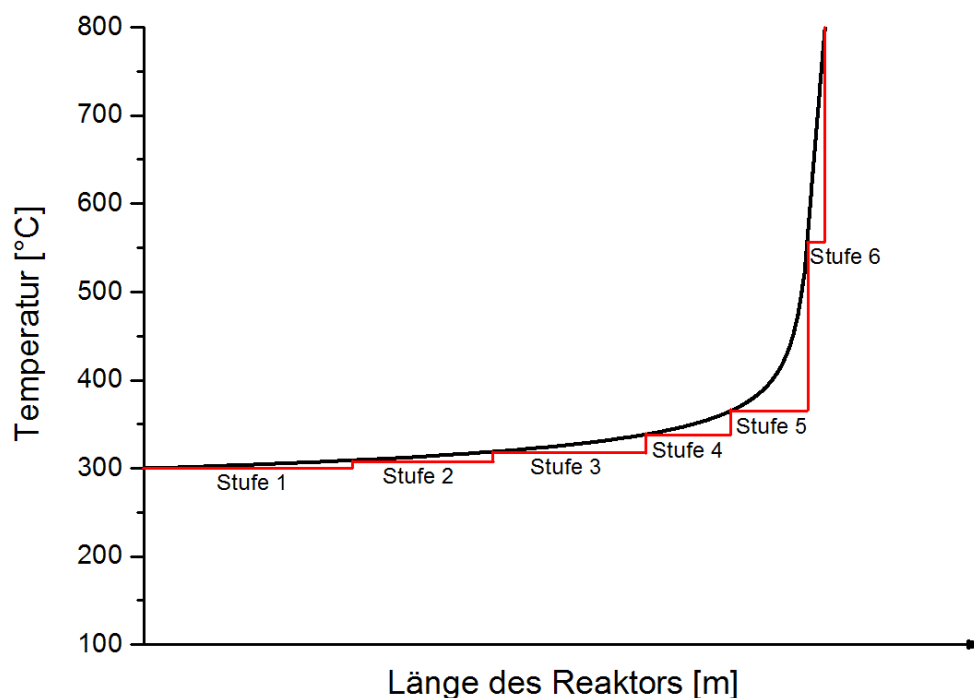
Die Sabatierreaktion ist stark temperaturabhängig, da sie in Summe exotherm ist. Liegt das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen stark bei den Produkten und je höher die Temperatur steigt, desto mehr liegt das Gleichgewicht bei den Reaktanten. Werden die beiden Reaktionen getrennt betrachtet, ist zu erkennen, dass bei der Shiftreaktion mit steigender Temperatur das Gleichgewicht immer weiter auf der Seite von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  liegt. Während bei niedriger Temperatur durch die  $\text{CO}$ -Methanisierung das  $\text{CO}$  fast vollständig zu  $\text{CH}_4$  umgesetzt wird, ist dies bei höheren Temperaturen nicht mehr der Fall. Bei einem reinen  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  Input läuft zunächst die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  über die Shiftreaktion und danach die  $\text{CO}$ -Methanisierung ab.



### 3.1.2.4. Adiabate Temperaturerhöhung

Für die Berechnung des Reaktors ist es wichtig, die Temperatur zu kennen, welche sich bei Ablauf der Reaktion einstellt, da diese einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht besitzt. (Vergleiche mit Abbildung 4)

Um den Temperaturverlauf im Reaktor abzubilden, wird ein Knotenmodell verwendet. Dazu wird der Reaktor in Berechnungsstufen unterteilt, die einer kontinuierlich betriebenen Rührkesselkaskade entsprechen. Dies bedeutet, in jeder Berechnungsstufe ist das Gas ideal durchmischt und überall in der Stufe herrscht somit dieselbe Zusammensetzung und auch Temperatur. Jede Stufe berechnet neben der Änderung der Zusammensetzung auch die adiabate Temperaturerhöhung, die sich schließlich zu Beginn der nächsten Stufe einstellt, siehe Abbildung 5. [16]



*Abbildung 5: Stufenmodell für adiabate Temperaturerhöhung*

In Abbildung 5 ist der typische Temperaturverlauf für eine adiabate Temperaturerhöhung einer reinen CO/H<sub>2</sub> Methanisierung dargestellt. Daneben ist der Temperaturverlauf für das Stufenmodell eingetragen. Je höher die Stufenanzahl, desto kleiner ist die Abweichung vom realen Temperaturverlauf.

Die Formel für die Temperaturänderung leitet sich aus der allgemeinen Energiebilanz ab - Formel (3-14). Die zeitliche Änderung der Wärme entspricht

hierbei der zu- und abgeführten konvektiven Wärme  $\dot{Q}_{c,0}$  bzw.  $\dot{Q}_{c,a}$  plus der zeitlich ausgetauschten Wärmemenge  $\dot{Q}_{ex}$  und der zeitlich durch Reaktion erzeugten/verbrauchten Wärmemenge  $\dot{Q}_r$ . [16]

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{c,0} - \dot{Q}_{c,a} + \dot{Q}_{ex} + \dot{Q}_r \quad (3-14)$$

Für einen Rührkessel wird die allgemeine Formel (3-14) auf folgende spezifische Formel umgewandelt. Hierbei ist  $\bar{c}_w$  die mittlere Wärmekapazität des leeren Reaktors und im Gegensatz dazu  $m \cdot \bar{c}_p$  die mittlere Wärmekapazität des Gases im Reaktor. [16]

$$(m \cdot \bar{c}_p + \bar{c}_w) \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{ex} + \dot{Q}_r \quad (3-15)$$

Bei einem geschlossenen Reaktor findet keine konvektive Wärmeänderung statt, somit sind die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme  $\dot{Q}_{ex}$  und die durch Reaktion entstandene Wärme  $\dot{Q}_r$  die einzigen relevanten Wärmeströme. [16]

Bei Formel (3-16) wird die Reaktionswärme über die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ , der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  und dem Volumen  $V$  bestimmt. [16]

$$\dot{Q}_r = \sum_j r_j (-\Delta H_R) \cdot V \quad (3-16)$$

Formel (3-16) kann, wenn sie von der Stöchiometrie unabhängig ist, in die Form von Formel (3-17) gebracht werden. [16]

$$\dot{Q}_r = n_{1,0} \cdot (-\Delta H_R) \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3-17)$$

Wird nun Formel (3-17) in Formel (3-15) eingesetzt, mit der Vereinfachung, dass bei einer adiabaten Temperaturerhöhung keine Wärmeverluste und somit kein  $\dot{Q}_{ex}$  zu berücksichtigen ist, erhält man Formel (3-18). [16]

$$(m \cdot \bar{c}_p + \bar{c}_w) \frac{dT}{dt} = n_{1,0} \cdot (-\Delta H_R) \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3-18)$$

Für einen kontinuierlich betriebenen Rührkessel kann schlussendlich aus den Differenzialen  $dT/dt$  und  $dX/dt$  von Formel (3-18) für eine konkrete Mol- und

Temperaturänderung die Formel (3-19) entwickelt werden. Hierbei stellt sich ein stationärer Zustand im Reaktor ein. Die Wärmekapazität des Reaktors  $\bar{C}_w$  kann vernachlässigt werden, da in der Reaktorwand sich ein konstanter Temperaturgradient einstellt. Die Wärmekapazität  $\bar{c}_p$  wird mit einer konstanten spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  über die gesamte aktuelle Stufe berücksichtigt. [16]

$$T = T_0 + \frac{-\Delta H_R \cdot c_0}{\rho_0 \cdot c_p} \cdot \left( \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \right) \quad (3-19)$$

Mit dieser Formel kann schlussendlich die Temperaturänderung berechnet werden. Die Bestimmung des Wärmeverlustes, welcher bei einem realen Reaktor zu berücksichtigen ist, ist in Kapitel 3.1.4 erklärt.

### 3.1.3. Kinetik

Für die Bestimmung der benötigten Katalysatormenge einer heterogenen katalytischen Reaktion ist neben dem thermodynamischen Gleichgewicht, welches in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist, die Geschwindigkeit der beteiligten Reaktionen maßgebend. Die Reaktionskinetik beschreibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur, dem Druck und stoffspezifischen Werten mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Änderung der Konzentration über der Zeit.

Um die Geschwindigkeit einer Reaktion zu bestimmen, wird das Geschwindigkeitsgesetz verwendet. Für eine einfache Reaktion zweier Reaktanten A und B wird das Geschwindigkeitsgesetz in der Form (3-20) verwendet.

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (3-20)$$

Hierbei ist k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, welche die Temperaturabhängigkeit der Reaktion berücksichtigt und [A] bzw [B] die Konzentration des jeweiligen Stoffes. Da das Geschwindigkeitsgesetz in dieser Form nur für einfache ideale Reaktionen gilt, muss das Gesetz um weitere Faktoren ergänzt werden, welche experimentell zu bestimmen sind. [17]

Für die heterogene katalytische Reaktion reicht die einfache ideale Form der Reaktionsgeschwindigkeit nicht aus. Für die Entwicklung eines passenden Kinetikmodells muss zunächst der Mechanismus dieses Reaktionstypes erörtert werden.

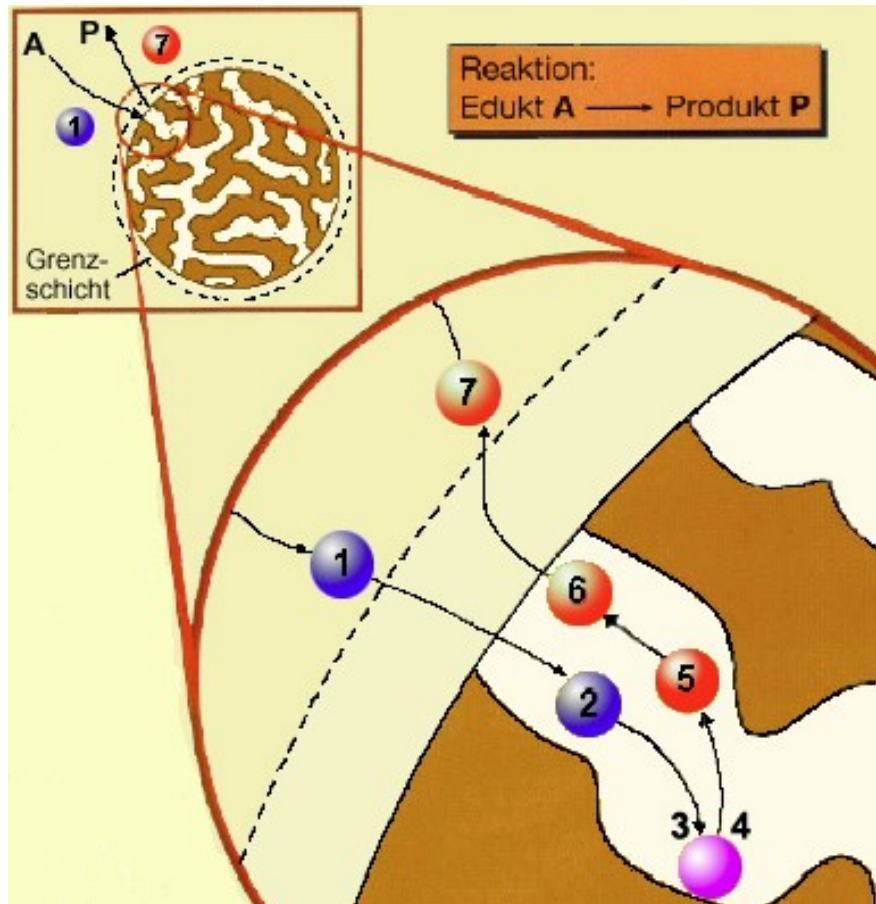


Abbildung 6: Teilschritte der heterogenen katalytischen Reaktion [18]

In Abbildung 6 sind die Teilschritte der heterogenen katalytischen Reaktion zu sehen. Sie sind teilweise physikalisch und/oder chemisch bedingt. Zunächst (1) diffundieren die Reaktanten in Richtung Oberfläche des Katalysators, um dann (2) in die Poren weiter zu diffundieren. Anschließend werden (3) die Reaktanten an der Oberfläche adsorbiert und (4) es findet die eigentliche Reaktion statt. Zum Abschluss muss nun das Produkt desorbieren (5), aus der Pore diffundieren (6) und wieder durch die Grenzschicht das Partikel verlassen (7). [18]

Für die Beschreibung der Bindung der Moleküle wurden Adsorptionsisotherme entwickelt, die einen Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad des Katalysators und Partialdruck bei konstanter Temperatur herstellen [17]. Die wichtigste Isotherme ist hierbei die Langmuir-Adsorptionsisotherme (Abbildung 7), die folgende Annahmen trifft:

- Auf dem Katalysator kann nur eine Lage an Molekülen adsorbiert werden
- Es gibt keine Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche und sie kann als einheitlich angesehen werden
- Die adsorbierten Moleküle beeinflussen sich nicht gegenseitig [17]

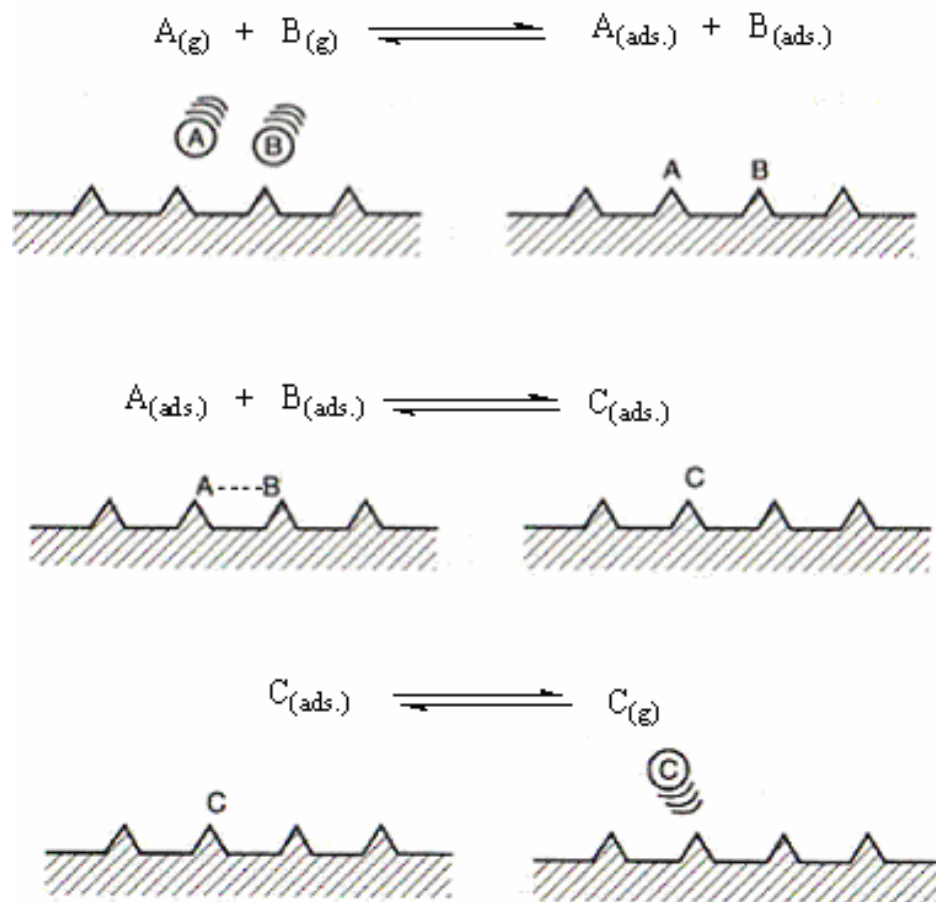


Abbildung 7: Langmuir – Hinshelwoodisotherme

Das Modell der Langmuir-Adsorptionsisotherme beschreibt, dass zunächst die Reaktionspartner getrennt auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden - siehe Abbildung 7 - oben. Anschließend reagieren die Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche miteinander - Abbildung 7 Mitte. Zum Abschluss desorbiert das Produkt von der Katalysatoroberfläche - Abbildung 7 unten. Als Ergebnis beschreibt die Langmuir-Adsorptionsisotherme den Bedeckungsgrad  $\theta$  der Katalysatoroberfläche - siehe Formel (3-21) [17]:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (3-21)$$

K steht für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante, die den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion beschreibt und p für den Druck. [17]

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wird nun aus der Langmuir-Adsorptionsisotherme der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus entwickelt. Für diesen Mechanismus wird der Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad  $\theta$  der

Oberfläche der einzelnen Moleküle und der Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Formel (3-22) verwendet. [17]

$$v = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (3-22)$$

Wobei  $\theta_A$  und  $\theta_B$  der Bedeckungsgrad des jeweiligen Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche ist. Anschließend wird alles in Form des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verknüpft - siehe Formel (3-23). [17]

$$v = \frac{k \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2} \quad (3-23)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird die Arrhenius-Gleichung verwendet. Die Arrhenius-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Temperatur mit der Geschwindigkeitskonstante dar - siehe Formel (3-24). [17]

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (3-24)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Frequenzfaktor  $A$  müssen hierfür experimentell bestimmt werden. Um diesen Parameter wird nun  $1/T$  gegen  $\ln(k)$  aufgetragen, somit ergibt sich eine Gerade, wie in Abbildung 8 dargestellt, aus der die allgemeinen Parameter für die Versuchskonfiguration abgelesen werden können. Die Abbildung 8 ist in Anlehnung an Atkins, Physikalische Chemie [17] gestaltet worden.

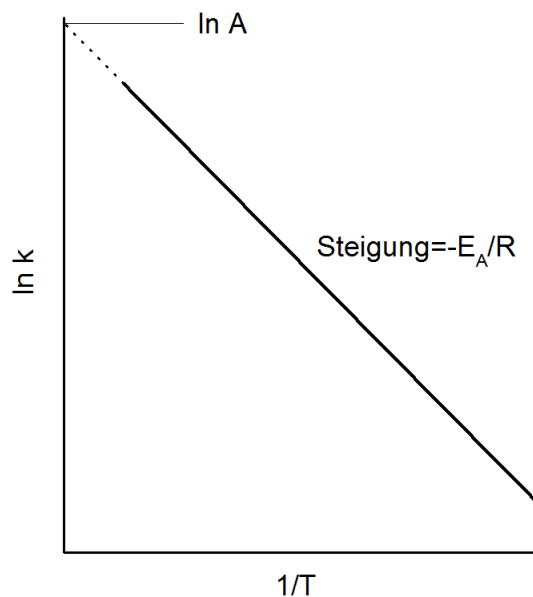


Abbildung 8: Bestimmung der Arrhenius-Parameter

Für die Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichtskonstante wird das Van't Hoff'sche Gesetz verwendet. Das Van't Hoff'sche Gesetz gibt die Abhängigkeit der Steigung der Gleichgewichtskonstante von der Reaktionsenthalpie und der Temperatur an. Diese ist bei konstantem Druck nach Formel (3-25) zu berechnen [17] :

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_R H^\theta}{R \cdot T^2} \quad (3-25)$$

Aus den Kinetik-Grundlagen wurde von Kopyscinski ein Kinetik Modell entwickelt. [19] Dieses Modell besteht aus Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Methanisierung (3-26) und Shiftreaktion (3-27) [7]

$$v = \frac{k_1 \cdot K_{COH} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}}{\left(1 + K_{COH} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5}\right)^2} \quad (3-26)$$

$$v = \frac{k_2 \cdot \left(K_\alpha \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq}}\right)}{p_{H_2}^{0,5} \cdot \left(1 + K_{COH} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{OH} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-0,5}\right)^2} \quad (3-27)$$

Zusätzlich sind die einzelnen Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell von Kopyscinski bestimmt worden. [19]

### 3.1.4. Wärmeverlust

In Kapitel 3.1.2.4 wurde für einen adiabaten Reaktor die Formel (3-19) für die Änderung der Wärme hergeleitet. Der reale Reaktor kann und wird aber nicht adiabatisch geführt und daher muss die Formel (3-19) um den Einfluss des Wärmeverlustes ergänzt werden. Die Ergänzung der adiabaten Formel kann durchgeführt werden, da beim Stufenmodell die Temperatur während der Stufe konstant ist. Zusätzlich wird angenommen, dass die Temperatur jeder Stufe auch jener der Reaktorwand entspricht. Je höher die Anzahl der Stufen, desto genauer ist auch der Wärmeverlust berücksichtigt.

Der Wärmeverlust wird in Form des Wärmedurchganges berücksichtigt, welcher sowohl die Wärmeleitung, als auch die konvektive Wärme beinhaltet. Die Berechnung wird mit Formel (3-28) beschrieben und bestimmt den Wärmeaustausch über den Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$ , der Reaktoroberfläche  $A$  und der Umgebungstemperatur  $\bar{T}_W$  zur Reaktortemperatur  $T$ . [20]

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (\bar{T}_W - T) \quad (3-28)$$

Für einen Reaktor der eine Zylinderwand aufweist, wird das Produkt von  $k \cdot A$  über die Formel (3-29) berechnet, wobei diese Formel nur für eine einfache Zylinderwand gültig ist. Für die Berechnung der Temperaturänderung wird in der weiteren Arbeit nur mehr die vereinfachte Form mit Formel (3-28) benutzt. [20]

$$k \cdot A = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\frac{1}{\alpha_1 \cdot r_1^2} + \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{\alpha_2 \cdot r_2^2}} \quad (3-29)$$

Als Abschluss muss nur noch Formel (3-19) um den Wärmeverlustteil ergänzt werden, da dieser anstatt auf Mol wie bei der Reaktionswärme auf Massen bezogen ist. So erfolgt die Umrechnung mithilfe des Massenstroms durch den Reaktor, siehe Formel (3-30). [16]

$$T = T_0 + \frac{-\Delta H_R \cdot c_0}{\rho_0 \cdot c_p} \cdot \left( \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \right) - \frac{k \cdot A (\bar{T}_W - T)}{\dot{m} \cdot c_p} \quad (3-30)$$

### 3.1.5. Degradation

Für den realen Betrieb eines Methanisierungsreaktors ist die Deaktivierung des Katalysators ein wichtiges Kriterium, da sie negative Auswirkungen auf die Aktivität und/oder Selektivität eines Katalysators besitzt. Dies äußert sich insofern, dass während des Betriebes eines Reaktors eine Verschlechterung des Katalysators und somit der Produktivität eintritt. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Deaktivierungsmechanismen beschrieben und ihre Relevanz bei der Methanisierung erläutert.

Folgende Mechanismen sind dokumentiert [21]:

- Vergiftung
- Fouling
- Thermische Deaktivierung/Versinterung
- Fest-Fest und Gas-Fest-Reaktionen
- Verdampfung
- Abrieb/Brechen

#### 3.1.5.1. Vergiftung

Unter Vergiftung des Katalysators wird verstanden, dass eine starke Chemisorption durch Fremdatome stattfindet, welche die Oberfläche des Katalysators blockieren.



