

## Dissertation

# **Keramische Wabenkatalysatoren zur chemischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>**

**Vorgelegt von:**

Dipl.-Ing. Philipp Biegger  
00435198

**Betreuer:**

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner

Leoben, 25. Oktober 2017

## **EIDESTAATLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

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

*Nix is gölba als gölb sölba.  
(Volksmund)*

*Nichts ist gelber als gelb selber.  
(Volksmund)*

# Danksagung

Der größte Dank gilt Prof. Markus Lehner für die Betreuung dieser Arbeit. Sein stets konstruktives und detailliertes Feedback, das umfangreiche Fachwissen und die großartige Mitarbeiterführung haben mir die Erstellung der Dissertation erst ermöglicht. Ich möchte mich ganz herzlich für das große Vertrauen, Ihre Unterstützung und motivierenden Worte in den letzten Jahren bedanken.

Besonders hervorzuheben sind die Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, an welchem diese Arbeit entstanden ist. Das harmonische und sehr kooperative Verhalten aller Kollegen sorgt für ein äußerst angenehmes Arbeitsumfeld, was mir meine Zeit am Lehrstuhl verschönert hat. Angefangen von dem regelmäßigen Austausch über laufende Forschungstätigkeiten, über die Unterstützung bei Buchhaltungs- und Verwaltungsaufgaben bis hin zu gemeinsamen Freizeitaktivitäten. Ein großer Dank gilt meinen Wegbegleitern Ana Roza Medved und Aaron Felder, welche mit mir gemeinsam das Abenteuer Methanisierung und Versuchsanlage gewagt haben. Ohne eure Unterstützung und Geduld wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Allen Kollegen im Technikum möchte ich für die kreativen Lösungsvorschläge, spannenden Diskussionen und vor allem für deren Hilfsbereitschaft danken.

Weiterer Dank gebührt allen studentischen Mitarbeitern, Bachelor- und Masterstudenten, die mir mit Ihrem persönlichen Einsatz die Errichtung der Laboranlage und die Durchführung von umfangreichen Versuchsreihen ermöglicht haben.

Die Arbeit basiert auf Erkenntnissen aus verschiedenen Forschungsprojekten, die nur durch finanzielle Unterstützung von österreichischen Unternehmen (Christof Industries, OMV, EVN, RAG, Repotec, Gasconnect Austria) und der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft FFG durchgeführt werden konnten. Vielen Dank für das mir entgegenbrachte Vertrauen und die tolle Zusammenarbeit. Im Rahmen der Forschungsprojekte durfte ich mit Kollegen verschiedener österreichischer Universitäten und Institutionen zusammenarbeiten. Stellvertretend gilt mein Dank Florian Kirchbacher von der TU Wien. Danke für deinen unerschöpflichen Arbeitseifer, dein ehrliches Feedback und die unterhaltsamen Abende im Käuzchen.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung und den Rückhalt während der Zeit im Doktoratsstudium. Danke Mama für deine motivierenden Worte und die Hilfe bei Computerproblemen, danke Papa für deine Gelassenheit und die kurzfristigen Hilfseinsätze in Leoben. Meiner Schwester Madeleine und meinem Neffen Julian danke ich für die Besuche in Leoben und die regelmäßige Versorgung mit selbstgemachten Keksen. Meinem jüngeren Bruder Dr. Felix möchte ich dafür danken, dass er alle dazu gebracht hat mich nach dem Ende meiner Dissertation zu fragen.

Auch all meinen Freunden in und um Leoben gebührt ein großes Dankeschön für den fachlichen Gedankenaustausch und natürlich für die schöne gemeinsame Zeit. Ohne euch hätte ich es nicht durchgestanden.

## Kurzfassung

### Keramische Wabenkatalysatoren zur chemischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>

Die globale Klimaerwärmung erfordert eine erhebliche Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen innerhalb der nächsten Jahrzehnte, was unter anderem durch Kreislaufführung bzw. Nutzung von CO<sub>2</sub> und die Substitution von fossilen Energieträgern durch erneuerbare Energien erreicht werden soll. Eine Umsetzung der Maßnahmen ist jedoch keineswegs trivial, sondern mit weiteren Problemstellungen wie Dezentralisierung der Energiebereitstellung, erhöhtem Energiespeicherbedarf, Ausbau des elektrischen Energienetzes und Integration von Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Nutzung verbunden. Unter diesen Gesichtspunkten scheint Power-to-Gas (PtG) eine besonders aussichtsreiche Technologie zu sein, da sie sowohl zur Speicherung elektrischer Energie als auch zur Wiederverwendung von CO<sub>2</sub> geeignet ist. Nachdem es sich um ein vergleichsweise junges Verfahren handelt und dessen einzelne Prozessschritte ursprünglich für andere Anwendungen entwickelt wurden, besteht noch wesentlicher Verbesserungsbedarf. Insbesondere die vielfältigen Anwendungsszenarien stellen große Herausforderungen an die Prozessführung, welche nach dem heutigen Stand der Technik noch nicht erfüllt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein innovatives Konzept zur Methanisierung von CO<sub>2</sub> innerhalb der PtG-Prozesskette vorgestellt, in welchem anstelle der gängigen losen Katalysatorschüttungen strukturierte Wabenkatalysatoren eingesetzt werden sollen. Die Eignung der neuartigen Katalysatoren wird in umfangreichen Versuchsreihen an einer Laborversuchsanlage zur chemischen Methanisierung untersucht. Dabei wurden Betriebsbedingungen wie Druck und Raumgeschwindigkeit in einem Bereich von ca. 1-15 bar und 1400-6000 h<sup>-1</sup> variiert, wobei sich ein Druck von 10 bar bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten  $\leq 3000$  h<sup>-1</sup> als besonders bevorzugt herausstellte. Die Monolithen selbst bestehen aus einer keramischen Wabe aus Cordierit, welche entweder mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Yttrium-stabilisiertem t-ZrO<sub>2</sub> (TZP, 3 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) beschichtet wird. Als katalytisch wirksames Material wird Nickel durch Tauchbeschichtung und nachfolgende Reduktion von Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die oxidische Trägerschicht aufgebracht. Neben dem Einfluss der beiden oxidischen Beschichtungen wurden auch die Auswirkungen der Katalysatorgeometrie auf den Reaktionsumsatz untersucht. Dazu wurden Waben mit Längen von 100, 142 und 145,5 mm sowie Zelldichten von 82 und 300 cpsi in ein bis drei Reaktorstufen eingesetzt. Um die Leistung des Katalysators besser bewerten zu können wurden Vergleichsversuche mit einem kommerziellen, kugelförmigen Schüttkatalysator durchgeführt. Im Zuge der Versuchsreihen zeigten die Wabenkatalysatoren und das kommerzielle Produkt ein übereinstimmendes Betriebsverhalten. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration im Produktgas erzielte beim marktreifen Produkt höhere Werte, was jedoch auch auf dessen fortgeschrittenen Entwicklungsstand zurückzuführen ist.

Zusätzlich zu den Methanisierungsversuchen wurden zwei Prozessketten bestehend aus Methanisierung und Gasaufbereitung bzw. Fermentation, Methanisierung und Gasaufbereitung untersucht. Dazu wurden mehrere Versuchsanlagen, welche von verschiedenen Forschungsgruppen zur Verfügung gestellt wurden, miteinander kombiniert um die Funktion des Anlagenverbunds nachzuweisen. Als Ziel diente jeweils eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von  $\geq 96$  Vol-% um den Einspeiseanforderungen des österreichischen Gasnetzes zu entsprechen, was bei geeigneten Betriebsbedingungen mit beiden Prozessketten erreicht werden konnte.

Die Erkenntnisse der Arbeit legen die Basis für die nächsten Schritte der Verfahrensentwicklung und sind direkt in die Planung einer Pilotanlage im Containermaßstab eingeflossen.

## Abstract

### Ceramic honeycomb catalysts for methanation of CO<sub>2</sub>

Global warming necessitates a significant reduction of CO<sub>2</sub> emissions within the next decades. This can either be achieved by cyclization and utilization of CO<sub>2</sub> or by substitution of fossil fuels, just to name a few possibilities. However, an implementation of such processes is inherently linked to several challenging problems, such as decentralization of power generation, increasing energy storage demand, extension of the power grid and integration of processes for carbon utilization. With these aspects in mind, Power-to-Gas (PtG) is a promising technique, since it is suitable for energy conversion and storage as well as for reuse of CO<sub>2</sub>. Nonetheless, PtG is a comparably young technology and its process steps were originally developed for other applications. The variety of possible applications leads to high requirements regarding operational flexibility, which cannot be provided with today's state of the art techniques. Therefore, a substantial research demand for improvements is still necessary.

Within the scope of this work an innovative methanation process as part of the PtG technology is introduced. A ceramic honeycomb catalyst is used instead of common spherical bulk catalysts. The suitability of these catalysts is investigated in comprehensive experiment series. Operating conditions pressure and space velocity were varied in a range of 1-15 bar and 1400-6000 h<sup>-1</sup>. Best results were achieved at 10 bar and  $\leq 3000$  h<sup>-1</sup>. The monolithic catalyst consists of a ceramic honeycomb made of cordierite, which is coated with a metal oxide like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or yttrium stabilized t-ZrO<sub>2</sub> (TZP, 3 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Another washcoat of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is deposited onto the oxide coating, which gives the catalytically active Ni coating upon reduction in H<sub>2</sub> atmosphere. Furthermore, the impact of catalyst geometry on CO<sub>2</sub> conversion rate was investigated. For this purpose honeycombs with different length (100, 142 and 145,5 mm) and cell densities (82 and 300 cpsi) were used in up to three reactor stages. To evaluate the catalyst performance, benchmark experiments with a commercially available spherical catalyst were conducted. It was found that the honeycomb and spherical catalysts performed similarly. However, the CH<sub>4</sub> content of the product gas reached higher concentrations with the commercial catalyst, which is likely caused by its advanced state of development.

Additionally, two process chains consisting of methanation and gas purification as well as fermentation, methanation and gas purification were investigated. Test plants of different Austrian research groups were combined to realize these proof-of-concept studies. Since the product gas could possibly be fed into the existing gas grid, the aim of the experiments was to reach CH<sub>4</sub> concentration of  $\geq 96$  Vol-%. As a result it was proven, that the target concentration could be reached with both process chains.

This work provides a solid base for further steps in process development and was directly applied to design a pilot plant.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Ziel der Arbeit</b>	<b>3</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Technik der Power-to-Gas Prozesskette</b>	<b>5</b>
2.1. Einleitung . . . . .	5
2.1.1. Umweltschadstoff CO <sub>2</sub> . . . . .	9
2.1.2. Von CCS zu CCU . . . . .	10
2.2. Power-to-Gas . . . . .	12
2.2.1. Elektrolyse . . . . .	12
2.2.2. Methanisierung . . . . .	14
2.3. SNG versus H <sub>2</sub> . . . . .	22
2.4. Charakteristika der Methanisierungs-Reaktion . . . . .	26
2.4.1. Thermodynamik der Methanisierung . . . . .	26
2.4.2. Katalyse . . . . .	29
2.4.3. Reaktionsmechanismen der Methanisierung . . . . .	32
<b>3. Verfahren zur lastflexiblen Methanisierung von CO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
3.1. Motivation . . . . .	35
3.2. Verfahrenskonzept der lastflexiblen Methanisierung . . . . .	36
3.2.1. Wabenkatalysatoren . . . . .	36
3.2.2. Hordenreaktor . . . . .	46
3.2.3. Verfahrensentwicklung . . . . .	47
3.3. Laboranlage zur Methanisierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	49
3.3.1. Auslegung und Dimensionierung . . . . .	49
3.3.2. Aufbau und Komponenten . . . . .	51
3.3.3. Messtechnik und Messfehler . . . . .	54
3.3.4. Sicherheitstechnik . . . . .	56
3.3.5. Steuerungs- und Regeltechnik, Prozessleitsystem . . . . .	58
3.3.6. Katalysatoreinbau . . . . .	60
3.3.7. Betrieb . . . . .	61
<b>4. Experimentelle Untersuchung und Auswertung</b>	<b>64</b>
4.1. Datenerfassung . . . . .	66
4.2. Berechnungen . . . . .	67
4.2.1. Berechnungen bezüglich des Eduktgases . . . . .	67
4.2.2. Berechnungen bezüglich des Produktgases . . . . .	68
4.2.3. Berechnung des Gleichgewichtumsatzes . . . . .	70
4.2.4. Fehlerrechnung . . . . .	71
4.3. Einstufiger Prozess zur katalytischen Methanisierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	75
4.3.1. Versuchsreihe #1: Funktionstest - Wabenkatalysator . . . . .	75
4.3.2. Versuchsreihe #2: Benchmark - kommerzieller Kugelkatalysator . . . . .	79
4.3.3. Versuchsreihe #3: Wabenkatalysator mit verbesserter Aktivierungsprozedur . . . . .	83
4.3.4. Versuchsreihe #5: Kommerzieller Katalysator in Reaktor R2 . . . . .	84
4.4. t-ZrO <sub>2</sub> als alternativer Washcoat (#4 & #6) . . . . .	86

4.5. Alternative Wabengeometrie in einem zweistufigen Prozess (#7) . . . . .	88
4.6. Methanisierung im Anlagenverbund . . . . .	91
4.6.1. Anlagenverbund Methanisierung - Gasaufbereitung . . . . .	92
4.6.2. Anlagenverbund Fermentation - Methanisierung - Gasaufbereitung . . . . .	98
4.7. Mehrstufiger Reaktorbetrieb mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen . . . . .	103
4.7.1. Versuchsreihe #9: Dreistufiger Reaktorbetrieb mit längeren Wabenkatalysatoren	103
4.7.2. Versuchsreihe #10: Dreistufiger Reaktorbetrieb mit kommerziellem Katalysator	108
4.7.3. Versuchsreihe #11: Dreistufiger Reaktorbetrieb mit Wabenkatalysator . . . . .	113
4.7.4. Vergleich der Versuchsreihen #9-11 . . . . .	117
<b>5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>124</b>
5.1. Katalysatorkonfiguration . . . . .	124
5.2. Einfluss der Betriebsbedingungen . . . . .	125
5.3. Betriebsfenster der Laboranlage zur chemischen Methanisierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	126
5.4. Wärmemanagement der Reaktoren . . . . .	128
<b>6. Ausblick</b>	<b>130</b>
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>134</b>
<b>8. Verzeichnisse</b>	<b>138</b>
8.1. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	138
8.2. Symbolverzeichnis . . . . .	140
8.3. Indizes-Verzeichnis . . . . .	142
8.4. Literaturverzeichnis . . . . .	143
8.5. Tabellenverzeichnis . . . . .	159
8.6. Abbildungsverzeichnis . . . . .	160
<b>Appendix</b>	<b>i</b>
A. Tabellen . . . . .	i
B. Pläne . . . . .	iii
B.1. R&I-Schema der Laborversuchsanlage . . . . .	iii
C. Programmcode . . . . .	iv

# 1. Ziel der Arbeit

Die klimapolitischen Ziele der vereinten Nationen und das Umdenken in der Energieversorgung erfordern einen Wandel in der Erzeugungs- und Verbraucherstruktur, welcher einerseits durch das Kundenverhalten und andererseits durch technologische Lösungen umgesetzt werden soll. Bedingt durch die angestrebte radikale Reduktion der Treibhausgasemissionen müssen fossile Energieträger nach und nach durch erneuerbare ersetzt werden, was vielfältige Veränderungen mit sich bringt. Während die fossile Energiebereitstellung durch beispielsweise Kohle-, Öl- oder Gaskraftwerke meist sehr große Leistungen aufweist und als zentraler Energieversorger zu betrachten ist, verfügen erneuerbare Energiekraftwerke über vergleichsweise geringe Leistungen und sind häufig dezentral angeordnet. Noch dazu sind viele erneuerbare Technologien wetterabhängig, speziell Wind- und Sonnenenergie, was zusätzliche Anforderungen an das Energienetz stellt, da die Energiebereitstellung stark schwanken kann. Dementsprechend ist mittel- bis langfristig mit einem starken Anstieg der Energiespeicherkapazität zu rechnen, um die Versorgungssicherheit weiterhin zu gewährleisten. Dabei beschränken sich die Möglichkeiten nicht nur auf elektrische bzw. elektrochemische Speicher sondern auch andere Speicherformen wie Pumpspeicher oder stoffliche Energieträger, z.B. gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe.

Neben der Problematik der Energiebereitstellung/-speicherung erfordert auch der Klimawandel eine globale Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen. Die Optionen zur Verminderung der Treibhausgasbelastung sind vielfältig. Neben Effizienzsteigerungen werden auch Substitution von fossilen Energieträgern und die Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen als Wege zur nachhaltigen Sicherung des Weltklimas angedacht.

Die zwei diskutierten Problemstellungen sind eng miteinander verknüpft, da alleine der Sektor Energie- und Wärmebereitstellung für 25 % der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist [1]. Eine aussichtsreiche Technologie zur Nutzung von CO<sub>2</sub> und gleichzeitiger Energiespeicherung ist der Power-to-Gas-Prozess, in welchem elektrische Energie in Form von Wasserstoff gespeichert und Kohlendioxid in ein Erdgassubstitut umgesetzt wird. Die einzelnen Umwandlungsprozesse sind bereits gut erforscht und werden in kommerziellen Anlagen eingesetzt, jedoch ist die Anwendung innerhalb der Power-to-Gas-Prozesskette nur wenig erprobt. Dementsprechend sind noch vielfältige Problemstellungen betreffend Versorgungssicherheit, Lastflexibilität, Produktgasqualität, Wärmenutzung, Integration in bestehende Industrieprozesse etc. nur unzureichend gelöst, weshalb es weiteren Forschungstätigkeiten und Innovationen bedarf.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der chemischen Methanisierung von CO<sub>2</sub> in einem innovativen, an die Power-to-Gas-Anwendung angepassten Prozess. Dabei soll das Methanisierungsverfahren so weiterentwickelt werden, dass die Eigenschaften Lastflexibilität und Stand-By-Verhalten verbessert werden. Moderne Elektrolyseure verfügen bereits über kurze Reaktionszeiten und können in engen Zeitintervallen große Leistungsbereiche abdecken, wodurch auch den Anforderungen von Erzeugungsprofilen von Windparks genüge getan werden kann. Der chemisch-katalytische Prozess der Methanisierung hingegen ist nicht an diese Herausforderungen angepasst, weshalb er häufig durch entsprechende H<sub>2</sub>-Zwischenspeicher von der Elektrolyse entkoppelt wird. Durch eine Weiterentwicklung der Methanisierung kann die Power-to-Gas-Technologie stärker an die elektrische Energiebereitstellung gebunden werden, was sich im Betrieb vorteilhaft auswirken soll. Als weitere wesentlichen Ziele werden eine erleichterte Skalierbarkeit und ein günstigeres Wärmemanagement angestrebt. Die Weiterentwicklung des Verfahrens sieht dabei den Einsatz von monolithischen Katalysatoren anstelle der üblichen Schüt-

tungen kugel- oder pelletförmiger Katalysatoren vor. Des Weiteren soll die Kaskade mehrerer einzelner Reaktoren durch einen einzelnen, mehrstufigen Hordenreaktor ersetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Grundlage für die angestrebte Verfahrensentwicklung gelegt, indem die Wabenkatalysatoren an einer Laboranlage eingehend untersucht und mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator verglichen werden. In den Versuchsreihen werden sowohl die Einflüsse von geometrischen Veränderungen an der Katalysatorwabe, als auch die Auswirkungen der oxidischen Trägerschicht auf die zugrundeliegenden Reaktionen ermittelt. Bedingt durch die kleine Anlagengröße und der Komplexität des Vorhabens wurde die Laboranlage vergleichsweise einfach gestaltet, um sich der vielschichtigen Aufgabenstellung schrittweise annähern zu können. Dennoch erlaubt das Anlagenkonzept belastbare Rückschlüsse, da das Prozessdesign an das anvisierte Methanisierungsverfahren angelehnt ist. Zudem werden durch Variation der Versuchsparameter bevorzugte Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit) für das neuartige Katalysatorsystem ermittelt, was für ein Upscaling in einen Pilotmaßstab unbedingt erforderlich ist.

## 2. Grundlagen und Stand der Technik der Power-to-Gas Prozesskette

In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen, Verfahrensentwicklungen und aktuelle Forschungsarbeiten im Bereich der Power to Gas - Prozesskette erläutert werden. Des Weiteren wird zu Beginn auf die Umweltproblematik der fossilen CO<sub>2</sub>-Emissionen und den erhöhten Bedarf an Energiespeicherkapazitäten eingegangen, was folglich die Motivation zur Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von synthetischem Erdgas darstellt.

### 2.1. Einleitung

Der Energiebereitstellungssektor ist aufgrund umweltbezogener und gesellschaftspolitischer Aspekte einem starken Wandel unterworfen. Die Energiewende umfasst grundsätzlich sämtliche Energiesparten, am stärksten ist jedoch die Bereitstellung von elektrischer Energie betroffen. Erneuerbare Energie aus Windkraft, Photovoltaik, Wasserkraft, Biomasse und Biogas ist bereits weitverbreitet und die Zahl der installierten Neuanlagen nimmt stetig zu. Der Ausbau wird durch klimapolitische Vereinbarungen, wie das Pariser Abkommen [2], beschleunigt. Das Abkommen sieht vor bis zum Jahr 2050 den Anteil an erneuerbarer Energie am Bruttoendenergieverbrauch auf 75 % und am Stromverbrauch auf 97 % anzuheben. Zudem wird eine Reduktion der fossilen CO<sub>2</sub>-Emissionen auf Null angestrebt, was durch Verwendung von Abscheidetechnologien mit anschließender CO<sub>2</sub>-Speicherung oder -Nutzung realisiert werden soll. Die Motivation für diese ehrgeizigen Ziele ist im Klimawandel zu finden, welcher auch durch die großen Mengen an emittiertem CO<sub>2</sub> verursacht wird [3; 4]. Um die Bemühungen zu erreichen den globalen Temperaturanstieg auf  $\leq 2$  °C (präferiert 1,5 °C) gegenüber dem vorindustriellen Level zu begrenzen, sind weitgehende Änderungen in den verschiedensten Sektoren notwendig, um den Energieverbrauch und den Ausstoß klimaschädlicher Gase zu vermindern. So hat Irland im Februar 2017 angekündigt, sämtliche staatlichen Subventionen für die fossilen Brennstoffe Öl, Gas und Kohle abzuschaffen [5].

Die Installation von erneuerbaren Energiebereitstellungsanlagen ist konsequenterweise eine sinnvolle und erforderliche Maßnahme zur Reduktion der fossilen CO<sub>2</sub>-Emissionen. Folglich stehen diese Technologien in direkter Konkurrenz zu den weitverbreiteten und bewährten Stromerzeugungstechnologien wie Kohle-, Atom-, Öl- und Gaskraftwerke. Durch die starke Zunahme der installierten Leistung werden besonders die vergleichsweise teuren Gaskraftwerke zunehmend aus dem Markt gedrängt [6]. In vielerlei Hinsicht ist dieser Trend kritisch zu betrachten, da Gaskraftwerke einerseits gemeinhin als vergleichsweise sauber gelten und andererseits sehr lastflexibel betrieben werden können. Somit nehmen sie eine wichtige Rolle in der Gewährleistung einer sicheren Stromversorgung ein. Vom ökologischen und systemischen Standpunkt gesehen wäre jedenfalls eine Verdrängung der Kohlekraftwerke vorzuziehen. Die erneuerbare Energiebereitstellung stellt für die flächendeckende Stromversorgung eine große Herausforderung dar, da die Stromerzeugung räumlich dezentral und v.a. bei den wetterabhängigen Technologien wie Windkraft und Photovoltaik starken Schwankungen unterliegt. Ausgehend vom prognostizierten Anteil an erneuerbaren Energien am Stromverbrauch ist von einem deutlich höheren Energiespeicherbedarf auszugehen, um weiterhin für eine stabile Stromversorgung zu sorgen [7–9].

Grundsätzlich stehen dafür folgende Speichertechnologien zur Verfügung:

- mechanische Energiespeicher (Pumpspeicher-, Druckluftspeicherkraftwerke, Schwungräder, Luftverflüssigung),
- stoffliche/chemische Energiespeicher (Elektrolyse, Power-to-Gas, Power-to-Liquids, Fischer-Tropsch-Verfahren),
- elektrische Energiespeicher (Kondensatoren),
- elektrochemische Energiespeicher (div. Batterietypen, Redox-Flow-Batterie) und
- thermische Energiespeicher (Fernwärme-, Latentwärmespeicher).

Die genannten Speichertechnologien unterscheiden sich, abgesehen vom technologischen Entwicklungsstand, sowohl hinsichtlich ihrer volumetrischen Speicherdichte, als auch bezüglich der resultierenden Speicherdauer. In Abbildung 2.1 ist die volumetrische Speicherdichte ausgewählter Technologien dargestellt. Pumpspeicherkraftwerke verfügen zwar über hohe Wirkungsgrade, jedoch sind Speicherdauer und Speicherkapazität aufgrund der vergleichsweise niedrigen Energiedichte stark begrenzt. Batterien eignen sich sehr gut für die kurz- und mittelfristige Speicherung geringer Energiemengen, beschränkte Zyklenzahl, Selbstentladung und hohe Kosten stehen einem Einsatz zur saisonalen Speicherung großer Energiemengen entgegen. Um Kapazitäten im TWh-Bereich abdecken zu können, ist der Einsatz von stofflichen Speichern aus heutiger Sicht unumgänglich.

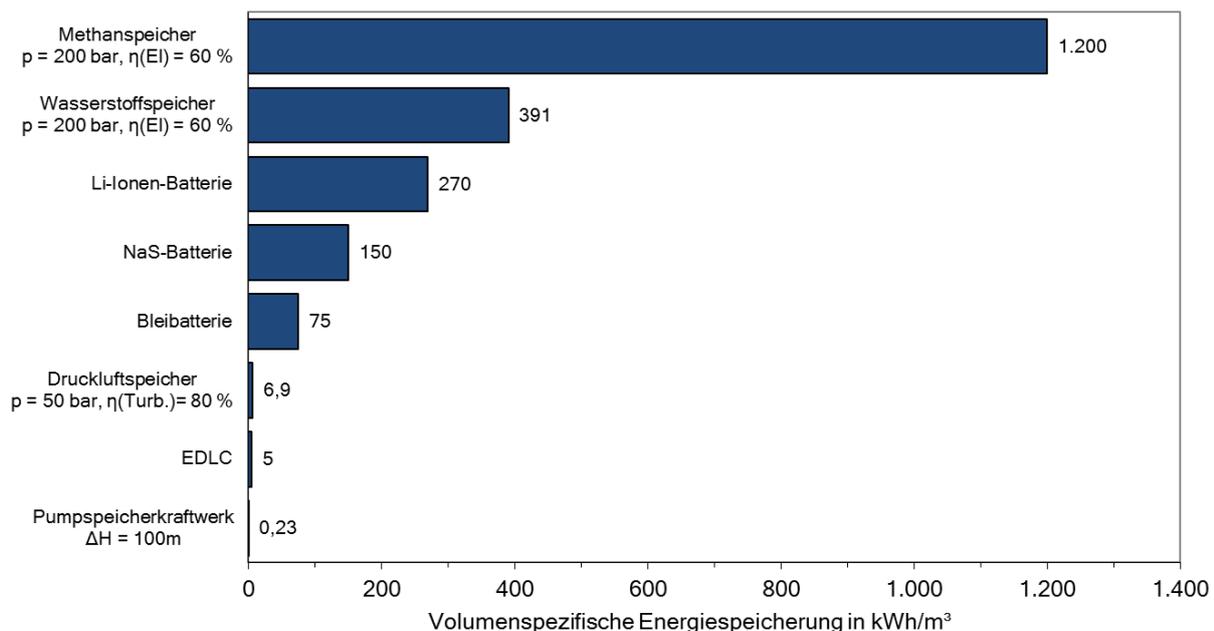


Abbildung 2.1.: Vergleich der Speicherdichte verschiedener Speichermedien für elektrische Energie (EDLC = Electrochemical Double Layer Capacitor), nach [10].