Diese Atome gehen eine viel stärkere Bindung mit dem Katalysator ein als die Gasbestandteile, welche katalytisch reagieren sollen. Dadurch findet eine dauerhafte Reduktion der aktiven Oberfläche statt und damit auch eine Verschlechterung der katalytischen Leistung des Reaktors. [21]

Bei Methanisierung mit einem Nickelkatalysator findet die Vergiftung vor allem mit H<sub>2</sub>S und As statt, wobei nur H<sub>2</sub>S im Reaktor durch Verunreinigung des Inputstroms bei einem kommerziellen Anlagenaufbau auftauchen kann. Durch eine vorgeschaltete Entschwefelung kann die Vergiftung deutlich auf ein Minimum reduziert werden. [21] [22]

### 3.1.5.2. Fouling

Beim Fouling bilden sich Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Dies wird bedingt durch das Boudouardgleichgewicht - Formel (3-31). Hierbei wird CO in Kohlenstoff umgewandelt, der die Katalysatoroberfläche blockiert, wodurch die aktive Oberfläche gesenkt wird. Fouling kann hauptsächlich bei einer Temperatur ab 500 - 600 °C auftreten. [21]



Bei der Methanisierung kann bei ungünstigem Anlagenbetrieb diese Art der Deaktivierung vorkommen. Als Annahme wurde für diese Arbeit getroffen, dass der Reaktor auf Kohlenstofffreiheit kontrolliert wird und diese in der Simulation keine Rolle mehr spielt.

### 3.1.5.3. Thermische Deaktivierung/Versinterung

Thermische Deaktivierung durch Versinterung wird durch die Oberflächenreduktion des Katalysators bei erhöhter Temperatur verursacht. Hierbei nimmt die Größe der Partikel zu und die Anzahl ab, was die Oberfläche reduziert. Diese Art der Deaktivierung findet ab einer Temperatur von rund 500 °C statt und nimmt mit der Höhe der Temperatur zu. [21]

Als Beispiel ist hier Abbildung 9 angeführt, hier wurde für einen H<sub>2</sub>/CO Inputstrom von 9/1 und 25 bar die Reduzierung der Katalysatoroberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Diese Deaktivierungskennlinien sind stark von der Methanisierungsanlage und den gewählten Inputparametern abhängig. Der Einfluss der Versinterung auf die Aktivität des Katalysators ist sehr hoch, was zu einer fast vollständigen Deaktivierung bei Temperaturen ab 700 °C führt. [23]

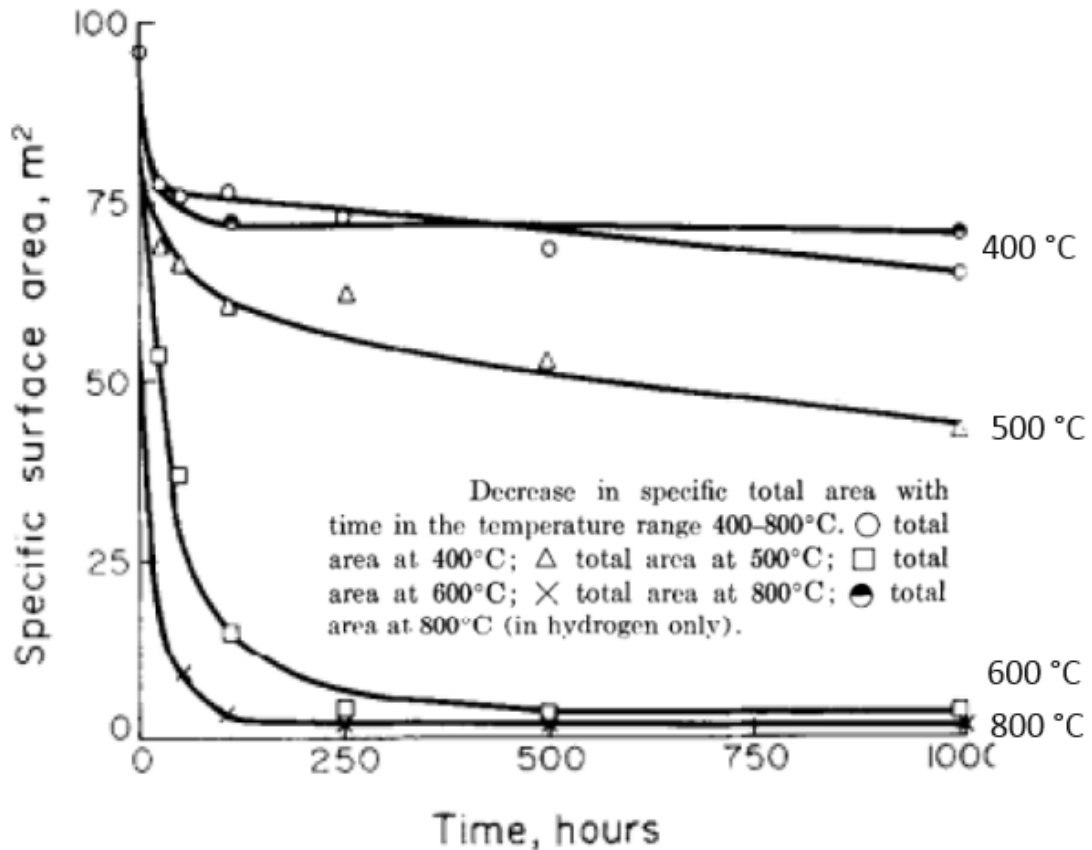


Abbildung 9: Beispiel für Sinterung eines Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators [23]

#### 3.1.5.4. Fest-Fest und Gas-Fest-Reaktionen

Bei Fest-Fest und Gas-Fest-Reaktionen wird der Katalysator durch Reaktionen des Katalysators selbst mit Gasbestandteilen verbraucht. Bei der Methanisierung kann dies bei Temperaturen unter 200 °C auftreten. Hierbei reagiert CO mit Ni zu Nickeltetracarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub>. Dies ist eine sehr giftige Verbindung, die jedoch bei Temperaturen über 200 °C zerfällt. Da die Methanisierungsanlagen mit Temperaturen über 300 °C betrieben werden, tritt diese Form der Deaktivierung nicht auf. [21]

#### 3.1.5.5. Verdampfung

Die Verdampfung von Katalysatorbestandteilen ist bei der Methanisierung nicht relevant und daher wird nicht weiter auf diese Art der Degradation eingegangen. [21]

#### 3.1.5.6. Abrieb/Brechen

Mechanischer Abrieb tritt vor allem dann auf, wenn sich der Katalysator bewegt, was zum Beispiel in einem Wirbelschichtreaktor, siehe Kapitel 3.2.2, der Fall ist.

Hierbei werden die Partikel durch mechanische Reibkräfte zerkleinert und die Oberfläche wird dadurch reduziert. [21]

Beim Vergleich der Relevanz der unterschiedlichen Arten von Degradation hat sich ergeben, dass Vergiftungen, Fouling und Abriebe durch eine geeignete Wahl des Anlagenkonzeptes soweit minimiert werden können, dass sie vernachlässigt werden dürfen. Verdampfungen und Fest-Fest/Gas-Fest-Reaktionen können für die Methanisierung schon im Vorhinein ausgeschlossen werden, da bei jeder möglichen Art von Methanisierungsanlage im Betrieb die Bedingungen zum Eintreten hierfür nicht erreicht werden. Die einzige Art der Deaktivierung, die starken Einfluss nimmt und nicht verhindert werden kann, ist die thermische Deaktivierung und daher wird sie auch im Simulationsmodell berücksichtigt.

## 3.2. Arten von Methanisierungsanlagen

Für die Methanisierung eines CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> haltigen Gases gibt es 4 Arten von Anlagentypen, die sich dafür eignen und von denen es zumindest Forschungsanlagen gibt:

- Festbettreaktor
- Wirbelschichtreaktor
- Wabenreaktor
- Dreiphasenreaktor

Im Folgenden sind die Methanisierungsanlagen genauer erklärt.

### 3.2.1. Festbettreaktor

Bei den Festbettreaktoren - Abbildung 10 - wird der Katalysator als ruhendes Bett im Reaktor platziert und der Inputstrom darüber geleitet. Hierbei wird der Reaktor nicht selbst gekühlt, sondern lediglich das Gas nach dem Reaktor. Dadurch entsteht eine Temperaturerhöhung im Reaktor, die den Umsatz an Methan senkt, vergleiche Thermodynamik - Kapitel 3.1.2. Um eine zu starke Temperaturerhöhung zu verhindern, wird zunächst ein Recyclingstrom von rund 60 bis 80 % verwendet, der dazu dient, den Reaktor zu kühlen, indem er die reaktive Gasmenge senkt. Als weiterer Schritt wird ein zweiter Reaktor nachgeschaltet, in dem das zwischengekühlte Gas weiter zu Methan umgesetzt wird. Im Anschluss wird noch das Wasser, das neben Methan entsteht, kondensiert. Um eine Methanausbeute von 90 bis 98 % zu erreichen, kann neben den Eingangsparametern Druck und Temperatur auch die Anzahl der Reaktoren erhöht werden (üblich sind 3 Stück), aber auch die Größe des

Recyclingstromes kann variiert werden. Ein beispielhafter Aufbau eines 2-stufigen Festbettreaktors ist in Abbildung 10 dargestellt.

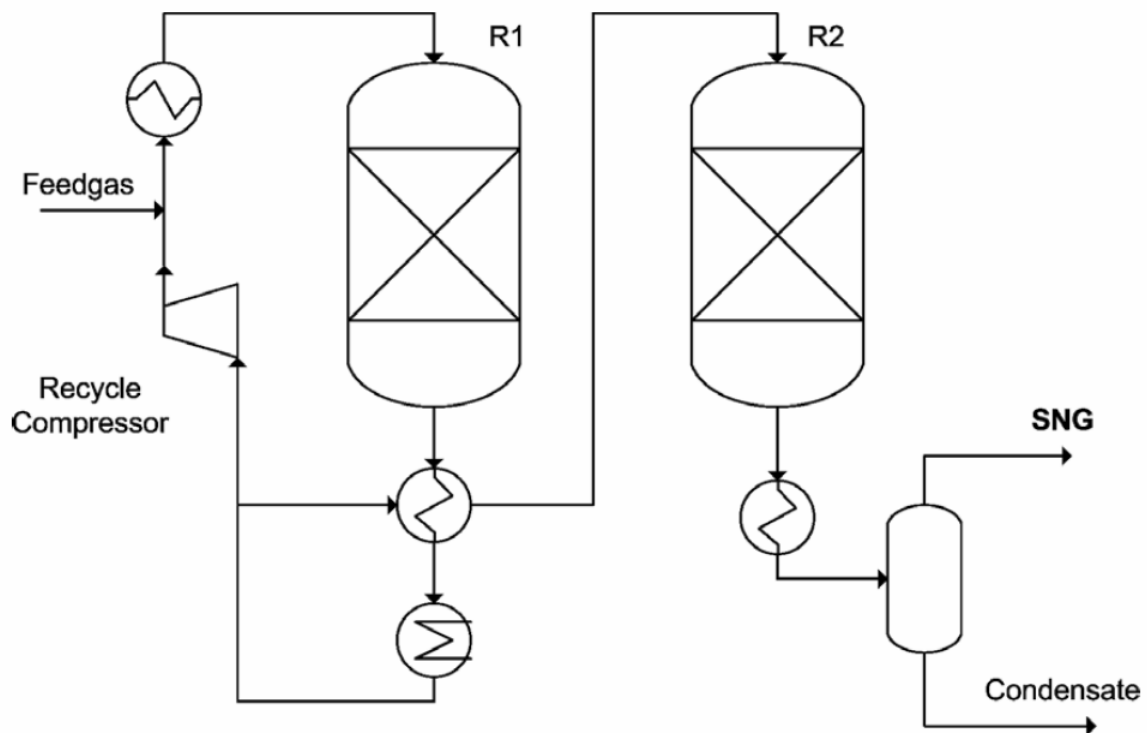


Abbildung 10: Festbettreaktor [24]

Als Vorteile für adiabate Festbettreaktoren kann vor allem eine geringe mechanische Belastung des Katalysators genannt werden. Es kann weiter eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und ein großer Betriebsbereich erzielt werden. Die Nachteile sind hohe thermische Belastung für den Katalysator durch die adiabate Reaktionsführung und den somit starken Temperaturanstieg, der durch Recyclingströme reduziert wird, wodurch die Größe der Reaktoren steigt. Weiter ist eine mehrstufige Bauweise notwendig um den gewünschten Output zu erreichen, da die erhöhten Temperaturen sich negativ auf das thermodynamische Gleichgewicht auswirken. [25]

### 3.2.2. Wirbelschichtreaktor

Der Wirbelschichtreaktor - Abbildung 11 - besteht im Gegensatz zum Festbettreaktor aus einem fluidisierten Bett, welches mithilfe des Inputstromes, welcher von unten in den Reaktor einströmt, in Bewegung gebracht wird. [16]

Bei der Methanisierung kann der Wirbelschichtreaktor einstufig geführt werden, wenn eine aktive Kühlung installiert wird. Durch die Wirbelschicht und die aktive Kühlung kann annähernd ein isothermer Reaktor realisiert werden.

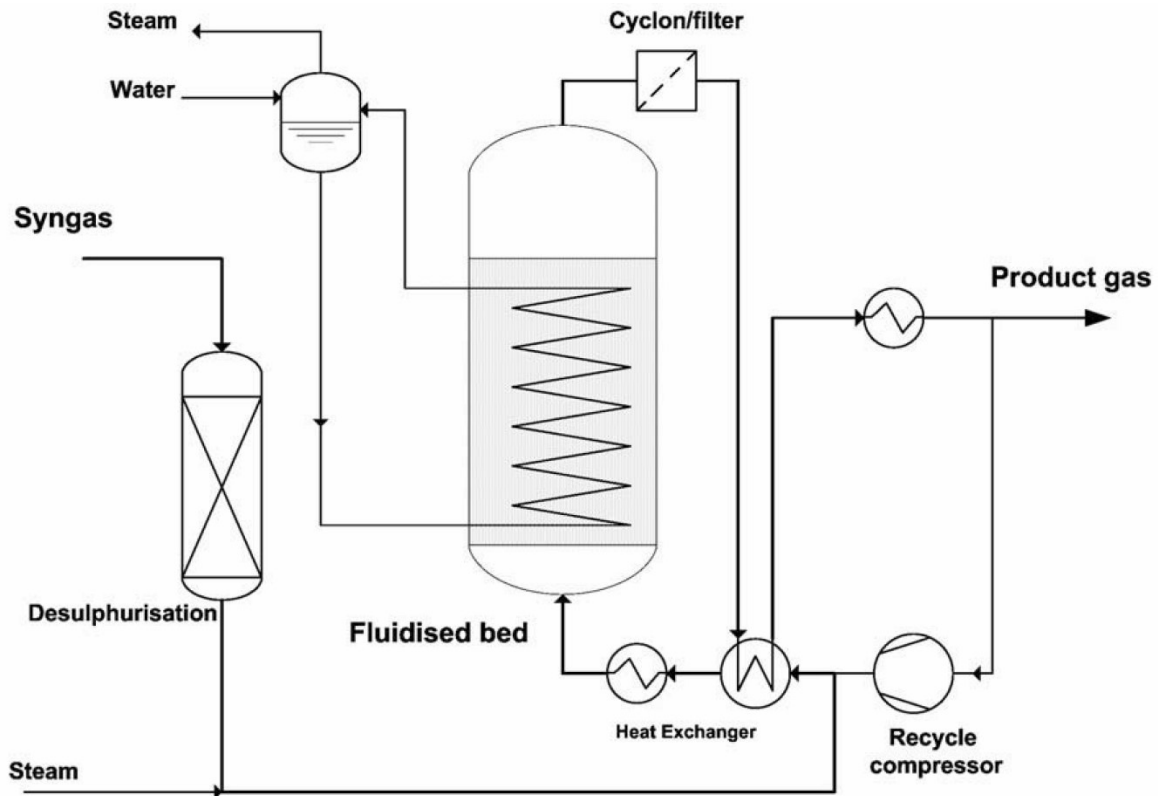


Abbildung 11: Wirbelschichtreaktor [24]

Als Vorteil für dieses Verfahren gilt die gute Wärmedurchmischung und auch die Möglichkeit, den Reaktor zu kühlen. Durch die niedrigere Temperatur ist auch eine einstufige Bauweise möglich. Ein Nachteil hingegen ist der hohe Abrieb des Katalysators durch die Wirbelschicht. [25]

### 3.2.3. Wabenreaktor

Um die Wärmeübertragung des Festbettreaktors zu erhöhen ohne eine Wirbelschicht aufbauen zu müssen, gibt es als Lösungsansatz in der Forschung noch den Wabenreaktor. Hierbei ist der Katalysator in Wabenform - siehe Abbildung 12 - ausgeführt. Dadurch ist ein höherer Wärmetransport möglich als bei Katalysator-schüttungen, und dies, ohne eine Wirbelschicht aufbauen zu müssen. Diese Bauform ist noch im Beginn der Forschung. [26]

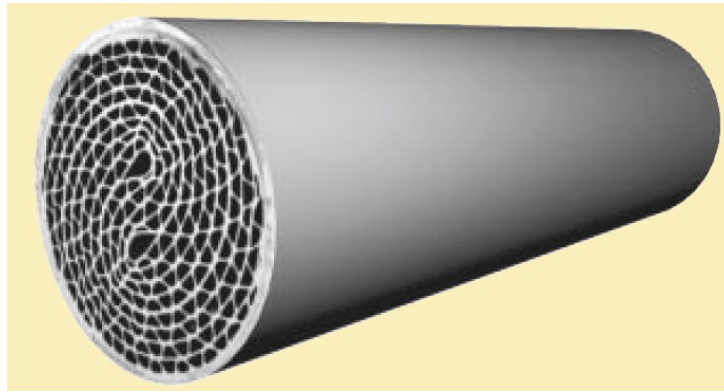


Abbildung 12: Aufbau Wabenkatalysator [26]

### 3.2.4. Dreiphasenreaktor

Der Dreiphasenreaktor, auch Blasensäule genannt, ist ein Reaktor, der im Unterschied zu den anderen Typen neben den beiden Phasen Fest (Katalysator) und Gasförmig (Methanisierungsstrom) auch eine Flüssigphase besitzt. Der Reaktor ist abgesehen von der Katalysatorschüttung auch mit einem Thermoöl gefüllt - Abbildung 13. Das Inputgas strömt von unten durch den Reaktor in Form von einer Blasensäule, reagiert dort zu Methan und verlässt den Reaktor. Für die Reaktion müssen hierbei anders als bei den anderen Reaktortypen die Reaktanten mit der Flüssigphase eine weitere Phase durchschreiten, wodurch einerseits die Kühlung des Gases gefördert wird aber auf der anderen Seite die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt wird. [25]

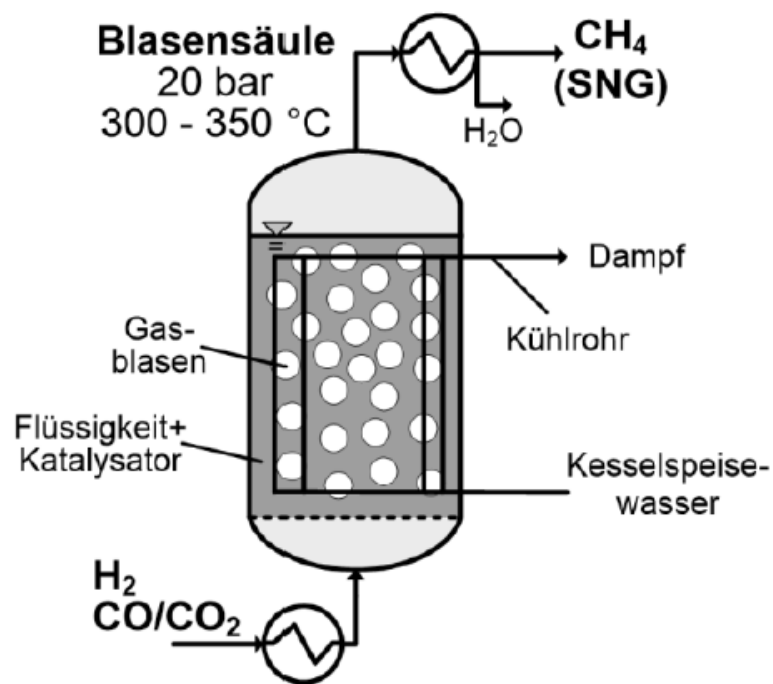


Abbildung 13: Dreiphasenreaktor [25]

Der Vorteil bei der Verwendung eines Dreiphasenreaktors ist, dass eine einstufige Fahrweise möglich ist, da hier als Flüssigphase ein Thermoöl zur Anwendung kommt. Das Thermoöl wird mittels eines Pumpenkreislaufes durch den Reaktor gefördert und dadurch kann der Reaktor gekühlt werden. Durch die Temperaturregelung mit dem Thermoöl kann der Reaktor isotherm gehalten werden. Somit ist der Umsatz der exothermen Reaktion im Vergleich zu einer adiabaten Reaktionsführung deutlich erhöht. [25]

Der Nachteil ist, dass aufgrund der zusätzlichen Phase, die die Komponenten durchschreiten müssen, die Kinetik negativ beeinflusst wird und die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch sinkt. [25]

### 3.2.5. Vergleich der Reaktorkonzepte

Für den Vergleich der Reaktorkonzepte werden Wärme- und Stoffparameter aber auch Katalysatorbelastung, Flexibilität und Reaktoranzahl herangezogen und beurteilt [26]:

*Tabelle 1: Vergleich von Methanisierungskonzepten [26]*

Verfahren	Festbett	Wirbelschicht	Waben	Blasensäule
Wärmeabfuhr	-	+	+	++
Wärmekontrolle	--	0	0	++
Stofftransport	0	++	+	-
Katalysatorbelastung	+	--	+	0
Flexibilität	-	--	-	+
Anzahl der Reaktoren	- (--)	++	k.A.	++

++ sehr gut, + gut, 0 Durchschnitt, - schlecht, -- sehr schlecht

Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, sind bei Wärmeabfuhr und -kontrolle die Wirbelschicht aber auch die Waben den herkömmlichen Festbettreaktor deutlich überlegen, da beim Festbettreaktor als einziger keine aktive Kühlung des Reaktors sinnvoll möglich ist und dadurch ein mehrstufiges Konzept mit Zwischenkühlung notwendig ist. Im Umkehrschluss lässt sich daraus ableiten, dass gekühlte Reaktoren (Wirbelschicht, Waben und Blasensäule) mit einer einzigen Reaktorstufe auskommen und sie in dieser Kategorie ebenfalls dem Festbettreaktor überlegen sind. Der Stofftransport ist besser, je homogener durchmischt der Reaktor ist. Dadurch schneidet hier die Wirbelschicht am besten ab, gefolgt vom Wabenreaktor und Festbettreaktor, welche noch einen durchschnittlichen Stofftransport aufweisen. Die Blasensäule ist aufgrund der dritten Phase in dem Bereich eindeutig

am schlechtesten. Bei der Flexibilität, also dem Reagieren des Reaktors auf Schwankungen des Inputgases, hingegen ist der langsamere Stofftransport im Vorteil. Prinzipiell sollten die Reaktoren aber kontinuierlich ohne Schwankungen betrieben werden. Die Katalysatoren werden, je ruhiger die Schüttung ist, weniger mechanisch belastet, aber auch die Flüssigphase der Blasensäule erhöht die auftretende Katalysatorbelastung. Im Gegensatz dazu ist bei den ruhigen Schüttungen die thermische Belastung eine höhere. Da diese aber geringer ausfällt als die mechanische Belastung, sind in diesem Bereich der Festbett- und der Wabenreaktor zu bevorzugen. [26] [27]

Als Schlussfolgerung der einzelnen Methanisierungskonzepte ist zu ziehen, dass Verfahren wie Wirbelschicht, Waben und Blasensäule gewisse Vorteile aufweisen und in Versuchsmaßstab aktuell im Einsatz sind, das einzige kommerziell effektive und in größerer Anzahl verwendete Verfahren aber der Festbettreaktor ist.