Eine Vielzahl von Forschungsgruppen beschäftigt sich weltweit mit den Herausforderungen der Energiespeicherung, speziell im Kontext zu Power-to-Gas. Im deutschsprachigen Raum, speziell in Deutschland werden dabei überdurchschnittlich viele Aktivitäten verzeichnet. Ein Auszug von Forschungseinrichtungen und -projekten im deutschsprachigen Raum ist in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1.: Auszug von Forschungseinrichtungen und -projekten im Themenbereich Energiespeicherung/Power-to-Gas im deutschsprachigen Raum.

<b>Institution</b>	<b>Land</b>	<b>Quellen</b>
DECHEMA, Deutsche Bunsen-Gesellschaft	D	[8]
Deutsche Energie-Agentur (dena)	D	[11–14]
Energie-Forschungszentrum Niedersachsen	D	[15]
RWTH Aachen	D	[16]
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.	D	[17]
Engler-Bunte-Institut, KIT	D	[10; 18–30]
Deutsches Biomasseforschungszentrum	D	[31–33]
Fraunhofer IWES	D	[34–36]
Outotec GmbH	D	[37; 38]
Vereinigung der hessischen Unternehmensverbände	D	[39]
TU Clausthal	D	[40]
ZSW Stuttgart	D	[41; 42]
Universität Stuttgart	D	[43]
MicrobEnergy GmbH	D	[44]
Universität Erlangen-Nürnberg	D	[45; 46]
Montanuniversität Leoben	A	[47–51]
Energieinstitut an der JKU Linz	A	[52–54]
TU Wien	A	[55–57]
TU Graz	A	[58–60]
HyCentA	A	[61]
Paul-Scherrer-Institut	CH	[62–69]

In Abbildung 2.1 wurden die volumetrischen Speicherdichten verschiedener Energiespeicher miteinander verglichen. Um die Anwendungsmöglichkeiten einer technischen Umsetzung zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.2 die Entladezeit über der Speicherkapazität ausgewählter Speichertechnologien (für Deutschland) gezeigt. In dieser Darstellung können die Anwendungsoptionen direkt abgelesen werden. So eignen sich Schwungräder mit ihren geringen Entladezeiten und Speicherkapazitäten für kurzfristige Ausgleichsanwendungen, z.B. zur Netzstabilisierung. Batterien sind von der Entladezeit und Speicherkapazität ebenfalls begrenzt, weshalb sie sich nicht zur Langzeitenergiespeicherung, jedoch für Anwendungen mit häufiger Ein- und Ausspeicherung moderater Energiemengen eignen. Größere Kapazitäten bis zu 100 GWh können mit Pumpspeicherkraftwerken gedeckt werden, wobei diese stark von den lokalen topographischen Verhältnissen abhängig sind. Zur Realisierung von Speicherkapazitäten im TWh-Bereich sind stoffliche Speicher wie H<sub>2</sub> oder SNG (Substitute Natural Gas oder Synthetic Natural Gas) notwendig, wobei auch andere flüssige oder gasförmige Energieträger denkbar wären.

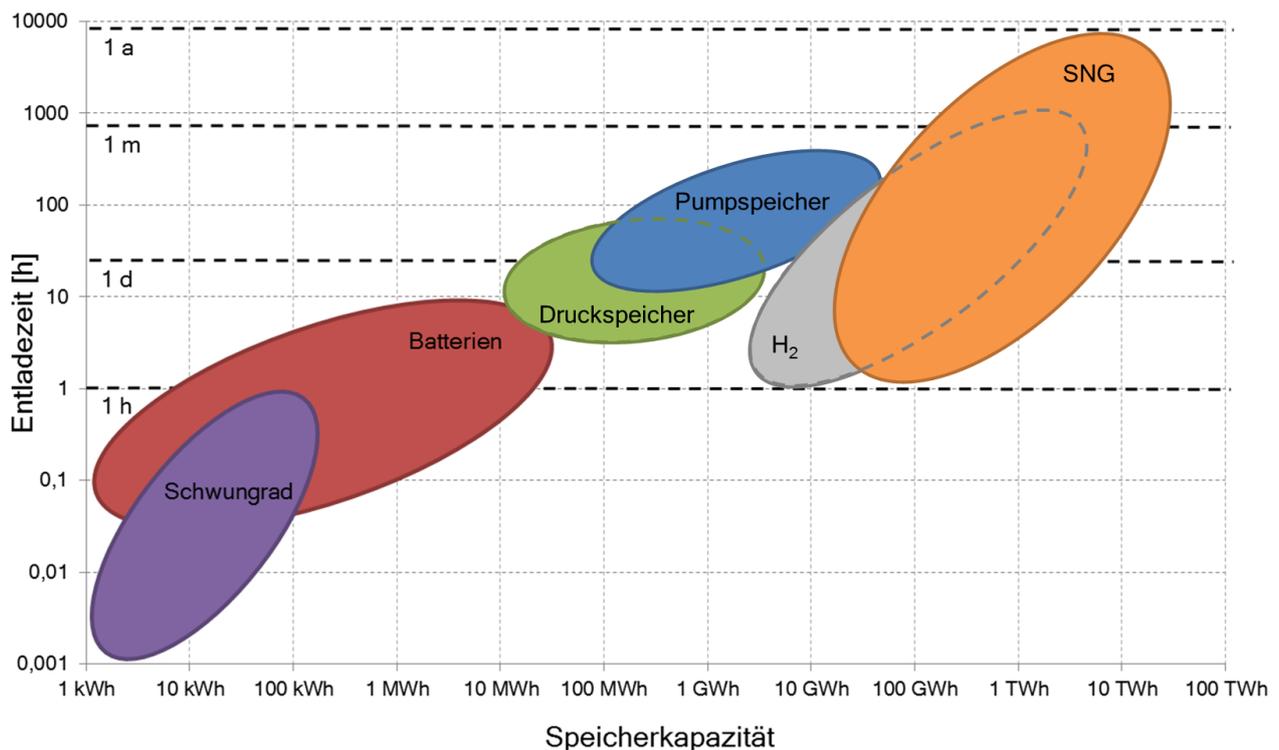


Abbildung 2.2.: Entladungszeit und Speicherkapazität verschiedener Stromspeichersysteme; H<sub>2</sub>, SNG die Untertage-Ausspeicherung beinhaltet die Rückverstromung in GuD-Kraftwerken; nach [41].

### 2.1.1. Umweltschadstoff CO<sub>2</sub>

Die Emissionen des farblosen, geruchlosen, gut wasserlöslichen und nicht brennbaren Gases CO<sub>2</sub> aus fossilen Brennstoffen werden im Allgemeinen direkt mit der klimaschädlichen Wirkung bzw. dem Treibhauseffekt in Verbindung gebracht [3; 4; 70; 71]. Obwohl es aus thermodynamischer Sicht ein Endprodukt darstellt und sehr reaktionsträge ist, sind dessen Auswirkungen auf das globale Klima und die Atmosphärenchemie beträchtlich. CO<sub>2</sub> absorbiert Strahlung im mittleren Infrarotbereich (3-50 μm) und strahlt diese teilweise an die Erde zurück, was einen Beitrag zum natürlichen, lebensnotwendigen Treibhauseffekt leistet. Im Gegensatz zu anderen natürlichen Treibhausgasen (v.a. Wasserdampf) absorbiert CO<sub>2</sub> auch im atmosphärischen Fenster in einem Wellenlängenbereich zwischen 8 und 11 μm, was den Hauptteil der anthropogenen Erderwärmung durch CO<sub>2</sub> verursacht [3; 4]. Der Anteil in der Troposphäre ist in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich auf ca. 0,04 Vol-% (Abbildung 2.3) angestiegen [72], was sich in einer Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur und einer Klimaveränderung niederschlägt. Das Treibhauspotential (bezogen auf 100 Jahre Verweildauer in der Atmosphäre) typischer Treibhausgase beträgt [73]

- CO<sub>2</sub>: 1 (per Definition, dient als Vergleichswert),
- CH<sub>4</sub>: 21,
- N<sub>2</sub>O: 310 und
- SF<sub>6</sub>: 23.900.

Zwar ist das Treibhauspotential im Vergleich zu anderen Treibhausgasen sehr gering, jedoch wird Kohlendioxid in sehr großen Mengen in die Atmosphäre eingebracht. In der Europäischen Union wird eine faktische Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes auf Null bis 2050 angestrebt, um die globale Erderwärmung auf weniger als 2 °C zu begrenzen. Dabei ist festgesetzt die Emissionen bereits 2020 um 20 % gegenüber dem Stand von 1990 und 2030 um 40 % zu reduzieren. Zusätzlich sind im Zeitraum von 2013 bis 2020 weitere Klimaschutzaktivitäten im Rahmen der zweiten Phase des Kyoto-Protokolls zu setzen [74]. Zur Erreichung dieser Ziele werden verschiedene Ansätze verfolgt. Neben den systemischen Ansätzen wie die Verwendung von alternativen, CO<sub>2</sub>-armen Energiequellen und biogenen, CO<sub>2</sub>-neutralen Brennstoffen, der Steigerung der Systemeffizienz sind nach wie vor End-of-Pipe-Technologien wie CCS (Carbon Capture and Storage) ein Thema [13; 75–78].

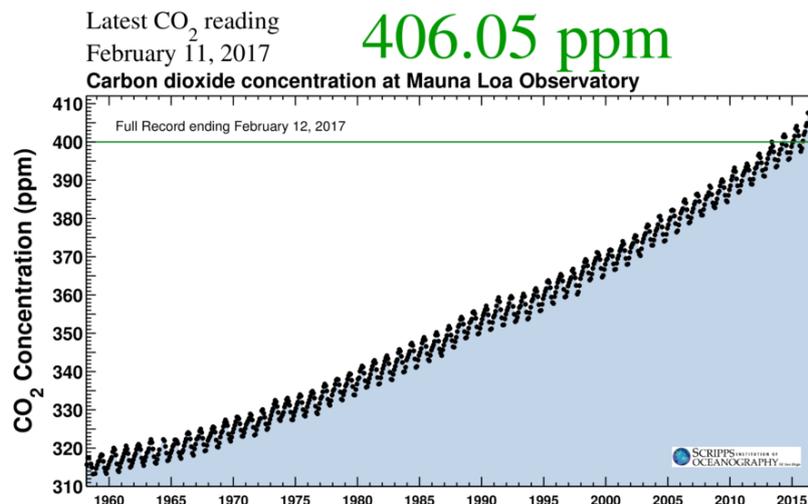


Abbildung 2.3.: „Keeling Curve“ - Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration von 1958 bis Februar 2017, gemessen am Observatorium Mauna Loa, Hawaii [79].

### 2.1.2. Von CCS zu CCU

Ursprünglich wurde der Sequestrierung von  $\text{CO}_2$ , Carbon Capture and Storage CCS, eine große Bedeutung zur Begrenzung der Treibhausgasemissionen und so zur Erreichung der Klimaziele eingeräumt. Dabei wird über geeignete Trennmethode wie Gaswäschen, adsorptiven Membranverfahren oder Chemical-Looping-Prozesse ein möglichst hoher  $\text{CO}_2$ -Anteil aus Rauch- bzw. Abgasen entfernt und als hochkonzentriertes Gas in geologischen Formationen dauerhaft gespeichert. Während diese Technologie anfangs großen Zuspruch erfuhr, wuchsen nach und nach Zweifel an der Sicherheit einer Langzeitspeicherung von  $\text{CO}_2$  [80]. Folglich wurde in vielen europäischen Ländern die großtechnische Einspeisung von  $\text{CO}_2$  auf kleine Mengen für Versuchsbetriebe begrenzt, so auch in Österreich [81]. Mittlerweile spielt CCS in Europa nurmehr eine untergeordnete Rolle, während eine alternative Technologie zunehmend in den Vordergrund rückt.

„ $\text{CO}_2$  ist wie ein leerer Akku, man muss ihn nur aufladen.“ [82] Dieser Gedanke wird in Prozessrouten zur Nutzung von Kohlendioxid aufgegriffen, um aus dem Abfallprodukt ein Erdgassubstitut, Karbonate, höhere Kohlenwasserstoffe, aber auch Basischemikalien (Chemierohstoffe) für die Kunststoff- und chemische Industrie herzustellen. Diese Verfahren werden unter dem Überbegriff CCU - Carbon Capture and Utilization (auch CCU - Carbon Capture and Usage, CCR - Carbon Capture and Recycling oder CCC - Carbon Capture/Cycling) zusammengefasst. Übersichtsartikel und Reviews zur  $\text{CO}_2$ -Nutzung sind in [47; 83–86] zu finden. Im Sinne von klimafreundlichen Brennstoffen und  $\text{CO}_2$ -Recycling ist die CCU-Variante jedenfalls der CCS-Option vorzuziehen, allerdings sind Umwandlungsschritte mit erhöhtem Energieeinsatz verbunden. Eine Übersicht möglicher Prozesswege ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

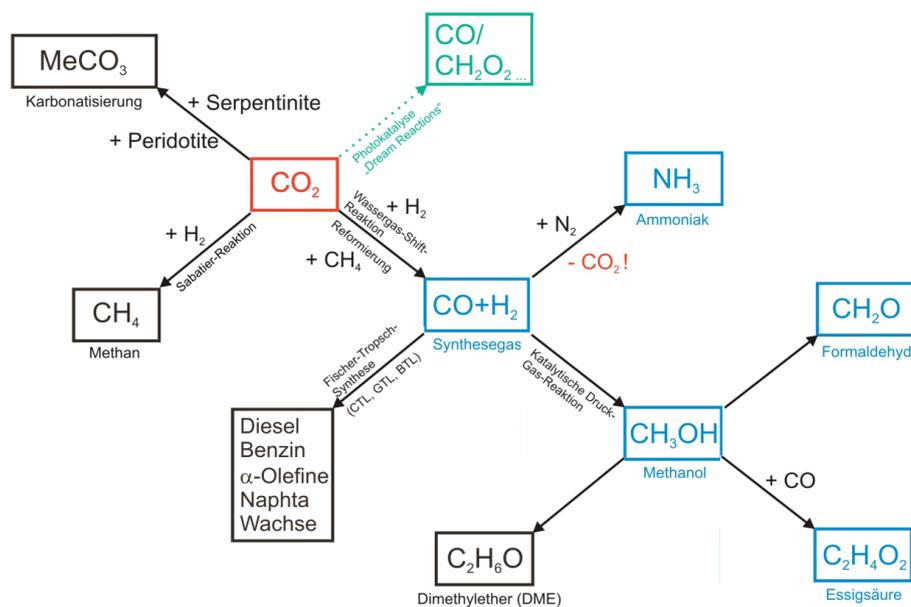


Abbildung 2.4.: Überblick über ausgewählte chemische Verwertungsrouten für  $\text{CO}_2$  [47].

Als besonders vielversprechend sind aus heutiger Sicht die Methanisierung im Kontext von Power-to-Gas (siehe Kapitel 2.2.2), sowie die Erzeugung von Kraftstoffen bzw. Synthesegas aus  $\text{CO}_2$ . Diese Prozesse sind im Gegensatz zu den anderen Verwertungswegen bereits in einem ausgereiften Stadium und finden auch heute schon Anwendung. Speziell die Herstellung von SNG ist vergleichsweise einfach und benötigt weniger Umwandlungsschritte als die Produktion höherer Kohlenwasserstoffe. Jedoch ist hervorzuheben, dass bei kommerziellen Methanisierungsanlagen größtenteils Synthesegasmischungen als Edukte verwendet werden, die über einen sehr geringen  $\text{CO}_2$ -Anteil bei gleichzeitig hohem  $\text{CO}$ -Anteil verfügen. Des Weiteren konkurrieren die Produkte mit am Markt verfügbaren Erzeugnissen aus groß-

tenteils fossilen Quellen. Ein SNG aus der Methanisierung steht in direktem Preiskampf mit fossilem Erdgas und Biogas, was die Markteinführung zusätzlich erschwert. Ähnliches gilt für flüssige Kraftstoffe oder die Erzeugung von Rohstoffen für die chemische Industrie wie Methanol oder Dimethylether, welche deutlich kostengünstiger aus Erdöl gewonnen werden können. Die Vielzahl an Forschungseinrichtungen, die weltweit an der Weiterentwicklung dieser Thematiken forschen, unterstreicht jedoch das hohe Potential der Technologien. Aktuelle Entwicklungen innerhalb der Europäischen Union betreffend der „Renewable Energy Directive RED“ könnten den Markt für erneuerbare Treibstoffe grundlegend ändern und ökonomisch wesentlich attraktivere Rahmenbedingungen ermöglichen. In einem Vorschlag der Europäischen Kommission wird auf die wichtige Rolle von nachhaltigen Bio-Treibstoffen hingewiesen [87]. Um die angestrebten 10 % an erneuerbaren Energien im Transportsektor zu erreichen werden künftig große Mengen an nachhaltigen Treibstoffen eingesetzt, was eine große Chance für Ersatztreibstoffe aus der Power-to-Gas- oder Power-to-Liquid - Prozessroute darstellt.

Die Karbonatisierung, also die Herstellung von Karbonaten durch Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit geeigneten oxidischen Mineralen wird ebenfalls als mengenmäßig aussichtsreiche Option mit sehr großem  $\text{CO}_2$ -Nutzungspotential angesehen, wobei die Bewegung der benötigten Materialströme sich in energetischem Aufwand und somit in einer schlechten Wirtschaftlichkeit niederschlägt [47]. Nachdem es sich um einen vergleichsweise wenig erforschten Prozess handelt und verschiedene Arbeitsgruppen die Weiterentwicklung der Technologie vorantreiben [85; 88–90], ist eine großtechnische, wirtschaftlich tragbare Anwendung nicht gänzlich ausgeschlossen.

Einige der anderen angedachten Verfahrensrouten wie Photokatalyse, „Dream Reactions“ und die Nutzung für Mikroalgenwachstum befinden sich noch im Stadium der Grundlagenforschung bzw. im Pilotmaßstab. Generell wird den biologischen Prozessen eine vielversprechende Zukunft vorausgesagt, da die Mikroorganismen im Gegensatz zu den chemisch-katalytischen Prozessen meist unempfindlicher gegenüber Verunreinigungen sind und in den letzten Jahren große Entwicklungsfortschritte [44; 91–98] erzielt werden konnten. Ein wesentlicher Vorteil liegt in der sehr günstigen Lage des thermodynamischen Gleichgewichts, da die mikrobioelle Umsetzung bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Die Unempfindlichkeit der Mikroorganismen auf klassische Katalysatorgifte wie z.B. Schwefelverbindungen und kurze An- und Abfahrzeiten bzw. das rasche Ansprechen der  $\text{CO}_2$ -Umsetzung könnte speziell für lastflexible Energiespeicherungsanwendungen entscheidende Vorteile bringen [44]. In nachstehender Tabelle 2.2 werden die genannten Verfahrenswege gegenübergestellt und deren Charakteristika zusammengefasst. Auf die Methanisierungsverfahren wird im Unterkapitel 2.2.2.1 detaillierter eingegangen.

Tabelle 2.2.: Bewertung der Verfahrenswege, aus [47].

Verfahrensweg	Mengenpotential	Limitierungen	Stand der Technik
<b>Methanisierung</b>	hoch (Bereich Gt $\text{CO}_2$ /a)	(regenerativer) $\text{H}_2$ notwendig	industriell ausgereift
<b>Kraftstoffe</b>	hoch (ca. 2 Gt $\text{CO}_2$ /a)	kurzzeitige Bindung, aufwändige Raffination	Teilschritte in Anwendung
<b>Chemierohstoffe</b>	gering (max 0,3 Gt $\text{CO}_2$ /a)	notwendige Reinheit des $\text{CO}_2$ , (regenerativer) $\text{H}_2$	vereinzelte Anwendung
<b>Karbonatisierung</b>	sehr hoch (mehrere Gt $\text{CO}_2$ /a)	energetischer Aufwand, Wirtschaftlichkeit	Umsetzungen im Pilotmaßstab
<b>Mikroalgen</b>	gering bis mittel (Bereich Mt $\text{CO}_2$ /a)	Ausbeute, Flächenbedarf, Gesamt $\text{CO}_2$ -Bilanz	Umsetzungen im Pilotmaßstab
<b>Photokatalyse, Dream Reactions</b>	unbekannt	Katalysatoren und Verfahren	Grundlagenforschung

## 2.2. Power-to-Gas

Unter dem Begriff „Power-to-Gas“ (kurz PtG oder P2G) wird die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie bzw. deren Bindung an einen stofflichen Energieträger verstanden. Im konkreten Fall handelt es sich um die gasförmigen Energieträger  $H_2$  und  $CH_4$ . Bei einer Konversion zu flüssigen Kohlenwasserstoffen spricht man häufig von „Power-to-Fuel“, „Power-to-Liquids“ oder „Power-to-X“. Alle Umwandlungsrouten haben die Wasserelektrolyse als Kernelement, in der die eigentliche Konversion von elektrischer Energie stattfindet, indem Wasser in  $H_2$  und  $O_2$  gespalten wird. Die nachfolgenden Prozessschritte dienen nurmehr der Veränderung des stofflichen Energieträgers und sind stark von der beabsichtigten Anwendung abhängig. In der vorliegenden Arbeit wird Power-to-Gas als zweistufiger Prozess, bestehend aus Elektrolyse und Konversion zu Methan verstanden. In Abbildung 2.5 ist die PtG-Technologie schematisch dargestellt. Ausgehend von elektrischer Energie, bevorzugt aus erneuerbaren Quellen (rot), wird der Strom prioritär ins Stromnetz eingespeist. Bei fluktuierender Erzeugung kann es jedoch zum Auftreten von Residuallasten kommen, welche in einer Wasserelektrolyse zur Erzeugung von Wasserstoff  $H_2$  (blau) genutzt werden können. Im folgenden Prozessschritt, der Methanisierung, wird Kohlendioxid  $CO_2$  (grau) und Wasserstoff  $H_2$  zu Methan  $CH_4$  (orange) umgewandelt, welches nahezu unbegrenzt ins Erdgasnetz eingespeist und folglich einem Speicher oder einer der vielen Verwertungsrouten zugeführt werden kann.

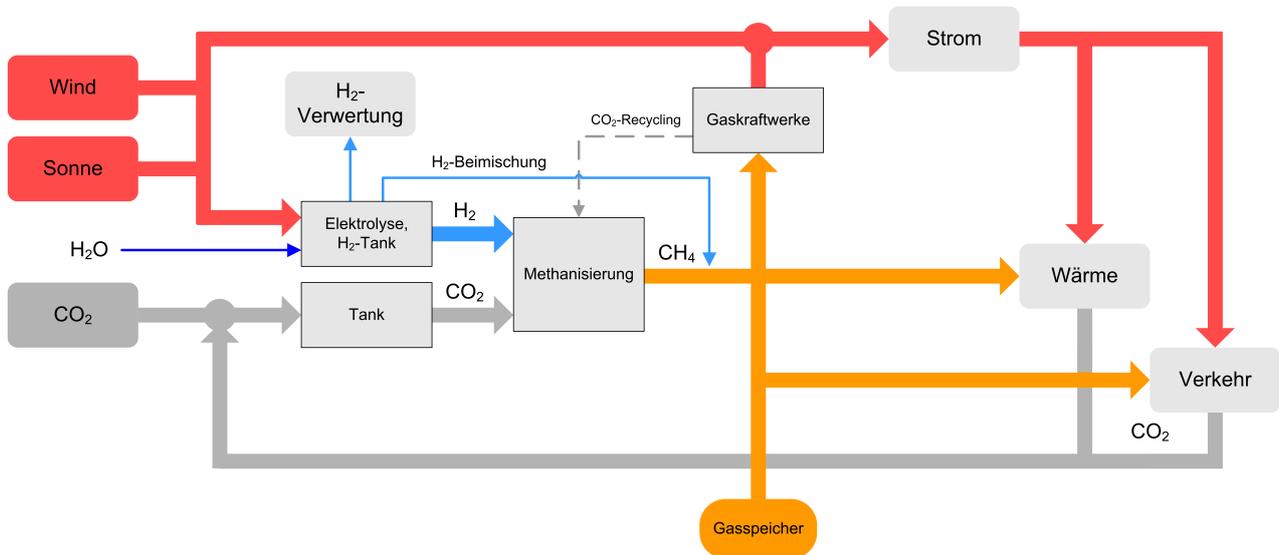


Abbildung 2.5.: Fließbild des Power-to-Gas Konzeptes zur Konversion elektrischer Energie in  $CH_4$ , nach [75].

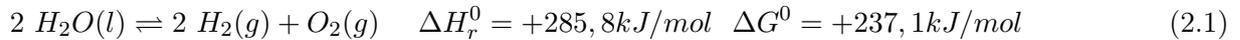
Der PtG-Prozess setzt sich somit aus bekannten Einzelprozessen zusammen, welche innerhalb des Verfahrens kombiniert werden, um in einer neuen Anwendung elektrische Energie stofflich zu speichern.

PtG wird weltweit intensiv erforscht und weiterentwickelt, wobei Deutschland eine Führungsrolle einnimmt. Eine Übersicht über die deutschen Power-to-Gas Projekte ist auf der eigens eingerichteten Website [www.powertogas.info](http://www.powertogas.info) [11] zu finden. Bailera et al. [99] veröffentlichten 2017 einen Review-Artikel zu globalen PtG-Aktivitäten.

### 2.2.1. Elektrolyse

In der Wasserelektrolyse wird  $H_2O$  durch elektrische Energie in  $H_2$  und  $O_2$  gespalten, wodurch die Energieumwandlung in chemische Energie erfolgt (vgl. Gleichung 2.1). Sie ist nicht nur das zentra-

le Element des PtG-Verfahrens, sondern auch die Schnittstelle zum Stromnetz, was weitreichende Konsequenzen für den Betrieb der gesamten Prozesskette hat. So ist eine PEM-Elektrolyse (Protonen-Austausch-Membran) äußerst lastflexibel und in der Lage sowohl ein Erzeugungsprofil von Windkraft- oder Photovoltaikanlagen zu verarbeiten, als auch am Primär- und Sekundärregelleistungsmarkt teilzunehmen.



Grundlegend stehen derzeit drei Elektrolyseur-Technologien zur Verfügung:

- Alkalische Elektrolyse - AEC: Alkaline Electrolysis Cell
- Saure Elektrolyse - PEMEC: Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell
- Hochtemperaturelektrolyse - SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell

Heute wird  $\text{H}_2$  weltweit fast ausschließlich durch Steam-Reforming gewonnen. Nur etwa 4 % werden durch Wasserelektrolyse hergestellt, wobei dieser größtenteils aus alkalischen Elektrolyseuren stammt [100]. Bei Neuanlagen wird die AEC jedoch zusehends von der PEM-Elektrolyse verdrängt. Speziell bei PtG-Verfahren werden hauptsächlich PEMEC Aggregate eingesetzt, da sie einen geringeren Platzbedarf haben und bei deutlich höheren Druckniveaus arbeiten können, was ggf. Vorteile für Nachfolgeprozesse wie Methanisierung und Einspeisung in das Gasnetz bringt. Alkalische Elektrolyseure sind im Druckbetrieb nur bedingt empfehlenswert, da es zu  $\text{H}_2$ -Verlusten zur  $\text{O}_2$ -Seite (Anode) kommen kann, was wiederum sicherheitstechnische Probleme nach sich zieht [101]. Die Hochtemperaturelektrolyse wurde in den letzten Jahren stark weiterentwickelt und die Markteinführung im niedrigen Leistungsbereich ist bereits absehbar [102]. Aufgrund des hohen Wärmebedarfs der SOEC ist eine Kombination mit der exothermen Methanisierung jedenfalls eine interessante Verschaltung und Gegenstand zukünftiger Forschungsprojekte. Die wichtigsten Eigenschaften der drei Technologien sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Als jüngste Entwicklungen wurde von Mulder et al. [103] der „Battolyser“, eine Kombination von Ni-Fe Batterie und alkalischer Elektrolyse vorgestellt. Die Integration einer elektrochemischen und chemischen Speichertechnologie in nur einem Gerät kann eine effiziente und robuste Stromspeicherung über kurze (Batterie) oder lange ( $\text{H}_2$ ) Zeiträume ermöglichen.

Tabelle 2.3.: Vergleich der Elektrolyse-Technologien, eigene Zusammenstellung nach [48; 53; 100; 104–107].