### **3.2.6. Aufbau eines Festbettreaktorkonzepts**

In der Praxis werden aktuell nur Festbettreaktoren kommerziell verwendet. Der Festbettreaktor wird hier meist in 3-stufiger Bauweise mit Zwischenkühlung betrieben. (Abbildung 14) Das Inputgas weist ein stöchiometrisches CO/CO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub> Verhältnis auf und wird auf 20 bis 30 bar verdichtet. Der erste Reaktor besitzt einen Recyclingstrom, welcher sich auch auf den zweiten Reaktor erstrecken kann. Nach jedem Reaktor wird das Gas auf die Inputtemperatur, welche rund um 200 bis 300 °C liegt, herunter gekühlt. Im dritten und letzten Reaktor wird schlussendlich die Methanausbeute auf ~90 bis 98 % erhöht.



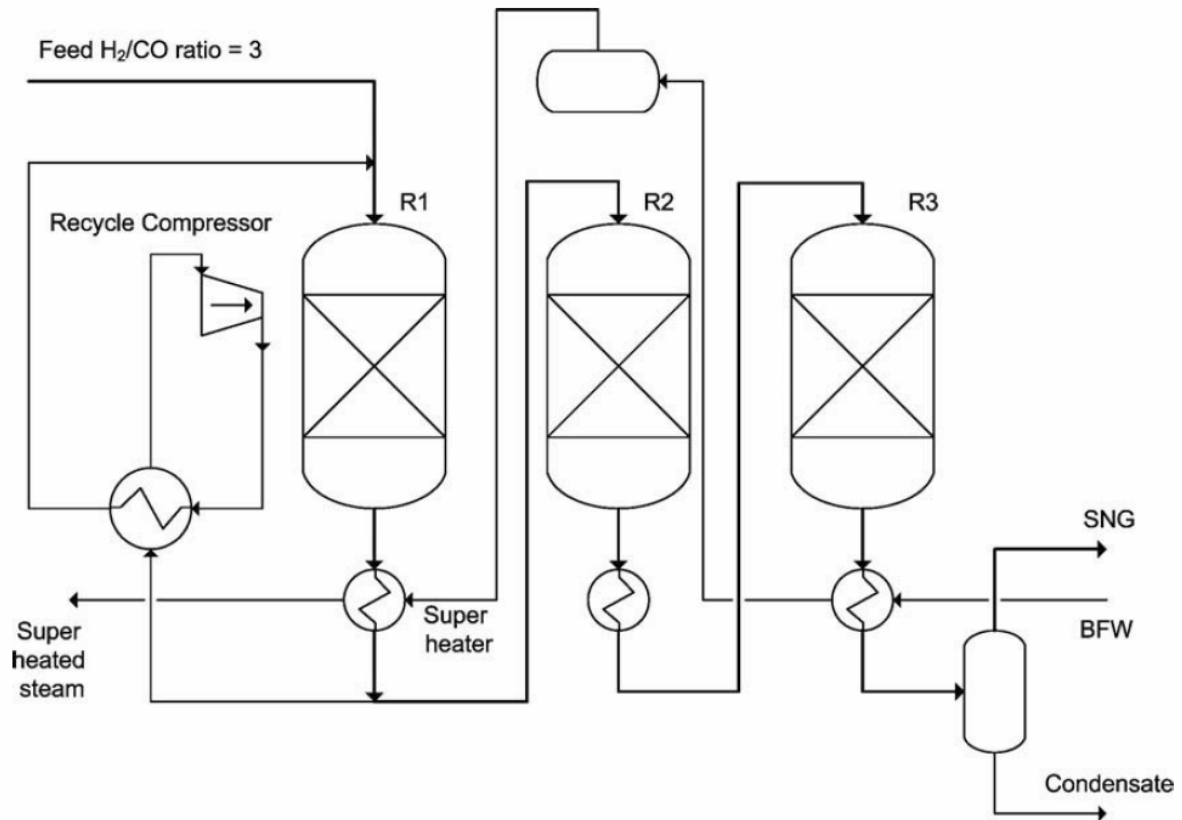


Abbildung 14: Beispiel für kommerziell genutzten Festbettreaktor [24]

Das 3-Stufen Modell ist in - Abbildung 15 - als Prinzipskizze in das Gleichgewichtsdiagramm eingetragen. In Stufe 1 ist die Temperaturerhöhung am größten und erreicht die Gleichgewichtskurve bei einer Temperatur, wo die Methanausbeute noch zu gering ist. Durch die Zwischenkühlung kann weiteres Methan gebildet werden bis nach der dritten Stufe schlussendlich mehr als 90 % Methan entstehen. Je nach Parameter und Stufenzahl kann hierbei bis zu 98 % Methan trocken entstehen.

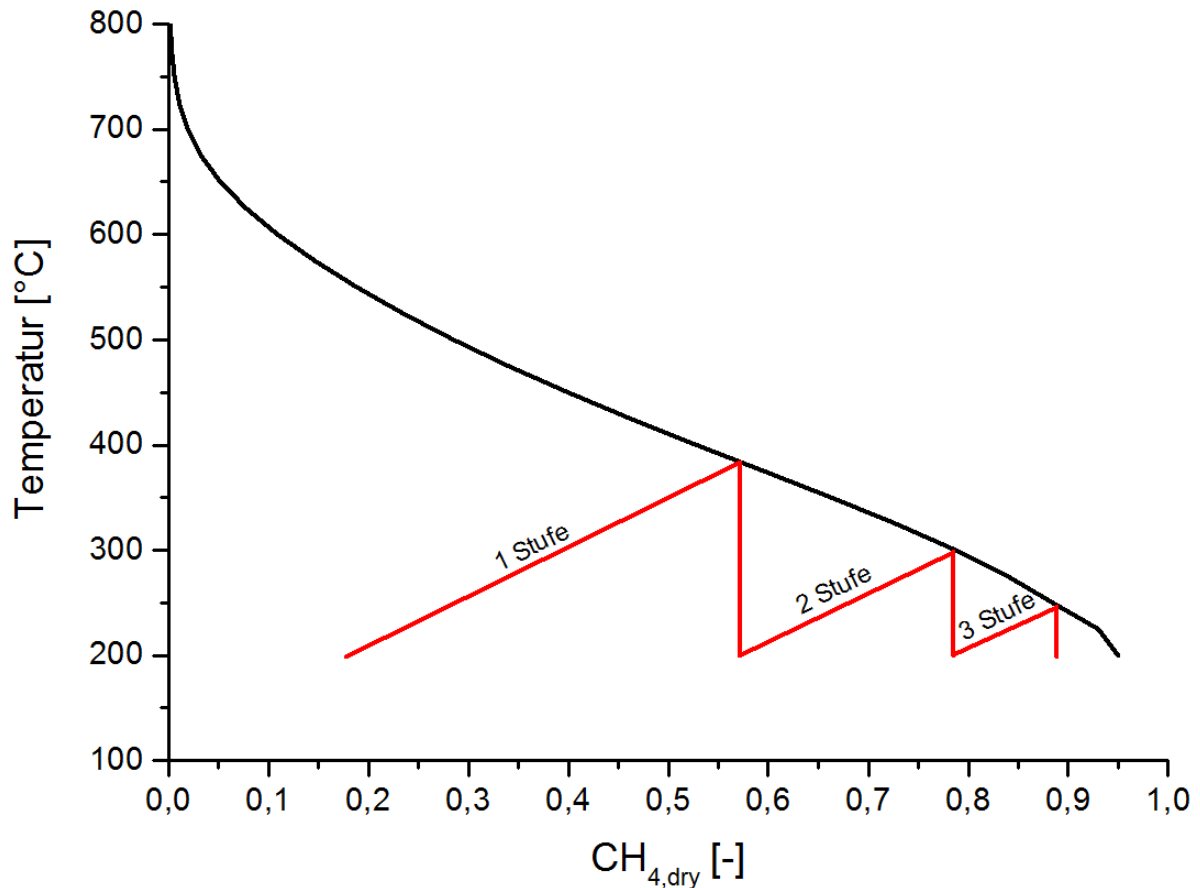


Abbildung 15: Stufenmodell in Gleichgewichtskurve

Eine genaue Auflistung der kommerziellen Anlagen ist im nächsten Kapitel ersichtlich.

### 3.3. Kommerziell verwendete Methanisierungsanlagen

Von kommerziell betriebenen Anlagen werden großteils nur Festbettreaktoren verwendet. Im Folgenden werden von den drei aktuell größten und wichtigsten Firmen, welche kommerzielle Festbettreaktoren bauen, die Anlagenkonzepte und dessen Methanisierungsprozesse beschrieben.

- Lurgi-Prozess von Air Liquide
- Tremp-Prozess von Haldor Topsoe
- Davy-Prozess von Johnson Matthey

### 3.3.1. Lurgi-Prozess

Der Lurgi-Prozess von Air Liquide ist in Abbildung 16 dargestellt, er ist als dreistufiger Festbettreaktor ausgeführt. Hierbei wird das Gas, welches aus CO und/oder CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> im stöchiometrischen Verhältnis besteht, auf rund 18 bar verdichtet, bevor es in die Reaktoren eingebracht wird. Nach den ersten beiden Stufen wird ein Recyclingstrom von 70 bis 85 % abgezweigt, mit dem Inputgas vermischt und wieder in die erste Reaktorstufe eingebracht. Nach jeder Reaktorstufe ist eine Kühlung vorgesehen, da die Reaktoren selbst nicht gekühlt werden. Die ersten beiden Reaktoren werden hierbei bei höheren Temperaturen gefahren. Diese weisen dadurch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf, können aber keinen ausreichend hohen Umsatz an Methan vorweisen. Der dritte Reaktor dient anschließend dazu, bei niedriger Temperatur den Methanoutput zu erhöhen, allerdings bei deutlich geringerer Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den Reaktoren eins und zwei wird der temperaturbeständige Katalysator G1-86HT verwendet und in Reaktor drei mit G1-85 ein temperaturempfindlicherer, da hier keine hohen Temperaturen mehr erzielt werden. Beide Katalysatoren sind Nickelkatalysatoren, die eine Ringform aufweisen und eine Lebensdauer von rund 3 bis 5 Jahren erreichen. Zusätzlich kann zur Erhöhung der Lebensdauer, falls das Inputgas Spuren von H<sub>2</sub>S enthält, diese mit einer Entschwefelung auf rund 30 ppb gesenkt werden und somit eine Vergiftung des Katalysators verhindert werden. Der Output der Anlage liegt laut Hersteller bei rund 94 - 97 % Methan, die vollständige Zusammensetzung ist aus Tabelle 2 zu entnehmen. [22]

*Tabelle 2: Outputzusammensetzung Lurgi-Prozess [22]*

Stoff	Molanteil, trocken [mol%]
CH <sub>4</sub>	94,0 - 97,0
H <sub>2</sub>	0,1 - 2,0
CO	22 ppm - 0,01
CO <sub>2</sub>	0,1 - 1,0

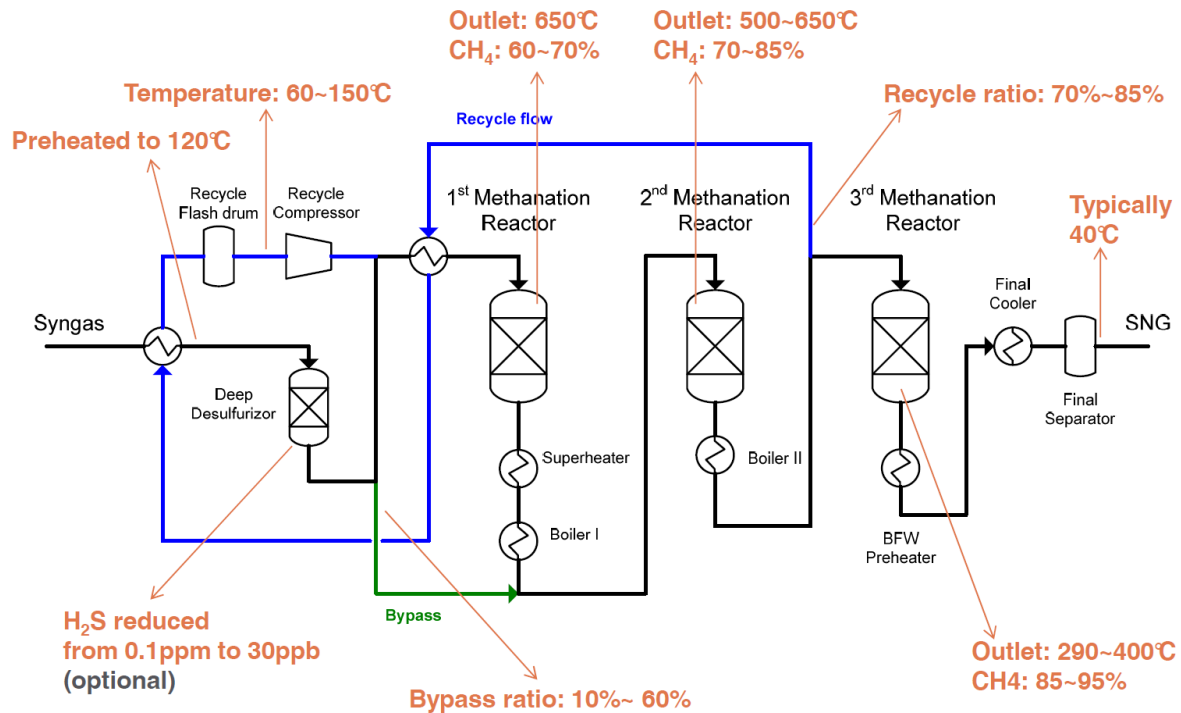


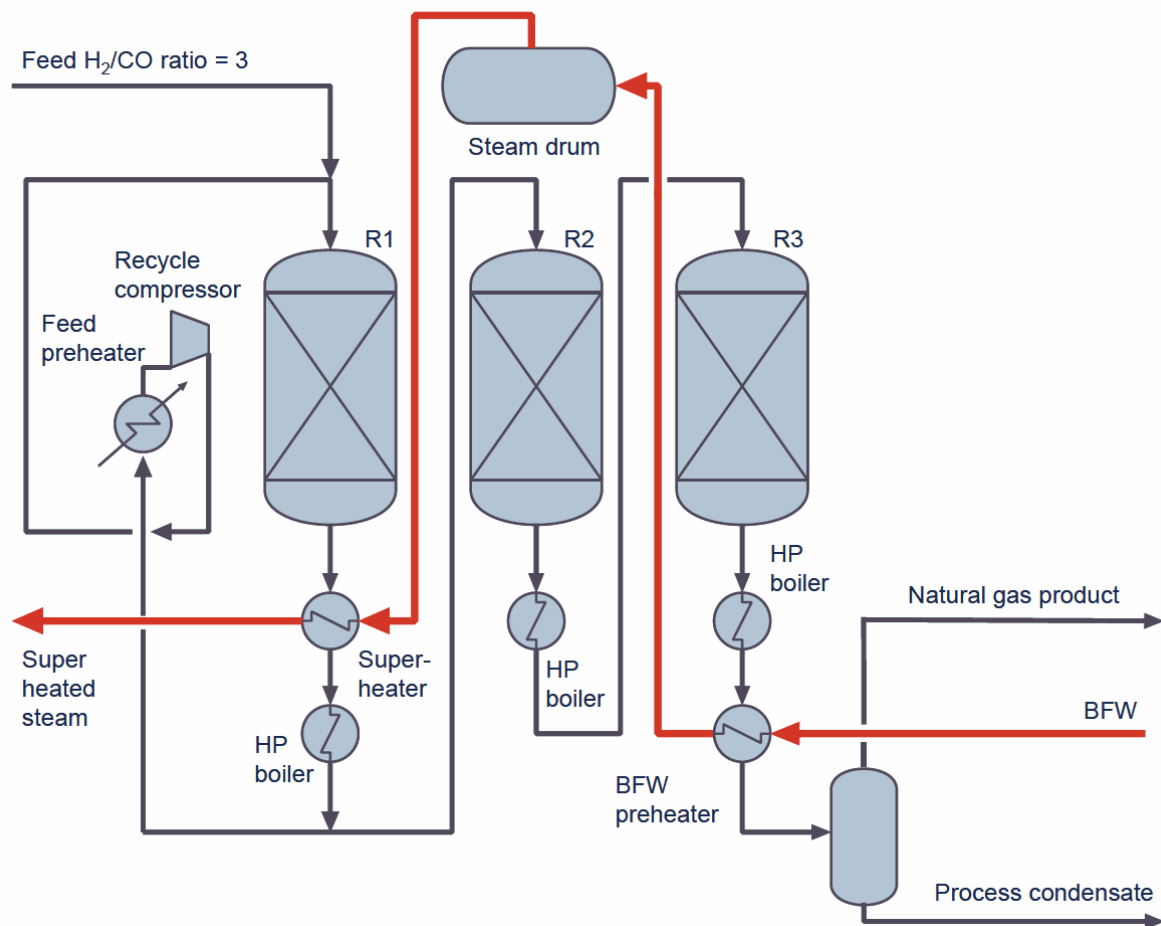
Abbildung 16: Fließbild Lurgi-Festbettreaktor [22]

### 3.3.2. TREMP-Prozess

Das TREMP-Verfahren von Haldor Topsoe, welches in Abbildung 17 dargestellt ist, ist ein dreistufiger Prozess. Hierbei ist im Gegensatz zum Lurgi-Prozess der Recyclingstrom nur über den ersten Reaktor gelegt. Gleich ist, dass die Reaktoren ebenfalls ungekühlt und somit adiabat betrieben sind und über eine nachgeschaltete Zwischenkühlung verfügen. Die abgeführte Wärme wird beim TREMP-Prozess zur Erzeugung von überhitztem Dampf verwendet. Der Druck der Anlage ist mit rund 30 bar angegeben. Die ersten beiden Reaktoren werden mit dem Katalysator MCR bestückt, der für höhere Temperaturen ausgelegt ist als der im dritten Reaktor verwendete Katalysator PK-7R. Die Lebensdauer der Katalysatoren wird mit mehr als 40000 Betriebsstunden beziffert. Auch diese Anlage kann mit CO und CO<sub>2</sub> im stöchiometrischen Verhältnis zu H<sub>2</sub> betrieben werden. Als Output wird laut Hersteller hier eine Methanmenge von rund 94 - 98 % erreicht. Die gesamte Zusammensetzung ist in Tabelle 3 angegeben. [28]

**Tabelle 3: Outputzusammensetzung TREMP-Prozess [28]**

Stoff	Molanteil, trocken [mol%]
CH <sub>4</sub>	94 - 98
H <sub>2</sub>	0,05 - 2
CO	< 100 ppm
CO <sub>2</sub>	0,2 - 2,0
N <sub>2</sub> + Ar	2 - 3



**Abbildung 17: Fließbild TREMP-Verfahren [28]**

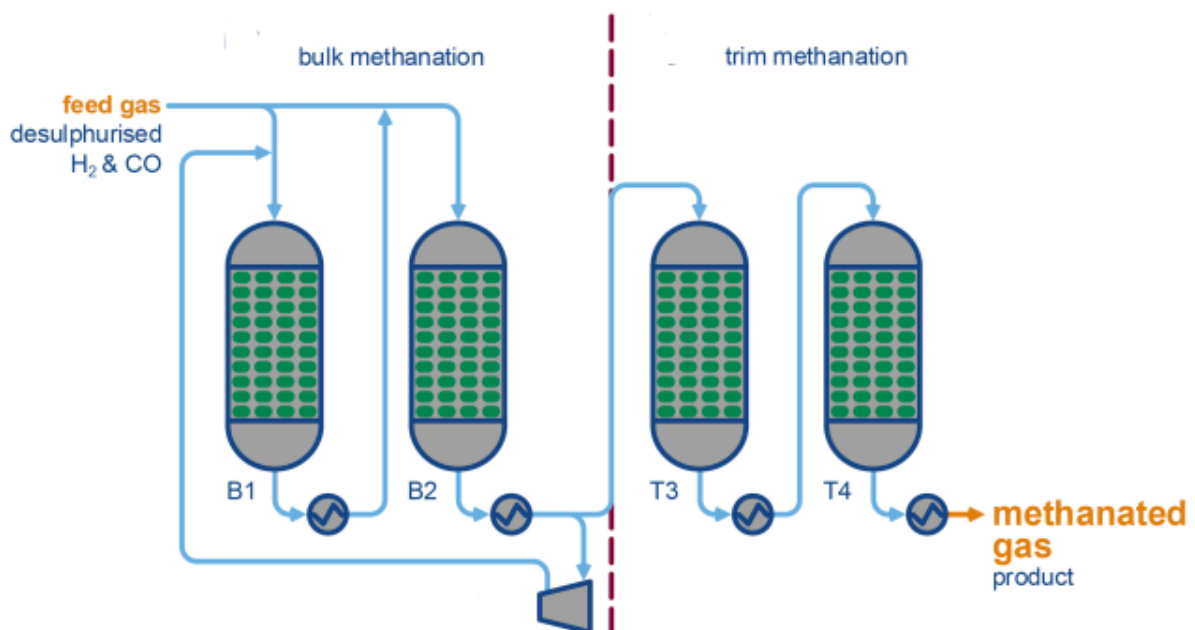
### 3.3.3. DAVY-Prozess

Als drittes relevantes Verfahren existiert der DAVY-Prozess von Johnson Matthey. Er beinhaltet im Gegensatz zu den anderen Verfahren zwei parallele erste Reaktoren mit jeweils einem Recyclingstrom. Nach jedem dieser Reaktoren ist eine Zwischenkühlung vorgesehen. Danach wird das Gas über zwei in Serie geschaltete Reaktoren ohne Recycling aber mit Zwischenkühlung geleitet. Es kommt der

Katalysator CRG zum Einsatz. Dieser ist ein Nickelkatalysator mit hoher thermischer Stabilität. Er kann ebenfalls mit CO und/oder CO<sub>2</sub> betrieben werden und erreicht einen Output von rund 98 % Methan, detaillierte Zusammensetzung siehe Tabelle 4. Das Fließbild dieses Prozesses ist in Abbildung 18 dargestellt. [29]

*Tabelle 4: Outputzusammensetzung DAVY-Prozess [29]*

Stoff	Molanteil, trocken [mol%]
CH <sub>4</sub>	98
H <sub>2</sub>	0,1 - 2
CO	< 100 ppm
CO <sub>2</sub>	0,2 - 3



*Abbildung 18: Fließbild DAVY-Prozess [29]*

Die meisten aktuell betriebenen Anlagen arbeiten nach einem dieser drei kommerziellen Verfahren. Zusätzlich gibt es noch errichtete Anlagen mit Festbettreaktoren, welche teilweise aber noch im Versuchsstatus sind. Weitere Versuchsanlagen bedienen sich dem Konzept der Wirbelschichtreaktoren, diese Anlagen befinden sich aktuell noch am Beginn der Entwicklung und sind in näherer Zukunft nicht marktreif.

## 4. Modellbeschreibung

Aus den theoretischen Grundlagen wurde ein Modell für die Methanisierung von CO/CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in Epsilon Professional entwickelt. Zunächst werden in Kapitel 4.1 die Ziele und der Aufbau für die Modellentwicklung definiert. Im Kapitel 4.2 werden die einzelnen Komponenten beschrieben, danach wird in Kapitel 4.3 allgemein der Aufbau des Stufenmodells behandelt. Die allgemeine Verknüpfung der Komponenten im Stufenmodell ist im Kapitel 4.4 aufgeführt. Im Anschluss werden in Kapitel 4.5 und Kapitel 4.6 konkret auf die Erstellung von Design- und Offdesignmodell eingegangen.

### 4.1. Ziele und Aufbau der Modellentwicklung

Das Ziel ist es, im Programm Epsilon Professional ein Modell zur Auslegung und Abbildung von industriell genutzten Methanisierungsreaktoren zu entwickeln, um für einen bestimmten Inputgasstrom die Reaktorgröße, Temperatur und Zusammensetzung des Gases am Ausgang des Reaktors zu bestimmen. Das Modell soll auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten basieren und sowohl Design- als auch Offdesignfall abdecken.

Der Designfall dient zur Auslegung von Methanisierungsreaktoren. Für einen bekannten Inputgasstrom werden die benötigte Reaktorgröße und die Zusammensetzung des Outputgasstromes im thermodynamischen Gleichgewicht ermittelt. Hierbei werden Kinetik, Thermodynamik und Wärmeverluste des Reaktors berücksichtigt. Zusätzlich kann noch ein gewünschter Reaktionsgrad eingestellt werden. Aus der benötigten minimalen Reaktorgröße kann, über eine maximal erlaubte Gesamtdegradation, die Größe des Reaktors im Auslegungsfall bestimmt werden.

Demgegenüber soll der Offdesignfall das Teillastverhalten eines bereits bestimmten Reaktors abbilden, dessen Größe und damit die Katalysatormenge bekannt sind. Für einen beliebigen bekannten Inputgasstrom sollen die Zusammensetzung des Gases am Reaktorausgang und dessen Temperatur bestimmt werden. Hierbei werden neben Kinetik, Thermodynamik und Wärmeverluste auch die Degradation, der Verlust der Aktivität des Katalysators über die Betriebsdauer des Reaktors, berücksichtigt.

Das Simulationsmodell ist aus einzelnen Komponenten aufgebaut die im Kapitel 4.2 beschrieben sind. Diese Komponenten sind für Design- und den Offdesignmodell

dieselben, jedoch die Verschaltung ist unterschiedlich. Der stationäre Temperaturgradient zwischen Eingang und Ausgang erfordert die Anpassung der Kinetik und sonstige Parameter an die Temperatur. Dies geschieht durch die Verwendung eines Stufenmodells, welches in Kapitel 4.3 beschrieben wird. Die Verknüpfung der verwendeten Komponenten im Stufenmodell für Design- und Offdesignfall wird allgemein in Kapitel 4.4 aufgeführt. Nach diesen allgemeinen Erklärungen wird in Kapitel 4.5 auf den genauen Ablauf des Designfalles eingegangen. Hierbei wird zunächst der konkrete Ablauf des Stufenmodells beschrieben und anschließend jedem Aspekt des Ablaufes einer einzelnen Stufe des Stufenmodells. Im Anschluss in Kapitel 4.6 wird das gleiche für den Offdesignfall durchgeführt.

## **4.2. Allgemeiner Aufbau der verwendeten Komponenten**

Für Erstellung des Simulationsmodells, welches sowohl Design- als auch Offdesignfall abdeckt, werden vier Komponenten benötigt, die den physikalischen Grundlagen der Methanisierung entsprechen - vergleiche Kapitel 3.1.2 bis 3.1.5. Diese Komponenten werden zunächst separat erklärt, welche Funktion sie besitzen und wie die Berechnung der jeweiligen Komponente abläuft.

Die für das Simulationsmodell benötigten Komponenten sind:

- Kinetikmodell
- Gibbsmodell
- Wärmeverlust
- Degradationmodell

### **4.2.1. Gibbsmodell**

Als Gibbsmodell wird der fertige Baustein von Epsilon Professional verwendet, welcher ab der Version Epsilon Professional 12 implementiert ist. Das Gibbsmodell kann für beliebige Inputströme das thermodynamische Gleichgewicht bestimmen, mit Berücksichtigung ob das Modell adiabat oder mit Energieab-/zufuhr definiert ist. In der Berechnung des Programmes wird der Wärmeverlust des Reaktors in Form einer Energieabfuhr im Gibbsmodell berücksichtigt.

Die Grundlagen für diese Berechnung sind im Kapitel 3.1.2 beschrieben. Für die praktische Berechnung dient dem Gibbsmodell von Epsilon Professional die CEA (Chemical Equilibrium with Applications) tables vom NASA Glenn Research Center



als Grundlage. Dieser wurde von NASA Glenn Research Center unter anderem für thermodynamische Berechnungen entwickelt.

### 4.2.2. Kinetikmodell

Das Kinetikmodell basiert auf den Grundlagen aus Kapitel 3.1.3 und verwendet für die Berechnung die entwickelten Formeln (3-26) und (3-27) von Kopyscinski [19]. Die einzelnen Kinetikparameter wurden ebenfalls von Kopyscinski übernommen und sind in den Formeln (4-1) bis (4-6) aufgeführt [19]. Sie sind für einen kommerziellen Katalysator mit 50 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einer BET-Oberfläche von 183 m<sup>2</sup>/g bestimmt worden. [19] Für andere Katalysatoren müssen die Kinetikparameter entsprechend verändert werden.

$$k_1 = 3,34 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-74000}{R \cdot T}\right) \quad (4-1)$$

$$k_2 = 9,62 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-161740}{R \cdot T}\right) \quad (4-2)$$

$$K_{OH} = 3,97 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{72650}{R \cdot T}\right) \quad (4-3)$$

$$K_C = 8,1 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{61200}{R \cdot T}\right) \quad (4-4)$$

$$K_\alpha = 9,3 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{6500}{R \cdot T}\right) \quad (4-5)$$

$$K_\alpha = \exp\left(\frac{4400}{R \cdot T} - 4,063\right) \quad (4-6)$$

Mit diesen Parametern kann die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Methanisierung mit Formel (3-26) und der Shiftreaktion mit Formel (3-27) bei jeder beliebigen Temperatur bestimmt werden. Bei bekanntem Umsatz, Temperatur und Partialdrücken kann daraus die benötigte Reaktorgröße bestimmt werden. Ändert sich die Temperatur, was bei der Methanisierung der Fall ist, so ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit stark, sodass diese Parameter im Stufenmodell für jede Stufe separat zu bestimmen sind.

### 4.2.3. Wärmeverluste

Der Reaktor verliert im Betrieb Wärme durch Wärmeübergang über die Reaktorwände, dies wird im Wärmeverlustmodell berücksichtigt. Als Vereinfachung wird eine einfache Wärmeübergangsberechnung nach Formel (4-7) verwendet. Diese Formel beinhaltet einen fixen Wärmeübergangskoeffizient und die Reaktoroberfläche für den Berechnungsabschnitt.

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad (4-7)$$

Die Bestimmung des Wärmeverlustes muss analog zur Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls für jede Berechnungsstufe bestimmt werden, da sich durch die Änderung der Temperatur im Reaktor das  $\Delta T$  ändert. Die Grundlagen für dieses Modell sind in Kapitel 3.1.4 beschrieben.

#### **4.2.4. Degradationmodell**

Für das Degradationmodell wurde in Epsilon Professional ein Degradationdiagramm hinterlegt in dem die Betriebsdauer gegen den Aktivitätsverlust für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen ist. Hieraus kann nach einer bestimmten Betriebsdauer und Temperatur der zu erwartende Aktivitätsverlust des Katalysators ausgelesen werden. Die Degradation wird für jede Stufe separat bestimmt, da der Verlust stark von der Temperatur abhängt. In jeder Stufe wird dieselbe Menge Methan umgesetzt, dadurch kommt es im Offdesignfall zu einer Erhöhung der benötigten Katalysatormenge pro Stufe aufgrund der gesunkenen Aktivität.

Für das verwendete Degradationmodell wurde das Diagramm von Abbildung 9 aus Kapitel 3.1.5 verwendet. Da jeder Katalysator und Reaktoraufbau eine andere Degradation aufweist, muss dieses Diagramm für jede Konfiguration neu bestimmt werden. Für eine erste Abschätzung ist das verwendete Diagramm ausreichend.

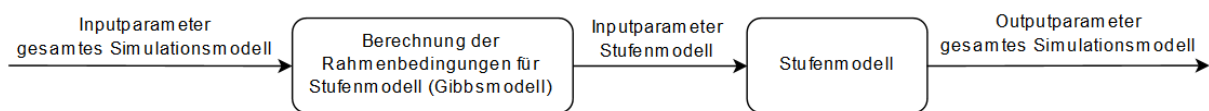
### **4.3. Allgemeiner Aufbau des Stufenmodells**

Für die Berechnung der Methanisierung wurde ein Stufenmodell gewählt. Das Stufenmodell findet deshalb Anwendung da sich die Temperatur des Reaktors über die Länge stark ändert (von rund 300 °C am Reaktoreintritt auf rund 700 °C am Ausgang bei normalen Betriebsbedingungen). Da viele Parameter, die für die Bestimmung der Kinetik von der Temperatur abhängen, muss der Reaktor in Berechnungsstufen unterteilt werden, wovon jede Stufe eine konstante Temperatur aufweist. Um das Stufenmodell zu verwenden müssen zunächst folgende Inputparameter in das Programm eingespeist werden:

- Inputgas
  - Temperatur
  - Molenanteile
  - Druck
  - Massenstrom
- Gewünschte Stufenanzahl zu Beginn
- Kinetikparameter

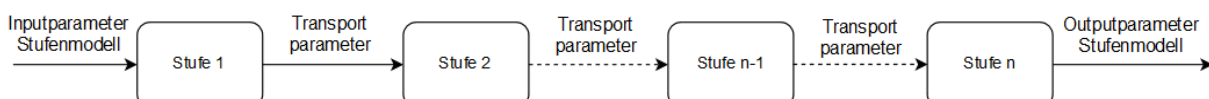
- Wärmedurchgangskoeffizient
- Umgebungstemperatur
- Reaktionsgrad
- Offdesign
  - Degradationdiagramm
  - Betriebsdauer

Sind alle Parameter im Programm, werden im nächsten Schritt durch das Gibbsmodell die Rahmenbedingungen für das Stufenmodell bestimmt, siehe Kapitel 4.2. Mit diesen Inputparametern kann das Stufenmodell die Outputparameter des gesamten Programmes bestimmen - Abbildung 19.



**Abbildung 19: Allgemeines Ablaufdiagramm der Parameter für Stufenmodell**

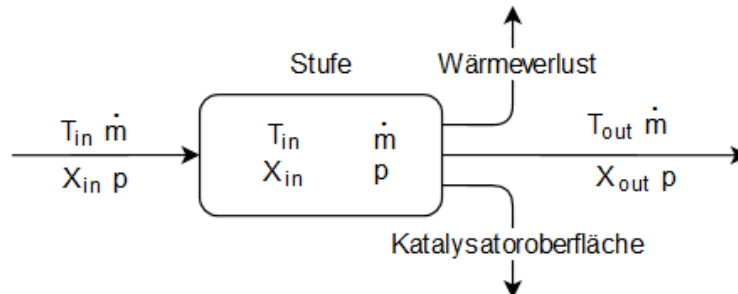
Durch das Gibbsmodell werden die Zusammensetzung und die Temperatur des Gases im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt. Somit sind die Outputparameter des Gases theoretisch schon vor Beginn der Stufenberechnung bekannt. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass je näher die Gaszusammensetzung dem thermodynamischen Gleichgewicht kommt, desto langsamer läuft die Reaktion ab. Um dem entgegen zu wirken wird der Reaktor nicht auf das Erreichen von 100 % des thermodynamischen Gleichgewichtes ausgelegt, sondern auf einen frei wählbaren Reaktionsgrad. Neben der Gaszusammensetzung am Output ist zusätzlich für die Auslegung des Reaktors die Katalysatormenge und dementsprechend die Größe des Reaktors notwendig. Hierfür wird das Stufenmodell, welches die Komponenten Kinetikmodell und Wärmeverlust berücksichtigt, benötigt. Zur Einteilung der Stufen dient der Umsatz von Methan. Dieser ist durch das Gibbsmodell bekannt und wird gleichmäßig auf alle Stufen aufgeteilt, wodurch jede Stufe denselben Umsatz aufweist, jedoch eine unterschiedliche Stufengröße/Katalysatormenge besitzt.



**Abbildung 20: Aufbau des Gesamtstufenmodells**

In Abbildung 20 ist ein einfaches Stufenmodell dargestellt. Hierbei sind die Inputparameter in Stufe 1 die Inputparameter des Stufenmodells, wie in

Abbildung 19 dargestellt. Jede Stufe berechnet aus den Eingangsparametern die Ausgangsparameter für die nächste Stufe. Der Output aus der letzten Stufe ist der Output des gesamten Simulationsmodells.

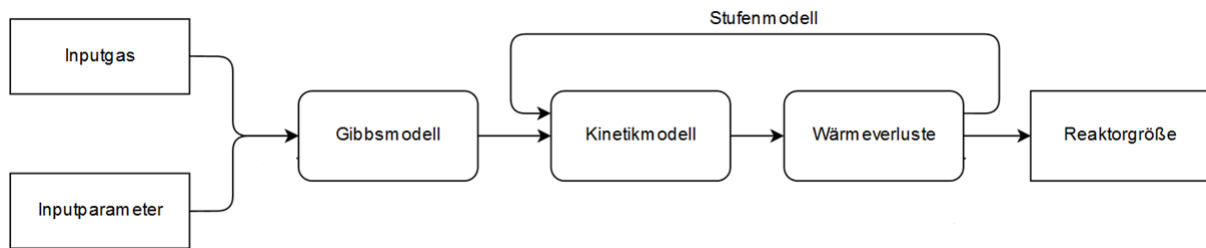


**Abbildung 21: einzelne Stufe bei vorgegeben Umsatz**

Im nächsten Schritt wird eine einzelne Stufe näher betrachte - siehe Abbildung 21. In jede Stufe werden die Parameter Temperatur, Zusammensetzung, Druck und Massenstrom importiert, die für die jeweilige Stufe konstant angenommen werden. In der Stufe wird unter Zuhilfenahme der allgemeinen Parameter (Umsatz pro Stufe, Katalysatorparameter für Kinetik,...) welche für alle Stufen konstant sind, die Änderung von Temperatur und Zusammensetzung und somit die Outputparameter berechnet. Diese Outputparameter, auch Transportparameter genannt, werden als Inputparameter in die nächste Stufe importiert. Zusätzlicher Output aus jeder Stufe ist der Wärmeverlust und die benötigte Katalysatoroberfläche. Aus der Summe der Katalysatoroberflächen aller Stufen wird die benötigte Gesamtoberfläche vom Katalysator bestimmt. Über spezifische Katalysatordaten und Auslegungsparameter kann in einem letzten Schritt die Größe des Reaktors ermittelt werden. Der genaue Ablauf einer Stufe ist in den Kapiteln 4.5.2 für Designfall und Kapitel 4.6.2 für Offdesignfall beschrieben.

#### 4.4. Verschaltung der Komponenten in Stufenmodell

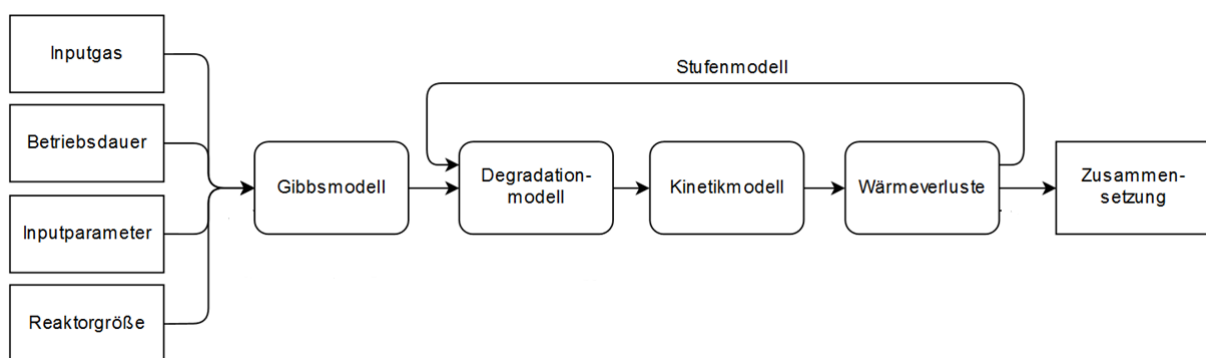
Für die Berechnung des Simulationsmodells müssen nun die in Kapitel 4.2 beschriebenen Einzelkomponenten in einem Stufenmodell - Kapitel 4.3 - miteinander verschaltet werden. Dazu werden zunächst der Ablauf und die Verknüpfung der Komponenten für beide Fälle (Design und Offdesign) allgemein erklärt, bevor näher auf den konkreten Inhalt in den Kapiteln 4.5 und 4.6 eingegangen wird.



**Abbildung 22: Allgemeines Ablaufdiagramm für Designfall**

In Abbildung 22 wird der allgemeine Ablauf des Modelles für Designfall und die Verschaltung der einzelnen hierfür benötigten Modelle dargestellt. Es ist jedoch zu beachten, dass die einzelnen Modelle sich gegenseitig beeinflussen. Zur leichteren Erklärung werden sie zunächst getrennt behandelt.

Als vorgegebene Inputdaten in das System fungieren das Inputgas, welches Daten über Temperatur, Zusammensetzung, Massenstrom und Druck beinhaltet und die konstanten Inputparameter von Kinetik, Reaktor und andere Randbedingungen. Zunächst wird in der ersten Komponente, dem Gibbsmodell, aus den Inputdaten das thermodynamische Limit für die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang bestimmt. Danach wird im Stufenmodell, welches die Komponenten Kinetikmodell und Wärmeverlust verwendet, die minimale Reaktorgröße berechnet. Anschließend wird über die Randbedingung maximal erlaubte Gesamtdegradation die Reaktorgröße für die Auslegung ermittelt. Die Degradation wird für den Designfall nicht berücksichtigt.



**Abbildung 23: Allgemeines Ablaufdiagramm für Offdesignfall**

Neben dem bereits beschriebenen Designfall wird im Offdesignfall (siehe Abbildung 23) das allgemeine Ablaufdiagramm neben den geänderten Input- und Outputparametern noch um die Betriebsdauer und Reaktorgröße ergänzt. Das Simulationsmodell bestimmt zunächst wieder mit dem Gibbsmodell das thermodynamische Limit für das Stufenmodell, egal ob dieses im Offdesign erreicht werden kann oder nicht. Im Stufenmodell wird anschließend neben der Kinetik und den Wärmeverlusten auch die Degradation, welche temperaturabhängig ist,

ermittelt und berücksichtigt. Somit ist das Simulationsergebnis die Gaszusammensetzung am Ende des Reaktors. Die Gaszusammensetzung kann entweder jener des thermodynamischen Gleichgewichts entsprechen, wenn der vorgegebene Reaktor größer ist als die minimal benötigte Reaktorgröße oder im Falle eines zu klein dimensionierten Reaktors, eine geringere Menge an umgesetzte Methan enthalten.

## **4.5. Designfall**

Wie bereits im Kapitel 4.2 bis 4.4 beschrieben ist das Simulationsmodell im Designfall wie in Abbildung 22 dargestellt allgemein aufgebaut. In diesem Kapitel wird nun genauer auf die Abläufe und Berechnungen im Designfall eingegangen.

### **4.5.1. Stufenmodell für Designfall**

Nachdem die Grundlagen und Funktionsweisen der einzelnen Modelle und des allgemeinen Stufenmodells bekannt sind wird nun das konkrete Stufenmodell für den Designfall und dessen Aufbau und Ablauf beschrieben, bevor in Kapitel 4.5.2 die expliziten Berechnungsschritte, die je Stufe ablaufen, erklärt werden. In Abbildung 24 ist das Ablaufdiagramm abgebildet, nach welchem Epsilon Professional die Berechnung im Designfall durchführt.

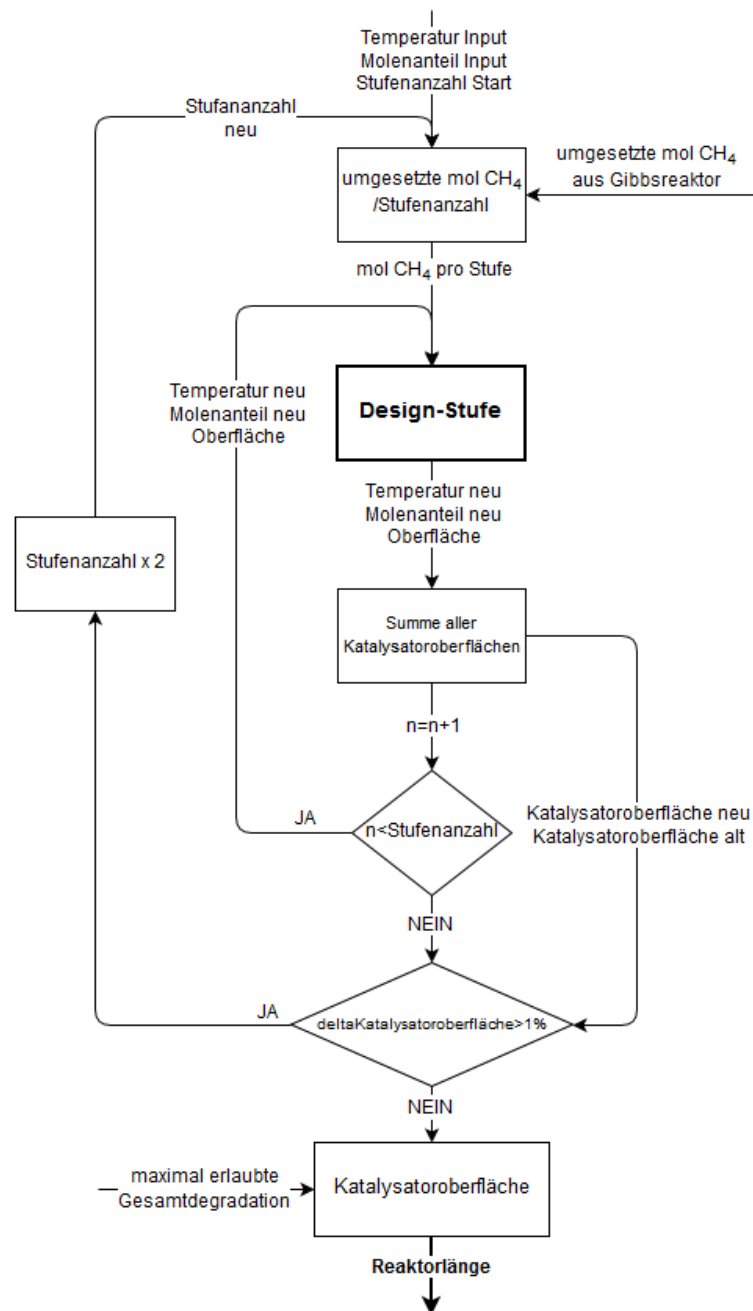


Abbildung 24: Ablaufdiagramm des Stufenmodells im Designfall

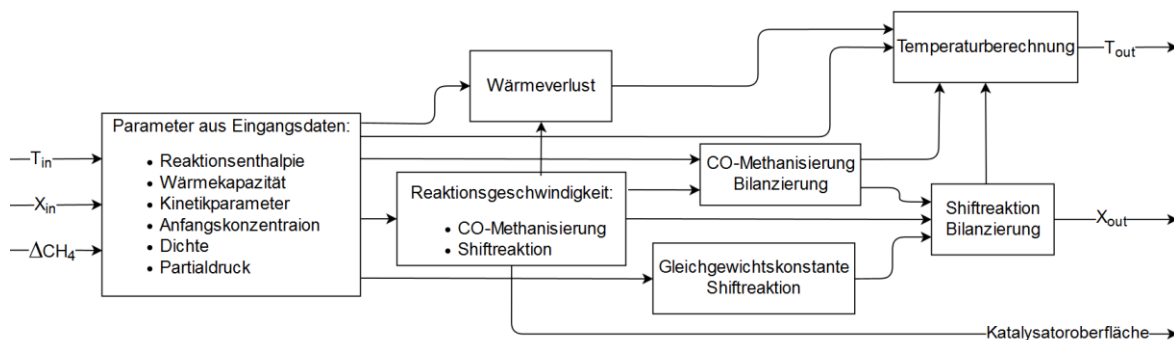
Zunächst wird aus den Inputdaten des Gases im Gibbsmodell die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt. Für die erste Berechnung wird eine Stufenanzahl vorgegeben. Aus der Änderung der Zusammensetzung zwischen Inputgas und Gleichgewicht aus Gibbsmodell kann die umgesetzte Menge Methan -  $\text{CH}_4$  - pro Stufe bestimmt werden, diese ist über alle Stufen konstant. Mit der Änderung an  $\text{CH}_4$  pro Stufe plus der Inputgasdaten Temperatur und Zusammensetzung wird die erste Designstufe berechnet. Das Ergebnis der Stufe ist eine neue Temperatur und Zusammensetzung, die in die nächste Stufe eingelesen wird. Zusätzlich wird über das Kinetikmodell die benötigte Katalysatoroberfläche für die

aktuelle Stufe bestimmt. Diese Oberfläche wird als Summe aller Stufen ausgegeben, welche nach Ablauf des Programmes eine benötigte Reaktorgröße ergibt.