	AEC	PEMEC	SOEC
<b>Kathodenreaktion</b>	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
<b>Anodenreaktion</b>	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^-$
<b>Ladungsträger</b>	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{O}^{2-}$
<b>Arbeitstemperatur</b>	40 - 90 °C	50 - 80 °C	500 - 1000 °C
<b>Arbeitsdruck</b>	<30 bar	<350 bar	<25 bar
<b>Wirkungsgrad<sup>1</sup></b>	50 - 80 %	55 - 70 %	>90 %
<b>Stromdichte</b>	200 - 500 mA/cm <sup>2</sup>	1000 - 2000 mA/cm <sup>2</sup>	300 - 600 mA/cm <sup>2</sup>
<b>H<sub>2</sub>-Reinheit</b>	>99,5 %	>99,99 %	nicht verfügbar
<b>Entwicklungsstand</b>	kommerziell erhältlich	kommerziell erhältlich <sup>2</sup> industrielle Forschung <sup>3</sup>	Grundlagenforschung

<sup>1</sup> basierend auf oberem Heizwert

<sup>2</sup> geringe Leistungen <MW

<sup>3</sup> große Leistungen >MW

## 2.2.2. Methanisierung

In der Methanisierung werden Wasserstoff  $H_2$  und Kohlendioxid  $CO_2$  oder Kohlenmonoxid  $CO$  zu Methan  $CH_4$  und Wasserdampf  $H_2O$  umgewandelt. Die Sabatier-Reaktionen (Gleichungen 2.2 und 2.3), häufig auch als Sabatier-Prozess bezeichnet (benannt nach dem Entdecker Paul Sabatier, 1902, gemeinsam mit Jean Baptiste Senderens [108]), läuft stark exotherm ab und wird durch die Metalle der Eisen-, Kobalt- und Nickelgruppen (Nebengruppen 8-10) katalysiert, wobei Nickel aus Preis-Leistungs-Gründen nach wie vor am häufigsten eingesetzt wird. Ursprünglich wurde der Prozess vor allem zur Entfernung von Spuren von  $CO$  bei der Ammoniak-Herstellung eingesetzt, später zur Herstellung von SNG aus Synthesegasprodukten einer Kohlevergasung.  $CH_4$  ist der Hauptbestandteil (in Österreich  $>97$  Vol-% [109]) von Erdgas und das SNG kann daher nahezu unbegrenzt in das Erdgasnetz eingespeist werden. Somit wird auch die direkte Nutzung der etablierten und sehr weit verbreiteten Erdgasanwendungen und deren Infrastruktur ermöglicht. Die Umwandlung von  $H_2$  in  $CH_4$  ist trotz des zusätzlichen Energieaufwandes und des einhergehenden Wirkungsgradverlustes eine sehr aussichtsreiche Option zur Speicherung erneuerbarer Energien.

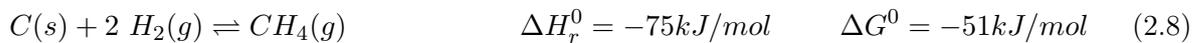
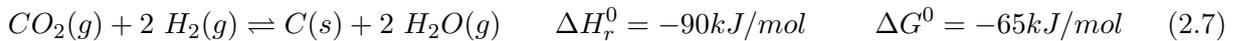
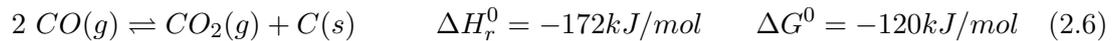
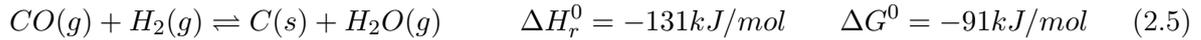
Sabatier-Reaktion:



Die Verbindung zwischen den beiden Reaktionsgleichungen kann über die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (WGS, Gleichung 2.4) hergestellt werden. Sie wird von den Methanisierungskatalysatoren ebenfalls katalysiert und läuft als Parallelreaktion ab. Dies wird vor allem im Bereich der Kohletechnik genutzt um bei Synthesegasanwendungen kostengünstig  $H_2$  zu erzeugen und gemeinsam mit einer nachfolgenden Rectisol-Wäsche das  $H_2$ :C-Verhältnis günstig zu beeinflussen.



Die volumenmindernden Reaktionen werden thermodynamisch durch erhöhte Drücke bevorzugt, wobei Berechnungen zeigen, dass ab ca. 20 bar keine signifikante Steigerung des Gleichgewichtsumsatzes mehr zu erwarten ist (siehe Abbildung 2.13 in Kapitel 2.4.1). Es ist zu beachten, dass durch hohe Betriebsdrücke entsprechend größere Wärmemengen abzuführen sind, was sich negativ auf die Gesamtleistung des Systems auswirken kann. Daher ist die Auswahl und das Design eines geeigneten Reaktorsystems ein wesentlicher Faktor bei der Prozessplanung. Die verschiedenen Reaktorsysteme Festbett-, Waben-, Wirbelschicht- und Dreiphasen-Methanisierung werden in den nachstehenden Unterkapiteln erläutert. Abhängig von Katalysator, Reaktor und Systemdruck ist ein optimales Temperaturfenster anzustreben, bei welchem die Einflüsse der Thermodynamik und der Reaktionskinetik bestmöglich berücksichtigt werden. Temperaturen von unter  $200$  °C sind jedenfalls zu vermeiden, da es allenfalls zur Bildung von toxischen Nickelverbindungen (Nickeltetracarbonyl  $[Ni(CO)_4]$ ) kommen kann. Gängige Methanisierungsprozesse werden im Bereich von  $250$  -  $450$  °C betrieben [38; 65]. Weitere relevante, konkurrierende Reaktionen im Kontext der  $CO_2$ -Methanisierung sind die  $CO$ -Shift-Reaktion (2.5), das Boudouard-Gleichgewicht (2.6), die Kohlenstoffabscheidung aus  $CO_2$  (2.7) und die Kohlenstoffvergasung (2.8).



### 2.2.2.1. Methanisierungsverfahren

#### 2.2.2.1.1. Festbettmethanisierung

Festbettverfahren stellen den Stand der Technik zur Entfernung von geringen  $CO_2$ -Mengen aus Gasgemischen dar, wodurch die abzuführenden Wärmemengen stark limitiert werden. Zur Erzeugung von SNG hingegen müssen die Verfahren entsprechend adaptiert werden, indem Reaktorkaskaden mit Zwischenkühlungen und/oder Gaskreisläufen ergänzt werden. So wurden eine Vielzahl von Festbettmethanisierungsverfahren entwickelt, welche sich im Wesentlichen nur durch die Anzahl der Reaktoren und die Wärmeabfuhr bzw. Gas-Kreislaufführung unterscheiden. In den Reviews von J. Kopyscinski et al. [65] und S. Rönsch et al. [31; 33] wird detailliert auf die Prozesse eingegangen. Stellvertretend wird der Lurgi-Prozess zur Methanisierung von CO vorgestellt, welcher auch im industriellen Maßstab umgesetzt wurde.

Der Lurgi-Prozess umfasst zwei adiabate Festbettreaktoren, wobei ein Teilstrom aus dem ersten Reaktor im Kreislauf geführt wird, um die Reaktortemperatur zu begrenzen. Zusätzlich wird über einen Economizer und zwei Wärmeübertrager die Reaktionswärme abgeführt. Das Prozessschema ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Eintrittstemperatur in R1 beträgt  $300^\circ\text{C}$ . Obwohl durch die Kreislaufführung bereits 53,3 Vol-%  $CH_4$  im Reaktionsgas enthalten sind erreicht der Gasstrom am Reaktoraustritt eine Temperatur von  $450^\circ\text{C}$ . Nach einer Zwischenkühlung steigt im zweiten Reaktor die Temperatur von  $260^\circ\text{C}$  auf  $315^\circ\text{C}$  an. Das Produktgas enthält neben 76 Vol-%  $CH_4$  noch größere Mengen an  $CO_2$  (ca. 21 Vol-%) und Spuren von  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2^+$  und  $N_2$  (abhängig von Eduktgaszusammensetzung), was weitere Aufbereitungsschritte erfordert.

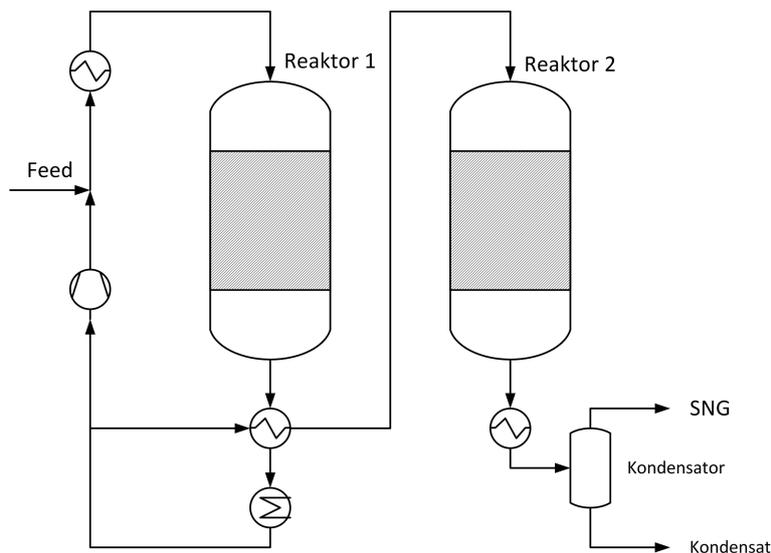


Abbildung 2.6.: Vereinfachtes Fließbild des Lurgi-Prozesses, nach [65; 110].

Nachdem der Prozess an den Standorten von SASOL in Sasolburg (Südafrika) [65] und OMV in Schwechat (Österreich) [65] erfolgreich im Pilotmaßstab getestet wurde, folgte die Errichtung der ersten kommerziellen SNG-Produktion aus Kohle in North Dakota (Great Plains Synfuels Plant, USA). Ausgehend von 14 Kohlevergasern wird in einem Shift-Reaktor (vgl. Gleichung 2.4) der Anteil an  $H_2$  deutlich erhöht. Das dabei entstandene  $CO_2$  wird anschließend gemeinsam mit Schwefelverbindungen in einer Rectisol-Wäsche mit Methanol abgetrennt und so das gewünschte  $H_2:C$ -Verhältnis eingestellt. Die Entschwefelung ist ein essentieller Teilschritt in der Prozesskette, da die Katalysatorstandzeit direkt mit der Konzentration an Schwefelverbindungen verbunden ist. So wird mit der Rectisolwäsche ein Restgehalt an Gesamtschwefel von 20 ppb erreicht, was zu einer Katalysatorlebensdauer von etwa 4 Jahren führt. Im nachgeschalteten Lurgi-Prozess erfolgt die Umsetzung zu SNG, welches komprimiert, getrocknet, von  $CO_2$ -Rückständen befreit und schlussendlich in das Erdgasnetz eingespeist wird [31; 65]. Ein vereinfachtes Fließbild der Great Plains Synfuel Plant ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

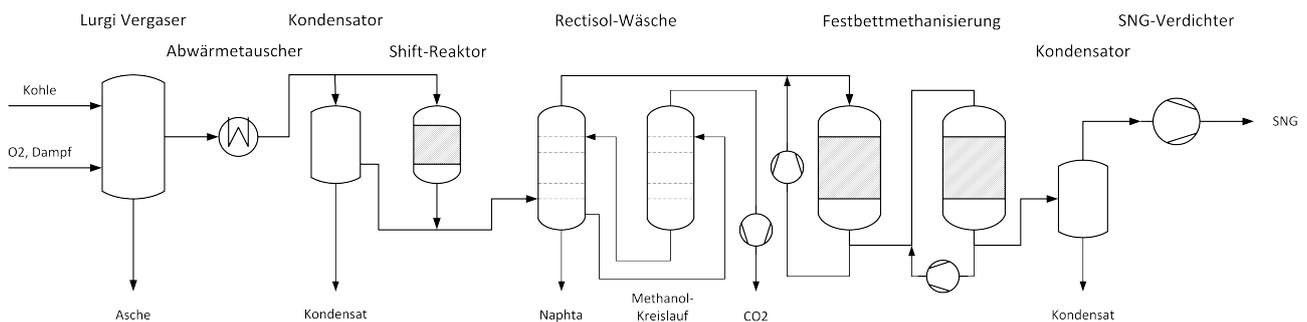


Abbildung 2.7.: Vereinfachtes Fließbild der Great Plains Synfuel Plant mit Lurgi-Prozess, nach [65; 110].

Im Bereich der  $CO_2$ -Methanisierung im Kontext von Power-to-Gas sind nur wenige Anlagen im Pilot- bzw. kommerziellen Maßstab errichtet worden, wovon sich jedoch der Großteil auf Aktivitäten in Deutschland zurückführen lässt. Nachdem in den 1980er Jahren die Entwicklung von PtG vor allem

in Japan stattfand, ist seit etwa 2005 Deutschland führend in der Forschung und Weiterentwicklung dieser Technologie. Eine Auflistung der Anlagen ist in Tabelle 2.4 zu finden.

Tabelle 2.4.: Aktuelle CO<sub>2</sub>-Methanisierungsprojekte im Pilot- und kommerziellen Maßstab (ohne Einsatz von Koksofengas); nach [33].

Projekt	Ort	Leistungs- aufnahme	Methanisierung	Status
Hashimoto CO <sub>2</sub> recycling plant (IMR)	Sendai (Japan)	-	IMR	Pilotanlage 1996 (außer Betrieb)
PtG ALPHA Bad Hersfeld (ZSW, IWES)	Bad Hersfeld (D)	25 kW	Etogas/ZSW	Pilotanlage 2012 <sup>1</sup>
PtG ALPHA Morbach (Juwi AG, ZSW, Etogas)	Morbach (D)	25 kW	Etogas/ZSW	Pilotanlage 2011 <sup>1</sup>
PtG ALPHA Stuttgart (ZSW, IWES, Etogas)	Stuttgart (D)	25 kW	Etogas/ZSW	Pilotanlage 2009 <sup>1</sup>
PtG Versuchsanlage Stuttgart (ZSW, IWES, Etogas)	Stuttgart (D)	250 kW	Etogas/ZSW	Pilotanlage 2012
PtG Versuchsanlage Rapperswil (Erdgas Obersee AG, Etogas, HSR)	Rapperswil (CH)	25 kW	Etogas/ZSW	Pilotanlage 2014 <sup>1</sup>
E-Gas/PtG BETA (ZSW, Audi, Etogas, EWE, IWES)	Werlte (D)	6300 kW	MAN	Kommerzieller Betrieb 2013

<sup>1</sup> Verwenden den selben mobilen Methanisierungsreaktor; Zeitgleicher Betrieb nicht möglich.

Es ist hervorzuheben, dass derzeit nur Festbettmethanisierungen als kommerziell erhältliche Verfahren angeboten werden, während die übrigen Technologien den Sprung zur Kommerzialisierung noch nicht geschafft haben. Eine Auflistung der am Markt verfügbaren Methanisierungsverfahren ist in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Tabelle 2.5.: Am Markt verfügbare Methanisierungsverfahren, nach [33].

C-Quelle	Lieferant	Konzept	Name der Technologie
CO	Haldor Topsoe	3-4 adiabatische Festbettreaktoren mit Gaskreisläufen und Zwischenkühlung	TREMP
CO	Air Liquide (ehemals Lurgi)	2 adiabatische Festbettreaktoren mit Gaskreisläufen und Zwischenkühlung	Lurgi Methanisierung
CO	Johnson Matthey	3 adiabatische Festbettreaktoren mit Gaskreisläufen und Zwischenkühlung	HICOM
CO	Linde	1 isothermer Festbettreaktor mit internem Wärmeübertrager	Linde Methanisierung
CO	Clariant & Foster Wheeler	3 Festbettreaktoren mit Dampfzugabe, ohne Gaskreislauf	Vesta
CO <sub>2</sub>	Hitachi Zosen INOVA (ehemals Etogas)	Festbettreaktor oder Plattenreaktor mit Dampfkühlung	Etogas Methanisierung
CO <sub>2</sub>	MAN	1 isothermer Festbettreaktor mit Solekühlung	MAN Methanisierung
CO <sub>2</sub>	Outotec	Hordenreaktor mit Zwischenkühlung, mit Wabenkatalysatoren	Outotec Methanisierung

### **2.2.2.1.2. Wabenmethanisierung**

Wabenreaktoren sind den Festbettreaktoren grundsätzlich sehr ähnlich und werden meist als eine Variante der Festbettverfahren genannt. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen in der strukturierten Ausführung der Katalysatoren. Waben aus Metall (gerollte Folien) oder Keramik (Extrudat) bieten neben dem geringen Druckverlust auch den Vorteil der erleichterten Wärmeabfuhr durch den besseren radialen Wärmetransport, weshalb der apparative und energetische Aufwand für Zwischenkühlungen geringer gehalten werden können. Im Rahmen der Methanisierungstechnologie sind Wabenreaktoren bisher nur im Forschungsmaßstab eingesetzt worden, jedoch sind Umsetzungen im Demonstrationsmaßstab geplant [111; 112].

### **2.2.2.1.3. Wirbelschichtmethanisierung**

Der Einsatz von Wirbelschichtreaktoren hat sich für heterogen-gaskatalytische Reaktionen mit hoher Wärmeentwicklung im klein- als auch im großtechnischen Maßstab bewährt. Durch die intensive Durchmischung innerhalb des Wirbelbettes kann nahezu eine isotherme Reaktionsführung erzielt werden, was die Steuerung und Kontrolle der Reaktion stark erleichtert. Die Wärmeabfuhr durch Einbauten als auch der Austausch von Katalysatoren durch zirkulierende Wirbelschichten sind im Gegensatz zu Festbettreaktoren deutlich vereinfacht. Nachteilig sind jedoch die erhöhten Abrasions- und Erosionsraten von Reaktor, Einbauten und Katalysatorteilchen zu bewerten. Außerdem verfügen Wirbelschichtreaktoren technologiebedingt nur über ein enges Betriebsfenster. Im Vergleich zur Festbettmethanisierung haben sich die Wirbelschichtverfahren daher kaum durchsetzen können und sind auf wenige Versuchs- und Pilotanlagen begrenzt. Hervorzuheben ist dennoch der in Deutschland entwickelte Comflux-Prozess, welcher vom Paul-Scherrer Institut PSI aufgegriffen und u.a. am Standort Güssing (AUT) erfolgreich umgesetzt wurde [33; 64; 65; 68; 69].

### 2.2.2.1.4. Dreiphasen-Methanisierung

Im Gegensatz zu den Festbett- und Wirbelschichtverfahren wird bei der Dreiphasen-Methanisierung (auch Liquid-Phase-Methanation genannt) ein flüssiges Wärmeträgermedium eingesetzt, um die Reaktionswärme effektiver abtransportieren zu können. Dabei wird der pulverförmige Katalysator im Wärmeträger (Mineralöl, Silikonöl, ionische Flüssigkeiten) dispergiert und das Reaktionsgas eingeblasen, wobei die Flüssigphase am Kopf abgezogen, gekühlt und anschließend rückgeführt wird. Die Methanisierung im Blasensäulenreaktor gewährleistet sehr gute Wärmeabfuhr und Temperaturkontrolle wodurch ein nahezu isothermer Betrieb realisiert werden kann. Aufgrund der einfachen Temperierung eines Wärmeträgers kann eine Dreiphasen-Methanisierung lastflexibler betrieben und längere Stand-By-Zeiten erleichtert werden. Dennoch hat sich die Technologie aufgrund ökonomischer Hindernisse und Problemen mit der Stabilität des Wärmeträgers nicht etabliert, wobei verstärkte Forschungsaktivitäten eine Weiterentwicklung des Verfahrens versprechen [19; 20; 25–28; 65].

In Tabelle 2.6 sind die wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Methanisierungsverfahren nochmals zusammengefasst.

Tabelle 2.6.: Vergleich der verschiedenen Methanisierungskonzepte, nach [19].

Verfahren	Festbett	Waben	Wirbelschicht	Dreiphasen
Wärmeabfuhr	-	0/+	+	++
Wärmekontrolle	--	0	0	++
Stofftransport	0	+	++	-
Katalysatorbelastung	+	+	--	0
Flexibilität	--	0	--	+
Anzahl Reaktoren	--	k.A.	++	++

Eigenschaft: -- sehr schlecht, - schlecht, 0 neutral, + gut, ++ sehr gut

### 2.2.2.2. Anwendung

Das Power-to-Gas-Verfahren befindet sich noch in einem Frühstadium seiner technischen Umsetzung, wodurch alle Anwendungsoptionen derzeit nur schwer ökonomisch rentabel realisierbar sind. Im Umkehrschluss kann durch eine Veränderung der vorliegenden gesetzlichen, volks- und betriebswirtschaftlichen Rahmenbedingungen ein bevorzugtes Einsatzgebiet geschaffen werden. Mögliche Anwendungen der PtG-Technologie sind:

- Energiespeicherung (Schwankungsausgleich oder saisonal),
- Energietransport (Stromnetz vs. Gasnetz),
- „Greening“ von Energieträgern (erneuerbare Kraftstoffe) und
- Autarkielösungen.

Die Energiespeicherung in Form eines stofflichen Energieträgers verfügt über eine vergleichsweise hohe Energiedichte (druckabhängig), wodurch der Platzbedarf des Speichers erheblich gesenkt werden kann. Dementsprechend können bei geeigneter Speicherinfrastruktur große Speicherkapazitäten und lange Entladungszeiten von bis zu einem Jahr erzielt werden, wohingegen andere Speichervarianten wie Schwungräder, Batterien und Druckluftspeicher im Stunden- und Tagesbereich agieren (siehe auch Abbildung 2.2) [8; 41; 113]. In Tabelle 2.7 sind die verschiedenen Speicherfunktionen und deren Anforderungsprofil gegenübergestellt. Die Elektrolyse bzw. PtG wird lediglich bei der Speicheraufgabe „Systematischer Überschuss“ geführt, da hier die vergleichsweise ökonomisch sinnvollste Anwendung

zu erwarten ist. Dennoch sind andere Anwendungsgebiete technologisch möglich und bei entsprechenden Rahmenbedingungen auch wirtschaftlich rentabel umsetzbar, wobei selbiges gilt für die anderen genannten Beispiele.

Tabelle 2.7.: Übersicht der verschiedenen Speicherfunktionen und deren Anforderungsprofil [8].

Speicheraufgabe	Speicherfunktion	Anforderung Leistung	Anforderung Kapazität	Technologiebeispiele
Zufällige Schwankungen des Residuallastprofils um den Mittelwert	Glättung des Residuallastprofils	Relative (gleich) hohe Leistungsaufnahme und -abgabe	Geringe Kapazität	Pumpspeicherkraftwerk, Batterie, Schwungrad, sensibler thermischer Speicher
Systematischer Überschuss	Bereitstellung zusätzlicher Last	Angemessene Leistungsaufnahme	Möglichst unbegrenzte Kapazität	Elektrolyse (PtG)
Systematischer Unterschuss	Bereitstellung zusätzlicher Leistung	Angemessene Leistungsabgabe	Möglichst unbegrenzte Kapazität	Kraftwerk
Strukturierte Schwankungen	Zeitliche Verschiebung des Leistungsangebots	Unterschiedlich dimensionierte Leistungsaufnahme und -abgabe	Hohe Kapazität	Redox-Flow-Batterie Phase-Change-Materials

Ein oftmals unterschätztes Problem ist der Transport großer Energiemengen. Speziell die Hochspannungsnetze der Stromversorgung stehen im Fokus der Öffentlichkeit. Während eine Gasleitung unsichtbar im Erdreich verlegt und vergraben wird, sind Stromleitungen Einschnitte in die Landschaft und oft kontrovers diskutiert. Eine Verlagerung des Energietransports vom Strom- auf das Gasnetz ist zwar mit erheblichen Umwandlungsverlusten verbunden, erübrigt aber vielerorts den Ausbau der Hochspannungstrassen. Abbildung 2.8 veranschaulicht den Flächenbedarf von 380 kV Freileitungen im Vergleich zu erdverlegten Gasleitung bei gleicher Energietransportmenge.

Erneuerbar erzeugte Treibstoffe wie EE-H<sub>2</sub> oder EE-CH<sub>4</sub> (EE: erneuerbar erzeugt bzw. erneuerbare Energie) eröffnen bei geeigneten Rahmenbedingungen ein weiteres Geschäftsfeld und können als Substitut für konventionelle fossile Kraftstoffe eingesetzt werden. Während die höchste Anzahl an Zulassungen von CNG-Fahrzeugen (Compressed Natural Gas) in Südamerika zu finden ist [114], ist in Mitteleuropa Erdgas heute schon der beliebteste alternative Antrieb bei PKWs [115]. Anfang 2017 wurde die Gründung des „Hydrogen Council“, bestehend aus 13 führenden Unternehmen aus den Bereichen Energie, Verkehr und Industrie, verkündet. Zielsetzung der globalen Initiative ist die Etablierung der H<sub>2</sub>-Brennstoffzellentechnologie in breiten Anwendungen, von Mobilität, über Industrie bis hin zur Gebäudeheizung [116]. Auch als Autarkielösungen können PtG-Verfahren eine geeignete Anwendung finden, indem beispielsweise PV- (Photovoltaik) oder Windstrom als gasförmiger Energieträger in Drucktanks gespeichert wird um entlegene Gebiete mit Energie oder Treibstoff zu versorgen. Eine Realisierung von PtG-Konzepten erscheint unter den genannten Gesichtspunkten speziell in Japan als vielversprechend, da das Land weltweit das teuerste Erdgas in Form von LNG (Liquefied Natural Gas) importiert. Der Marktpreis liegt in etwa um den Faktor 1,4 über dem deutschen und um das 3,6-fache über dem amerikanischen Erdgaspreis [117], wodurch SNG früher einen konkurrenzfähigen Marktpreis erzielen kann als in anderen Marktwirtschaften. Eine vom Marktpreis vollständig entkoppelte Anwendung ist der Einsatz der Sabatier-Reaktion zur Bereitstellung von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in Raumfahrtanwendungen. Bei den derzeit auf Raumstationen eingesetzten Technologien handelt sich um eine Wasserelektrolyse zur O<sub>2</sub>-Erzeugung (OGA - Oxygen Generator Assembly) und eine Einheit zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus der Raumluft (CDRA - Carbon Dioxide Removal Assembly). Das abge-

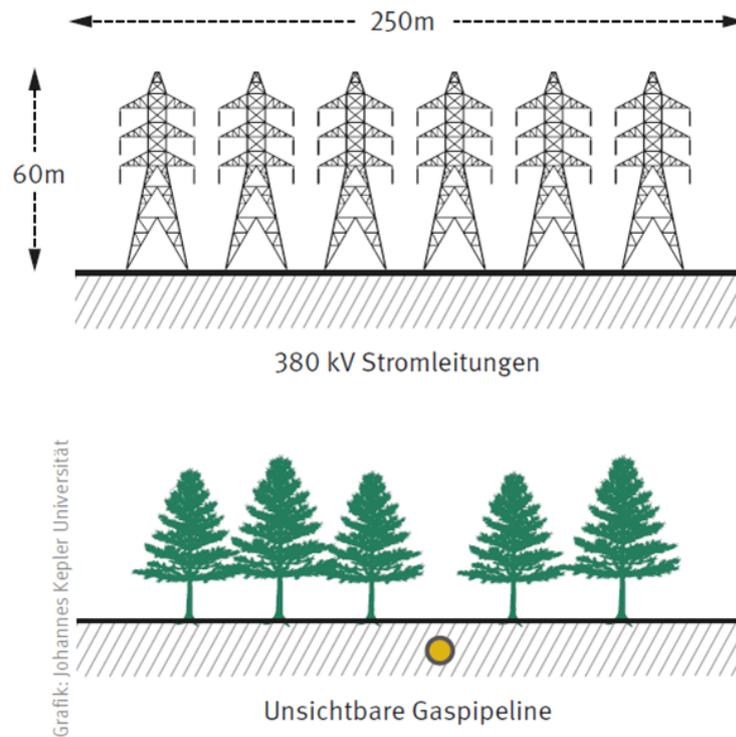


Abbildung 2.8.: Vergleich des Flächenbedarfs von 380 kV Hochspannungsleitungen und einer Gasleitung bei gleicher Energietransportmenge, ©Energieinstitut an der JKU Linz [53].

trennte  $\text{CO}_2$  wird in das Weltall abgelassen, was bilanziell einen Nettoverlust an  $\text{O}_2$  zur Folge hat. Für längere Weltraummissionen ist ein nahezu geschlossener Stoffkreislauf aufgrund von begrenzten Vorratskapazitäten unerlässlich, was durch kleine Methanisierungseinheiten ermöglicht werden kann. Im Gegensatz zu der klassischen Power-to-Gas-Anwendung stellt  $\text{CH}_4$  das Nebenprodukt dar, da der erzeugte Wasserdampf wieder der Elektrolyse zur  $\text{O}_2$ -Erzeugung zugeführt wird [118].