Nach Abschluss der Berechnung aller Stufen wird die Anzahl der Berechnungsstufen verdoppelt, somit die Simulation verfeinert, und das ganze Stufenmodell wird von vorne berechnet. Dies wird solange wiederholt, bis sich am Ergebnis, der Reaktorgröße, nichts mehr signifikant ändert. Dadurch wird der Einfluss der Stufenlänge minimiert und es können Abweichungen ausgeschlossen werden. Da die Reaktorgröße aus dem Designfall jener entspricht, bei der ersten Inbetriebnahme notwendig ist, kann diese nicht als Auslegungsgröße herangezogen werden. Daher wird im letzten Schritt die Reaktorgröße aus dem Stufenmodell, über eine maximal erlaubte Gesamtdegradation, welche vorgegeben wird, erweitert. Das Ergebnis dieser Umrechnung ist schlussendlich die Auslegungsgröße des Reaktors. Der Ablauf der Designberechnungsstufe wird im nächsten Kapitel behandelt.

#### 4.5.2. Berechnungsstufe

Nach dem allgemeinen Ablauf des Stufenmodells wird hier nun der Aufbau einer einzelnen Stufe beschrieben, bei der Berechnung jeder einzelnen Stufe läuft hierbei dieselbe Berechnung ab. In Abbildung 25 ist der vereinfachte Ablauf dargestellt, welcher die Verknüpfung und Abhängigkeit der einzelnen Schritte beschreibt. Anschließend wird in Abbildung 26 dann eine detaillierte Beschreibung, welche genau die Berechnungsschritte und -werte aufzeigt, erläutert.



**Abbildung 25: Vereinfachter Ablauf einer Berechnungsstufe für Designfall**

In der Stufe wird als Eingangsvariable die Temperatur und Zusammensetzung verwendet. Zusätzlich wird das  $\Delta\text{CH}_4$ , welches in jeder Stufe gleich ist, als Eingangsgröße in die Stufenberechnung eingelesen. Aus diesen Eingangsvariablen werden alle Parameter für die Stufe bestimmt. Diese sind Reaktionsenthalpie,



Wärmekapazität, alle Kinetikparameter, Eingangskonzentration, Dichte und Partialdrücke. Mit diesen Parametern kann im Kinetikmodell die Reaktionsgeschwindigkeit für die aktuelle Temperatur und Partialdruck bestimmt werden. Parallel dazu wird die Gleichgewichtskonstante der Shiftreaktion bestimmt. Da die Shiftreaktion eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die Methanisierung aufweist, ist hier das thermodynamische Gleichgewicht meist das Limit und erreicht somit in fast jeder Stufe das thermodynamische Gleichgewicht. Dadurch kann zunächst die CO-Methanisierung und anschließend daraus die Shiftreaktion stöchiometrisch bilanziert werden, was die Zusammensetzung am Ausgang der Stufe ergibt. Über die benötigte Reaktionsoberfläche wird der Wärmeverlust der Stufe bestimmt. Über die zwei Bilanzierungen und den Wärmeverlust kann schlussendlich die Temperaturänderung der Stufe bestimmt werden.

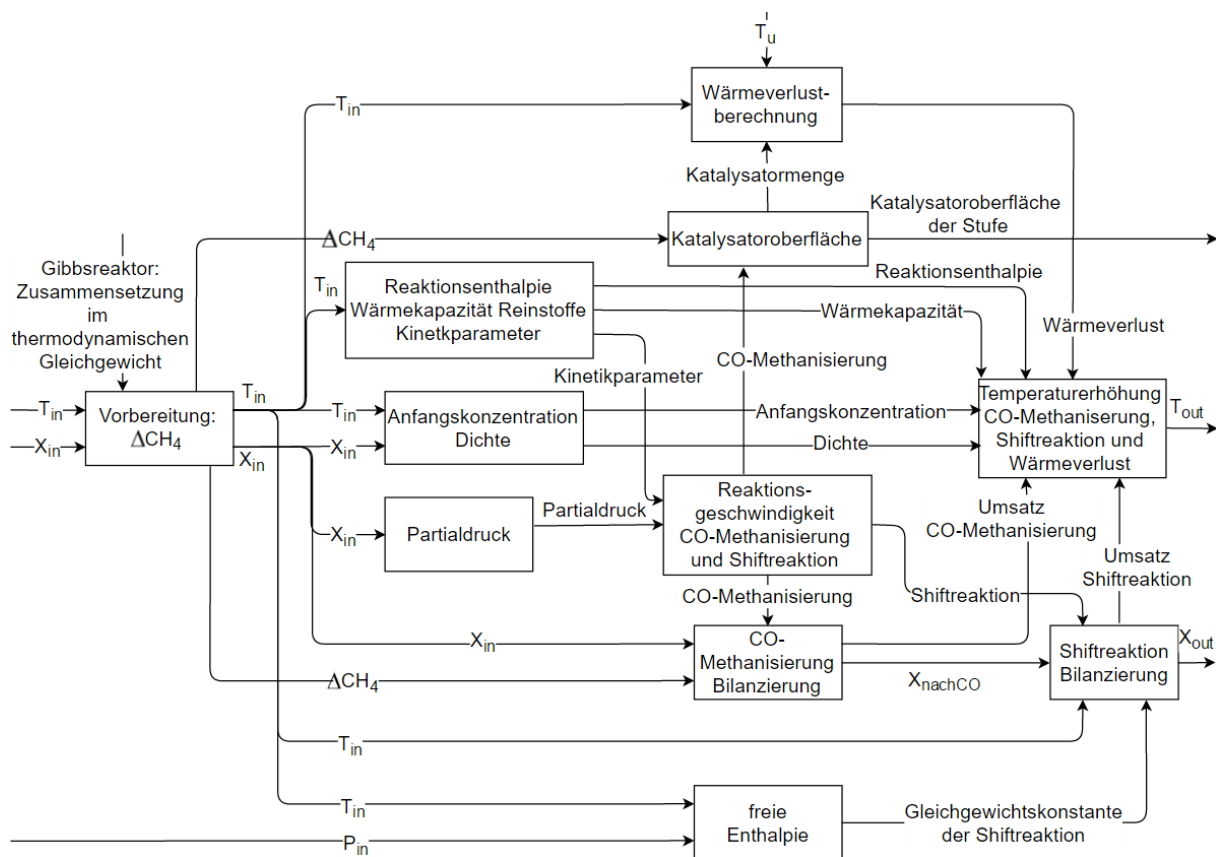


Abbildung 26: Detaillierter Ablauf einer Berechnungsstufe für Designfall

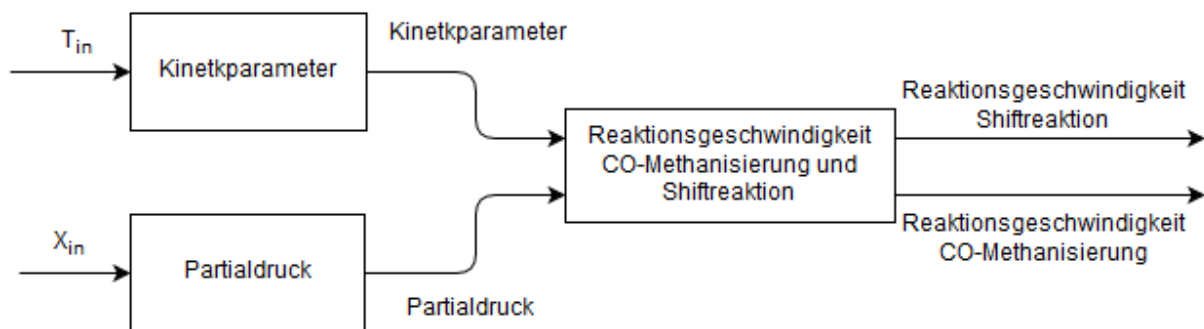
In Abbildung 26 ist eine detailliertere Beschreibung der Stufe dargestellt. Diese beinhaltet neben der Verknüpfung der einzelnen Rechenschritte auch die Parameter, welche zwischen den Schritten transferiert werden.

Als erster Schritt vor der Stufenberechnung wird aus dem Inputstream in den Reaktor, von dem Temperatur und Zusammensetzung bekannt sind, im Gibbsmodell die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt. Aus der Änderung von Methan zwischen Inputgas und Gleichgewicht kann eine Änderung von Methan für den Reaktor bestimmt werden und in Folge für eine bestimmte Anzahl von Berechnungsstufen die Änderung von Methan pro Stufe.

Die wichtigen Größen pro Stufe sind Temperatur und Zusammensetzung, welche als Input in eine Stufe eingelesen und als Output für die nächste Stufe berechnet werden. Im Folgenden werden die einzelnen Berechnungsschritte aufgeschlüsselt und erklärt.

#### 4.5.2.1. Kinetikberechnung

In Abbildung 27 ist der Ablauf der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Shiftreaktion und der CO-Methanisierung dargestellt.



*Abbildung 27: Berechnungsstufe detailliert, Kinetik*

Für die Kinetikberechnung werden aus der Inputtemperatur die Kinetikparameter, welche in Kapitel 4.2.2 beschrieben sind, berechnet. Zusätzlich werden aus der Inputgaszusammensetzung die Partialdrücke der einzelnen Komponenten bestimmt. Mit diesen Parametern kann die Reaktionsgeschwindigkeit für CO-Methanisierung und Shiftreaktion der aktuellen Stufe mithilfe der Formeln (3-26) und (3-27) berechnet werden.

Aus der Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Methanisierung wird im nächsten Schritt die Katalysatoroberfläche bestimmt, siehe Abbildung 28.

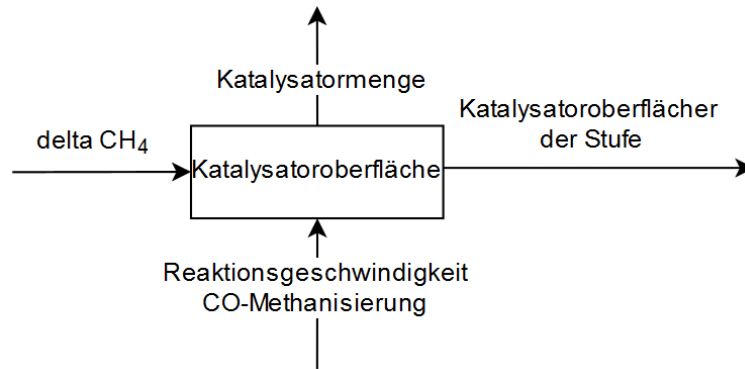


Abbildung 28: Berechnungsstufe detailliert, Katalysatoroberfläche

Für die benötigte Katalysatoroberfläche wird neben der Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Methanisierung die umgesetzte Menge  $\text{CH}_4$  benötigt. Die Katalysatoroberfläche der Stufe ist ein Parameter der für die Reaktorauslegung benötigt wird. Zusätzlich wird aus der Katalysatoroberfläche noch die Katalysatormenge mithilfe der BET-Oberfläche bestimmt.

#### 4.5.2.2. Bilanzierung

Die Bilanzierung der Reaktionen teilt sich in die Bilanzierung der CO-Methanisierung, welche als erste bilanziert wird und die Bilanzierung der Shiftreaktion, siehe Abbildung 29.

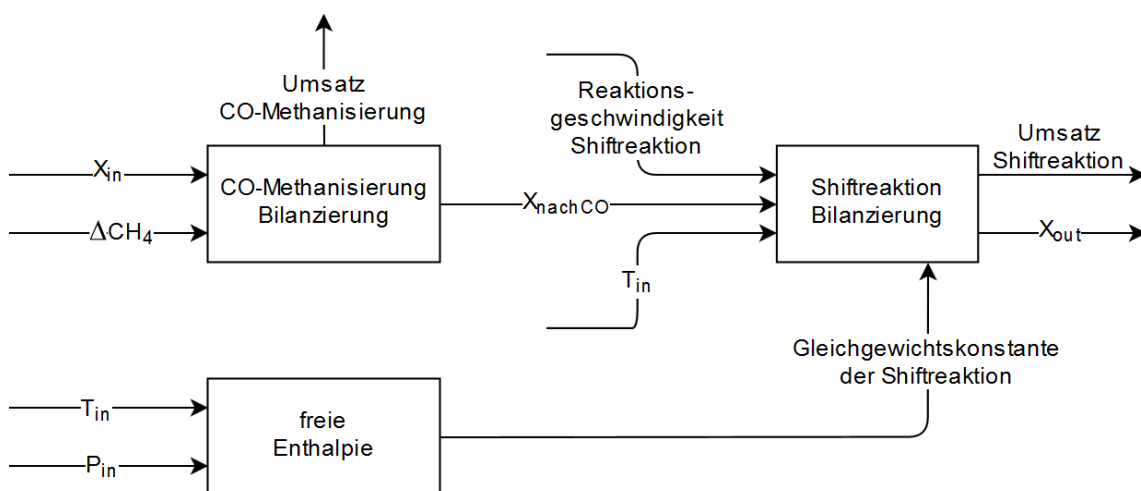


Abbildung 29: Berechnungsstufe detailliert, Bilanzierung

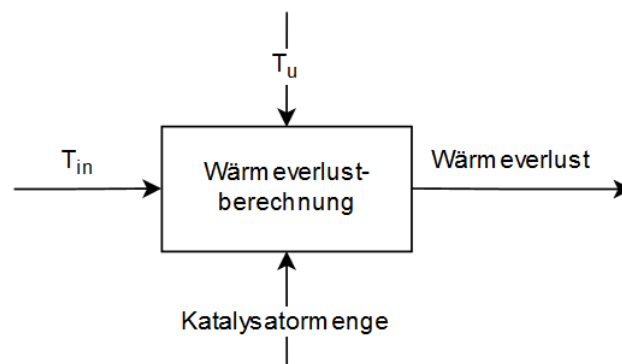
Für die Bilanzierung der CO-Methanisierung wird die Inputzusammensetzung der aktuellen Stufe und die Änderung von Methan verwendet um daraus die Zusammensetzung nach der Methanisierung über die der Reaktionsgleichung (3-3) zu bilanzieren.

Die Zusammensetzung nach der CO-Methanisierung wird als Eingangszusammensetzung für die Bilanzierung der Shiftreaktion verwendet. Als Limit für die Shiftreaktion dient entweder die Reaktionsgeschwindigkeit jener und daraus der maximal mögliche Umsatz in der aktuellen Stufe oder das häufiger zutreffende Limit des thermodynamischen Gleichgewichtes der Shiftreaktion bei Eingangstemperatur der Stufe. Für die Gleichgewichtskonstante wird die freie Enthalpie der Shiftreaktion berechnet, welche die Eingangstemperatur und den Eingangsdruck der Stufe benötigt. Durch eine Iteration wird schließlich die Shiftreaktion bilanziert.

Das Ergebnis der Bilanzierung ist neben den Umsätzen von CO-Methanisierung und Shiftreaktion auch die Outputzusammensetzung der aktuellen Stufe.

#### 4.5.2.3. Wärmeverluste

In der Wärmeverlustrechnung wird der Verlust an Wärme über die Reaktoroberfläche bestimmt - siehe Abbildung 30.

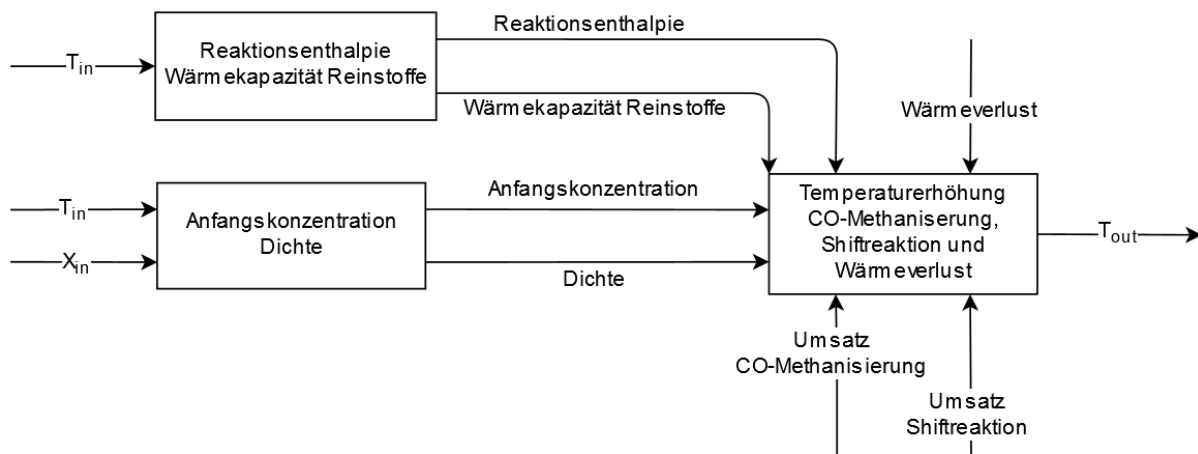


*Abbildung 30: Berechnungsstufe detailliert, Wärmeverlust*

Hierfür werden die Inputtemperatur und die Umgebungstemperatur benötigt. Aus den Temperaturen und Katalysatormenge die auf Reaktoroberfläche umgerechnet wird, kann der Wärmeverlust der aktuellen Stufe bestimmt werden.

#### 4.5.2.4. Temperaturberechnung

Als letzter Schritt wird die Temperaturänderung der Stufe bestimmt. Dies wird hervorgerufen durch die beiden Reaktionen und durch den Wärmeverlust. Die Temperaturänderung durch die Reaktion und durch die Wärmeverluste beeinflusst sich gegenseitig, da aber die Anzahl der Berechnungsstufen so hoch ist, dass diese Änderung gering ausfällt, kann sie vernachlässigt werden. Der Ablauf ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31: Berechnungsstufe detailliert, Temperaturerhöhung**

Zunächst werden die Parameter für die Temperaturänderung ermittelt. Aus der Inputtemperatur wird die Reaktionsenthalpie für CO-Methanisierung und für die Shiftreaktion bestimmt. Weiter kann aus der Inputtemperatur die Wärmekapazität der Reinstoffe und daraus die Wärmekapazität des Inputgases ermittelt werden. Für die Anfangskonzentration und die Dichte wird neben der Inputtemperatur auch die Inputzusammensetzung benötigt. Zusätzlich werden die Ergebnisse aus der Bilanzierung und Wärmeverlustrechnung benötigt. Mit all diesen für die Temperaturänderung maßgeblichen Werten kann nun die Outputtemperatur der Stufe über Formel (3-30) bestimmt werden.

Im Anschluss der Berechnungen für eine Stufe wird wie im Kapitel 4.5.1 beschrieben die Berechnungsstufe wiederholt durchgeführt, diesmal mit den neuen Parametern aus der vorhergegangenen Stufe. Dies wird solange wiederholt bis die Gesamtberechnung abgeschlossen ist.

## 4.6. Offdesignfall

Für den Offdesignfall ist das Simulationsmodell wie bereits im Kapitel 4.2 bis 4.4 beschrieben und in Abbildung 23 dargestellt aufgebaut. In diesem Kapitel wird nun genauer auf die Abläufe und Berechnungen im Offdesignfall eingegangen.

### 4.6.1. Stufenmodell für Offdesignfall

Das Stufenmodell im Offdesignfall besitzt in den Grundzügen den gleichen Ablauf wie jenes im Designfall, allerdings werden zusätzliche Abbruchkriterien und Inputvariablen verwendet. Dadurch kommt es zum Ablauf, der in Abbildung 32 dargestellt ist.

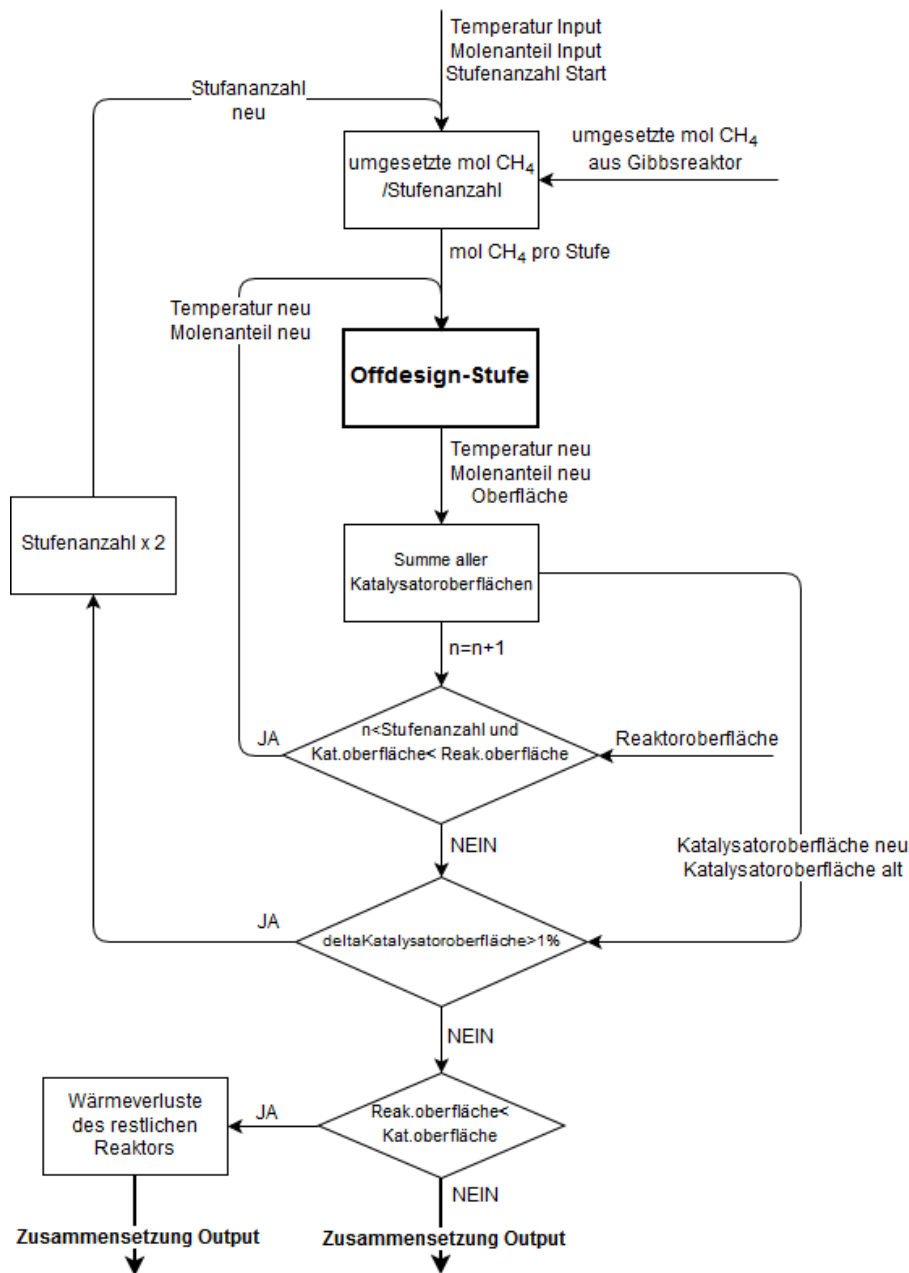


Abbildung 32: Ablaufdiagramm des Stufenmodells im Offdesignfall

Aus dem Inputgas wird durch das Gibbsmodell die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt. Dies dient als Referenzwert bzw. als Limit für einen maximal zu erreichenden Umsatz an Methan. Aus der Anfangsstufenanzahl und dem Umsatz an Methan kann wieder der Umsatz pro Stufe bestimmt werden analog zu Designfall. Die Offdesignstufe bestimmt die Temperatur und Zusammensetzung am Ende der Stufe und die benötigte Katalysatoroberfläche unter Berücksichtigung der Degradation. Diese wird wieder aufsummiert und mit der vorhandenen Katalysatoroberfläche des Reaktors verglichen. Solange die Oberfläche der bisherigen Stufen nicht die des Reaktors erreicht hat, wird die

Berechnung der Stufen fortgesetzt. Sollte der Fall eintreten, dass das Maximum des Reaktors erreicht ist, so bricht das Programm die Stufenberechnung ab und die Outputwerte (Temperatur und Zusammensetzung) der letzten berechneten Stufe sind die Outputwerte des Reaktors. Somit wird das thermodynamische Gleichgewicht des Reaktors nicht erreicht.

Wird während der Stufenberechnung nie die maximale Katalysatoroberfläche des Reaktors erreicht, so wird die Berechnung zunächst wie im Designfall bis zum thermodynamischen Gleichgewicht gerechnet. Danach wird für die Oberfläche des Reaktors die nicht aktiv an der Methanisierung teilnimmt, noch im Anschluss der Wärmeverlust für diesen Teil des Reaktors bestimmt und in der Berechnung berücksichtigt.

Die Wiederholung der Stufenberechnung findet analog zum Designfall statt und wird solange wiederholt, bis keine signifikante Änderung des Ergebnisses eintritt.

#### 4.6.2. Berechnungsstufe

In diesem Kapitel werden die Eigenheiten der Offdesignstufe beschrieben. Für genauere Erklärungen der Berechnungen, die sowohl im Design als auch Offdesignfall gleich verwendet werden und ablaufen, ist hier auf Kapitel 4.5.2 zu verweisen. Der Ablauf der Berechnungsstufe ist in Abbildung 33 dargestellt.

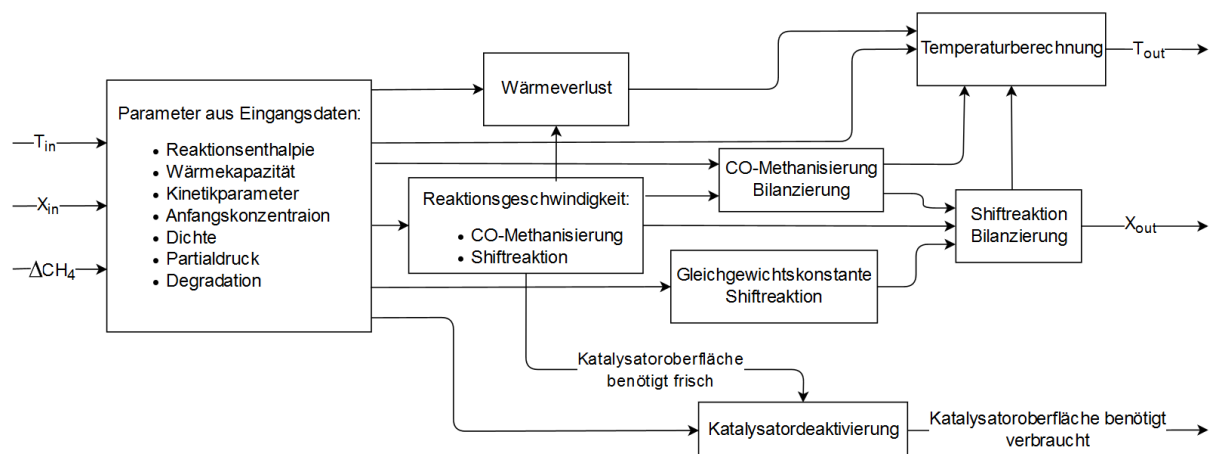


Abbildung 33: Vereinfachter Ablauf einer Berechnungsstufe für Offdesignfall

In Abbildung 34 ist die detaillierte Berechnungsstufe dargestellt. Die Berechnung von Kinetik, Bilanzierung, Wärmeverlust und Temperaturänderung inklusive der notwendigen Parameter dafür ist analog zur Designberechnungsstufe. Hierfür sind in Kapitel 4.5.2 genaue Beschreibungen sowohl der vereinfachten Darstellung als auch detaillierte Erläuterungen zu finden.

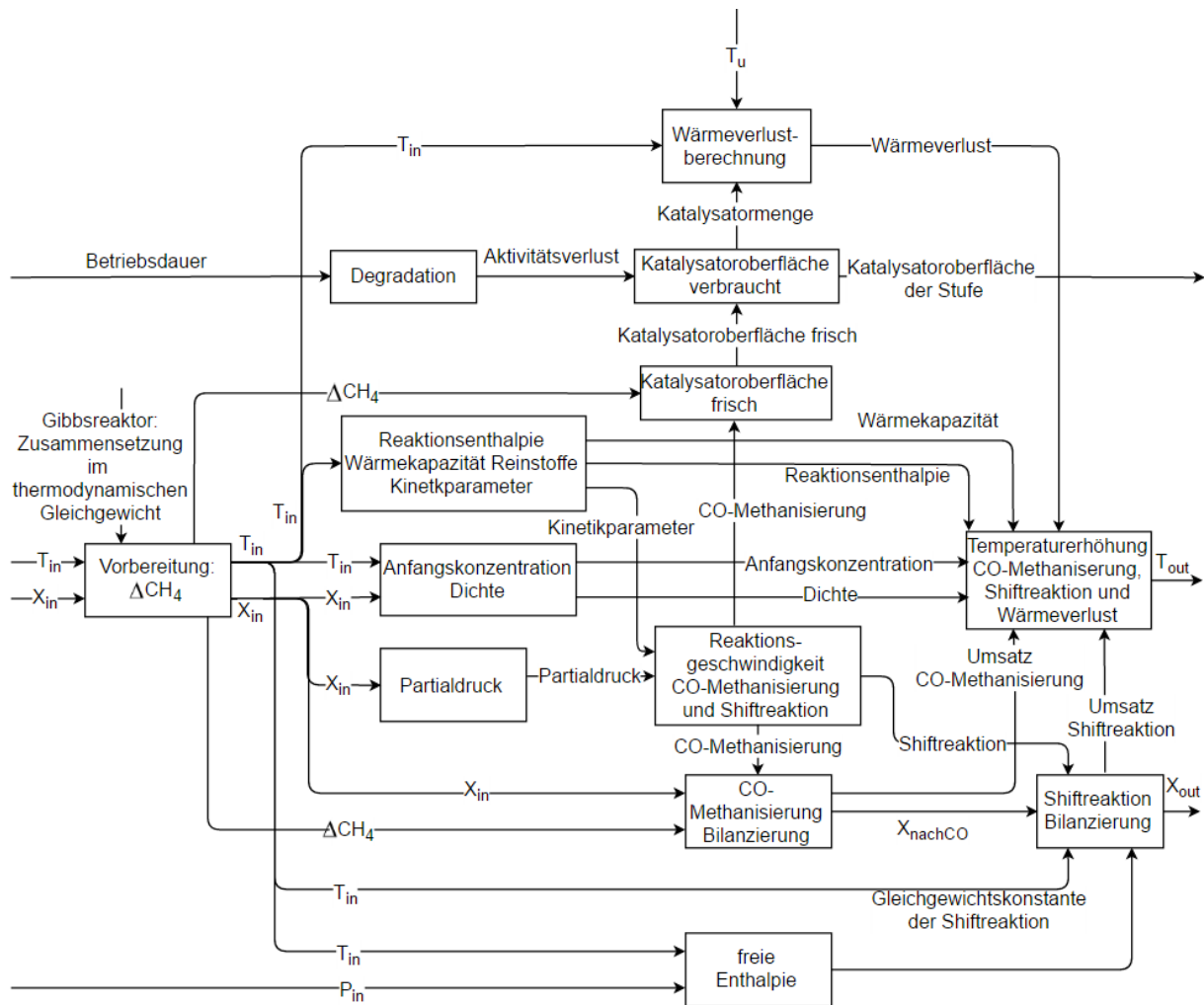


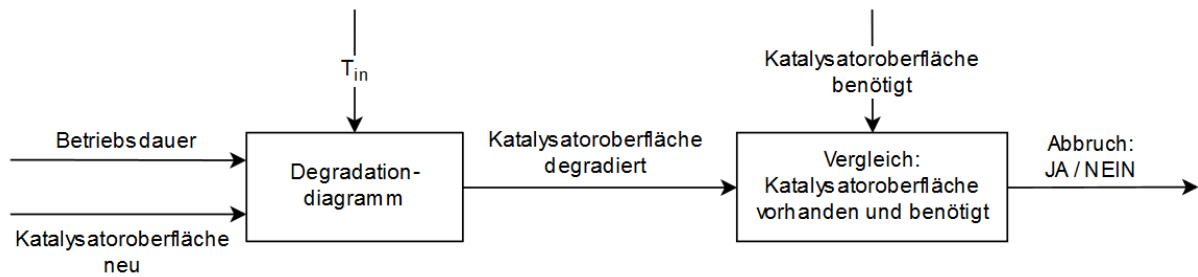
Abbildung 34: Detaillierter Ablauf einer Berechnungsstufe für Offdesignfall

Im folgenden Unterkapitel werden die Berechnungsschritte welche von der Berechnung im Designfall abweichen beschrieben.

#### 4.6.2.1. Degradation

Neben den erwähnten Modellen ist im Offdesignfall die Degradation hinzugekommen, welche den Verlust an Aktivität des Katalysators berücksichtigt und aus der Katalysatoroberfläche die zu Beginn der Methanisierung vorhanden ist, eine reduzierte Oberfläche nach einer bestimmten Betriebsdauer ermittelt. In Abbildung 35 ist ein detaillierter Aufbau des Degradationmodells dargestellt.





**Abbildung 35: Berechnungsstufe detailliert, Degradation**

Für die Bestimmung der vorhandenen Katalysatoroberfläche ist es notwendig, die aktuelle Temperatur der Stufe zu verwenden. Da die Methanisierung eine exotherme Reaktion ist, nimmt die Temperatur mit jeder Stufe zu und analog dazu nimmt die Degradation, welche ebenfalls temperaturabhängig ist, mit jeder Stufe zu. Daraus lässt sich schließen, dass mit jeder Stufe die vorhandene Katalysatorfläche abnimmt.

Bei der Berechnung der Degradation werden die Inputparameter Betriebsdauer und Katalysatoroberfläche in einem frisch befüllten Reaktor benötigt. Daraus kann im hinterlegten Diagramm der Verlust an Aktivität bei der aktuellen Temperatur bestimmt werden. Die deaktivierte Katalysatoroberfläche wird anschließend mit der benötigten Katalysatoroberfläche der bisherigen Berechnungsstufen verglichen und dient als Abbruchkriterium.

## 5. Simulationsergebnisse und Validierung

Nach den in den Kapiteln 4.5 und 4.6 beschriebenen Modellen wurden Simulationen durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel beschrieben und anschließend mit Literaturmessungen verglichen und interpretiert werden.

### 5.1. Validierung

Für die Validierung wurde der Pilotreaktor Adam 1 herangezogen. Dieser Reaktor wurde in den 70er und 80er Jahren zu Versuch und Messzwecken für rund 1500 h betrieben. Adam 1 ist eine dreistufige Methanisierungsanlage, die nach dem TREMP Verfahren betrieben wurde. Die einzelnen Reaktoren sind adiabat und zwischen den Reaktoren findet eine Kühlung statt. Nach dem ersten Reaktor ist ein Recyclingstrom installiert. Die Anlage wurde mit  $H_2/CO$  im Verhältnis 3/1 betrieben und ist in Abbildung 36 dargestellt. [24]

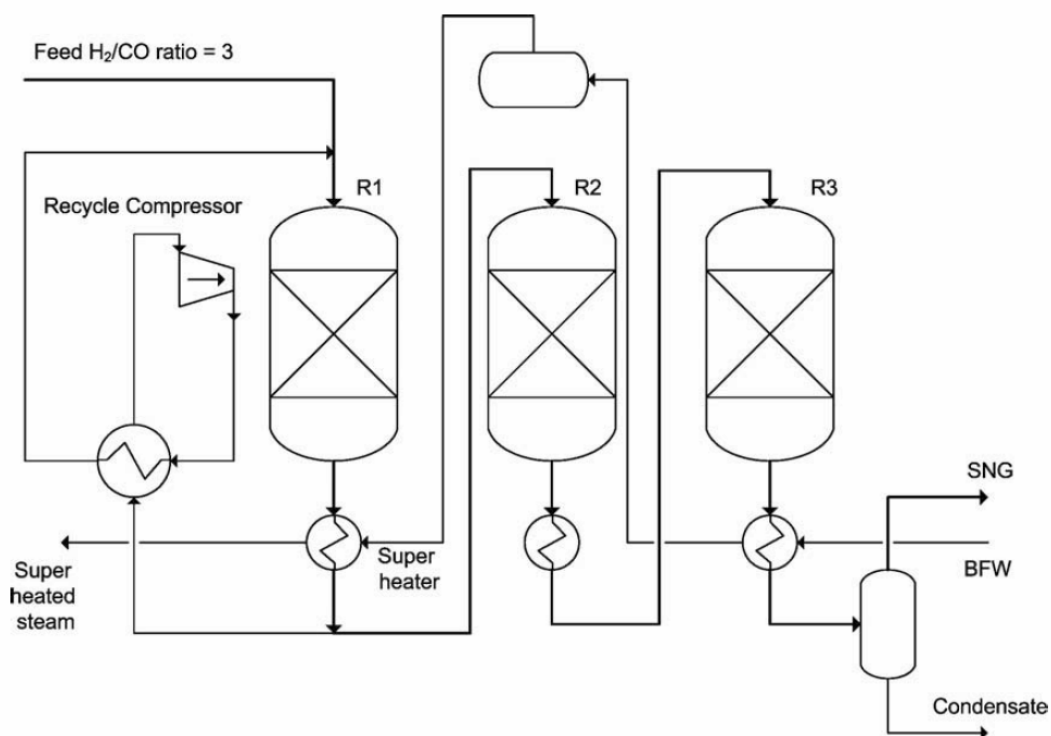


Abbildung 36: Fließschema Pilotreaktor Adam 1

Für diese Konfiguration wurden die Gaszusammensetzungen, Temperaturen und Drücke vor und nach den einzelnen Reaktoren gemessen. Dies kann mit dem Simulationsergebnis des Methanisierungsmodells verglichen werden. Zusätzlich ist auch der Temperaturverlauf über die Reaktorlänge für jeden Reaktor gemessen

worden, wodurch eine weitere Validierung durchgeführt werden konnte. In Abbildung 37 sind die Temperaturverläufe der einzelnen Reaktoren dargestellt.

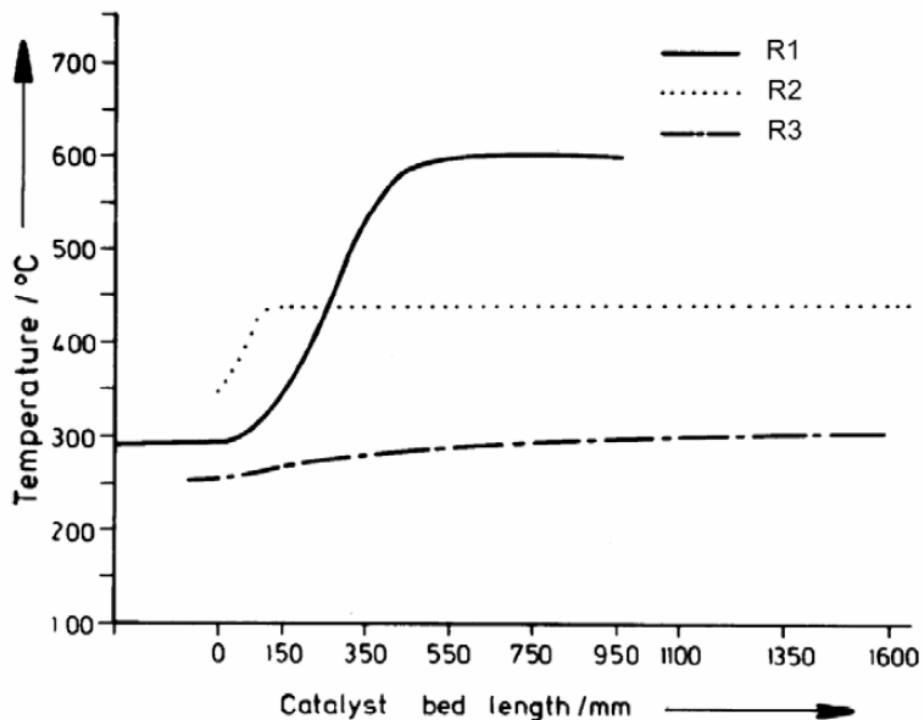


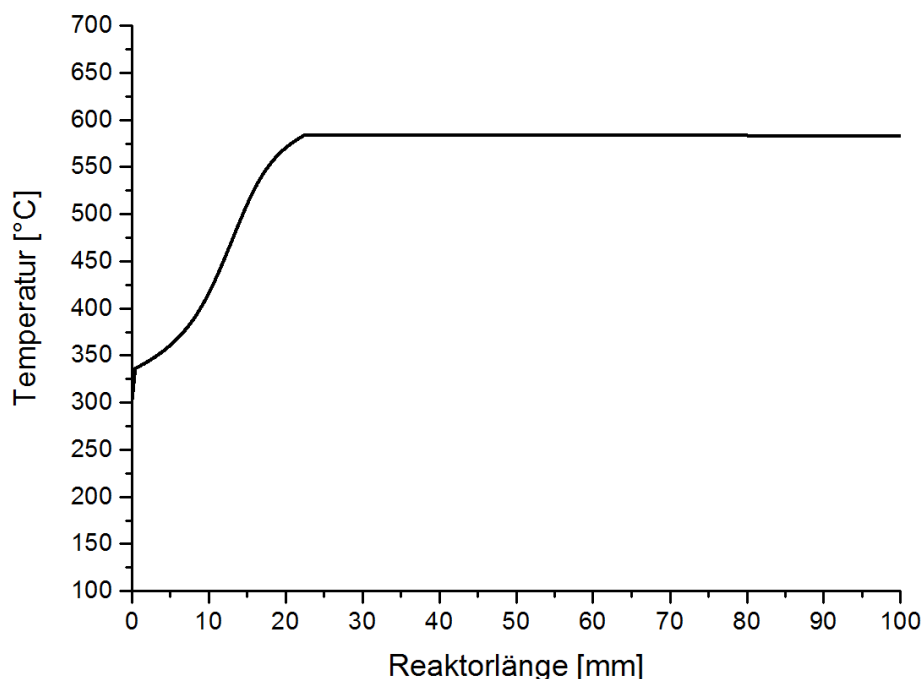
Abbildung 37: Temperaturverlauf Pilotreaktor Adam1

Für die Validierung wurde Reaktor 1 (R1) verwendet. Als Inputzusammensetzung für Reaktor 1 kann nicht die Zusammensetzung in die Gesamtanlage herangezogen werden, sondern es muss der Recyclingstrom miteinbezogen werden. Da es für beides Messwerte gibt, sind die Parameter für die Simulation bekannt. In Tabelle 5 sind die Inputdaten für Reaktor 1 eingetragen. Daneben sind die gemessenen Outputparameter für Reaktor 1 und das Simulationsergebnis vom Modell dargestellt. Wie zu sehen ist, werden mit dem Modell die Messwerte des Reaktors in einer guten Näherung erreicht, wobei zu beachten ist, dass das Modell  $N_2$  nicht berücksichtigt und herausrechnet, wodurch ein Teil der Abweichung erklärt werden kann. Weitere Punkte zu den Einschränkungen des Modells sind im Ausblick angeführt. Da  $N_2$  nicht an der Reaktion teilnimmt und somit nicht an Menge zunimmt, kann die Annahme der Nichtberücksichtigung getroffen werden.