## 2.3. SNG versus H<sub>2</sub>

Bei der Methanherzeugung via Elektrolyse und Methanisierung fallen erhebliche Umwandlungs- und Abwärmeverluste an, was bei der Anwendung berücksichtigt werden muss. Ein Beispiel für die Prozesseffizienz des PtG-Prozesses ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Besonders zur Energiespeicherung steht eine Vielzahl von Alternativen zur Verfügung, die im Einzelfall geprüft und bewertet werden müssen, um eine geeignete Wahl zu treffen.

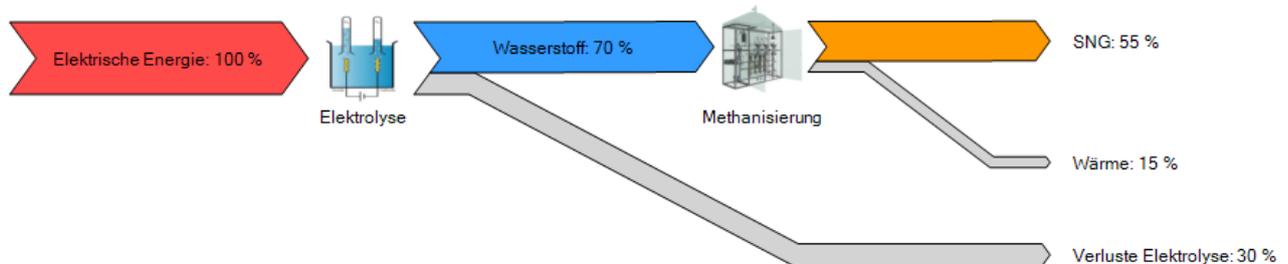


Abbildung 2.9.: Sankey Diagramm der Prozesseffizienz von PtG (ohne Wärmenutzung), nach [29];  
Elektrolyse: Wirkungsgrad 70 %, 25 bar; Methanisierung: Wirkungsgrad 78 %, 20 bar.

Betrachtet man das PtG-Verfahren aus Sicht der Energieeffizienz wäre es jedenfalls sinnvoller die Prozesskette beim ersten Konversionsschritt, der Wasserelektrolyse, zu belassen und auf eine nachfolgende Methanisierung zu verzichten. Umwandlungsverluste sowie Energieaufwendungen zur CO<sub>2</sub>-Bereitstellung (in Abbildung 2.9 nicht berücksichtigt) wirken sich negativ auf den Prozesswirkungsgrad aus und zusätzlich müssen weitere abnehmerspezifische Anforderungen (Erdgasnetz, Erdgasauto, o.ä.) eingehalten werden. Dennoch bietet die Umwandlung in synthetisches Erdgas auch bedeutende Vorteile gegenüber der Wasserstoffnutzung. Die nahezu uneingeschränkte Nutzung der vorhandenen Erdgasinfrastruktur sowie dessen weiträumige Verbreitung und enorme Speicherkapazität stehen einer lediglich lokal verfügbaren Wasserstoffinfrastruktur gegenüber. Innerhalb der EU sind etwa 50 % der Haushalte an das Erdgasnetz angeschlossen, weitere 25 % befinden sich unmittelbarer Nähe von Gasleitungen [119]. Ähnlich deutliche Unterschiede sind in der Nutzung beim Endkunden vorhanden. Während Erdgas flächendeckend z.B. als Prozessgas, zur Wärmebereitstellung oder Stromerzeugung zum Einsatz kommt, sind die Abnehmer für H<sub>2</sub> nicht so vielfältig und oft lokal konzentriert. Des Weiteren gilt die Erdgasnutzung als etablierte Technologie und findet in der Bevölkerung große Akzeptanz. Die Einführung eines alternativen Brennstoffs setzt umfangreiche Aufklärungsarbeit und Austausch von Endgeräten voraus, gänzlich abgesehen vom enormen Aufwand eine ähnlich hochwertige Versorgungsinfrastruktur aufzubauen.

Oftmals wird die Beimengung von bis zu 20 Vol-% H<sub>2</sub> ins Erdgasnetz als kostengünstigste und sinnvollste Variante diskutiert. Anzumerken ist, dass laut nationalen Regelwerken bereits geringe Mengen an H<sub>2</sub> ins Erdgasnetz enthalten sein dürfen (Österreich  $\leq 4$  mol-% [109]), im Realfall doch von anderen Einflussfaktoren begrenzt werden. So sind die Drucktanks von erdgasbetriebenen Fahrzeugen auf einen H<sub>2</sub>-Gehalt von 2 Vol-% limitiert [120], für Gasturbinen gelten Grenzwerte im Bereich von 1-3 Vol-% H<sub>2</sub> [121]. Ein Betrieb mit höheren H<sub>2</sub>-Anteilen ist zwar meist möglich, bedarf aber einer Einzelfallprüfung und ist mit großen juristischen Hindernissen (Gewährleistungsansprüche) verbunden [122]. Ein weiteres oftmals unterschätztes Phänomen ist die Verminderung der volumetrischen Energiedichte durch steigende Wasserstoffgehalte. Dazu ist eine Gegenüberstellung der wesentlichsten physikalischen Eigenschaften von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> in Tabelle 2.8 zu sehen.

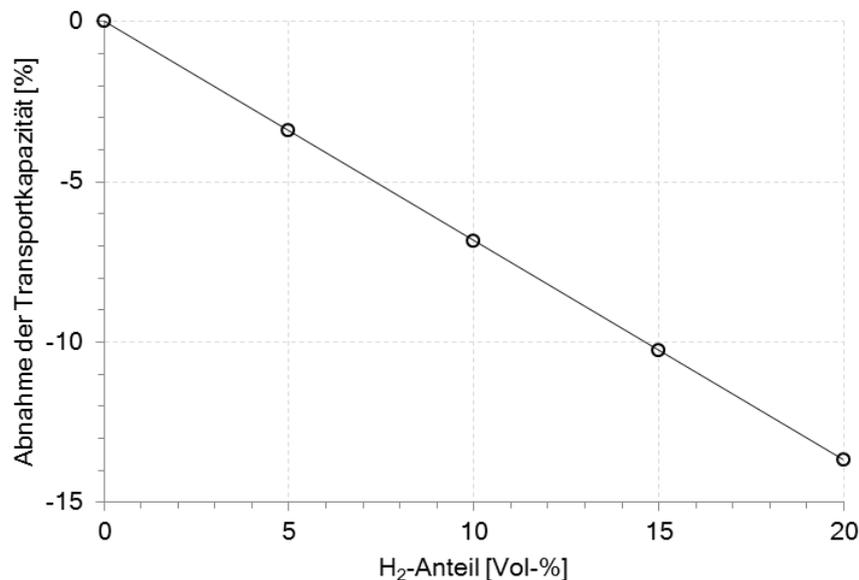
Der auf das Volumen bezogene Brennwert von H<sub>2</sub> ist um den Faktor 3 geringer als der von Methan, die relativen Dichten unterscheiden sich gar um den Faktor 8. Der Dichteunterschied bewirkt, dass bei

Tabelle 2.8.: Gegenüberstellung relevanter physikalischer Eigenschaften von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>, nach [122].

Bezeichnung	Einheit	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
Dichte <sup>1</sup>	kg/m <sup>3</sup>	0,72	0,0899
relative Dichte <sup>2</sup>	-	0,555	0,070
Heizwert <sup>1</sup>	kWh/m <sup>3</sup>	9,968	2,995
Brennwert <sup>1</sup>	kWh/m <sup>3</sup>	11,061	3,540

<sup>1</sup> 273 K, 1013,15 mbar<sup>2</sup> nach ISO 6796 für reales Gas

H<sub>2</sub>-Zumischung pro Volumen weniger Masse transportiert werden muss, was einem geringeren Druckverlust bei gleichbleibendem Transportvolumen bzw. einer höheren Transportmenge bei konstantem Druckverlust entspricht [122]. Allerdings werden Transportkapazitäten von Erdgasnetzen an transportierter Energie pro Volumeneinheit gemessen. Durch den geringeren Brennwert des Wasserstoffs sinkt auch die enthaltene Energiemenge mit steigendem H<sub>2</sub>-Gehalt. Ein Anteil von 10 Vol-% H<sub>2</sub> führt zu einer Abnahme der Transportkapazität von 5-6 % [123], was nur durch Steigerung des Volumenstroms kompensiert werden kann. In Abbildung 2.10 ist die Veränderung der Transportkapazität in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration, basierend auf Berechnungen von Felder et al. [122] dargestellt. Bezogen auf 10 Vol-% H<sub>2</sub> würde zum Ausgleich der Energieverluste eine Zunahme des Volumenstroms um ca. 10 % benötigt, wodurch jedoch gleichzeitig der Druckverlust um rund 11-14 % [123] ansteigt. Zusammenfassend bedeutet dies, dass bei konstanter Energiemenge die Transportmenge erhöht werden muss, was in einem erhöhten Druckverlust und folglich einer größeren notwendigen Verdichterleistung resultiert. Bei 10 Vol-% H<sub>2</sub> werden Steigerungen von der Kompressorleistung von 25-35 %, abhängig von der Erdgasqualität (Holland-L, Nordsee-H, Russland-H) genannt [122; 123].

Abbildung 2.10.: Auswirkung des H<sub>2</sub>-Anteils auf die Transportkapazität einer Erdgasleitung, nach [122].

Für Erdgasnetze gelten vielfältige Grenzwerte, die nicht nur die Gaszusammensetzung, sondern auch energiebezogene Größen wie Brennwert und Wobbe-Index betreffen [109]. Eine Beimengung von H<sub>2</sub> kann, abhängig von der Grundzusammensetzung des Erdgases, rasch zu einer nicht spezifikationsge-

rechten Verschiebung der Eigenschaften des Gasgemisches führen [122]. Eine beispielhafte Berechnung für Erdgas vom Typ Russland H in Abhängigkeit des  $H_2$ -Gehalts ist in Tabelle 2.9 dargestellt, wobei die grau hinterlegten Felder nicht spezifikationsgerechte Werte nach ÖVGW G31 markieren.

In Abbildung 2.11 sind die berechneten Datenpunkte für verschiedene Wasserstoffanteile in Abhängigkeit von Brennwert, Wobbe-Index und relativer Dichte dargestellt. Der grün markierte Bereich entspricht dabei dem Spezifikationsfenster gemäß ÖVGW G31 [122]. Daraus wird ersichtlich, dass bereits bei 5 Vol-%  $H_2$  zu Überschreitung der Grenzwerte führen können.

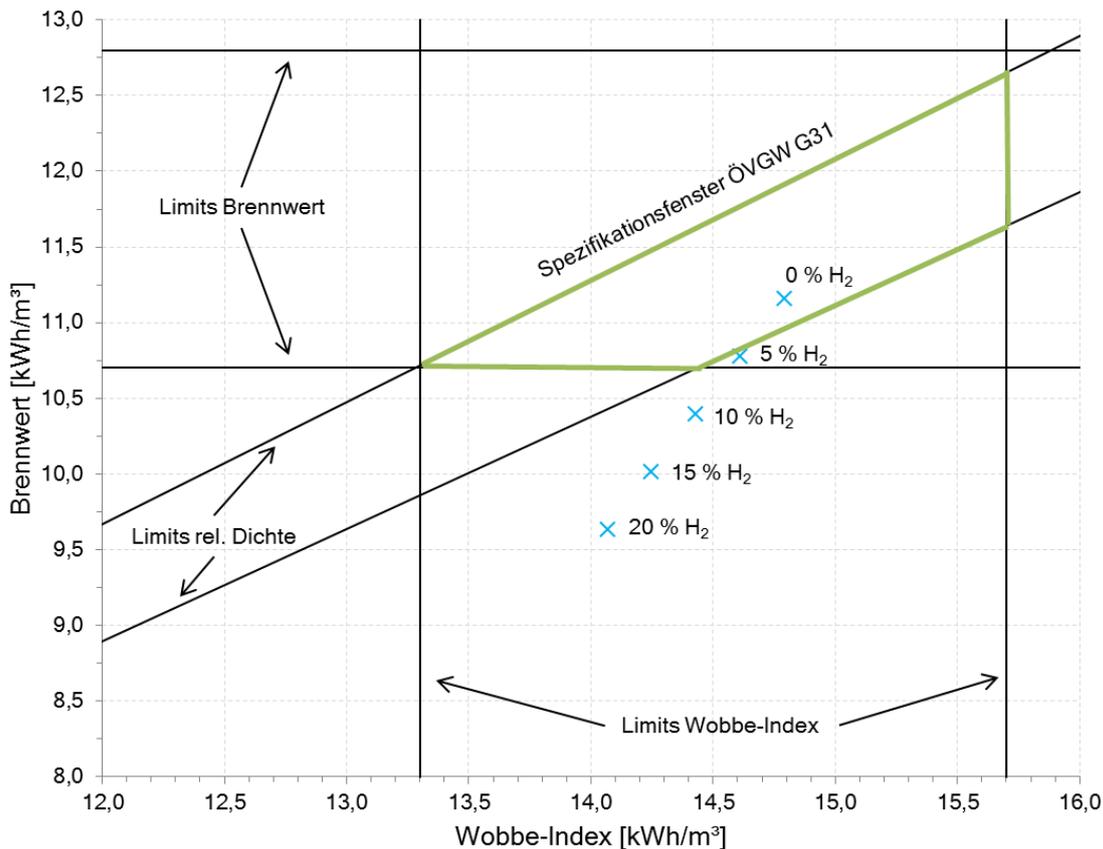


Abbildung 2.11.: Auswirkung des  $H_2$ -Anteils auf Brennwert, Wobbe-Index und relative Dichte am Beispiel Russland Gas H, nach [122].

Bei der Gegenüberstellung von  $H_2$  und  $CH_4$  ist somit eine Vielzahl von Parametern zu beachten. Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Aus energetischer und ökologischer Sicht ist die direkte Verwendung von  $H_2$  zu bevorzugen.
- Die vorhandene Infrastruktur und breite Abnehmerpalette für Erdgas lassen SNG als aussichtsreichste und insgesamt kostengünstigste Variante der PtG-Prozessroute erscheinen.
- Eine Beimischung von  $H_2$  ins Erdgasnetz ist keinesfalls trivial und Bedarf detaillierter Einzelfallbetrachtungen.

Tabelle 2.9.: Einfluss des H<sub>2</sub>-Gehalts auf die Gaszusammensetzung und andere relevante Eigenschaften am Beispiel Russland Gas H, nach [122].

<b>Bestandteil/Größe</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>				
Quelle		[123]	Berechnet nach ISO 6976			
Wasserstoff	Vol-%	0	5	10	15	20
Methan	Vol-%	97,790	92,901	88,011	83,122	78,232
Stickstoff	Vol-%	0,820	0,779	0,738	0,697	0,656
Kohlendioxid	Vol-%	0,090	0,086	0,081	0,077	0,072
Ethan	Vol-%	0,880	0,836	0,792	0,748	0,704
Propan	Vol-%	0,290	0,276	0,261	0,247	0,232
n-Butan	Vol-%	0,100	0,095	0,090	0,085	0,080
n-Pentan	Vol-%	0,020	0,019	0,018	0,017	0,016
n-Hexan	Vol-%	0,010	0,010	0,009	0,009	0,008
Brennwert	kWh/m <sup>3</sup>	11,16	10,77	10,39	10,01	9,63
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	0,74	0,70	0,67	0,64	0,61
relative Dichte	-	0,57	0,54	0,52	0,49	0,47
Wobbe-Index	kWh/m <sup>3</sup>	14,79	14,61	14,43	14,25	14,07

## 2.4. Charakteristika der Methanisierungs-Reaktion

### 2.4.1. Thermodynamik der Methanisierung

Nachdem die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  von einigen konkurrierenden Reaktionen begleitet werden kann, ist eine Betrachtung der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie sinnvoll, da diese Aufschluss über die präferierten Reaktionen gibt. In Abbildung 2.12 sind die freien Reaktionsenthalpien der relevanten Reaktionsgleichungen Gleichungen (2.2) bis (2.8) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

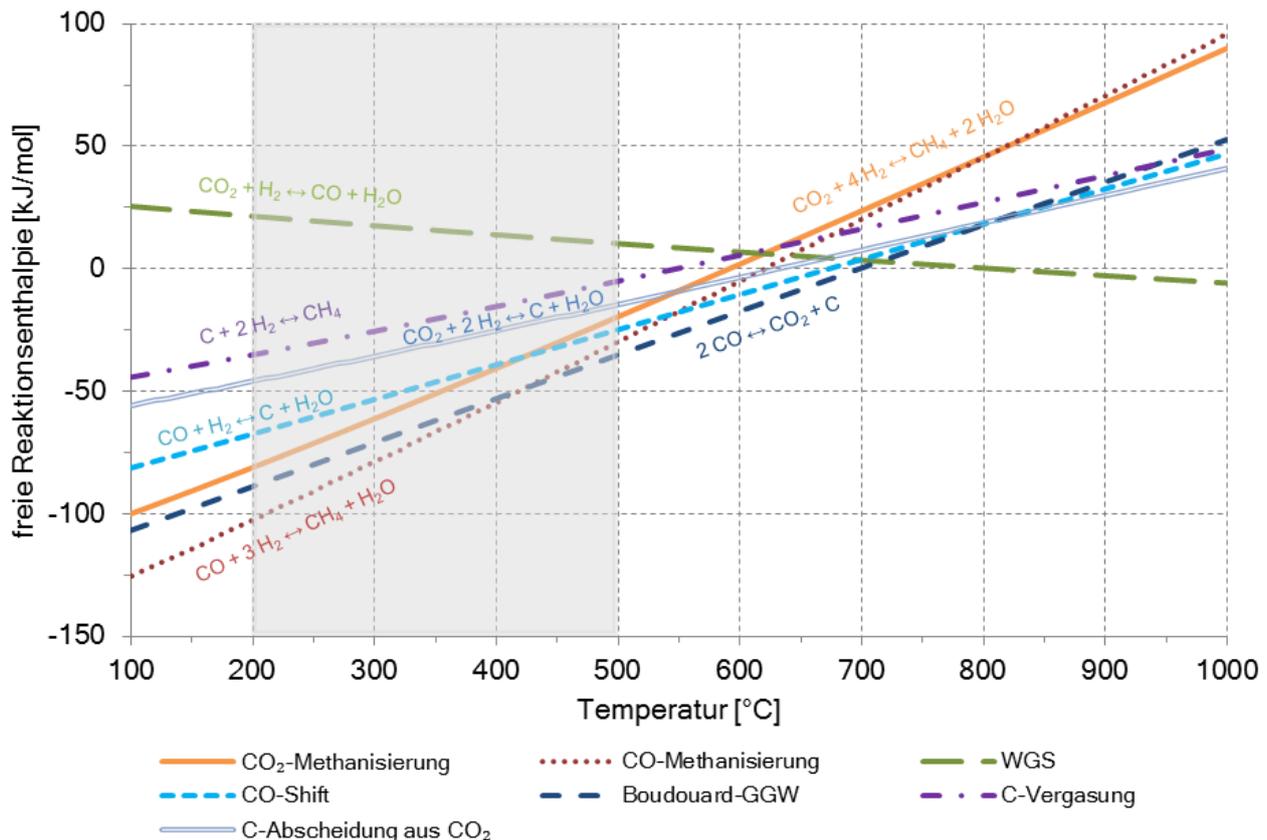


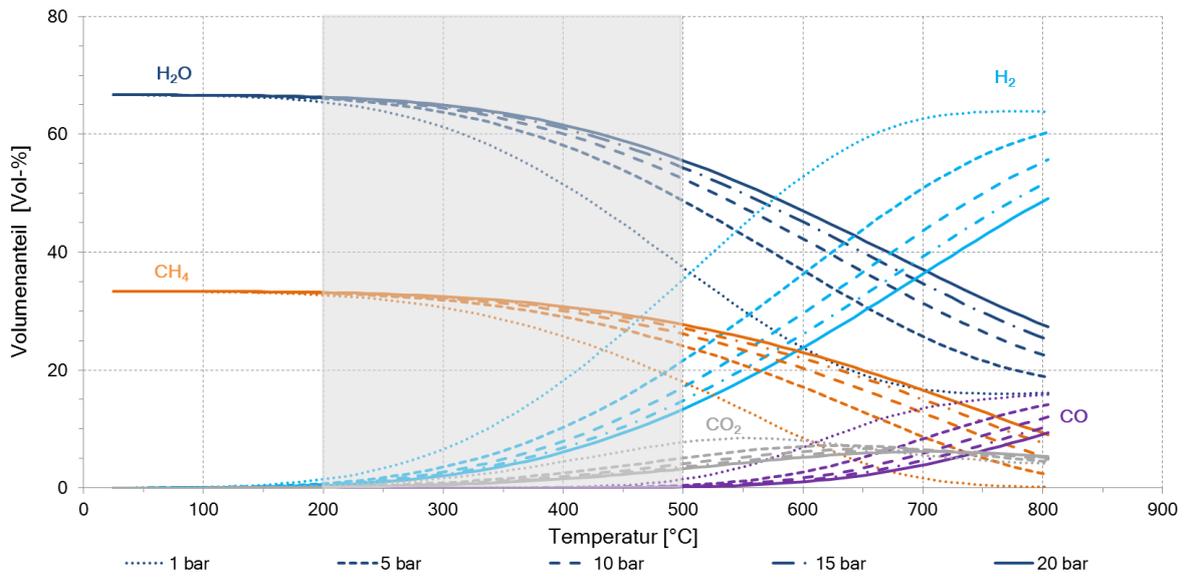
Abbildung 2.12.: Freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie verschiedener Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur; erstellt mit HSC 7.1.

Der grau hinterlegte Bereich markiert den gängigen Temperaturbereich des Sabatierprozesses, in welchem die Reaktionen genauer betrachtet werden sollen. Die Methanisierung von  $\text{CO}$  (2.2) wird gegenüber der  $\text{CO}_2$ -Variante (2.3) thermodynamisch bevorzugt, da die freie Reaktionsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich kleinere Werte annimmt. Das Boudouard-GGW (2.6) weist ebenfalls eine stark negative freie Reaktionsenthalpie auf, weshalb auch sie im Prozess zu beachten ist. Speziell bei zunehmender Temperatur spielt die Kohlenstoffabscheidung im Vergleich zu den Sabatierreaktionen eine immer größere Rolle, daher sind in der technischen Umsetzung Maßnahmen zur Unterdrückung der Boudouard-Reaktion zu treffen. Die Bildung von festem Kohlenstoff über die  $\text{CO}$ -Shift-Reaktion steht in direkter Konkurrenz zur  $\text{CO}$ -Methanisierung, welche als dominierende Reaktion auftritt. Ähnlich wie die  $\text{CO}$ -Shift-Reaktion ist auch die direkte Abscheidung von  $\text{C}$  aus  $\text{CO}_2$  möglich. Bis ca.  $550\text{ °C}$  ist die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung bevorzugt, danach dominiert die direkte Bildung von festem Kohlenstoff. Folglich sollten Temperaturen über  $550\text{ °C}$  vermieden werden, somit ist die gängige Limitierung auf  $500\text{ °C}$  sinnvoll gewählt. Eine weitere Nebenreaktion ist die Vergasung von festem Kohlenstoff (2.8),

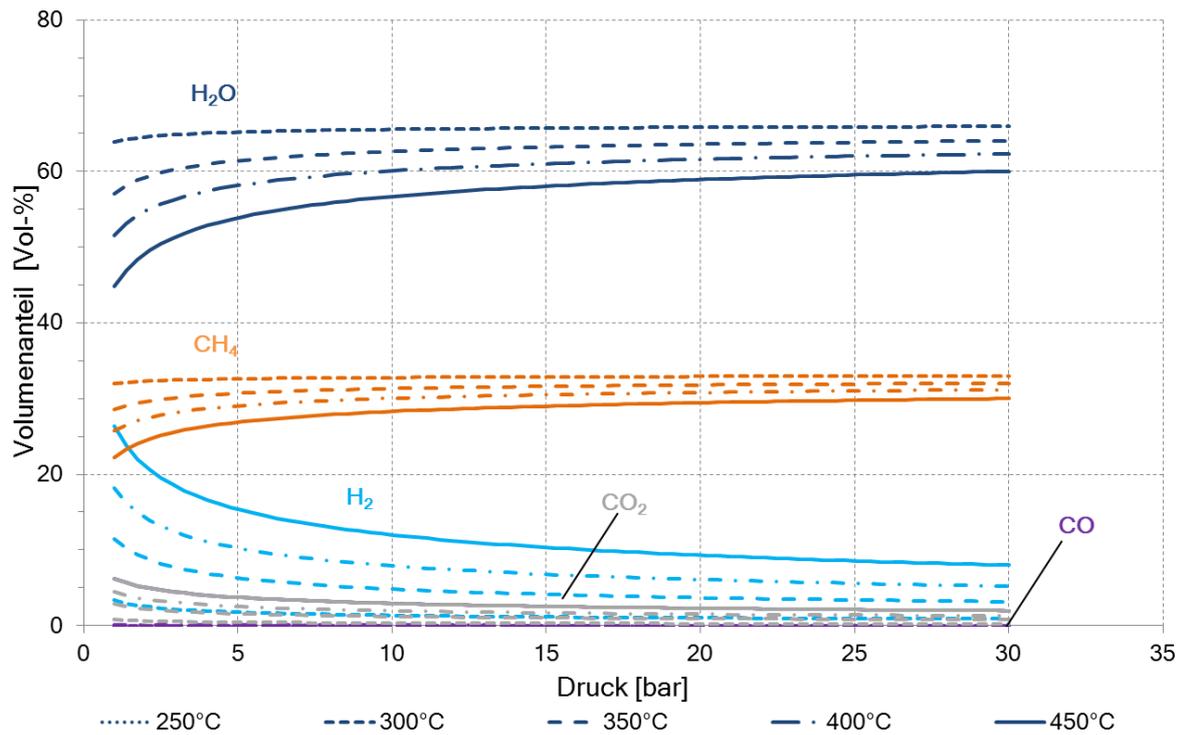
die speziell bei einem Überangebot von  $H_2$  auftreten kann. Dadurch ist es möglich, feste Kohlenstoffablagerungen in Rohrleitungen und auf Katalysatoren teilweise zu  $CH_4$  umzusetzen. Die WGS-Reaktion (2.4), ausgehend von  $CO_2$ , spielt im betrachteten System eine untergeordnete Rolle. Die rein thermodynamischen Betrachtung alleine zeigen aber nicht die ganze Wahrheit, da der Reaktionsmechanismus, abhängig vom Katalysatorsystem, thermodynamisch nicht favorisierte Zwischenprodukte liefern kann, welche folglich in unerwünschten Nebenreaktionen abreagieren. So ist die Wassergas-Shift Reaktion thermodynamisch nicht begünstigt, weshalb sich kaum  $CO$  bilden sollte. In den meisten Reaktionsmechanismen der  $CO_2$ -Methanisierung wird  $CO$  als Zwischenprodukt gebildet, welches dann nach  $CO$ -Shift oder Boudouard-Reaktion zu festem  $C$  disproportionieren kann. Eine genaue Betrachtung der Reaktionsmechanismen erfolgt im nachfolgenden Kapitel 2.4.3.

Die Sabatierreaktion ist einerseits aufgrund des exothermen Charakters temperaturabhängig und andererseits durch die Volumenminderung bei der Umsetzung druckbeeinflusst. Unabhängig von der Kinetik wirken sich diese Parameter auf die Lage des chemischen Gleichgewichts aus. Aus thermodynamischer Sicht sind somit niedrige Reaktionstemperaturen bei hohen Reaktionsdrücken zu bevorzugen. Die Gleichgewichtszusammensetzungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur sind in den nachstehenden Abbildungen 2.13a und 2.13b dargestellt. Dabei wurden jeweils stöchiometrische Anfangszusammensetzungen von  $H_2:CO_2=4:1$  vorgegeben. Die Bildung von festem Kohlenstoff (Boudouard-GGW) wurde nicht berücksichtigt.

Üblicherweise werden Methanisierungsprozesse in einem Temperaturbereich von 200 - 500 °C betrieben (in Abbildung 2.13a grau hinterlegt). Bei Einsatz von Nickelkatalysatoren stellt 200 °C die Untergrenze dar, da es bei Unterschreitung zur Bildung von toxischen Nickeltriacarbonyl-Verbindungen kommen kann. Zusätzlich ist aus kinetischer Sicht eine Reaktionstemperatur oberhalb 200 °C zu bevorzugen. Ab ca. 400 °C ist ein zunehmender Abfall des  $CH_4$ -Anteils zu beobachten, weshalb die Reaktionstemperaturen meist auf 500 °C begrenzt werden. Der Druck hat ebenfalls einen starken Einfluss auf den Reaktionsumsatz des Sabatierprozesses. Bei einer Betrachtung des chemischen Gleichgewichts (vgl. 2.13b) ist dieser nicht so stark ausgeprägt erkennbar, dennoch wird vor allem bei realem Betrieb eine positive Beeinflussung beobachtet. Aus apparatetechnischer Sicht ist ein moderater Auslegungsdruck jedenfalls zu bevorzugen, weshalb der häufig in Druckbereichen bis 20 bar gearbeitet wird. Der Anlagendruck ist jedoch auch im Kontext zum Gesamtprozess zu sehen, da die Eduktgase bereits bei hohem Druck bereitgestellt werden können, beispielsweise  $H_2$  aus einer Druckelektrolyse. Des Weiteren sind Nachfolgeprozesse wie Gasaufbereitung und Gasspeicherung/-einspeisung zu berücksichtigen, da hierfür oft ein entsprechend hohes Druckniveau verlangt wird.



(a) Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Methanisierung bei verschiedenen Drücken.



(b) Druckabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Methanisierung bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 2.13.: Gleichgewichtszusammensetzung der gasförmigen Komponenten H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei stöchiometrischer Gaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1; erstellt mit HSC 7.1, nach [124].

## 2.4.2. Katalyse

### 2.4.2.1. Katalysatorfunktionen

Um einen Katalysator in einem industriellen Prozess einsetzen zu können sind im Wesentlichen drei Eigenschaften relevant [125]:

- Aktivität
- Selektivität
- Stabilität

Die **Aktivität** gibt an wie schnell eine oder mehrere Reaktionen in Anwesenheit eines Katalysators ablaufen und wird durch Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitskonstante  $k$  oder Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben. Die Bestimmung dieser Größen ist jedoch mit großem Aufwand verbunden und die Ergebnisse sind oft nur schwer auf den technischen Prozess übertragbar. Daher werden für praktische Anwendungen oft andere Aktivitätsmaße wie Umsatz, in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit GHSV und Temperatur, oder die Raumzeitausbeute RZA (space time yield) herangezogen [125; 126]. Der Umsatz  $U_i$  (2.9) einer Bezugskomponente  $i$  gibt an, welcher Anteil des betrachteten Stoffes zu einem beliebigen Produkt umgewandelt wurde. Als Bezugsgröße wird stets die limitierende Komponente ausgewählt, bei stöchiometrischer Zusammensetzung eine beliebige [127].

$$U_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (2.9)$$

Die Raumgeschwindigkeit (2.10) ist ein Maß für die Katalysatorbelastung und wird als Verhältnis von zugeführtem Normvolumenstrom  $\dot{V}^0$  und der vorliegenden Katalysatormenge (Masse oder Volumen) definiert. Dabei ist zu beachten, dass der Volumenstrom auf Normbedingungen bezogen wird, wodurch die Einflüsse von Betriebsdruck bzw. Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit nicht berücksichtigt werden [125].

$$GHSV = \frac{\dot{V}^0}{V_{Kat}} \quad (2.10)$$

Der Umsatz hängt u.a. von Druck, Temperatur und Raumgeschwindigkeit ab, weshalb diese Größen für Vergleichsmessungen konstant gehalten werden müssen. Eine weitere Größe zum Vergleich der Katalysatoraktivität ist die Raumzeitausbeute  $RZA$  (2.11), welche die pro Katalysatorvolumen und Zeit gebildete Produktmenge beschreibt. Durch Einführung der Raumzeitausbeute ist es möglich verschiedene Reaktorbauformen miteinander zu vergleichen [125; 126].

$$RZA = \frac{n_i}{V_{Kat} \cdot t} = \frac{\dot{n}_i}{V_{Kat}} \quad (2.11)$$

Die Ausbeute  $A_i$  (2.12) ist ein Maß für die gewonnene Menge an Produkt und wird als Quotient der tatsächlich erzeugten Stoffmenge an Produkt und der theoretisch maximal möglichen Stoffmenge an Produkt berechnet.

$$A_i = \frac{n_i - n_{i,0}}{V_{Kat} \cdot t} \quad (2.12)$$

Eine weitere Art der Aktivitätsbestimmung ist die Messung der Temperaturänderung einer Reaktion, die Aussagekraft ist jedoch aufgrund der temperaturabhängigen Kinetik begrenzt. Grundsätzlich ist eine Temperaturmessung sehr einfach möglich, die Erfassung einer aussagekräftigen, belastbaren Temperatur innerhalb des Katalysators ist allerdings durch Wärmeverluste und Temperaturprofile durchaus herausfordernd [125].

Neben der bereits diskutierten Aktivität kann auch die **Selektivität**  $S$  (2.13) einer Reaktion positiv durch einen Katalysator beeinflusst werden. Oftmals steht die Selektivität gegenüber der Aktivität im Vordergrund, da die Bildung eines gewünschten Produktes in hoher Reinheit gegenüber maximalen Umsatz bevorzugt wird. Die Selektivität wird als Verhältnis der gebildeten Menge an (Zwischen-)Produkt zu umgesetzter Menge eines Reaktionspartners beschrieben [128].

$$S = \frac{n_i - n_0}{n_{k,0} - n_k} = \frac{A_i}{U_i} \quad (2.13)$$

Schließlich wird noch die **Stabilität** als wesentliche Katalysatorfunktion genannt. Sie ist eng mit dem Desaktivierungsverhalten des Katalysators durch Katalysatorgifte, Verkokung, Zersetzung oder thermische sowie mechanische Beanspruchung verbunden. Eine Regenerierung von Katalysatoren ist abhängig von der Schädigung möglich, jedoch kann in der Regel das ursprüngliche Leistungsniveau nicht mehr erzielt werden. Nach Ende der Katalysatorlebensdauer müssen diese meist aufwändig ausgewechselt werden, was mit hohen Kosten und ggf. Produktionsstillstand verbunden ist. Eine hohe Katalysatorstabilität schlägt sich somit in einer hohen Einsatzzeit nieder, was die Wirtschaftlichkeit des Prozesses positiv beeinflusst [125].

Welche der diskutierten Eigenschaften die höchste Priorität hat ist im Einzelfall zu prüfen um eine fundierte Entscheidung treffen zu können. Als Richtlinie für die meisten katalytischen Prozesse gilt [125]:

Selektivität > Stabilität > Aktivität

#### 2.4.2.2. Katalyse in der chemischen Methanisierung

Zur Katalyse der Methanisierung bzw. Hydrierung von CO oder CO<sub>2</sub> gibt es eine Vielzahl an Untersuchungen, welche in einschlägigen Fachmagazinen publiziert wurden. In diesem Kapitel sollen die wesentlichen Informationen aufbereitet und zusammengefasst werden.

Wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, wurde die Methanisierung 1902 beobachtet, weshalb bereits umfassende Untersuchungen der katalytischen Aktivität verschiedener Materialien durchgeführt wurden. Grundsätzlich werden als aktive Komponente der Methanisierungskatalysatoren Übergangsmetalle der 8.-10. Nebengruppen (Eisen-, Kobalt- und Nickelgruppe) eingesetzt (siehe Tabelle 2.10).

In Arbeiten von Weatherbee, Bartholomew und Vance [129–131] sowie Grenoble et al. [132], Luengo et al. [133] und Muroyama et al. [134] wurde die Eignung der verschiedenen katalytisch aktiven Materialien untersucht. Frühere Arbeiten sind im Übersichtsbeitrag von Mills und Steffen [135] zusammengefasst.

Für die kommerzielle Anwendung sind Katalysatoren auf Nickelbasis am weitesten verbreitet, da sie über das beste Preis-Leistungs-Verhältnis verfügen [31]. Im Beitrag von Dace et al. [136] werden nickel-

Tabelle 2.10.: Katalytisch aktive Materialien zur chemischen Methanisierung.

7 VII B	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 I B
25 Mn	26 Fe	27 Co	<b>28</b> <b>Ni</b>	29 Cu
43 Tc	<b>44</b> <b>Ru</b>	45 Rh	46 Pd	47 Ag
75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au
107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg

ruthenium-, kobalt- und kupferbasierte Katalysatoren gegenübergestellt, wobei Ruthenium die favorisierte Option darstellt. Kennwerte wie Temperaturbereich, Umsatz und Selektivität von ausgewählten Katalysatortypen sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst.

Tabelle 2.11.: Charakteristika metallbasierter Katalysatoren [136].

Katalysator	Optimales Temperaturfenster [°C]	CO <sub>x</sub> -Umsatz [%]	CH <sub>4</sub> -Selektivität [%]	Vergiftende Elemente
Ni-basiert	200-350	60-92	80-100	S, K, As, Cl
Ru-basiert	250-450	50-95	70-100	S, K, As
Co-basiert	250-300	15-51	78-100	S
Cu-basiert	280-380	6-40	10-70	S

Als Trägermaterialien kommen verschiedene Metalloxide zum Einsatz, dessen Eignung in Kombination mit dem jeweilig katalytisch aktiven Material im Einzelfall zu prüfen ist. Gängige Substrate sind [129; 131; 134; 137–144]:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- TiO<sub>2</sub>,
- SiO<sub>2</sub>,
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- ZrO<sub>2</sub>,
- CeO<sub>2</sub>,
- CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>,
- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und
- Zeolithe.

Muroyama et al. [134] haben für Nickel-Katalysatoren den Einfluss der Substratmaterialien (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> und Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf die Methanisierung von CO<sub>2</sub> untersucht. Bereits im temperaturabhängigen Desorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> wurden erhebliche Unterschiede beobachtet. Während Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über einen weiten Temperaturbereich hohe Desorptionsraten ermöglicht, was auch auf die hohe spezifische Oberfläche zurückzuführen ist, weisen die anderen Substrate mit Ausnahme von

Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> niedrige Desorptionsraten auf. In der Konvertierung von CO<sub>2</sub> wurde erneut eine Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Katalysator/Substrat-Paarung aufgezeigt. Weiters wurde eine hohe Selektivität der CO<sub>2</sub>-Methanisierung festgestellt, welche durch die sehr gute Übereinstimmung von CO<sub>2</sub>-Umsatz und CH<sub>4</sub>-Ausbeute begründet werden kann. Auch zeigten alle Katalysatorsysteme einen starken Anstieg der CO-Ausbeute ab ca. 350 °C. Basierend auf den variierenden Verhalten der Katalysatorsysteme wurde eine Einzelfallbetrachtung der jeweiligen Systeme empfohlen.

### 2.4.3. Reaktionsmechanismen der Methanisierung

Die chemische Methanisierung gilt als typisches Beispiel für die heterogene Katalyse, welche von Gas-Feststoff-Wechselwirkungen dominiert wird, weshalb der Charakterisierung der Katalysatoroberfläche bzw. der aktiven Zentren große Bedeutung zukommt [145].

Die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> läuft in mehreren Teilreaktionen ab, wobei der Reaktionsmechanismus bis heute nicht eindeutig geklärt werden konnte. Neben den Reaktionsbedingungen (Gesamtdruck, Temperatur, Partialdruck bzw. N<sub>2</sub>-Verdünnung) spielt der eingesetzte Katalysator eine entscheidende Rolle, weshalb die Reaktionsmechanismen jeweils im Kontext zu den untersuchten Parametern zu sehen sind.

In einem umfassenden Beitrag von Mills und Steffen [135] werden einige Reaktionsmechanismen der CO- und CO<sub>2</sub>-Methanisierung diskutiert. Nach heutigem Wissensstand wird eine Reduktion des CO<sub>2</sub> zu CO mit anschließender Dissoziation zu adsorbiertem C und stufenweiser Hydrierung zu CH<sub>4</sub> präferiert [129; 138; 142; 144; 146–152]. Der vorgeschlagene Ablauf ist im nachstehenden Reaktionsschema und eine Auflistung der untersuchten Ni-Katalysatorsysteme sowie deren Reaktionszwischenprodukte in Tabelle 2.12 dargestellt. Weitere diskutierte Mechanismen beschreiben die direkte Methanisierung von CO<sub>2</sub> mit Bildung kleiner Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen [153] oder Formaldehyd [154] bzw. Formiaten [155; 156]. Miao et al. [157] diskutieren die unterschiedlichen Routen eingehend und weisen auch auf deren Abhängigkeit von vorhandenen OH-Gruppen hin.

Präferierter Reaktionsmechanismus für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung an Ni-Katalysatoren [151]:



Alternativer Reaktionsmechanismus für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung über die Bildung von Formiaten [156]:



Gemeinhin wird die Hydrierung des adsorbierten Kohlenstoffs (2.17) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert (Kai et al. [148], Traa et al. [149]) während Weatherbee et al. [129] und Wang et al. [151] starke Hinweise auf eine Limitierung durch die CO-Dissoziation (2.15) gefunden haben. Im Kontext einer industriellen Anwendung ist die Methanisierung jedoch stärker von Temperatur- und

Tabelle 2.12.: Reaktionszwischenprodukte verschiedener Ni-Katalysatorsysteme.

Katalysator/Träger	Zwischenprodukt	Quellen
Ni/-, Ni-Cu/-	CO	[146]
Ni/Al-Rohr	CO	[147]
Ni/SiO <sub>2</sub>	CO	[129]
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO	[148]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO	[134; 142]
Ni/ANM <sup>1</sup>	CO	[150]
Ni/CeO <sub>2</sub>	CO	[138]
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCOO <sup>-</sup>	[134]
Ni(111) <sup>2</sup>	CO	[158]
Ni(110) <sup>2</sup>	CO, HCOO <sup>-</sup> , Direktmethanisierung	[144]
Ni(111) <sup>2</sup>	CO, HCOO <sup>-</sup> , Direktmethanisierung	[152]

<sup>1</sup> activated nonwoven carbon material, Aktivkohlefasern,

<sup>2</sup> kristallografische Ausrichtung.

Massentransport limitiert, als durch die Kinetik [159; 160]. Bei Anwesenheit beider Kohlenstoffquellen CO und CO<sub>2</sub> wird die Umsetzung von CO<sub>2</sub> gehemmt, was auf die stärkere Affinität des CO zur Oberflächenadsorption zurückgeführt wird. Daher ist bei der Prozessführung auf Nebenreaktionen wie die WGS-Reaktion (2.4) zu achten, da durch die Bildung von CO aktive Zentren besetzt werden können.

Die Kinetik der Methanisierung wurde für CO und CO<sub>2</sub> intensiv untersucht, jedoch sind die Ergebnisse ähnlich vielfältig wie beim Reaktionsmechanismus. Nachdem beim präferierten Reaktionsmechanismus (Glg. 2.14 - 2.18) alle Reaktionspartner adsorbiert werden, ist eine Beschreibung nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus anzustreben [128]. Dennoch kann keine generelle Aussage zur Kinetik getroffen werden, da sie vom verwendeten Katalysatorsystem (katalytisch aktives Material, Form, Trägermaterial) und den Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Stöchiometrie, Verdünnung, Reaktortyp) abhängt. Der Großteil der Untersuchungen wird mit stark verdünnten Gasen und sehr geringen Katalysatorvolumina durchgeführt, weshalb die Umlegbarkeit auf industrielle Anwendungen begrenzt ist. Eine Auswahl an kinetischen Untersuchungen ist in Tabelle 2.13 (für CO<sub>2</sub>) gelistet. Als weitere Literaturquellen sind [156; 161–163] genannt. Noch intensiver wurde die Kinetik der CO-Methanisierung analysiert [66; 67; 147; 163–171].

Die genannten kinetischen Betrachtungen wurden zwar mit verschiedenen Reaktortypen und Ansätzen ermittelt, gelten jedoch allesamt für eine kontinuierliche Betriebsweise. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich auch mit den Auswirkungen eines dynamischen Betriebs, sowohl auf experimenteller, als auch auf kinetischer Ebene. Am Engler-Bunte-Institut wird an der Bestimmung der lastflexiblen Eigenschaften der Dreiphasen-Methanisierung und der Festbettmethanisierung mit metallischen Wabenkatalysatoren geforscht [172]. Mittels experimentellen und simulativen Ansätzen versucht die Forschungsgruppe am deutschen Biomasseforschungszentrum den unsteten Betrieb einer Festbettmethanisierung zu beschreiben [32; 173]. Im Rahmen künftiger Forschungsprojekte soll auch am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben der dynamische Betrieb der Wabenmethanisierung in Experimenten und Prozesssimulationen abgebildet werden.

Tabelle 2.13.: Kinetische Ansätze zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung, nach [124; 148].

Autor	Reaktions- bedingungen	Reaktoren/ Katalysatoren	Kinetische Ansätze
Binder 1950 [174]	T = 260-400 °C p = 1 bar	Festbett mit Ni/Kieselgur	$r_{CH_4} = \frac{C_1 \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{(p_{H_2}^{1/2} + C_{PCO_2} + C_3)}$
Dew 1955 [175]	T = 280 - 400 °C p = 2-30 bar	Festbett mit Ni/Kieselgur	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{(1 + K_1 \cdot p_{H_2} + K_2 \cdot p_{CO_2})^5}$
van Herwijnen 1972 [164]	T = 200 - 230 °C p = 1 bar	Festbett mit Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-r_{CO_2} = \frac{k \cdot p_{CO_2}}{1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}}$
Lunde 1973 [176]	T = 204-360 °C p = 1 bar	Festbett mit Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-r_{CO_2} = k \cdot \left( p_{CO_2}^n \cdot p_{H_2}^{4n} - p_{CH_4}^n \cdot \frac{p_{H_2}^{2n}}{K_n} \right); n = 0, 225$
Weatherbee 1982 [129]	T = 227- 327 °C p = 1,4 - 1,75 bar	Festbett mit Ni/SiO <sub>2</sub>	$r_{CH_4} = \frac{\left( \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{10} \cdot k_4 \cdot k_{11}}{2} \right)^{1/2} \cdot L^2 \cdot p_{CO_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}{\left( 1 + \left( \frac{2 \cdot K_2 \cdot k_4}{K_1 \cdot K_{10} \cdot K_{11}} \right)^{1/2} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}} + \left( \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{10} \cdot K_{11}}{2 \cdot k_4} \right)^{1/2} \cdot p_{CO_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} + \frac{p_{CO}}{K_3} \right)^2}$
Chiang 1983 [177]	T = 277 - 320 °C p = 6-18 bar	Festbett mit Ni/Kieselgur	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})}$
Inoue 1984 [147]	T = 250 - 350 °C p = 1 bar	Tube Wall Catalyst mit Ni/alumina	$-r_{CO_2} = \frac{k' \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2}^{1/3}}{1 + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}}$
Kaltenmaier 1988 [178]	T = 360 - 520 °C p = 1 - 65 bar	Ringspaltreaktor mit Ni	$r_{CH_4} = 3,5 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-90(kJ/kmol)}{R \cdot T}} \cdot p_{CO_2}^{0,7} \cdot p_{H_2}^0$
Xu, Froment 1989 [179]	T = 300 - 400 °C p = 3 - 10 bar	Festbett mit Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -spinel	$r_{CH_4} = \frac{\frac{k_3}{3 \cdot 5} \cdot \left( \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{H_2}} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_3} \right)}{\left( 1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2}$
Ibraeva 1991 [168]	T = 220 - 270 °C p = 1 bar	Festbett mit Ni	$r_{CH_4} = \frac{k_1 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{\left( P_{H_2}^{0,5} + k_2 \cdot P_{CO_2} \right)}$
Traa 1998 [149]	T = 153 - 210 °C p = 1 bar	Festbett mit Ru/TiO <sub>2</sub>	$-r_{CO_2} = \frac{\alpha \cdot p_{CO_2}^{1/2} \cdot p_{H_2O}^{3/2}}{\left( 1 + b \cdot p_{H_2}^{1/2} + c \cdot p_{CO_2}^{1/2} \cdot p_{H_2O}^{1/2} \right)^3}$
Lapidus 2007 [150]	T = 360 - 420 °C p = 1 bar	Festbett mit Ni/Carbonfaser	$r_{CH_4} = k_1 \cdot \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \cdot \gamma}{p_{H_2}^{0,5} + k_2 \cdot p_{CO_2} + k_3 \cdot p_{H_2O}}$
Koschany et al. 2016 [180]	T = 250 - 340 °C p = 1 - 15 bar	Festbett mit NiAl(O) <sub>x</sub>	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{CO_2} \cdot \left( 1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \cdot K_{eq} \right)}{\left( 1 + K_{OH} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{mix} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \right)^2}$

## 3. Verfahren zur lastflexiblen Methanisierung von CO<sub>2</sub>

### 3.1. Motivation

Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert wurden Methanisierungsverfahren bereits Mitte des 20. Jahrhunderts für die Methanherzeugung aus Synthesegasen, welches durch Kohle- oder Biomassevergasung bereitgestellt wird, entwickelt. Derartige Konzepte sind auf industrielle Anlagengrößen, stationären Betrieb und konstante Eduktgaszusammensetzung ausgerichtet und dadurch nicht uneingeschränkt für PtG anwendbar, welches von anderen Rahmenbedingungen ausgeht. Im Umfeld von PtG ist die Standortwahl von immenser Bedeutung, da sowohl eine Versorgung mit CO<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub> und somit elektrischer Energie gegeben sein muss. Es ist davon auszugehen, dass Elektrolyseur und Methanisierung in unmittelbarer Nähe einer CO<sub>2</sub>-Quelle errichtet werden, welche folglich die Anlagengröße wesentlich beeinflusst. Während Biogasanlagen tendenziell moderate Anlagengrößen benötigen, würde die Nutzung von CO<sub>2</sub> aus Verbrennungsabgasen eines Zementwerkes oder der Einsatz von Kuppelgasen aus der Stahlindustrie großtechnische Anlagen erfordern. Daher ist eine einfache Skalierbarkeit des Methanisierungsverfahrens für eine Realisierung in verschiedenen Größenskalen von großem Vorteil.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied in der Betriebsweise ist die Prozessabhängigkeit von der Stromverfügbarkeit, was sich direkt in der H<sub>2</sub>-Produktionsmenge niederschlägt. Ein mögliches Anwendungsszenario von PtG ist die Speicherung von Überschussstrom, welcher primär aus erneuerbaren Quellen wie Windkraft oder Photovoltaik stammt und somit stark schwankend anfällt. Die ehrgeizigen Ziele zur Begrenzung der Erderwärmung sehen eine starke Verminderung der emittierten CO<sub>2</sub>-Mengen in den nächsten Jahrzehnten vor. Dies ist nur durch den Ausbau von erneuerbaren Energieträgern und die Einführung alternativer Speichertechnologien zu erreichen [75; 76; 181; 182]. In der von Photon durchgeführten Studie zur Vollversorgung von Deutschland mit Sonnen- und Windenergie bis 2030 wird dezidiert auf die Notwendigkeit und Sinnhaftigkeit von PtG-Anlagen hingewiesen, da sie neben der eigentlichen Speicherfunktion auch den Netzausbau verringern und den Regelenergiemarkt obsolet werden lassen [183]. Wie auch in vielen vergleichbaren Studien wird nicht auf die Unverzichtbarkeit von H<sub>2</sub>-Zwischenspeichern zur Dämpfung der fluktuierenden H<sub>2</sub>-Produktion eingegangen. Häufige Lastwechsel und Stand-By-Phasen stellen für die chemische Katalyse eine große Herausforderung dar, speziell dann wenn der Reaktionsraum auf einer Temperatur von ca. 250°C gehalten werden muss. Geringe Anlagenauslastung und die notwendigen Begleitheizungen können zu Fehldimensionierung bzw. hohen Betriebskosten führen, welche einem ökonomischen Betrieb im Weg stehen. Die Verwendung von H<sub>2</sub>-Puffertanks lösen zwar dieses Problem - wenn auch nicht sehr elegant - abgesehen von Platzbedarf, Speicherverlusten und Speicherkosten.

## 3.2. Verfahrenskonzept der lastflexiblen Methanisierung

Um den speziellen Anforderungen von PtG, nämlich

- Lastflexibilität,
- Wärmemanagement,
- Skalierbarkeit und
- Stand-By-Verhalten

gerecht zu werden, wurde ein neuartiges Verfahrenskonzept zur Methanisierung entwickelt und im Labor-/Technikumsmaßstab untersucht. Das Herzstück der Neuentwicklung ist ein Wabenkatalysator auf Keramikbasis, welcher neben der katalytischen Wirkung auch als Wärmespeicher dient. Anstelle der üblichen Kaskadenschaltung mehrerer Reaktoren soll ein Hordenreaktor zum Einsatz kommen, in welchem mehrere Reaktionsstufen räumlich getrennt realisiert werden.

### 3.2.1. Wabenkatalysatoren

Monolithische Katalysatoren bestehen aus einem einzelnen keramischen oder metallischen Block welcher von Kanälen verschiedener Form (quadratisch, dreieckig, hexagonal) durchzogen ist. Sie kommen seit Jahrzehnten in verschiedenen Anwendungen zum Einsatz und sind heute der Standard zur Emissionsbegrenzung im Automotive-Bereich. Ursprünglich hatten die Kanäle einen hexagonalen Querschnitt vergleichbar mit dem von Honigwaben, weshalb auch heute noch die Bezeichnung Wabenkatalysator gebräuchlich ist [126]. Das wabenförmige Grundgerüst fungiert als Trägermaterial, welches mit dem katalytisch aktiven Material beschichtet wird. In Abbildung 3.1 ist exemplarisch der im Labormaßstab eingesetzte keramische Wabenkörper dargestellt.

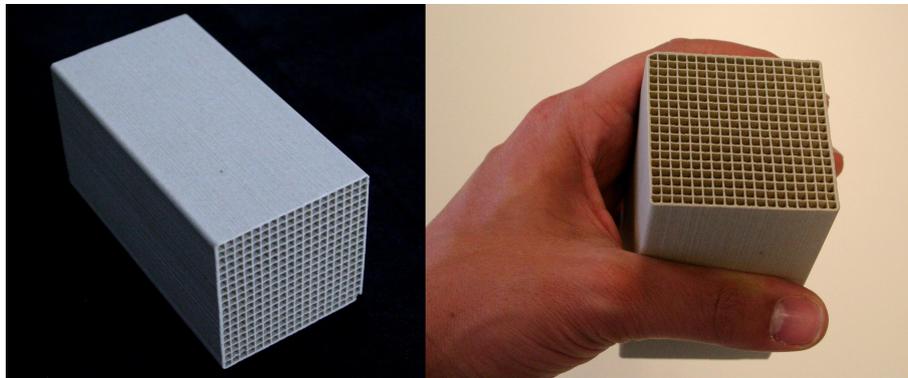


Abbildung 3.1.: Wabenkatalysator in Laborgröße;  $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$  mm, Zelldichte 82 cpsi.

Im Vergleich zu den pellet- oder kugelförmig gepackten Reaktoren haben Wabenreaktoren folgende Vor- und Nachteile [184; 185].

Vorteile:

- geringer Druckverlust (2-3 Größenordnungen),
- einfache Skalierbarkeit (Bedingungen in Kanälen sind größenunabhängig),
- hohe geometrische Oberfläche und Temperaturbeständigkeit,
- geringe Anfälligkeit für Hot Spots aufgrund gleichmäßiger Durchströmung,
- hohe radiale Wärmeleitfähigkeit (materialabhängig),
- geringe axiale Durchmischung und dadurch hohe Produktselektivität,
- weniger anfällig für Fouling und Verstopfungen (abhängig von Kanalgröße),
- Verringerung des externen Massentransports bei Mehrphasenreaktoren.

Nachteile:

- erschwerte Temperaturkontrolle bei dünnen Kanalwänden (materialabhängig),
- Wärmetransport vom Monolith zur Reaktorwand (speziell bei keramischem Substrat),
- mögliche ungleichmäßige Durchströmung und folglich geringere Reaktoreffektivität,
- im Vergleich zu Schüttkatalysatoren geringere spezifische Oberfläche,
- aufwändige und teure Herstellung,
- vergleichsweise wenig Erfahrung bei großtechnischen Anwendungen.