*Tabelle 5: Vergleich der Outputdaten für Validierung*

	Input [%]	Output Adam1 [%]	Output Modell [%]
H <sub>2</sub>	36,88	20,93	22,66
CO	4,28	1,17	1,21
CO <sub>2</sub>	6,13	4,46	4,91
CH <sub>4</sub>	28,12	37,44	39,72
H <sub>2</sub> O	19,19	29,82	31,50
N <sub>2</sub>	5,41	6,15	-

Als zweiter Validierungspunkt kann der Temperaturverlauf, der für den Reaktor gemessen wurde - siehe Abbildung 37 - mit jenem der Simulation - siehe Abbildung 38 - verglichen werden. Hierbei ist zu sagen, dass für die Simulation Daten für den Reaktoraufbau angenommen werden mussten und somit nicht ein 100%iger Vergleich möglich ist. Wie zu sehen ist, wird eine ähnliche Endtemperatur und Zusammensetzung erreicht. Der Verlauf ist ähnlich, weist aber am Ende einen Knick auf. Diese könnte auf das Degradationsdiagramm zurückzuführen sein da dies ab 600 °C keinen ausgeprägten Deaktivierungsmechanismus mehr aufweist. Der Beginn des Verlaufes weicht stark ab da das Modell einen Temperatursprung aufweist, um die Shiftreaktion ins Gleichgewicht zu bewegen. Dieses Phänomen kann nicht in der Pilotmessung gefunden werden.



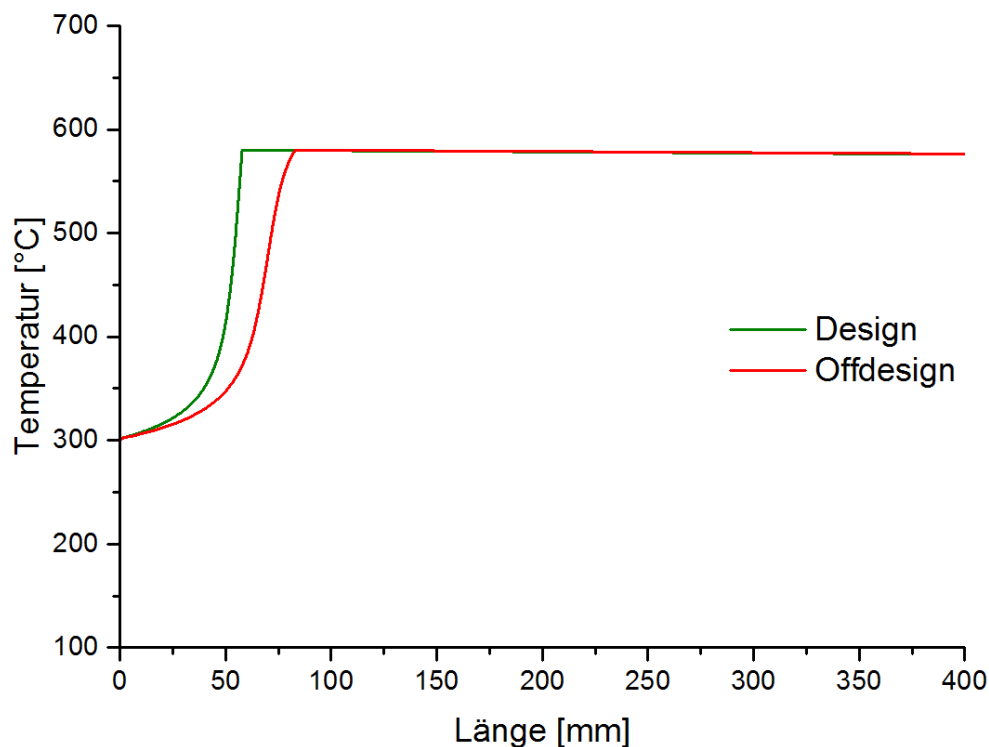
*Abbildung 38: Temperaturverlauf Simulation*

## 5.2. Simulationsbeispiele

Als beispielhafte Simulation wird für die beiden Fälle Design und Offdesign eine Gegenüberstellung in der Abbildung 39 dargestellt, wobei der Designfall für einen frischen Katalysator berechnet wurde und Offdesign für den Reaktor nach 1000 Betriebsstunden. Für die Inputdaten wurde eine stöchiometrische Zusammensetzung von CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> verwendet, welche in Tabelle 6 dargestellt ist. Zusätzlich war ein Recyclingstrom von 50 % gegeben. Der Druck beträgt 27 bar.

*Tabelle 6: Input- und Outputzusammensetzung Simulationsbeispiel*

	Input [%]	Output [%]
H <sub>2</sub>	39,5	17,7
CO	0,5	0,6
CO <sub>2</sub>	10	4,6
CH <sub>4</sub>	20	29,5
H <sub>2</sub> O	30	47,6

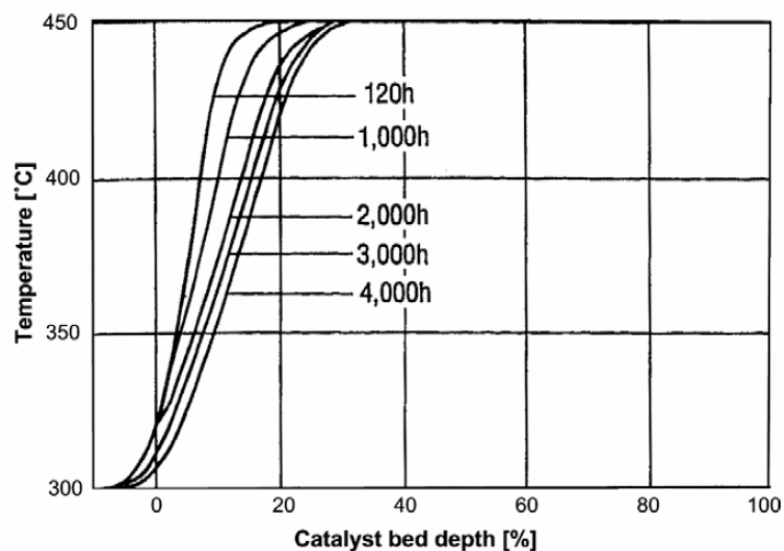


*Abbildung 39: Vergleich Design und Offdesign*

Es ist in Abbildung 39 zu erkennen, dass je höher die Temperatur der Stufe liegt, desto stärker ist der Katalysator deaktiviert und umso größer ist die benötigte Katalysatorfläche. Auf der anderen Seite steigt mit der Temperatur auch die

Reaktionsgeschwindigkeit. Der Knick im Designfall ist darauf zurückzuführen, dass einerseits das thermodynamische Gleichgewicht bei einem frischen Katalysator ziemlich rasch erreicht wird, was nicht der Realität entspricht da sofort hohe Degradation bei 600 °C eintritt und andererseits dass die Anzahl der Stufen kurz vor Erreichen des Gleichgewichtes eigentlich erhöht werden müssten um einen Knick zu verhindern. Die Erhöhung der Stufenanzahl kurz vor Erreichen des Gleichgewichtes wurde jedoch nicht durchgeführt.

In Abbildung 40 ist für einen Versuchsreaktor der Temperaturverlauf nach unterschiedlichen Betriebsdauern dargestellt. Es ist zu sehen: Je höher der Temperaturbereich, desto stärker ist die Degradation mit fortschreitender Betriebsdauer.



**Abbildung 40: Deaktivierung des Katalysators nach unterschiedlichen Betriebszeiten [24]**

Wird die Simulation aus Abbildung 39 mit den Messungen eines Versuchsreaktors in Abbildung 40 verglichen, so ist zusehen, dass die Degradation, ohne einen genauen Nachbau des Reaktors durchzuführen, eine gute Annäherung an die realen Verluste des Katalysators darstellt.

Im nächsten Beispiel wird der Verlauf der Zusammensetzung des Gases gezeigt. In Abbildung 41 wird die Änderung von CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei einem frischen Katalysator über die Reaktorlänge dargestellt. Hierbei ist dieselbe Inputzusammensetzung wie im ersten Beispiel (Tabelle 6 und Abbildung 39) und einen Druck von 27 bar in Verwendung.

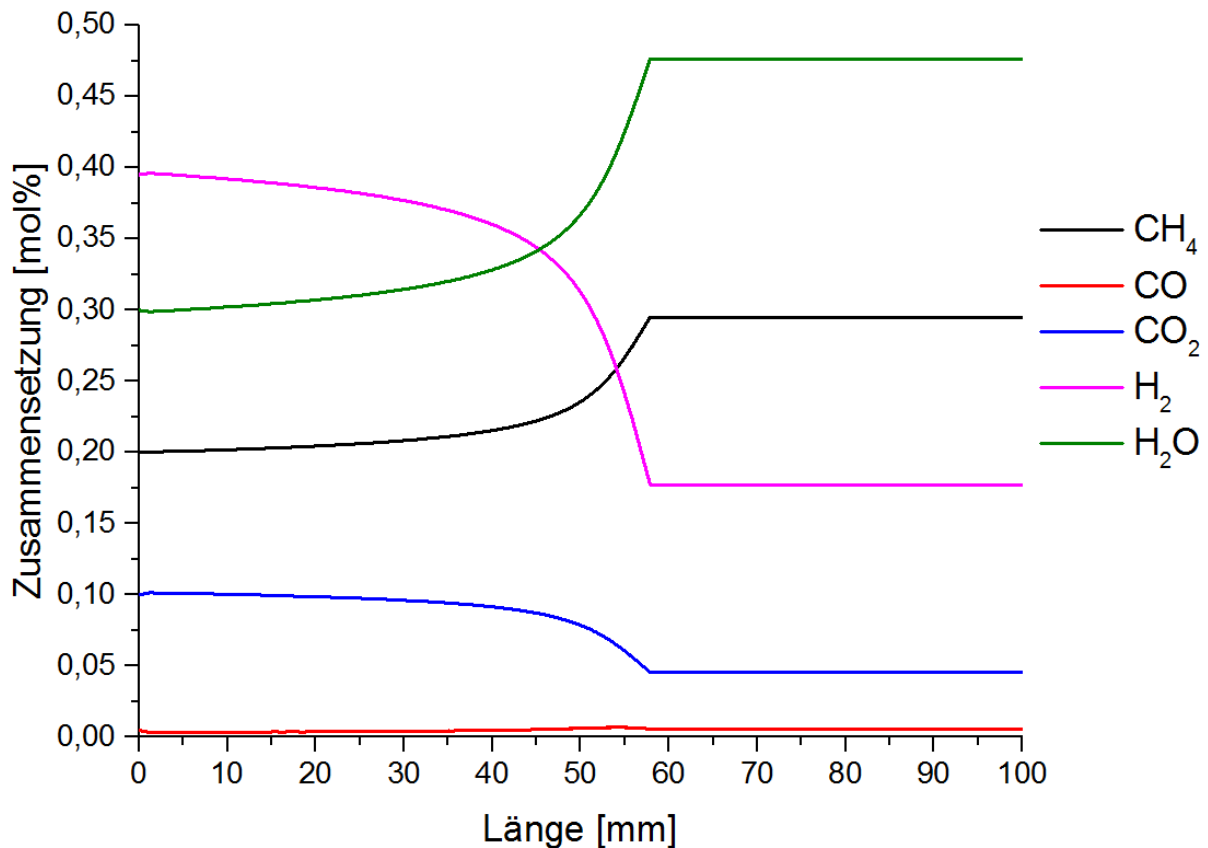
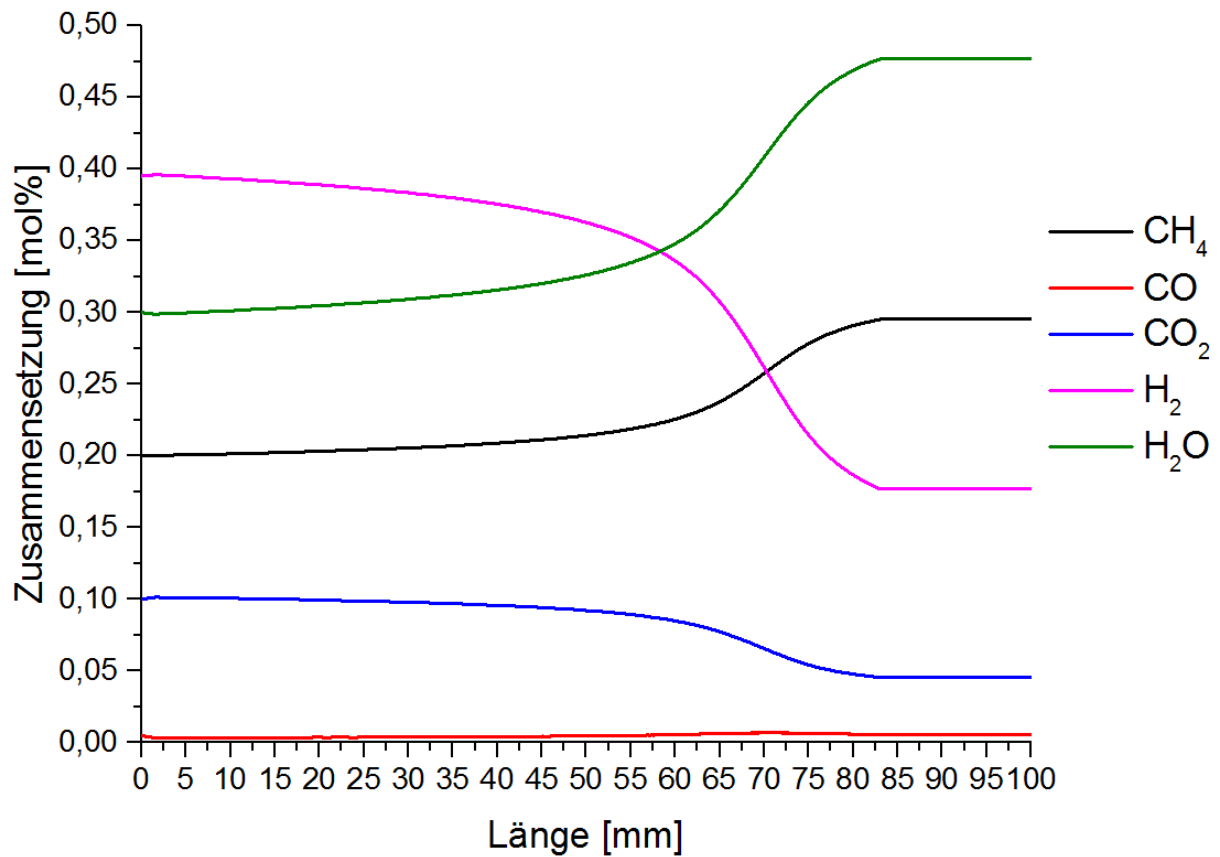


Abbildung 41: Änderung der Zusammensetzung über Reaktorlänge, frischer Katalysator

In Abbildung 41 ist zu sehen, dass zu Beginn sich die Zusammensetzung sehr langsam ändert und im Verlauf die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Dies ist im Vergleich zu Abbildung 39 so zu erklären dass bei einem frischen Katalysator die Zusammensetzung und dementsprechend die Kinetik analog zur Reaktortemperatur steigt. Genauso ist bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes ein Knick zu finden der wieder auf den frischen Katalysator und auf die schlechtere Auflösung zurückzuführen ist.

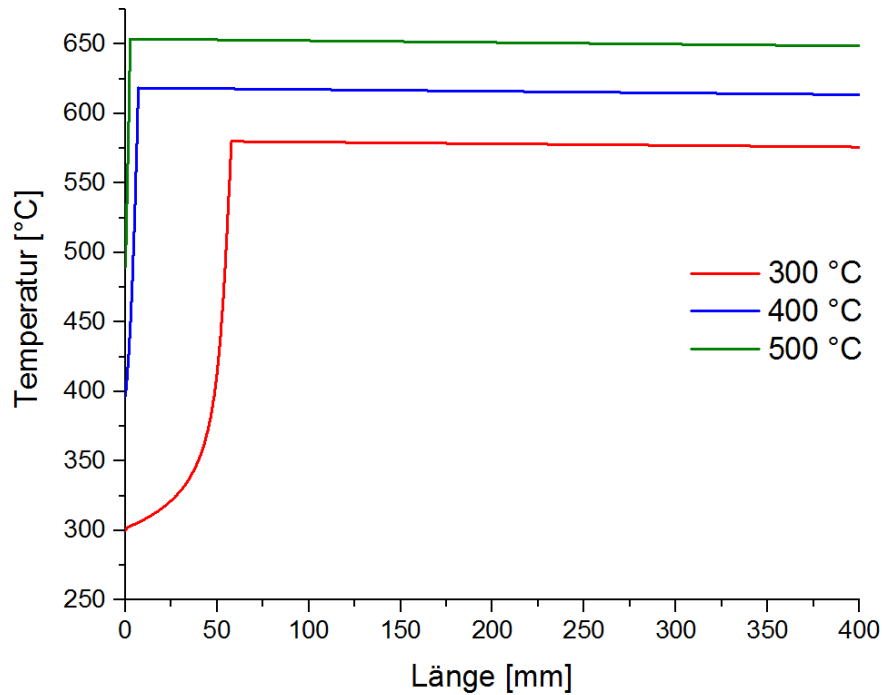
In Abbildung 42 wird für denselben Reaktor die Zusammensetzung über die Reaktorlänge dargestellt. Hierbei ist jedoch der Katalysator bereits 1000 h in Verwendung. Dadurch wird die benötigte Reaktorlänge erhöht und vor allem im Bereich der höheren Reaktortemperaturen ist die Degradation am höchsten. Obwohl bei höheren Temperaturen eigentlich die Kinetik begünstigt, ist die Degradation so hoch, dass sie die Reaktionsgeschwindigkeit senkt.



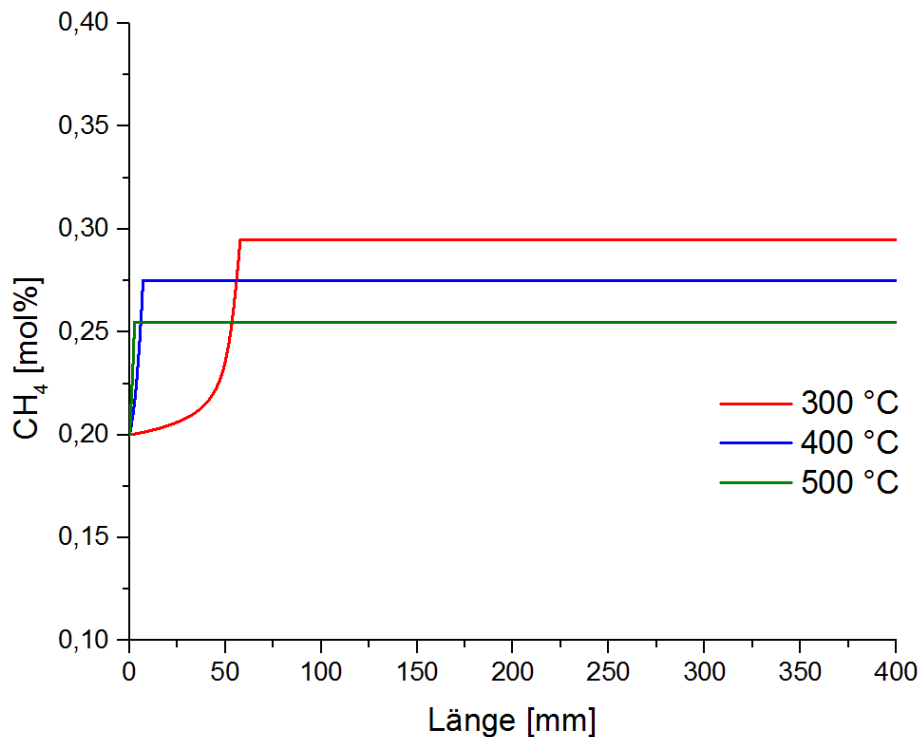
**Abbildung 42: Änderung der Zusammensetzung über die Reaktorlänge, verbrauchter Katalysator**

Als nächste Variation wird die Inputtemperatur des Reaktors geändert und dessen Auswirkungen auf den Temperaturverlauf und der Änderung von Methan über die Reaktorlänge. Die Inputzusammensetzung ist wieder jene aus Tabelle 6. Der Druck beträgt ebenfalls wieder 27 bar. In Abbildung 43 sind die Temperaturverläufe und in Abbildung 44 der von Methan bei Inputtemperaturen von 300, 400 und 500 °C zu sehen.





**Abbildung 43: Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Inputtemperaturen**



**Abbildung 44: Methanverläufe bei unterschiedlichen Inputtemperaturen**

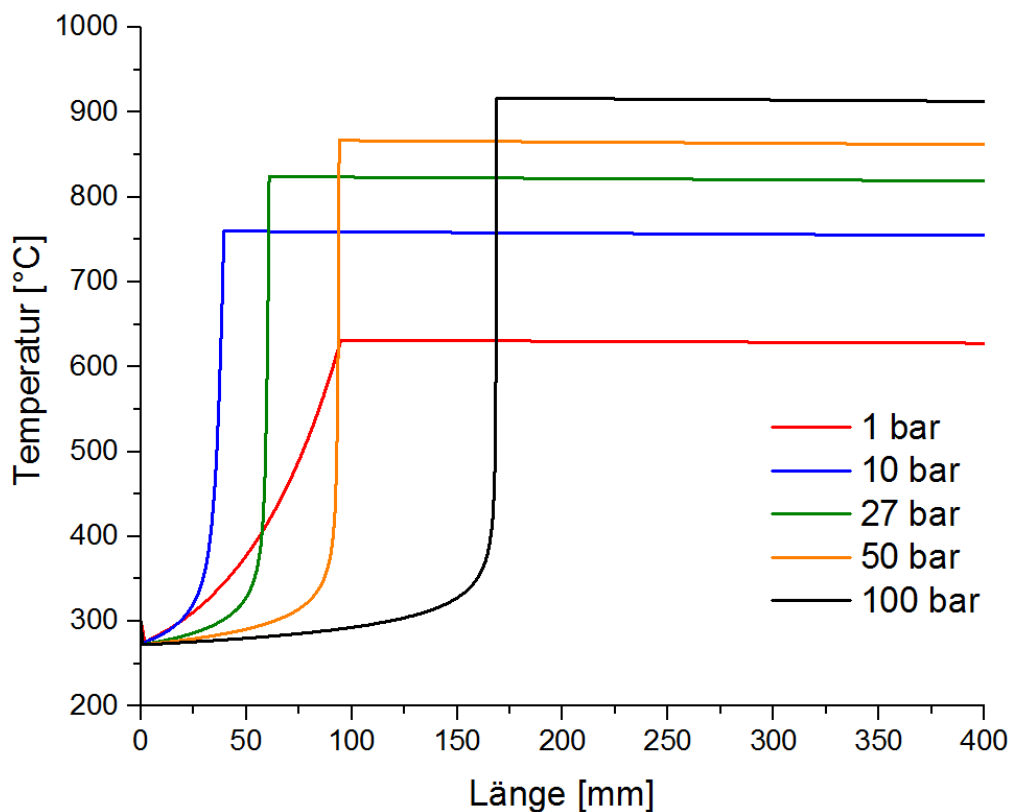
Wie in Abbildung 43 und Abbildung 44 zu erkennen, ist je niedriger die Inputtemperatur desto höher der Umsatz von Methan da die Temperatur am Reaktorausgang gesenkt wird. Im Gegensatz dazu ist aber die benötigte Länge im

Reaktor um diesen Umsatz zu erreichen deutlich größer als bei höheren Inputtemperaturen.