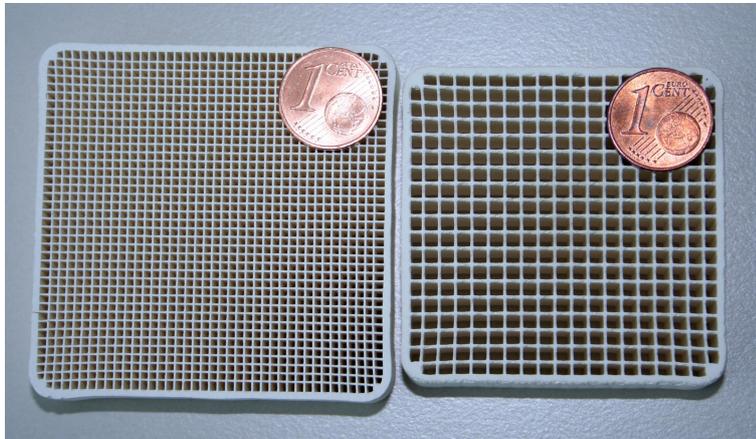
Wabenkatalysatoren eignen sich aufgrund ihrer dünnen Beschichtungen besonders gut für massentransportlimitierte Reaktionen, hingegen ist bei kinetischen Limitierungen auf eine maximale Beladung zu achten was z.B. durch metallische Vollkatalysatoren erreicht werden kann. In industriellen Anwendungen sind Schüttkatalysatoren deutlich weiter verbreitet und nur schwer zu verdrängen, da es sich häufig um maßgeschneiderte Produkte handelt. Erschwerend kommt hinzu, dass wabenförmige Katalysatoren in der Regel zwei- bis dreimal Mal höhere Herstellungskosten aufweisen, welche durch Vorteile in Betrieb und Katalysatorlebensdauer aufgewogen werden müssen [185].

### 3.2.1.1. Aufbau

Grundsätzlich kann zwischen keramischen und metallischen Wabenkörpern unterschieden werden. Keramische Waben werden durch Extrusion als Endlosware hergestellt, welche auf die richtige Größe zugeschnitten, getrocknet und gebrannt wird. Neben der Form der Grundfläche und den Abmessungen der Wabe kann auch die Zelldichte, also die Kanalanzahl pro Fläche, variiert werden, wobei die Kanäle üblicherweise eine quadratische Form haben. Während zur Strömungsgleichrichtung sehr niedrige Zelldichten von <10 cpsi (channels per square inch) verwendet werden, kommen in katalytischen Anwendungen Waben mit Zelldichten bis ca. 1000 cpsi zum Einsatz. Eine beispielhafte Darstellung verschiedener Zelldichten ist in Abbildung 3.2a zu sehen.

Die in dieser Arbeit eingesetzte keramische Wabe besteht, wie beinahe alle keramischen Katalysatorwaben, aus dem Ringsilikat Cordierit  $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ , welches über sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit, geringe Wärmeausdehnung und -leitung verfügt und deshalb häufig in Form von Wärmespeicherwaben in regenerativen Wärmerückgewinnungsanlagen eingesetzt wird. Keramische Monolithen haben im Vergleich zu anderen Katalysatormaterialien große Poren und eine geringe spezifische

Oberfläche von ca.  $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Um eine hohe Oberfläche ( $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) für die Katalyse bereitzustellen werden die Waben per Washcoat-Verfahren mit anorganischen Oxiden wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem  $\text{t-ZrO}_2$  beschichtet und in einem Folgeschritt die katalytisch aktive Substanz aufgebracht [186]. Der Beschichtungsprozess zur Herstellung des verwendeten Methanisierungskatalysators wird im Folgekapitel 3.2.1.2 erläutert.



(a) Keramische Wabenkörper verschiedener Zelldichten; links: 200 cpsi, rechts: 82 cpsi



(b) Metallwabenkatalysator in einfacher Spiralwicklung [187]

Abbildung 3.2.: Darstellung verschiedener strukturierter Katalysatoren.

Metallische Waben werden üblicherweise aus Metallfolien gerollt und haben somit meist eine kreisrunde Grundfläche und sinusoidale Kanalform (siehe Abbildung 3.2b). Durch den geringen Druckverlust eignen sie sich sehr gut als Fahrzeugkatalysatoren und werden daher bevorzugt im Automotive-Bereich eingesetzt. Die metallischen Kanalwände verfügen über keine Porosität und müssen wie das Pendant aus Keramik mit einer Washcoat-Beschichtung versehen werden. Während die oxidische Beschichtung meist über ähnliche Wärmeleitung, -ausdehnung und -kapazität wie ein keramischer Grundkörper verfügt, weichen die Eigenschaften der metallischen Monolithen doch deutlich ab. Bei starker Temperaturbeanspruchung kann die Beschichtung beschädigt werden wodurch sie nicht mehr am Grundkörper haftet. Daher ist der Materialauswahl und dem Beschichtungsverfahren bei metallischen Wabenkatalysatoren besonderes Augenmerk zu schenken.

### 3.2.1.2. Beschichtungsprozess

Um eine katalytische Wirkung zu erlangen, muss über geeignete Beschichtungsverfahren ein katalytisch aktives Material auf dem Wabenkörper fixiert werden. Bei den Methanisierungskatalysatoren besteht der Aufbau im Wesentlichen aus der Cordierit-Wabe, einer Beschichtung aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder Yttriumstabilisiertem  $\text{t-ZrO}_2$  (TZP, Tetragonal Zirconia Polycrystal; Markenname: TOSOH Zirconia TZ-3Y. Zirkoniumoxid mit 3 mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zur Bereitstellung einer hohen Oberfläche und der katalytisch aktiven Ni-Beschichtung. Beide Schichten werden als Washcoat aufgetragen indem die Wabe in der jeweiligen Lösung getaucht und anschließend getrocknet und calciniert wird.

Die eingesetzten Methanisierungskatalysatoren wurden von der Fa. Profactor GmbH nach folgender Prozedur hergestellt (vgl. Abbildung 3.3), wobei zwei verschiedene Materialien zur Herstellung der Zwischenschicht untersucht wurden.

„Beschichtungen auf der Basis von Böhmit  $\text{AlO}(\text{OH})$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigten eine geringe mechanische Stabilität und Haftung. Dies kann durch die unterschiedliche Partikelgröße der beiden Ausgangsstoffe

Böhmit (Disperal P2, Partikelgröße  $\sim 5 \text{ nm}$ ) und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox UF5-230, Partikelgröße  $\sim 5 \mu\text{m}$ ) erklärt werden, da die größeren  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Partikel keine anhaftende Schicht bilden. Versuche zeigten, dass dies verbessert werden kann, indem die Beschichtung aus einer Böhmit-Suspension in einer ethanolischen Lösung eines organischen Binders (PVB, Polyvinylbutyral, Mowital B30 H) erzeugt wird. Dazu wurde ein Prozess für die Beschichtung der bereits im Vorfeld ausgewählten Cordierit Wabenkörper entwickelt: Zuerst wird eine 8,2 m% Mowitallösung in Ethanol bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Die Lösung wird dann unter Rühren abgekühlt und Böhmit langsam zu einer Endkonzentration von 36,7 m% zugegeben. Nachfolgend werden die Wabekörper in einem automatisierten Tauchbeschichter mit der Böhmit-Suspension beschichtet und die Wabekörper werden an Luft bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der darauffolgende Sinterschritt wird in einem Muffelofen durchgeführt. So können weitestgehend homogene, sehr gut haftende Beschichtungen erhalten werden. Jene Beschichtungen können nachfolgend mit einer entsprechenden Nickelnitratlösung in dem automatisierten Tauchbeschichter infiltriert werden.“ [188, S.10]

„Im Falle der t-ZrO<sub>2</sub> Beschichtung wird das Y-stabilisierte ZrO<sub>2</sub> Pulver mit der Mowital-Lösung vermahlen. Die nachfolgenden Schritte aus Tauchbeschichten, Trocknen, Calcinieren und Infiltration mit einer Ni-Nitrat-Lösung sind jeweils gleich. In beiden Fällen wurde gut haftende Beschichtung auf Cordierit Wabekörpern erreicht.“ [189, S.12] Aus Gründen der vereinfachten Lesbarkeit wird die Y-stabilisierte Zirkonoxid-Beschichtung nurmehr als t-ZrO<sub>2</sub> geführt.

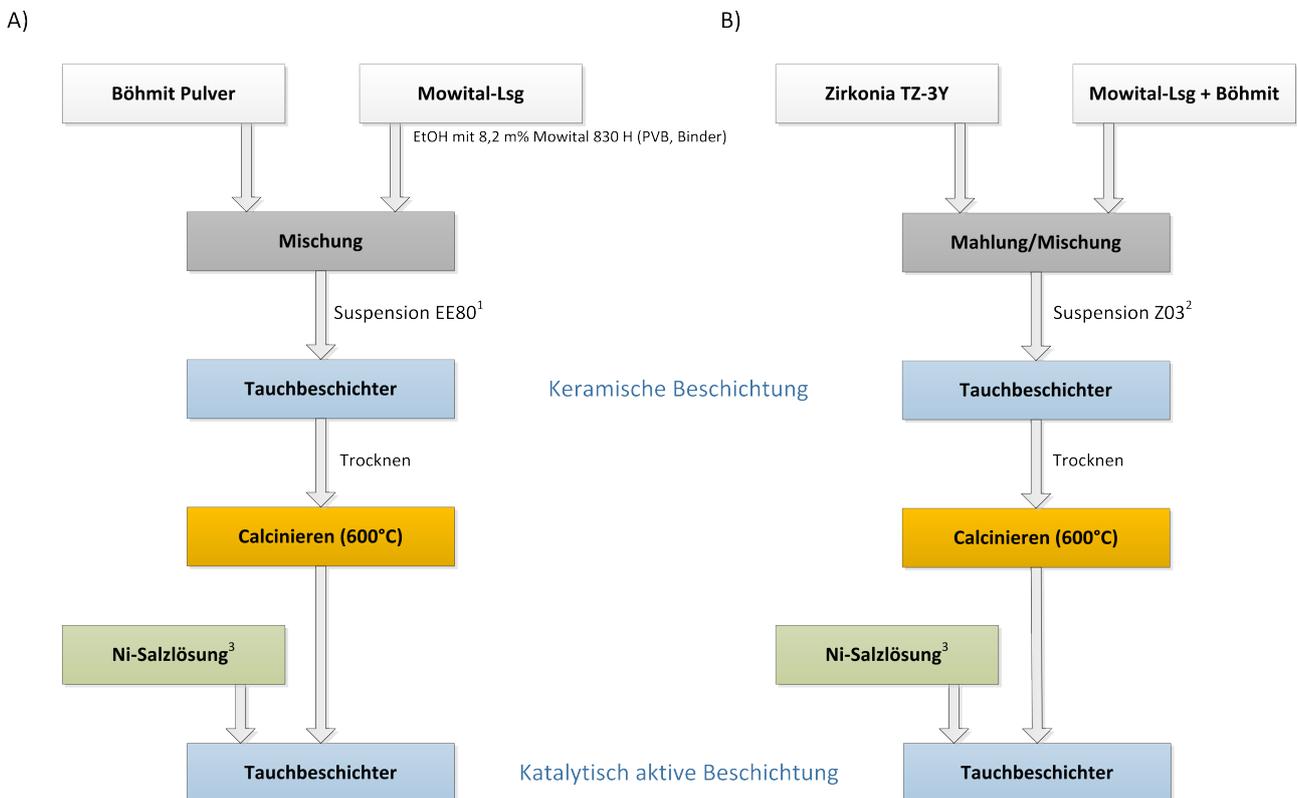


Abbildung 3.3.: Beschichtungsprozess der keramischen Waben; A)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , B) t-ZrO<sub>2</sub>, nach [189].

<sup>1</sup> EE80: 60,0 g Mowital-Lsg, 34,8 g Böhmit

<sup>2</sup> Z03: 60,0 g Mowital-Lsg, 34,8 g Böhmit, 60 g ZrO<sub>2</sub>-Kugeln (2 mm)

<sup>3</sup> Ni-Salzlösung:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Der Washcoat benetzt die Katalysatorkanäle aufgrund unterschiedlicher Anziehungskräfte nicht gleichmäßig, sondern bildet stärkere Schichten in den Ecken der Kanäle, während an den Seitenwänden die Beschichtung dünner ausfällt. In Abbildung 3.4 ist die Beschichtung systematisch skizziert (3.4a) und durch eine beispielhafte Mikroskopaufnahme (3.4b) zu sehen. Durch die Schichtdicke werden wichtige

Eigenschaften wie Druckverlust, Selektivität und Katalysatoreffektivität beeinflusst. Bei Realisierung von dünnen Beschichtungsstärken ist es möglich die internen Diffusionslimitierungen nahezu aufzuheben.

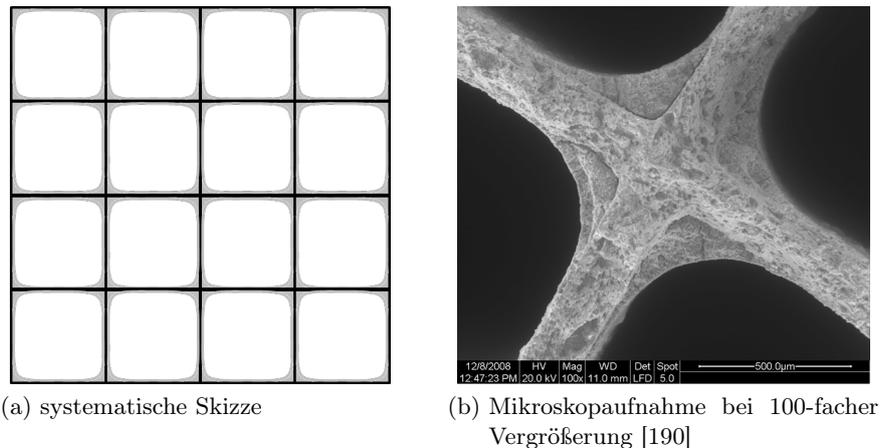


Abbildung 3.4.: Beschichtung von rechteckigen Wabenkanälen.

### 3.2.1.3. Eingesetzte Wabenkatalysatoren

Im Rahmen der Versuchsreihen wurden mehrere Wabenkatalysatoren unterschiedlicher Eigenschaften hergestellt und untersucht. Als „Standard“ wurde eine Wabe mit der Spezifikation

- Grundmaterial: Cordierit,
- oxidische Beschichtung:  $\gamma-Al_2O_3$ ,
- katalytisch aktive Substanz: Ni,
- $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$  mm,
- Zelldichte = 82 cpsi,

hergestellt. Diese Katalysatoren wurden am Intensivsten untersucht und dienen, neben einem kommerziellen Bulk-Katalysator in Kugelform, als Vergleichsbasis für die veränderten Katalysatorsysteme. Alternativ kamen Laborwaben mit

- veränderter Länge  $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 150$  mm,
- alternativer oxidischer Beschichtung: t- $ZrO_2$ ,
- höherer Zelldichte = 300 cpsi

zum Einsatz.

Die wesentlichen geometrischen Eigenschaften der Keramikwaben können über einfache mathematischen Beziehungen berechnet werden. Ausgehend von messbaren Größen wie Zellbreite  $L$ , Wandstärke  $t$  und Abrundungsradius  $R$  (siehe Abbildung 3.5) können die Zelldichte  $n$  (Glg. 3.1), die normierte geometrische Oberfläche  $GSA$  (Geometric Surface Area, Glg. 3.2), die durchströmte Katalysatorfläche  $OFA$  (Open Frontal Area, Glg. 3.3) und der hydraulische Durchmesser  $D_h$  (Glg. 3.4) berechnet werden. Der Abrundungsradius  $R$  wird meist nicht angegeben, da er stark vom Werkzeug abhängig ist und vernachlässigbare Einflüsse auf die Geometrie Kennzahlen hat [185].

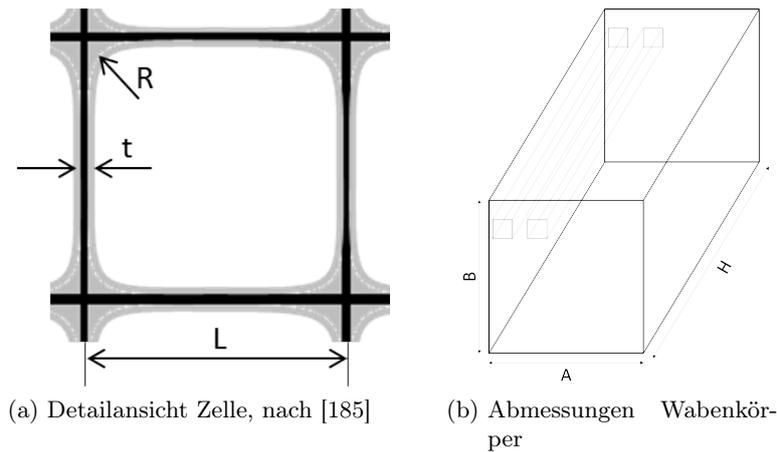


Abbildung 3.5.: Geometrische Parameter eines Wabenkörpers mit quadratischen Zellen.

$$n = \frac{1}{L^2} \quad (3.1)$$

$$GSA = 4 \cdot n \cdot \left( (L - t) - (4 - \pi) \frac{R}{2} \right) \quad (3.2)$$

$$OFA = n \cdot \left( (L - t)^2 - (4 - \pi) \cdot R^2 \right) \quad (3.3)$$

$$D_h = 4 \cdot \left( \frac{OFA}{GSA} \right) \quad (3.4)$$

Sind Katalysatorvolumen  $V_{Kat}$  und normierter geometrische Oberfläche  $GSA$  bekannt, lässt sich aus deren Produkt die tatsächliche geometrische Oberfläche  $OF_{Kat}$  ermitteln (Glg. 3.5). Während bei variierender Zelldichte das Katalysatorvolumen konstant bleibt, ändert sich die Katalysatoroberfläche jedoch deutlich.

$$OF_{Kat} = V_{Kat} \cdot GSA \quad (3.5)$$

Um Katalysatoren unterschiedlicher Zelldichte miteinander vergleichen zu können, ist die häufig verwendete Raumgeschwindigkeit  $GHSV$  (Glg. 2.10) nur bedingt geeignet, da sie sich lediglich auf den Volumenstrom  $\dot{V}^0$  und das Katalysatorvolumen  $V_{Kat}$  bezieht. Zur aussagekräftigeren Gegenüberstellung der Katalysatorkonfigurationen ist folglich die Flächengeschwindigkeit  $AV$  (Area Velocity, Glg. 3.6) heranzuziehen, da in ihr die Oberfläche berücksichtigt wird. Sie wird meist in  $m/h$  angegeben, wäre korrekterweise aber als  $m^3/(m^2 \cdot h)$ , also als Volumen pro Katalysatorfläche und Stunde zu führen.

$$AV = \frac{\dot{V}^0}{OF_{Kat}} = \frac{GHSV}{GSA} \quad (3.6)$$

Zusätzlich lassen sich anhand der bekannten Daten die Gesamtanzahl der Kanäle im Wabenkörper  $N$  (3.8), der Lückengrad der Waben  $\epsilon$  (3.9), die freie durchströmte Fläche  $A_{\text{frei}}$  (3.10), die Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Gases durch den Katalysator (3.11) und die Verweilzeit  $\tau$  des Gases im Katalysator (3.12) berechnen. Da die Versuchsbedingungen Druck und Temperatur den Volumenstrom und folglich die Geschwindigkeit  $w$  beeinflussen, ist der Volumenstrom bei den Betriebsbedingungen zu berechnen (3.7).

$$\dot{V}^B = \frac{p^0 \cdot \dot{V}^0 \cdot T^B}{T^0 \cdot p^B} \quad (3.7)$$

$$N = n \cdot A \cdot B \quad (3.8)$$

$$\epsilon = \frac{(L - t)^2 \cdot N}{A \cdot B} \quad (3.9)$$

$$A_{\text{frei}} = A \cdot B \cdot \epsilon \quad (3.10)$$

$$w = \frac{\dot{V}^B}{A_{\text{frei}}} \quad (3.11)$$

$$\tau = \frac{H}{w} \quad (3.12)$$

Die gemessenen und berechneten geometrischen Daten der eingesetzten Waben sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Aufgrund der geringen Zellgröße bei der 300 cspi Wabe war es nicht möglich den Kanaldurchmesser mit dem zur Verfügung stehenden Werkzeug zu bestimmen, weshalb dieser, ausgehend von der gemessenen Zelldichte, berechnet wurde. Dabei zeigen die ermittelten Daten hohe Übereinstimmung mit Literaturwerten aus [185]. Beispielhaft sind Werte für die Flächengeschwindigkeit  $AV$ , ausgehend von gleichem Katalysatorvolumen  $V_{\text{Kat}}$  und Raumgeschwindigkeit GHSV, angeführt, um die genannten Unterschiede darzustellen.

Tabelle 3.1.: Geometrische Eigenschaften der Wabenkatalysatoren.

Größe	Einheit	Standard-Wabe	Alternativ-Wabe
Zellform	-	quadratisch	quadratisch
A, B	mm	50 ± 1	50 ± 1
H	mm	100 ± 1	142-146 ± 1
L	mm	2,80 ± 0,05	1,47 ± 0,025 <sup>1</sup>
t	mm	0,55 ± 0,05	0,30 ± 0,05
R	mm	vernachlässigt	vernachlässigt
V <sub>Kat</sub>	L	0,25 ± 0,0125	0,355 ± 0,0178 - 0,365 ± 0,0183
n	cpsi	82,3 ± 2,9	300 ± 5
N	-	319 ± 24,1	1162 ± 65,9
GSA	in <sup>2</sup> /in <sup>3</sup>	29,16 ± 2,34	55,11 ± 4,44
GSA	mm <sup>2</sup> /mm <sup>3</sup>	1,148 ± 0,09	2,17 ± 0,18
OFA	-	0,646 ± 0,052	0,633 ± 0,051
D <sub>h</sub>	mm	2,250 ± 0,014	1,167 ± 0,188
ε	-	0,65 ± 0,22	0,63 ± 0,29
GHSV <sup>2</sup>	h <sup>-1</sup>	4000	4000
AV <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> h)	3,48	1,84

<sup>1</sup> von Zelldichte n = 300 cpsi rückgerechnet

<sup>2</sup> beispielhafte Annahme

<sup>3</sup> bei gleichem Katalysatorvolumen V<sub>Kat</sub> = 0,25 L

Obwohl der Beschichtungsprozess bei allen Katalysatoren gleich durchgeführt wurde, konnte ein deutlicher Unterschied in der aufgenommenen Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Menge beobachtet werden. Tabelle 3.2 zeigt eine Auflistung der hergestellten Wabenkatalysatoren. Es ist, abgesehen von den Waben höherer Zelldichte CK4 & CK5 (300 cpsi) ein deutlicher Abfall der aufgenommenen Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Menge zu erkennen, während die keramische Beschichtung (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. t-ZrO<sub>2</sub>) meist einen vergleichbaren Wert aufweist. Eine höhere Zelldichte bedeutet eine größere Kanalzahl und somit mehr benetzbare Oberfläche, wodurch die höheren Massen an aufgenommener keramischer bzw. katalytischer Beschichtung als logische Konsequenz zu erachten sind. Außerdem handelt es sich bei CK4 & CK5 um Waben mit einer Länge von ca. 150 mm, was wiederum mehr Oberfläche ergibt. Konträres Verhalten ist bei den Waben CK11-CK13 mit einer Länge von 145,5 mm und einer Zelldichte von 82 cpsi zu beobachten, denn die speziell die aufgenommene Menge an Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällt deutlich niedriger aus. Der Trend setzt sich bei den letzten γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Waben CK14-CK16 fort, indem die keramische Beschichtung etwas stärker, hingegen die katalytisch aktive Schicht deutlich schwächer ausfällt. Bei der alternativen t-ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung fehlen Vergleichswerte, da nur zwei Stück hergestellt wurden, die gesamt aufgenommenen Mengen liegen jedoch im Bereich der γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Waben. Die beobachteten Abweichungen können einerseits auf die schwankende Qualität der keramischen Wabenkörper und andererseits auf mögliche Fehler beim Beschichtungsprozess bzw. der Trocknung zurückgeführt werden. Nachdem die Summe der aufgenommenen Masse der ersten hergestellten Waben CK1-CK3 so deutlich von den anderen Waben abweichen, könnte man daraus ableiten, dass bei der Herstellung dieser Proben Fehler aufgetreten sind. Dennoch ist es nicht erklärbar, wieso die Wabengänge bei CK11-CK13 im Vergleich zu CK14-CK16 keinen positiven Einfluss auf die aufgenommene Menge hat. Im Rahmen dieser Dissertation und des betreffenden Forschungsprojektes konnte auf diese Fragestellung nicht ausreichend eingegangen werden, weshalb ein

Konsortium rund um eine Gruppe mit dem Forschungsschwerpunkt Katalyse gebildet wurde, um die Ursachen für dieses Verhalten zu ermitteln.

Tabelle 3.2.: Übersicht über die hergestellten beschichteten Wabenkörper [189].

Bezeichnung	Suspension	Abmessung AxBxH [mm]	Zelldichte [cps]	Oberfläche [m <sup>2</sup> ]	Keramische Beschichtung [g]	Ni-Nitrat nach Trocknung [g]	Summe Beschichtung [g]	spez. Summe Beschichtung [g/m <sup>2</sup> ]
<b>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung</b>								
<b>CK1</b>	EE80 <sup>1</sup>	50x50x100	82	0,287	4,42	18,52	22,94	79,9
<b>CK2</b>	EE80	50x50x100	82	0,287	5,44	11,10	16,54	57,6
<b>CK3</b>	EE80	50x50x100	82	0,287	6,32	16,51	22,83	79,5
<b>CK4</b>	EE80	50x50x142	300	0,770	7,39	23,98	31,37	40,7
<b>CK5</b>	EE80	50x50x142	300	0,770	7,7	19,2	26,9	34,9
<b>CK11</b>	EE80	50x50x145,5	82	0,418	5,47	7,38	12,85	30,8
<b>CK12</b>	EE80	50x50x145,5	82	0,418	5,25	6,27	11,52	27,6
<b>CK13</b>	EE80	50x50x145,5	82	0,418	5,24	6,34	11,58	27,7
<b>CK14</b>	EE80	50x50x100	82	0,287	7,49	3,92	11,41	39,8
<b>CK15</b>	EE80	50x50x100	82	0,287	9,5	2,31	11,81	41,1
<b>CK16</b>	EE80	50x50x100	82	0,287	10,39	3,78	14,17	49,4
<b>t-ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung</b>								
<b>EE_Z08</b>	Z03 <sup>2</sup>	50x50x100	82	0,287	7,75	5,53	13,28	46,3
<b>EE_Z09</b>	Z03	50x50x100	82	0,287	6,05	5,02	11,07	38,6

<sup>1</sup> EE80: 60,0 g Mowital-Lsg, 34,8 g Böhmit,

<sup>2</sup> Z03: 60,0 g Mowital-Lsg, 34,8 g Böhmit, 60 g ZrO<sub>2</sub>-Kugeln (2 mm).

### 3.2.1.4. Referenz: Kommerzieller Kugelskatalysator

Um die Funktion und Umsatzrate eines Wabenkatalysators besser bewerten zu können, werden Vergleichsversuche mit einem kommerziellen Produkt durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen kugelförmigen Katalysator (siehe Abbildung 3.6), welcher in loser Schüttung in die Reaktoren eingebracht wird. Der Katalysator Meth 134<sup>®</sup> (C13-4-04) der Firma C&CS besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln welche mit Nickel beschichtet werden. Nachdem das Grundmaterial der Beschichtung der keramischen Waben entspricht und das katalytisch aktive Material ident ist, eignet sich Meth134<sup>®</sup> sehr gut als Benchmark für die Wabenkatalysatoren. Als kommerzielle Anwendung ist für den Schüttkatalysator die Entfernung von geringen Mengen an CO und CO<sub>2</sub> aus Gasströmen angedacht. In der Betriebsanleitung wird explizit darauf hingewiesen, dass die Behandlung von Gasen mit CO<sub>2</sub>-Anteilen von über 3 Vol-% nicht empfohlen wird. Grund hierfür ist die starke Wärmentwicklung, welche den Katalysator schädigen kann. Dementsprechend ist beim Betrieb des Reaktors die Katalysatortemperatur genau zu überwachen. In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Kenndaten des Katalysators zusammengefasst [191].



Abbildung 3.6.: Kugelförmiger Katalysator Meth134<sup>®</sup> (C13-4-04) von C&CS catalysts & chemical specialities

Tabelle 3.3.: Spezifikation des Kugelskatalysators Meth 134<sup>®</sup>

Bezeichnung	Einheit	Wert
Nickel	Gew-%	20,0 ±1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew-%	65,0 ±3,0
CaO	Gew-%	5,0 ±2,0
Schwefel	Gew-%	≤ 0,050
Durchmesser	mm	3 - 6
Schüttdichte	kg/L	0,9 ±0,10

### 3.2.2. Hordenreaktor

Der Hordenreaktor (auch Etagen-, Mehrschichtreaktor oder Multibed reactor genannt) gehört zur Familie der Festbettreaktoren und wird hauptsächlich dann eingesetzt, wenn aus reaktionskinetischen oder thermodynamischen Gründen die Temperatur begrenzt werden muss. Dazu wird der Reaktor in zwei oder mehr Abschnitte (Horden) unterteilt, welche mit indirekten oder direktem Wärmeaustausch gekühlt werden. Zusätzlich ist es möglich durch gezielte Frischgas- bzw. Kaltgaszufuhr an geeigneter Stelle die Systemtemperatur zu drosseln. Eine schematische Darstellung des Hordenreaktorprinzips ist in Abbildung 3.7 angeführt. Eine bekannte Anwendung des Mehrschichtreaktors ist die Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren [192].

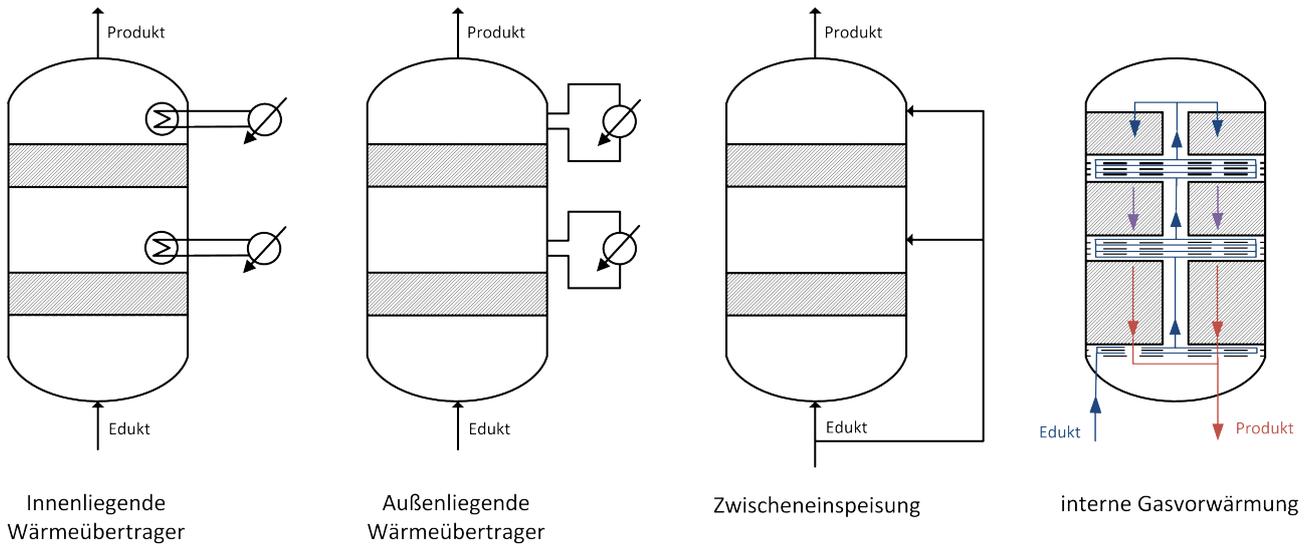


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung von Hordenreaktoren mit verschiedenen Kühlkonzepten [192–194].

Der Vorteil des Etagenreaktors liegt in der nahezu adiabaten Reaktionsführung, da sich die Reaktionsmasse kompakt innerhalb eines Behälters befindet und lediglich Wärmestrahlungsverluste über die Reaktorwand zu erwarten sind. Im Vergleich zur häufig verwendeten Reaktorkaskade ist die apparatetechnische Umsetzung jedoch deutlich komplexer.

### 3.2.3. Verfahrensentwicklung

Die Verwendung eines Hordenreaktors anstelle von Reaktorseriensaltungen bringt zwar Vorteile bezüglich der Wärmeverluste, jedoch sind zur Flexibilisierung des Prozesses weitere Entwicklungen notwendig. Damit der Anspruch der lastflexiblen Prozessführung erfüllt wird, erfolgen weitere Unterteilungen der einzelnen Schichten. So werden innerhalb einer Horde Trennbleche eingefügt und somit die Katalysatorschicht in beispielsweise vier Kompartimente fraktioniert, welche durch eine geeignete Ventilschaltung in beliebigen Kombinationen angeströmt werden können. Bei einer Nennlast von 100 % werden alle Kompartimente gleichmäßig belastet, die jeweiligen Katalysatorblöcke befinden sich im idealen Betriebsfenster. Falls ein Betrieb bei 25 % der Nennlast notwendig wird, können drei der vier Abteile weggeschaltet werden, wodurch nurmehr ein einzelner Teil durchströmt, aber am Auslegungspunkt des Katalysators betrieben wird. Da die Katalysatoren selbst auch über ein Betriebsfenster verfügen ist es möglich noch deutlich niedrigere Lastpunkte zu erreichen. Durch gezieltes zu- und weg-schalten der Kompartimente ist somit ein sehr weiter Lastbereich abdeckbar. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 3.4 einige Beispiele angeführt.

Tabelle 3.4.: Beispielhafte Betriebsweise eines Hordenreaktors mit 4 Kompartimenten innerhalb der Horden.

<b>Auslastung Reaktor</b>	<b>Anzahl Kompartimente</b>	<b>Betriebspunkt Katalysator</b>
150 %	4	150 %
125 %	4	125 %
100 %	4	100 %
75 %	3	100 %
75 %	4	75 %
50 %	2	100 %
50 %	4	50 %
25 %	1	100 %
25 %	2	50 %
12,5 %	1	50 %

Nachdem für die chemische Methanisierung mit Nickelkatalysatoren eine Mindesttemperatur von 200 °C zwingend erforderlich ist, muss der Reaktor für den Stand-By-Betrieb mit Begleitheizungen versehen werden. Durch Ausnutzung der freiwerdenden Reaktionswärme kann der Einsatz von externer Heizleistung minimiert werden, indem bei niedriger Last die Kompartimente zyklisch durchströmt werden. Wenn bei einer Nennlast von 50 % zwei Abteile angeströmt werden, erwärmen sich diese durch die Reaktionswärme und ein Teil der Wärme wird in den Katalysatorblöcken und der Reaktionskammer gespeichert. Nach einem definierten Zeitintervall wird auf die verbleibenden Kompartimente gewechselt, wodurch diese wieder aufgeheizt werden. So soll die Temperierung der einzelnen Reaktorkammern deutlich erleichtert und der Energieeintrag durch Begleitheizungen vermindert werden. Zusätzliche Bypass-Leitungen zur Umgehung von Horden sowie Frischgaszuführungen ermöglichen eine noch flexiblere Gestaltung des Prozesses. Dieses Verfahrenskonzept ist in vereinfachter Form mit zwei Kompartimenten in Abbildung 3.8 dargestellt [195].

Dieser Ansatz lässt sich auch auf ein überlastfähiges System umlegen, indem ein zusätzliches Kompartiment eingeplant wird. Wird der Reaktor so ausgelegt, dass bei Betrieb von drei Reaktionskammern bereits 100 % Nennlast erreicht wird, kann mit einer vierten Kammer eine Last von 133 % erzielt werden ohne das Betriebsfenster der Katalysatoren zu verändern. Das zyklische Zu- und Abschalten der Kompartimente ermöglicht wiederum ein günstigeres Wärmemanagement.

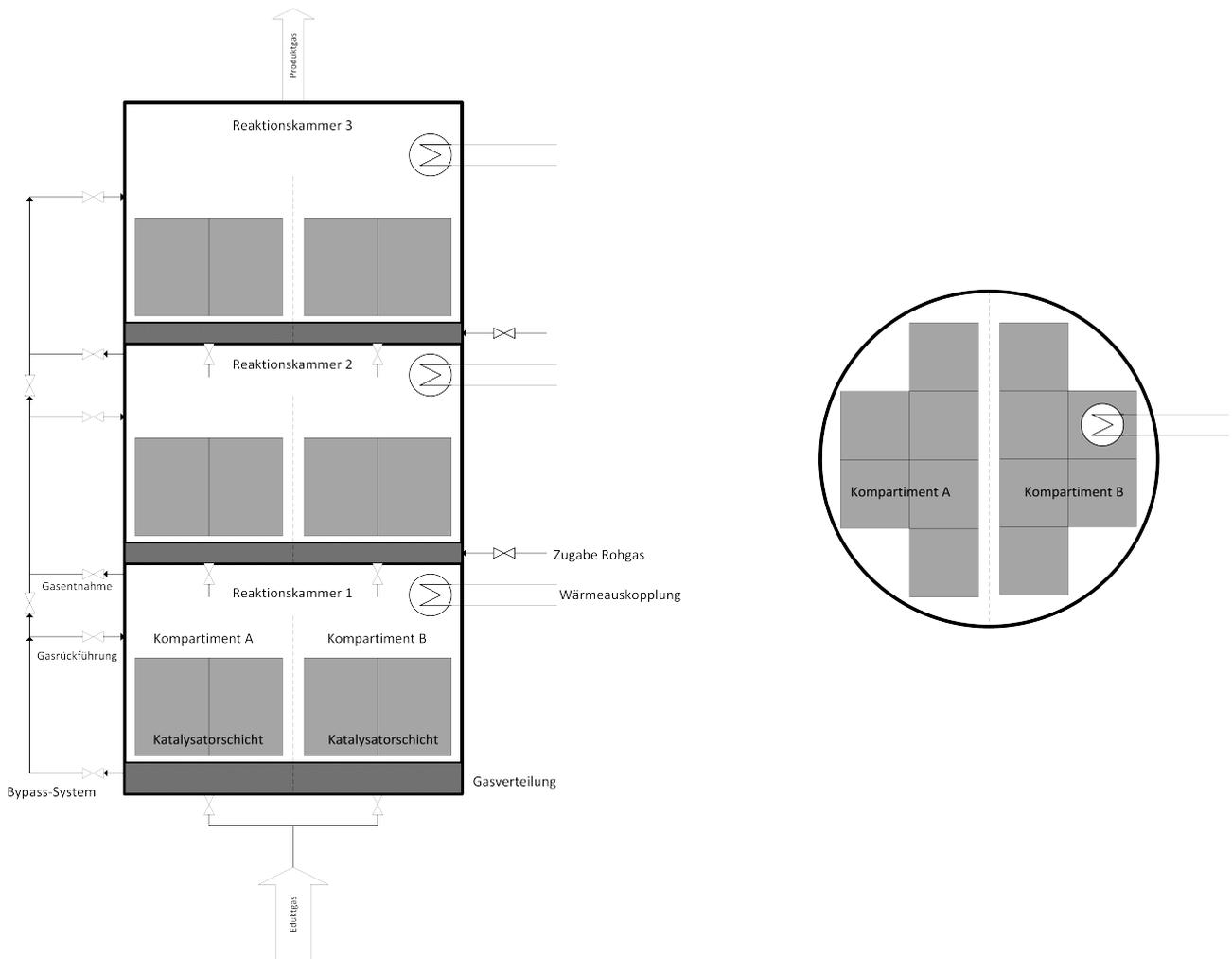


Abbildung 3.8.: Vereinfachte Darstellung des Verfahrenskonzeptes mit drei Horden und zwei Kompartimenten [195].

### 3.3. Laboranlage zur Methanisierung von $\text{CO}_2$

Die Laboranlage zur katalytischen Methanisierung von  $\text{CO}_2$  wurde im Zuge der Forschungsprojekte „EE-Methan aus  $\text{CO}_2$ “ (839172) und „OptFuel“ (839175), welche in der dritten Ausschreibung von Research Studios Austria als Sonderausschreibung im Rahmen der Energieforschungsinitiative vom Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft BMWF (vormals BMWFJ) und der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft FFG genehmigt und gefördert wurden, errichtet. Die Laboranlage dient zur Untersuchung verschiedener Festbettkatalysatoren bei variierenden Versuchsbedingungen und stellt die erste Entwicklungsstufe zum entworfenen Verfahrenskonzept der lastflexiblen Methanisierung dar.

#### 3.3.1. Auslegung und Dimensionierung

Das komplexe Verfahrenskonzept mit Wabenkatalysatoren, Hordenreaktoren und Unterteilungen in mehrere Kompartimente kann im Labormaßstab nur mit sehr hohem technischen, personellen und monetären Aufwand umgesetzt werden. Die Laboranlage wurde als erste Entwicklungsstufe (zur Untersuchung der Wabenkatalysatoren) mit drei in Serie geschalteten Reaktoren konzipiert, um eine mehrstufige Festbettmethanisierung zu erreichen, auf den Hordenreaktor und die getrennte Anströmung wurde vorerst verzichtet. Basierend auf definierten Wabengeometrien (Grundfläche max.  $50 \times 50$  mm, Höhe 50 - 150 mm) und den vorgesehenen Betriebsbedingungen von  $\dot{V} = 5 - 50$  NL/min (entspricht  $0,3 - 3$   $\text{Nm}^3/\text{h}$ ) sowie einem Betriebsdruck von  $p = 1 - 20$  bar (abs) wurden die Methanisierungsreaktoren ausgelegt. Anschließend erfolgte die Festlegung der Rohrleitungsgeometrie auf  $d_i = 4$  mm,  $d_a = 6$  mm und somit die weitere Dimensionierung von Mischbehälter, Gasvorwärmung, Zwischenkühlung, Ventile und Armaturen sowie Regeleinrichtungen. Die Bestimmung des Betriebsfensters, die Grobauslegung als auch die Anfertigung eines 3D-Aufstellungsplanes wurde im Rahmen einer Masterarbeit von Aaron H. Felder durchgeführt [196]. Ein vereinfachtes Fließbild mit den wichtigsten Messeinrichtungen und Komponenten ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

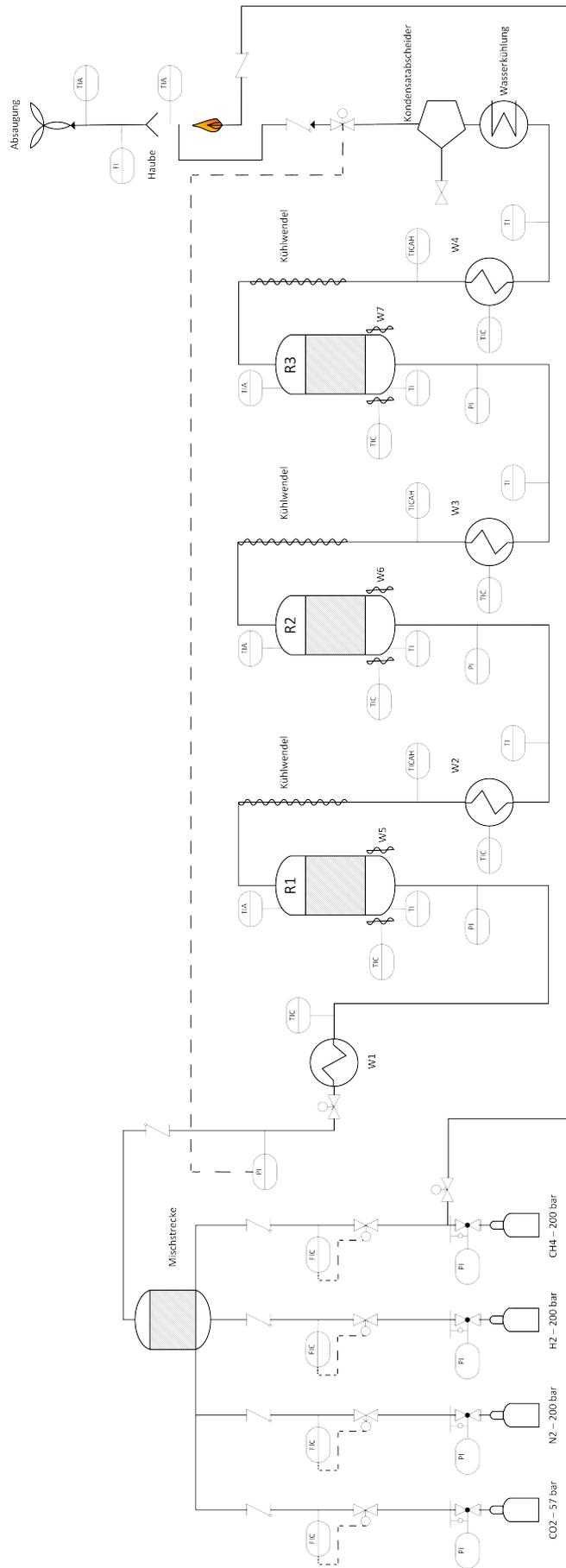


Abbildung 3.9.: Vereinfachtes Fließbild mit den Kernkomponenten der Laboranlage zu Methanisierung von CO<sub>2</sub>.

In der Laboranlage werden zuerst die verwendeten Eduktgase mittels Massendurchflussreglern genau dosiert und anschließend in einem mit Keramikugeln gefüllten Behälter vermischt. Das Gasgemisch durchströmt folglich einen beheizten Druckbehälter W1 (ebenfalls mit Keramikugeln befüllt) zur Gasvorwärmung. Die Beheizung erfolgt indirekt über elektrische Heizmanschetten, welche außen am Behälter befestigt sind. Nachdem das Gas auf Zieltemperatur gebracht wurde, wird es in den ersten Reaktor R1 geleitet, in dem die katalytisch unterstützte Methanisierungsreaktion abläuft. Am unteren Flansch des Reaktors ist eine Heizmanschette angebracht, da eine Reaktionstemperatur von  $>200^\circ\text{C}$  auch beim Versuchsbeginn sichergestellt werden muss. Das heiße Reaktionsgas nach Reaktorstufe eins wird über eine Rohrwendel an Luft abgekühlt um anschließend im nächsten Druckbehälter W2 wieder aufgeheizt zu werden. Hintergrund dieser Anordnung ist die Gewährleistung einer vorgegebenen Gaseintrittstemperatur in den nächsten Reaktor, welche ausschließlich durch Kühlung bei dieser Anlagengröße und schwankenden Betriebszuständen nicht realisierbar wäre. Die nachfolgenden Reaktionsstufen zwei und drei sind dem Aufbau der ersten Stufe nachempfunden und bestehen jeweils aus Gasvorwärmung, Reaktor und Kühlwendel. Nach dem dritten und letzten Reaktor ist ein weiterer beheizter Druckbehälter W4 zur Gastemperierung installiert, um heißes Gas an mögliche Folgeprozesse übergeben zu können. Bevor das Produktgas zum Druckhalteventil und zur Fackel geleitet wird, erfolgt eine einfache Wasserkühlung und Kondensatabscheidung zur Vortrocknung des Gases. Das nachfolgende Proportionalventil dient zur Einstellung des Systemdrucks der Anlage, welcher sich als Staudruck mit entsprechenden Druckverlusten in allen Anlagenteilen einstellt. Schlussendlich werden alle Gase aus der Laboranlage in einer stützgasbefeuerter Fackel verbrannt und die Verbrennungsabgase abgesaugt. Details zu den einzelnen Komponenten sind in Kapitel 3.3.2 zu finden.

Zusätzlich sind vor und nach jedem Reaktor Probenahmestellen angebracht um die Gasqualität online messen zu können. Neben den Probenahmeleitungen sind auch Bypassleitungen installiert, durch welche die Reaktoren einzeln umgangen werden können. Somit ist es bei Defekten einzelner Bauteile möglich, beispielsweise nur den ersten und dritten Reaktor zu verwenden, während der zweite Reaktor nicht benutzt wird. Ein detailliertes R&I-Schema der Laboranlage ist in Anhang B.1 beigefügt.

### 3.3.2. Aufbau und Komponenten

Die Auswahl der Komponenten ist an das Sicherheitskonzept der Anlage geknüpft, da speziell auf Explosionsschutz und Ventilausführungen (normally closed, normally open) geachtet werden muss. Bei der vorliegenden Anlage wurde auf eine Ex-Ausführung der Bauteile verzichtet und eine kostengünstigere Lösung umgesetzt, nämlich eine Einhausung mit permanenter Absaugung der gesamten Anlage. Eine detaillierte Erklärung der Sicherheitsszenarien findet sich in Kapitel 3.3.4. Die Einhausung besteht aus Stahlblech bzw. PVC-Scheiben welche die Seitenwände der Anlage bilden. Durch eine aufgesetzte Absaughaube wird permanent Luft von unten durch das Gehäuse gesaugt.

Das Grundgerüst der Anlage bildet ein Rahmen aus 4x4 cm Aluminiumprofil, welches auf insgesamt acht lenkbaren Rollen steht. Dieses trägt neben der eigentlichen Versuchsanlage auch den Schaltschrank zur Stromversorgung und Steuerung des Prozesses. Die Anlage selbst wurde aus Einzelkomponenten verschiedener Hersteller aufgebaut, wobei auf Erfahrungen der Labortechniker und vorhandene Systeme sowie Ersatzteile am Lehrstuhl VTiU Rücksicht genommen wurde. Die wichtigsten Komponenten sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Eine detaillierte Aufstellung der Anlagenkomponenten ist im Anhang in Tabelle A.1 zu finden.

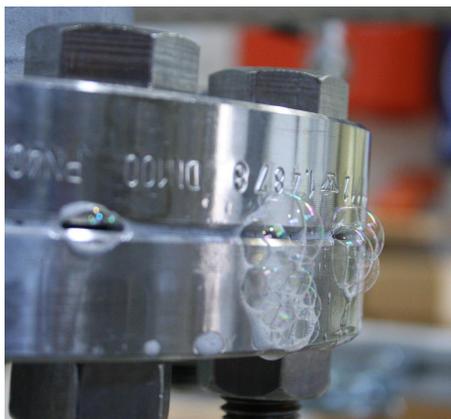
Tabelle 3.5.: Zusammenfassung der Kernkomponenten der Laboranlage.

Bauteil	Stück	Kurzbeschreibung
Rohrleitung	-	Edelstahlrohr AISI 316L; d = 6x1 mm
Reaktoren	3	Geflanshtes Rohr
Behälter Gasvorwärmung	4	Geflanshtes Rohr
Begleitheizungen	7	elektrische Heizmanschetten
Massendurchflussregler	4	Hitzdrahtanemometer
Magnet- & Proportionalventil	5	Edelstahlausführung
Verschraubungen	-	DK Lok 6mm Klemmringverschraubung

### 3.3.2.1. Reaktoren

In der Planungsphase der Versuchsanlage konnte noch nicht auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, weshalb einfache Abschätzungen durch Gleichgewichtsberechnungen vorgenommen wurden. So wurden der maximale Betriebsdruck auf 21 bar (abs) und die Auslegungstemperatur der Reaktoren auf 750 °C festgelegt. Die Auslegung aller Druckgeräte erfolgte gemäß dem AD 2000 Regelwerk /PED 97/23/EG. Als Werkstoff kam der Edelstahl 1.4878 (X8CrNiTi18-10) zum Einsatz, welcher laut Literatur gut für die Anwendung in Wasserstoffatmosphäre geeignet ist [61]. Um die Reaktoren zusätzlich vor der hohen Beanspruchung zu schützen wurde je ein Keramikrohr (Degussit Al23 von Glynwed GmbH) in die Reaktoren eingepasst. Zur Temperaturüberwachung sind am Boden und Deckel der geflanshten Reaktoren Einschweißhülsen mit Thermoelementen Typ K angebracht, welche von unten 10 cm und von oben 7 cm in den Reaktorraum ragen. So können Dichtheitsprobleme und Verschwächungen durch Verschraubungen der Thermoelemente vermieden werden.

Während der Inbetriebnahmephase (Begleitung durch Ulrich Krafft-Ebing [197]) und den notwendigen Dichtheitsprüfungen mit Lecksuchspray zeigte sich, dass mit den Flanschverschraubungen nicht die benötigten Flächenpressungen für die Hochtemperaturdichtung Klinger Milam PSS 200 erreicht werden konnte und somit sämtliche Flanschverbindungen undicht waren (siehe Abbildung 3.10). Dieses Problem trat sowohl bei den Reaktoren, als auch bei den Druckbehältern für die Gasvorwärmung auf.



(a) Reaktor



(b) Druckbehälter für Gasvorwärmung

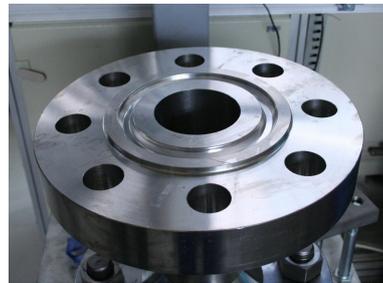
Abbildung 3.10.: Dichtheitsprüfung der Flanschverbindungen.

Nach Rücksprache mit Lieferanten wurde die Reaktorauslegung neu konzipiert und ein alternatives Dichtungssystem implementiert. Anstelle von Flachdichtungen kam eine Ring-Joint-Dichtung, ein Dichtring aus Edelstahl, welche noch höhere Flächenpressungen bzw. Anzugsmomente von den Schrau-

ben verlangt, zum Einsatz (siehe Abbildung 3.11). Um dieses Moment übertragen zu können mussten Schraubverbindungen als auch die Behälterwandstärken deutlich massiver ausgeführt werden. Obwohl die Innenabmessungen der Reaktoren unverändert blieben und sich lediglich die Flanschdimensionen und Wandstärken geändert hatten, stieg das Behältergewicht von 40 auf 200 kg an, was die Handhabung erheblich erschwerte. So musste ein spezielles Kranwerkzeug für Ein- und Ausbau sowie ein Manipulationstisch zur Fixierung der Reaktoren bei fälligen Katalysatorenwechsel gefertigt werden. Des Weiteren wurden elektrische Begleitbeheizungen für die unteren Flansche der Reaktoren angeschafft, um eine Unterschreitung des Temperaturlimits von  $200\text{ °C}$  zu verhindern.



(a) Reaktoren



(b) geöffneter Flansch



(c) Ring-Joint-Dichtung

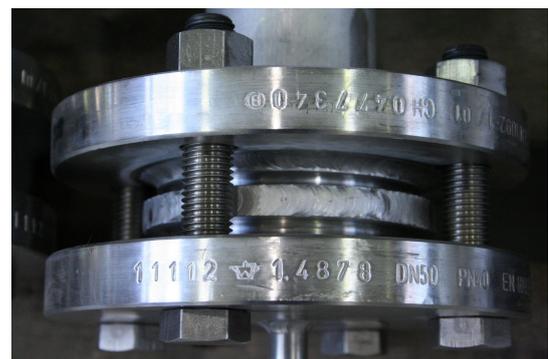
Abbildung 3.11.: Neugefertigte Reaktoren.

### 3.3.2.2. Druckbehälter für Gasvorwärmung

Die Druckbehälter zur Gasvorwärmung sind grundsätzlich an die Ausführung der Reaktoren angelehnt. So wurden auch sie aus 1.4878 (X8CrNiTi18-10) gefertigt und sind für einen Druck von max. 21 bar und eine Temperatur von  $650\text{ °C}$  ausgelegt. Das Dichtungssystem war ursprünglich ebenfalls gleich und erfüllte nicht die Anforderungen (siehe 3.10), weshalb eine andere Lösung gefunden werden musste. Da diese Druckbehälter im Regelfall nicht geöffnet werden müssen, wurde anstelle einer klassischen Dichtung eine Schweißlippendichtung verwendet, was schnell und kostengünstig umgesetzt werden konnte. Um das durchströmende Gas einfacher aufheizen zu können, sind die Behälter mit Keramikugeln (HiDur<sup>TM</sup> stoneware balls 3/8") gefüllt. In Abbildung 3.12 sind die Kugelfüllung und die Schweißlippendichtung dargestellt.