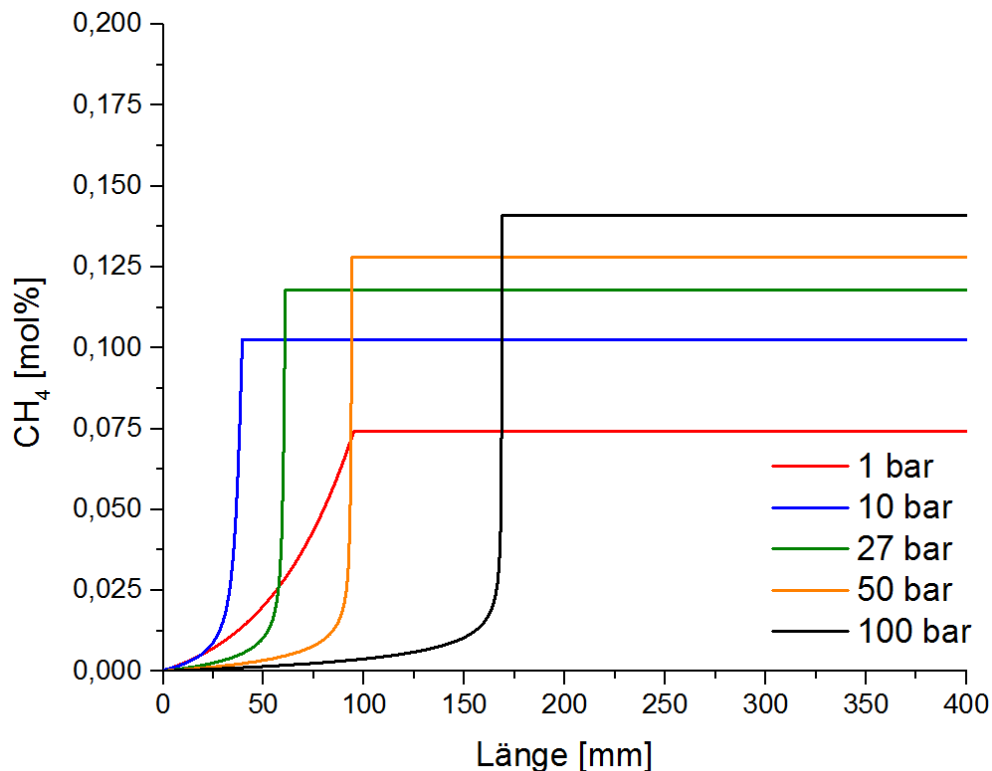
Neben der Inputtemperatur kann auch der Druck des Reaktors variiert werden, hierbei wird die Zusammensetzung aus Tabelle 7 verwendet, dies entspricht einer stöchiometrischen Zusammensetzung bei einer Inputtemperatur von 300 °C. Die Drücke variieren von 1, 10, 27, 50 bis 100 bar.

*Tabelle 7: Input- und Outputzusammensetzung Simulationsbeispiel Druck*

[%]	Input	Output 1 bar	Output 10 bar	Output 27 bar	Output 50 bar	Output 100 bar
H <sub>2</sub>	79	57	51	48	45	43
CO	5	10	10	9	9	8
CO <sub>2</sub>	16	7	6	5	5	4
CH <sub>4</sub>	0	7	10	12	13	14
H <sub>2</sub> O	0	19	24	27	27	30



*Abbildung 45: Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Drücken*



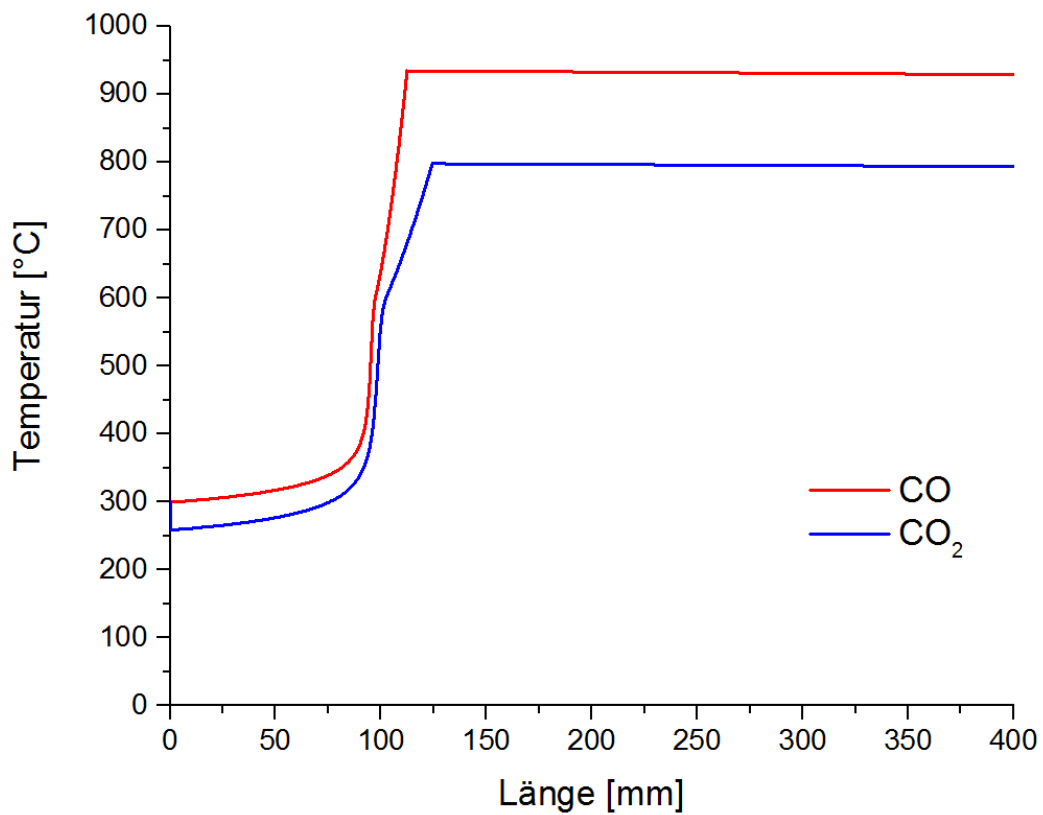
**Abbildung 46: Zusammensetzungsverläufe von Methan bei unterschiedlichen Drücken**

Aus der Abbildung 45 und Abbildung 46 ist zu erkennen dass mit steigendem Druck die Temperatur am Reaktorausgang steigt aber auch der Umsatz an Methan, obwohl bei steigender Temperatur das thermodynamische Gleichgewicht eigentlich den Umsatz von Methan senkt. Dies ist damit zu erklären, dass der Druck ebenfalls das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt. Bei der Methanisierung ist dies in Richtung der Produkte, da die Anzahl der Moleküle durch die CO-Methanisierung sinkt.

Als letztes Beispiel ist die Gegenüberstellung von CO und CO<sub>2</sub> Methanisierung mit den Inputzusammensetzungen aus Tabelle 8 bei einer Temperatur von 300 °C und einem Druck von 27 bar dargestellt. Zusätzlich ist in diesem Beispiel die Degradation von 1000 h berücksichtigt.

**Tabelle 8: Input- und Outputzusammensetzung CO und CO<sub>2</sub> Methanisierung**

	Input CO [%]	Input CO <sub>2</sub> [%]	Output CO [%]	Output CO <sub>2</sub> [%]
H <sub>2</sub>	66	79	51	43
CO	33	1	28	8
CO <sub>2</sub>	1	20	3	6
CH <sub>4</sub>	0	0	10	12
H <sub>2</sub> O	0	0	8	31



**Abbildung 47: Vergleich CO und CO<sub>2</sub> Methanisierung, Temperaturverlauf**

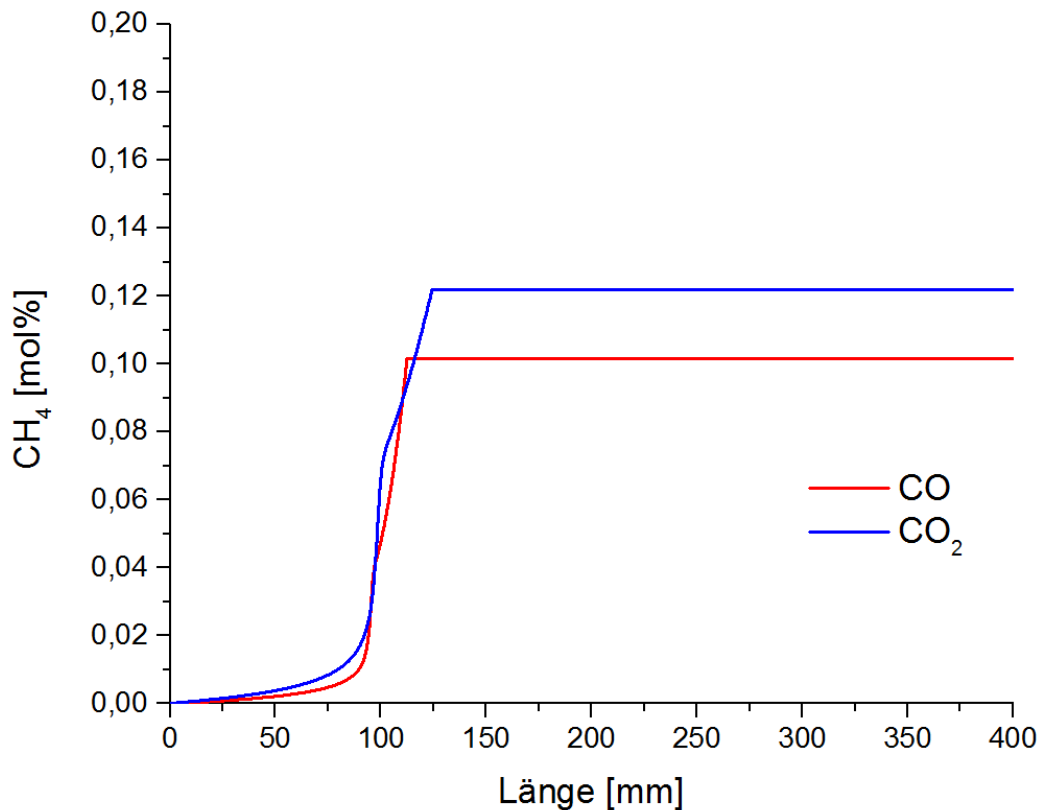


Abbildung 48: Vergleich CO und CO<sub>2</sub> Methanisierung, Methanverlauf

Der Knick in Abbildung 47 und Abbildung 48 ist dazu zurückzuführen, dass ohne Kühlung und Recyclingstrom die Temperatur so hoch steigt, dass der Katalysator komplett zerstört ist und nur mehr zirka 5 % Restaktivität besitzt. Durch diese Abbildungen ist ebenfalls zu erkennen warum ein Recyclingstrom notwendig ist.

Aus den Beispielen dieses Kapitels ist zu erkennen, dass der Reaktor eine Temperatur von rund 600 °C nicht überschreiten sollte, welches mit einem Recyclingstrom bewerkstelligt wird. Eine weitere Möglichkeit wäre den Reaktor zu kühlen, dies wird aktuell in kommerziellen Anlagen nicht durchgeführt. Die Temperatur des Inputgases sollte zirka 300 °C entsprechen, da darunter die Reaktionsdauer zu hoch wird und somit auch die Reaktorgröße steigt. Im Gegensatz dadurch ist bei höherer Inputtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zwar höher, jedoch sinkt der Methanumsatz, da die Outputtemperatur des Reaktors ebenfalls steigt. Der Druck der Anlage soll so groß wie möglich gewählt werden, da sich dies positiv auf das thermodynamische Gleichgewicht auswirkt. Bei der CO-Methanisierung entsteht mehr Wärme als bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung, da die Shiftreaktion bei CO<sub>2</sub> zunächst durchlaufen werden muss und diese endotherm ist.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Methanisierung von CO und CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O ist eine katalytische Reaktion, die aus zwei Teilreaktionen besteht, die sich in Summe exotherm verhalten. Für die Auslegung eines Reaktors ist es hierbei wichtig, das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Zusätzlich muss für die Kinetik, welche ausschlaggebend für die benötigte Katalysatormenge und dementsprechend für die Reaktorgröße ist, die Temperatur des Gases und die Partialdrücke der in der Reaktion involvierten Verbindungen bekannt sein. Da sich die Temperatur und die Zusammensetzung aufgrund der exothermen Reaktion über die Reaktorlänge ändern ist es notwendig, den Reaktor in Berechnungsschritte zu teilen. In jedem Berechnungsschritt muss die Temperatur und Zusammensetzung des Gases berechnet werden und bekannt sein.

Die Thermodynamik bestimmt die Gleichgewichtszusammensetzung des Gases bei einer bestimmten Temperatur, hierzu wird über die Enthalpie und Entropie die freie Enthalpie bestimmt. Die freie Enthalpie strebt immer nach dem Minimum und gibt die Ablaufrichtung einer Reaktion an. Für die Bestimmung der Zusammensetzung im Gleichgewicht wird aus der freien Enthalpie die Gleichgewichtskonstante bestimmt und hieraus kann über das Massenwirkungsgesetz die Zusammensetzung ermittelt werden.

Für die Kinetik wurde das Kinetikmodell von Kopyscinski verwendet. Für dieses werden neben der Temperatur auch die Partialdrücke, welche sich aus der Gaszusammensetzung errechnen lassen, benötigt. Als Grundlage für das Modell dient die Langmuir-Adsorptionsisotherme, die für heterogene katalytische Reaktionen Gültigkeit hat.

Für die Bestimmung der Temperaturänderung pro Berechnungsstufe wurde eine adiabate Temperaturänderung herangezogen, welche noch durch einen Wärmeverlustterm ergänzt werden konnte. Die Temperatur einer Stufe konnte als adiabat angenommen werden, da die Verluste klein sind und die Größe der Stufe ebenfalls klein ist.

Als letzter Grundlagenteil wurden die Deaktivierungsmechanismen des Katalysators behandelt, wobei die thermische Deaktivierung als relevante Größe identifiziert wurde und in Form eines Deaktivierungsdiagrammes in die Berechnung einfließt.

Die anschließende Gegenüberstellung der einzelnen Reaktortypen und Anlagenkonzepte ergab, dass der Festbettreaktor aktuell der Stand der Technik ist. Hierbei werden je nach Anbieter um die drei bis vier Reaktoren verwendet, bei denen die Anlage mit adiabaten Reaktoren und Zwischenkühlung zwischen den Reaktoren betrieben werden. Zusätzlich ist ein Recyclingstrom für die ersten Reaktoren in Verwendung. Die Ausbeute der Anlagen kann mit 94 - 98 % CH<sub>4</sub> beziffert werden.

Das Simulationsmodell soll aufbauend auf die beschriebenen physikalischen Grundlagen einen Design und einen Offdesignfall abdecken. Im Designfall wird für eine bestimmte Zusammensetzung, Temperatur und Druck die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt und hierfür die benötigte minimale Reaktorgröße bestimmt. Aus dieser kann dann über die maximal erlaubte Gesamtdegradation eine Reaktorgröße im Auslegungsfall bestimmt werden. Im Offdesignmodell ist im Gegensatz dazu die Reaktorgröße bekannt, z.B. die ausgelegte Reaktorgröße des Designfalls, und es soll für beliebige Inputdaten die Zusammensetzung und Temperatur am Ausgang des Reaktors bestimmt werden. Hierbei wird der Abbau der Aktivität des Reaktors berücksichtigt. Das Modell arbeitet mit einem Stufenmodell, bei dem der Reaktor in Stufen mit gleichem Methanumsatz geteilt wird. Die Änderungen von Temperatur und Zusammensetzung der anderen Bestandteile neben Methan wird für jede Stufe getrennt berechnet. Somit ergibt sich auch für jede Stufe eine andere Menge an benötigtem Katalysator. Die grundlegende Berechnung ist für Design und Offdesign gleich. Jedoch wird im Offdesignfall neben dem Aktivitätsverlust noch ein weiteres Abbruchkriterium mit Erreichen der vorhandenen Reaktorgröße eingeführt.

Im abschließenden Kapitel wird das Programm mit einem Simulationsergebnis einer Validierung mit Messungen eines Versuchsreaktors aus der Literatur verglichen, welcher in Abbildung 37 und Abbildung 38 dargestellt ist. Eine Simulation für Design- und Offdesignfall ist in Abbildung 39 veranschaulicht. Hierbei ist aus den Abbildungen zu erkennen, dass alle gesteckten Ziele erreicht wurden und ein Modell entwickelt werden konnte, welches die Anforderungen erfüllt.

Das Modell, welches entwickelt wurde, trifft ein paar Annahmen, die durch eine Weiterentwicklung beseitigt werden könnten, wobei diese durch mehr Versuche gestützt werden müssten, welche in dieser Entwicklungsarbeit nicht durchgeführt wurden. Die Annahmen und Vereinfachungen beinhalten zunächst einmal die Beschränkung der Degradationsvorgänge auf reine thermische Degradation über einen konstanten Inputstrom. Hierbei sind Einflüsse von Verunreinigungen, H<sub>2</sub>S am

wichtigsten, Änderungen der Zusammensetzung, anlagenspezifische Einflüsse oder An- und Abfahrvorgänge nicht berücksichtigt. Die Kinetikparameter, welche Verwendung finden, sind von einem kommerziellen Katalysator entnommen, der plausible Simulationsergebnisse liefert. Aufgrund schwacher Literaturlbasis konnte dieses Kinetikmodell jedoch nicht mit weiteren Modellen verglichen und überprüft werden



Literaturverzeichnis

- [1] MARCO LUTERBACH: *Fraunhofer-Institut Will Neue Verfahren Und Komponenten Des Sogenannten "Power-To-Gas"-Konzeptes Entwickeln*. URL <http://www.windkraft-journal.de/2012/12/06/fraunhofer-institut-will-neue-verfahren-und-komponenten-des-sogenannten-power-to-gas-konzeptes-entwickeln/32874> - Überprüfungsdatum 2016-10-29
- [2] JANKE, C. ; DUYAR, M. S. ; HOSKINS, M. ; FARRAUTO, R.: *Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014), S. 184-191
- [3] A. ERHAN AKSOYLUA, ZUËLAL MÖSÖRLÖB, Z. IÇLSEN OË NSANA: *Interaction between nickel and molybdenum in Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : I CO<sub>2</sub> methanation and SEM-TEM studies*. In: *Applied Catalysis A: General* 168 (1998), S. 385-397
- [4] GARBARINO, Gabriella ; BELLOTTI, Daria ; RIANI, Paola ; MAGISTRI, Loredana ; BUSCA, Guido: *Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure : Catalysts activation, behaviour and stability*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015), Nr. 30, S. 9171-9182
- [5] PANAGIOTOPOULOU, Paraskevi ; KONDARIDES, Dimitris I. ; VERYKIOS, Xenophon E.: *Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts : Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance*. In: *Applied Catalysis A: General* 344 (2008), 1-2, S. 45-54
- [6] BARRIENTOS, J. ; LUALDI, M. ; BOUTONNET, M. ; JÄRÅS, S.: *Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation*. In: *Applied Catalysis A: General* 486 (2014), S. 143-149
- [7] DING, Ming-Yue ; TU, Jun-Yin ; WANG, Tie-Jun ; MA, Long-Long ; WANG, Chen-Guang ; CHEN, Lun-Gang: *Bio-syngas methanation towards synthetic natural gas (SNG) over highly active Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> supported Ni catalyst*. In: *Fuel Processing Technology* 134 (2015), S. 480-486
- [8] STRUIS, Rudolf P.W.J. ; SCHILDHAUER, Tilman J. ; CZEKAJ, Izabela ; JANOUSCH, Markus ; BIOLLAZ, Serge M.A. ; LUDWIG, Christian: *Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass : A TPO/XPS/XAS study*. In: *Applied Catalysis A: General* 362 (2009), 1-2, S. 121-128
- [9] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. ; PEDERSEN, K. ; SEHESTED, J.: *High temperature methanation Sintering and structure sensitivity*. In: *Applied Catalysis A: General* 330 (2007), S. 134-138

- [10] Li, Sheng ; Ji, Xiaozhou ; ZHANG, Xiaosong ; GAO, Lin ; JIN, Hongguang: *Coal to SNG : Technical progress, modeling and system optimization through exergy analysis*. In: *Applied Energy* 136 (2014), S. 98-109
- [11] *Kinetic modelling of methanation reaction over a Co-Mo/SiO<sub>2</sub> catalyst*. In: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1994), Nr. 60, S. 103-113
- [12] HANAA, Er-rbib (Hrsg.); CHAKIB BOUALLOU (Hrsg.): *Modelling and Simulation of Methanation Catalytic Reactor for Renewable Electricity Storage*. Milano : AIDIC, 2013 (Chemical engineering transactions 35)
- [13] RÖNSCH, Stefan ; ORTWEIN, Andreas: *Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Nr. 8, S. 1200-1208
- [14] KIENBERGER, Thomas: *Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen*. Techn. Univ., Diss.--Graz, 2010. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 2010 (Fortschritt-Berichte VDI Reihe 6, Energietechnik 595)
- [15] THOA NGUYEN AND FINN JOENSEN: *Overview of Topsoe Synthesis Technologies for BTL and bio-SNG*. URL  
[http://www.vtt.fi/files/sites/2g\\_biofuels/nguyen\\_joensen.pdf](http://www.vtt.fi/files/sites/2g_biofuels/nguyen_joensen.pdf) -  
Überprüfungsdatum 2016-02-09
- [16] BAERNS, Manfred: *Technische Chemie*. Zweite, erweiterte Auflage. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013
- [17] ATKINS, Peter William ; PAULA, Julio de: *Physikalische Chemie*. 4., vollst. überarb. Aufl., 1. Nachdr. Weinheim : Wiley-VCH, 2010
- [18] ANNA KULIK, Ramona Saliger: *Heterogene Katalyse an Festkörperoberflächen* (2006)
- [19] KOPYSCINSKI: *Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor : Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects*. Diss. No 18800
- [20] CERBE, Günter ; WILHELMS, Gernot: *Technische Thermodynamik : Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen*. 14., neu bearb. Aufl. München : Hanser, 2005
- [21] CALVIN H. BARTHOLOMEW: *Mechanisms of catalyst deactivation*. In: *Applied Catalysis A: General* 212 (2001), S. 17-60

- [22] WEISS M.M., Schwinghammer S.: *Lurgi advanced Mk Plus coal gasifier technology applied for SNG production*
- [23] WILLIAMS, A.: *Sintering of nickel-alumina catalysts*. In: *Journal of Catalysis* 24 (1972), Nr. 2, S. 352-355
- [24] KOPYSCINSKI, Jan ; SCHILDHAUER, Tilman J. ; BIOLLAZ, Serge M.A.: *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009*. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 8, S. 1763-1783
- [25] GÖTZ, Manuel: *Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor* (2014)
- [26] BAJOHR S, GÖTZ M, GRAF F, ORTLOFF F: *Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur*. In: *gwl-Gas|Erdgas* (2011), S. 200-210
- [27] LEHNER, Markus ; TICHLER, Robert ; STEINMÜLLER, Horst ; KOPPE, Markus: *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. Cham : Springer International Publishing, 2014
- [28] HALDOR TOPSOE: *From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP*
- [29] JOHNSON MATTHEY: *Core Technologies: Methanation*. URL  
<http://davyprotech.com/what-we-do/licensed-processes-and-core-technologies/core-technologies/methanation/specification/>