(a) Kugelfüllung



(b) Schweißlippendichtung

Abbildung 3.12.: Druckbehälter für Gasvorwärmung.

Die Laboranlage umfasst noch einen weiteren mit Steinzeug (HiDur<sup>TM</sup> stoneware balls 3/8") gefüllten Druckbehälter, welcher unmittelbar nach den Massendurchflussreglern installiert ist und die Aufgabe eines Gasmischers übernimmt.

### 3.3.3. Messtechnik und Messfehler

Um möglichst viele Informationen im Versuchsbetrieb zu sammeln, wurden eine Reihe von Messwertgebern in der Anlage verbaut. So sind insgesamt 28 Thermoelemente Typ K Klasse 1 und 10 Druckmessumformer PITC-I installiert, welche online von der Datenerfassung aufgezeichnet werden. Des Weiteren sind die bereits erwähnten Massendurchflussregler zur Gasdosierung als auch ein Massendurchflussmesser zur Abschätzung des Gasvolumenstroms zur Gasanalytik vorhanden. Die Typenbezeichnungen sind der Tabelle A.1 im Anhang zu entnehmen.

Ein sehr wichtiger Bestandteil der Anlage ist die Gasanalytik zur Bestimmung der Gaszusammensetzung. Es handelt sich dabei um einen Aufbau aus Infrarot-Photometer (URAS26) und Wärmeleitfähigkeits-Analysator (CALDOS27) der Firma ABB. Zusätzlich sind eine Gastrocknung auf 4 °C sowie eine Faltenbalgpumpe zur kontinuierlichen Versorgung der Gasanalytik vorhanden. Nachdem die Laboranlage selbst bei hohem Überdruck betrieben wird, wurde in der Messgasleitung ein Druckminderer installiert, welcher den Druck auf Atmosphärenniveau absenkt. Die Messspannen Ms der Detektoren sind:

- Infrarot-Photometer
  - CO: 0-10 Vol-%
  - CO<sub>2</sub>: 0-100 Vol-%
  - CH<sub>4</sub>: 0-100 Vol-%
- Wärmeleitfähigkeits-Analysator
  - H<sub>2</sub>: 0-100 Vol-%

Das Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektors erfordert eine Wertekorrektur, da die anderen Gasbestandteile CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO das Ergebnis verfälschen. Die Signalkorrektur zur korrekten Datenerfassung wurde in Zusammenarbeit mit Karl-Heinz Kopp im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt [198].

### Messfehler

Messgeräte wie Thermoelemente und Druckmessumformer weisen im Normalbetrieb eine fixe Messgenauigkeit auf, bei Gasanalysatoren hingegen setzt sich der totale Messfehler aus mehreren Größen zusammen, welche im folgenden erklärt werden. Für die eingesetzten ABB-Geräte vom Typ URAS26 und CALDOS27 ist neben dem Messbereich auch die verstrichene Zeitspanne seit der letzten Kalibrierung maßgeblich für die Messgenauigkeit.

$$\text{Linearitätsabweichung:} \quad Law = F_1 \cdot Ms \quad (3.13)$$

$$\text{Wiederholpräzision:} \quad Wh = F_2 \cdot Ms \quad (3.14)$$

$$\text{Nullpunktsdrift:} \quad Np = F_3 \cdot Ms \cdot W \quad (3.15)$$

$$\text{Empfindlichkeitsdrift:} \quad Ed = F_4 \cdot Mw \cdot W \quad (3.16)$$

$F_{1,2,3,4}$  ... Fehlerkonstanten [%]

$Ms$  ... Messspanne [Vol-%]

$W$  ... Anzahl der vergangenen Wochen seit der letzten Kalibrierung [-]

$Mw$  ... Messwert [Vol-%]

Die Werte der Fehlerkonstanten  $F_1$  bis  $F_4$  sind in nachstehender Tabelle 3.6 aufgelistet.

Tabelle 3.6.: Fehlerkonstanten der Gasanalytoren URAS26 und CALDOS27

Messfehler	Faktor	URAS26	CALDOS27
Linearitätsabweichung	$F_1$ [%]	$\leq 1$	$\leq 2$
Wiederholpräzision	$F_2$ [%]	$\leq 0,5$	$\leq 1$
Nullpunktsdrift	$F_3$ [%]	$\leq 1$	$\leq 2$
Empfindlichkeitsdrift	$F_4$ [%]	$\leq 1$	$\leq 0,5$

Der tatsächliche Messfehler setzt sich aus all diesen Parametern zusammen, wobei die Gesamtabweichung nicht durch einfache Addition der Messfehler ermittelt werden kann. Speziell beim WL-Detektor CALDOS27 gestaltet sich die Bestimmung schwierig, da die Quereinflüsse der anderen Gaskomponenten ein wesentlicher Einflussfaktor sind. Nach Angaben des Herstellers ist bei einem ordnungsgemäß gewarteten und kalibrierten Gerät von folgenden Messabweichungen auszugehen [199]:

URAS26: 1 % der Messspanne

- $CO_2$ :  $\pm 1$  Vol-%
- $CO$ :  $\pm 0,1$  Vol-%
- $CH_4$ :  $\pm 1$  Vol-%

CALDOS27: 2 % der Messspanne

- $H_2$ :  $\pm 2$  Vol-%

Als weitere Messwertgeber werden in der Laboranlage Thermoelemente, Drucksensoren und Massendurchflussregler verwendet, die ebenfalls eine Messungenauigkeit aufweisen. Eine Auflistung der jeweiligen Abweichungen ist in Tabelle 3.7 dargestellt.

Tabelle 3.7.: Messfehler der Messwertgeber.

Gerät	Typ	Messbereich	Messfehler
Thermoelement	K - Klasse 1	-40 - +100 °C	≤1,5 °C
Druckmessumformer	PITC-I	1 - 30 bar(a)	≤0,2 %
Massendurchflussregler	CO <sub>2</sub>	0,2 - 10 NL/min	≤2,8 % <sup>1</sup> / 0,5 % <sup>2</sup>
Massendurchflussregler	CH <sub>4</sub>	0,2 - 10 NL/min	≤2,8 % <sup>1</sup> / 0,5 % <sup>2</sup>
Massendurchflussregler	H <sub>2</sub>	0,8 - 40 NL/min	≤4,5 % <sup>1</sup> / 0,5 % <sup>2</sup>
Massendurchflussregler	N <sub>2</sub>	1 - 50 NL/min	≤5,5 % <sup>1</sup> / 0,5 % <sup>2</sup>

<sup>1</sup> laut Datenblatt<sup>2</sup> laut Kalibrierzertifikat

### 3.3.4. Sicherheitstechnik

Brennbare Gase, hohe Temperaturen und Drücke, elektrische Zündquellen sowie giftige Nebenprodukte stellen hohe Anforderungen an die Sicherheitstechnik. Während die Bildung des hochtoxischen [Ni(CO)<sub>4</sub>] durch Sicherstellung einer Temperatur von >200 °C unterbunden werden kann, sind für den Explosionsschutz umfassende Maßnahmen zu treffen.

Auf eine Ex-geschützte Ausführung der Einzelkomponenten konnte verzichtet werden, da sich innerhalb der gasführenden Bauteile kein O<sub>2</sub> befindet. Zur Bildung zündfähiger Gemische kann es somit nur kommen, wenn brennbares Gas durch Leckagen in das Gehäuse der Anlage austritt. Dieses Problem konnte durch eine permanente Absaugung des Anlagengehäuses gelöst werden, indem eine Haube auf die Anlage gesetzt und mit der leistungsstarken Hallenentlüftung verbunden wurde. Ein UEG-Sensor (untere Explosionsgrenze; LEL Lower Explosion Limit) innerhalb des Gehäuses überwacht dabei die Atmosphäre und schlägt bei Leckagen noch vor Erreichen von zündfähigen Gemischen Alarm. Um den O<sub>2</sub>- bzw. Lufttritt in die gasführenden Leitungen und Behälter zu verhindern, wird die Anlage stets bei Überdruck betrieben. In den Stand-By-Phasen wird erst mit Inertgas N<sub>2</sub> gespült und anschließend die Anlage in Inertgasatmosphäre bei leichtem Überdruck abgekapselt.

Die austretenden Produktgase werden vor Einleitung in die Hallenentlüftung in einer stützgasbefeuerten Fackel verbrannt. Dazu wurde ein handelsüblicher Zündbrenner einer Gastherme mit Zündtrafo verwendet, welcher mit CH<sub>4</sub> als Brenngas versorgt wird. Sämtliche Gasströme aus der Laboranlage (Produktgasstrom, Überdruckleitung, 2 Gasströme aus Gasanalytik) werden über gebogene Rohre direkt zur Flamme geleitet (siehe Abbildung 3.13), die Flammtemperatur wird per Temperatursensor überwacht. Ein Flammenrückschlag in die Leitungen ist durch die Abwesenheit von O<sub>2</sub> grundsätzlich nicht möglich, dennoch wurden vorsichtshalber Rückschlagventile und Stahlfilter als Flammensperre installiert. Die übliche Sicherheitseinrichtung für brennbare Gase, welche Flammensperre, Rücktrittsventil sowie Nachströmsperre in einem Bauteil (Witt RF53N) vereint, konnte nur bei der Gasversorgung der Fackel selbst eingesetzt werden, da die Funktion nur bei trockenen Gasen gewährleistet wird.

Als Absicherung gegen zu hohe Drücke sind in der Laboranlage vier federbelastete Überströmventile installiert, welche auf 21 bar eingestellt sind. Das im Störfall ausströmende Gas wird in einer eigenen, sensorüberwachten Leitung zur Fackel geleitet.

Um einen sicheren Versuchsbetrieb zu gewährleisten wurden weitere Maßnahmen getroffen, indem zwei sicherheitsrelevante Szenarien festgelegt wurden.



(a) Gesamtansicht der Fackel



(b) Detailansicht der Verbrennungszone

Abbildung 3.13.: Fackelsystem mit Stützgasversorgung und Zündtrafo.

### Szenario 1: Sicherheitsspülung

Um im Störfall möglichst rasch reaktive und brennbare Komponenten aus der Anlage zu Verdrängen wurde das Szenario 1: Sicherheitsspülung definiert. Bei Aktivierung werden automatisch die Zufuhr der Reaktionsgase unterbunden und sowohl Massendurchflussregler für  $\text{N}_2$  als auch die Magnetventile V008, V012 und V038 geöffnet. Parallel werden alle Begleitheizungen abgeschaltet. Dieses Szenario wird ausgelöst durch folgende Störfälle:

- manuelle Sicherheitsabschaltung,
- Überschreitung des maximalen Betriebsdruckes,
- Überschreitung der maximal zulässigen Temperatur,
- Ansprechen der Gaswarngeräte.

### Szenario 2: Abkapseln der Anlage

Gemäß dem zweiten Szenario „Abkapseln“ werden sämtliche Gaszu- und -ableitungen inkl. Brenngasversorgung der Fackel geschlossen, sowie die elektrischen Heizungen abgestellt. Dadurch kann im Störfall ein unkontrollierter Gasein- und -austritt verhindert werden. Zur Aktivierung von Szenario 2 kommt es durch:

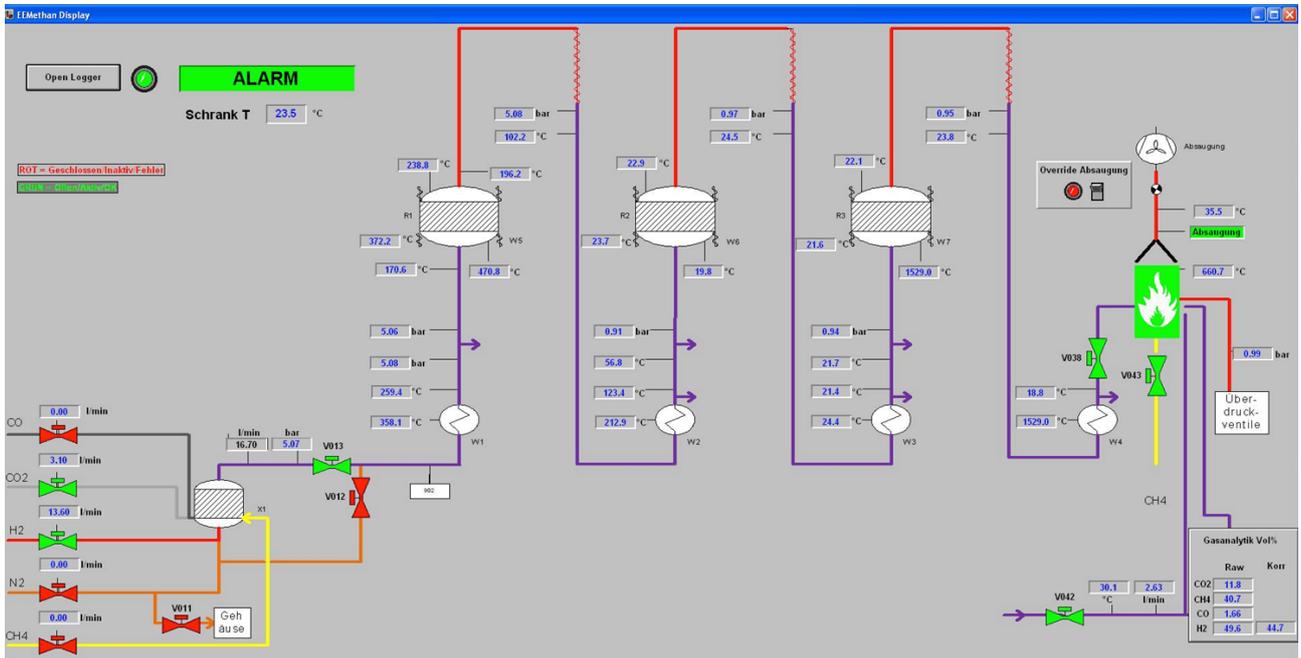
- Not-Aus,
- Stromausfall,
- Ausfall der Computersteuerung bzw. Netzwerkverbindung,
- Ausfall der Absaugung,
- Ausfall der Fackel.

### 3.3.5. Steuerungs- und Regeltechnik, Prozessleitsystem

Zur Anlagensteuerung und Messdatenerfassung wird ein modulares Regelsystem (Eurotherm Modell 2500), bestehend aus zwei Basiseinheiten mit Prozessoren und bis zu 16 Modulsteckplätzen, verwendet. In der Laboranlage kommen folgende Modultypen zum Einsatz:

- AI Analog Input (für Thermoelemente, Drucksensoren, MFC, usw.),
- AO Analog Output (für Ventile, MFC, usw.),
- DI Digital Input (Strömungswächter) und
- RLY Relais (Begleitheizungen).

Die Stromversorgung erfolgt über einen 16 A Starkstromanschluss, wobei die einzelnen Phasen aufgeteilt und möglichst gleichmäßig belastet werden. Zur Gleichstromversorgung werden zwei 24 V Stromquellen (TRIO-PS von Phoenix Contact) verwendet. Als Prozessleitsystem (PLS) kommt das Programm Lookout<sup>TM</sup> von National Instruments<sup>TM</sup> zum Einsatz, welches per OPC-Server und Ethernetverbindung mit dem Regelsystem der Versuchsanlage kommuniziert. Aufgrund der Anlagengröße bzw. deren Komplexität wurde die Bedienoberfläche auf zwei Bildschirme aufgeteilt. Am linken Bildschirm können aktuelle Messwerte und der Zustand von Ventilen abgelesen werden. Die rechte Seite dient zur Steuerung der Einzelkomponenten, worunter die Einstellungen der Massendurchflussregler, Ventile, Heizmanschetten, Fackelzündung etc. fallen (vgl. Abbildung 3.14). Sämtliche sicherheitsrelevanten Regelkreise sind in der Programmierung inkludiert, wodurch im Störfall die Szenarien 1 bzw. 2 aktiviert werden. Alle Daten werden von einem Datenlogger in einstellbaren Intervallen aufgezeichnet und als .txt-File gespeichert. Eine detaillierte Dokumentation zum Aufbau und Funktion des PLS wurde von Binderbauer [200] im Rahmen einer Bachelorarbeit erstellt.



(a) Ausgabefenster



(b) Eingabefenster

Abbildung 3.14.: Bedienoberfläche der Laboranlage in Lookout™.

### 3.3.6. Katalysatoreinbau

Die Reaktoren wurden für die Verwendung von Wabenkatalysatoren konzipiert, sind jedoch auch für Schüttkatalysatoren geeignet. Als erstes wird jeweils eine 10 cm hohe Schüttung aus Keramikugeln vorgelegt um das einströmende Gas gleichmäßig über den ganzen Querschnitt zu verteilen. Der folgende Einbau der katalytischen Schicht ist abhängig vom Katalysatortyp. Während kugelförmige Katalysatoren in loser Schüttung eingebracht und mit einer Deckschicht aus inerten Keramikugeln versehen werden, muss beim Wabenkatalysator auf die Abdichtung der Randflächen geachtet werden. Dazu wird der Wabenkatalysator mittig im Rohr platziert und die freien Flächen mit Isoliermaterial (Steinwolle) verschlossen, um ein Vorbeiströmen des Gases zu unterbinden (siehe Abbildung 3.15). Bei der Auswahl der Steinwolle sind die stark reduzierenden Bedingungen ( $\text{H}_2$ -Atmosphäre) im Reaktor zu berücksichtigen, um deren Zersetzung bzw. Reduktion zu unterbinden. Als Isoliermaterial wurde in der vorliegenden Anwendung eine Steinwolle von Kneissl&Senn Technologie GmbH vom Typ Durablanket S verwendet. Sie besteht aus  $\text{SiO}_2$  (53-57 %) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (42-47 %) und ist für Anwendungstemperaturen von bis zu  $1260\text{ }^\circ\text{C}$  (Schmelzpunkt  $1760\text{ }^\circ\text{C}$ ) geeignet.

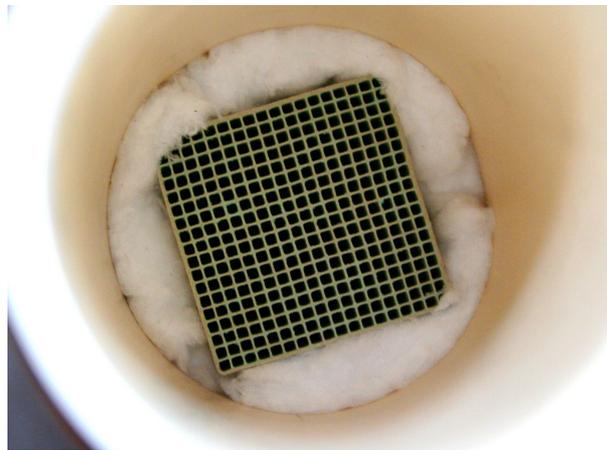


Abbildung 3.15.: Einbau eines Wabenkatalysators im Reaktor

Im Reaktor wird die Temperatur über zwei Thermoelemente überwacht, welche in Einschweißhülsen von den Flanschen in das Innere des Reaktors ragen. Dabei wird vom unteren Thermoelement die Temperatur direkt am Anfang des Katalysators gemessen, wohingegen zwischen Katalysatortende und oberem Thermoelement ein Freiraum von mehreren cm ist, um Waben verschiedener Länge einbauen zu können. Im Versuchsbetrieb werden beim Bulk-Katalysator deutlich höhere Reaktionstemperaturen als beim Wabenkatalysator aufgezeichnet, da die kleinen Katalysatorkugeln direkt am Messpunkt anliegen, was bei der keramischen Wabe nicht der Fall ist. Bei Vergleichsversuchen der beiden Katalysatortypen ist es erforderlich das selbe Katalysatorvolumen vorzulegen, um dieselben Raumgeschwindigkeiten zu erzielen. Für eine Gegenüberstellung von aktiver Katalysatoroberfläche oder aktiver Katalysatormasse standen keine belastbaren Daten zur Verfügung. Die Wabe hat ein vorgegebenes Volumen, z.B. bei  $\text{Ax} \times \text{B} \times \text{H} = 50 \times 50 \times 100\text{ mm}$  von  $0,25\text{ L}$ , folglich muss die Menge an Kugelkatalysator angepasst werden. Dabei füllt die lose Schüttung den ganzen Querschnitt des Reaktorrohrs aus, während bei der rechteckigen Wabe am Rand Freiflächen bleiben. Beim genannten Beispiel eines Katalysatorvolumens von  $0,25\text{ L}$  muss der Bulk-Katalysator in einer  $5\text{ cm}$  hohen Schüttung vorgelegt werden. Zur Veranschaulichung ist der Aufbau im Reaktorinneren in Abbildung 3.16 schematisch dargestellt.

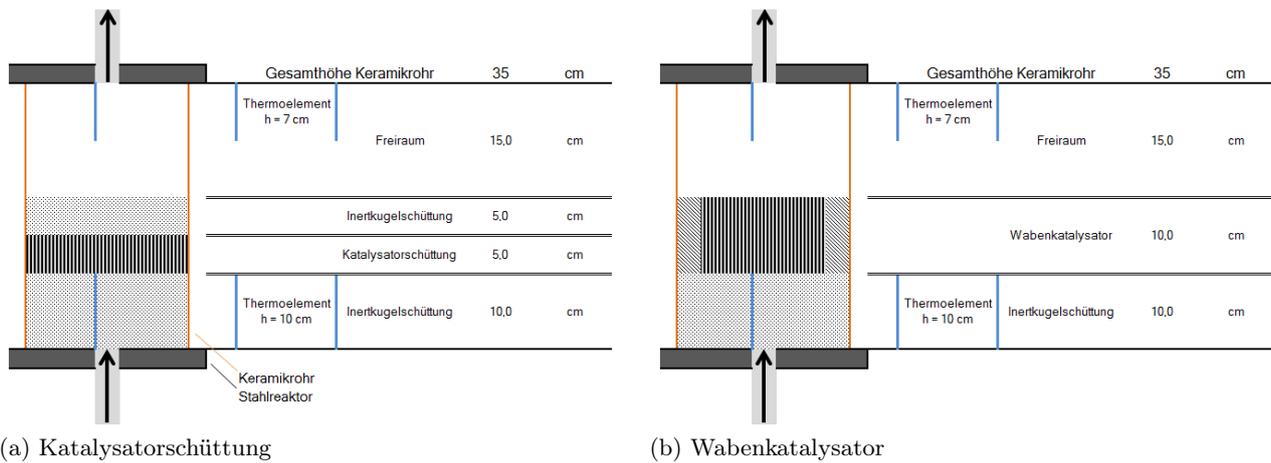


Abbildung 3.16.: Schematische Darstellung des Katalysatoraufbaus im Reaktor.

### 3.3.7. Betrieb

Der Betrieb der Laboranlage (siehe Abbildung 3.17) gliedert sich im Wesentlichen in

- Katalysator-Aktivierung,
- Anfahrbetrieb,
- Versuchsbetrieb,
- Stand-By-Betrieb,
- Katalysator-Deaktivierung.



Abbildung 3.17.: Laboranlage zur Methanisierung von  $CO_2$  am Lehrstuhl VTiU, Grundabmessungen:  
LxBxH = 2,6x1x2 m

#### Katalysator-Aktivierung

Die eingesetzten Nickelkatalysatoren werden im inaktiven, oxidierten stabilen Zustand geliefert und müssen vor der Inbetriebnahme erst reduziert werden, indem sie ein Aktivierungsprogramm durchlaufen. Dabei sind die Katalysatoren bereits in die Reaktoren eingebaut und werden bei 250-350 °C in  $H_2$ - oder  $CO$ -Atmosphäre über einen Zeitraum von vier Stunden reduziert. Im Anschluss werden die Begleitheizungen auf die Betriebseinstellungen zurückgeregel und die Anlage mit  $N_2$  gespült.

### Anfahrbetrieb

Die Druckbehälter zur Gasvorwärmung und die Reaktoren sind durch die elektrische Heizmanschetten bereits auf Betriebstemperatur aufgeheizt, während alle Verbindungsleitung noch kalt sind. Um die ganze Anlage aufzuwärmen wird vor Versuchsbeginn 1 - 1,5 h mit  $\text{N}_2$  gespült, wobei der Durchfluss in 20-30 Minutenintervallen von 5 NL/min auf 15 NL/min angehoben wird. Während des Spülvorganges kann nebenbei der Betriebsdruck bereits für die nachfolgenden Versuche eingestellt werden, wodurch in weiterer Folge Zeit eingespart wird. Nach Abschluss des Spülvorganges wird die  $\text{N}_2$ -Zufuhr unterbrochen und auf die Reaktionsgase  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  umgestellt.

### Versuchsbetrieb

Nachdem es sich bei der Methanisierung um einen exothermen Prozess handelt, kann es im Versuchsbetrieb zu raschen Temperaturanstiegen kommen, was sowohl Behälter als auch Katalysatoren dauerhaft schädigen kann. Um dies zu verhindern, wird im Versuchsbetrieb eine Konzentrationsrampe vorgegeben, bei welcher zu Beginn  $\text{H}_2$  in hohem Überschuss vorliegt. Dadurch ist die reagierende Gasmenge stark limitiert, was auch die Wärmefreisetzung begrenzt. Nach einem ca. 15 minütigen Intervall werden die Anteile an  $\text{H}_2$  kontinuierlich abgesenkt, während der  $\text{CO}_2$ -Anteil angehoben wird. Als Richtwert wird ein maximaler Temperaturanstieg von  $60\text{ °C/h}$  vorgegeben. Falls dies nicht eingehalten werden kann, wird der Versuch entsprechend verlängert, um den Katalysator nicht zu stark zu belasten. Bei den meisten Versuchen sind speziell die Betriebspunkte um das stöchiometrische Verhältnis von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$  interessant, weshalb hier definierte Gaszusammensetzungen eingestellt und vermessen werden. Dazu werden über Massendurchflussregler die Volumenströme für die Reaktionsgase vorgegeben, welche nach der Gasvorwärmung W1 in den ersten Reaktor R1 gelangen. Zwischen W1 und R1 befindet sich die Probenahmestelle für das Eduktgas, welches kontinuierlich analysiert werden kann. Abhängig vom Betriebsdruck der Anlage dauert es zwischen 10 und 20 Minuten bis ein konstanter Wert am Analysegerät erreicht wird. Im Anschluss wird die Gasentnahmestelle per Handventil geschlossen und auf die nächste Probenahmestelle zwischen W2 und R2 umgestellt. Diese Gaszusammensetzung stellt die Produktgaszusammensetzung nach der ersten Reaktionsstufe und gleichzeitig die Eingangszusammensetzung für R2 dar. Die weitere Probenahme erfolgt analog. Zur Einstellung des Anlagendrucks wird das Proportionalventil V039 am Ende der Anlage langsam geschlossen, bis der Druck auf den gewünschten Wert angestiegen ist. Der Öffnungsgrad muss während des Versuches laufend angepasst werden, da Eduktgase, Umsatz und Gasprobenahme Einfluss auf den Staudruck nehmen. Bei Versuchen mit der Angabe „p = 1-2 bar“ ist das Proportionalventil 100 % geöffnet, der sich einstellende Anlagendruck ist somit von den Versuchsparametern und dem Druckverlust bzw. Widerstand der Bauteile abhängig. Ziel dieser Einstellung ist der niedrigste realisierbare Betriebsdruck, eine definierte Druckvorgabe ist jedoch nicht möglich. Nach Abschluss des Versuchs wird die Anlage erneut mit  $\text{N}_2$  gespült und der Druck abgesenkt. Parallel wird der Restdruck aus den Versorgungsleitungen der Reaktionsgase abgelassen um im Störfall ein Einströmen von brennbaren Gasen jedenfalls zu unterbinden.

### Stand-By-Betrieb

Nachdem die Laborversuchsanlage nicht kontinuierlich betrieben wird, muss eine sichere Prozedur für kürzere oder längere Stand-By-Phasen gefunden werden. Stand-By bedeutet im konkreten Fall, dass in der Anlage eine  $N_2$ -Atmosphäre vorherrscht, keine Reaktionsgase zugeführt werden, sämtliche Ventile geschlossen sind, jedoch alle notwendigen Begleitheizungen aktiv auf die Zieltemperatur heizen. Dadurch kann einerseits die thermische Belastung durch Temperaturschwankungen für Material und Katalysator niedrig gehalten werden, andererseits wird ein rascher Start des Versuchsbetriebs ermöglicht, da lange Aufheizphasen wegfallen. So wird beispielsweise für das Aufheizen der Reaktoren von Raumtemperatur auf ca. 250 °C Innentemperatur ein Zeitraum von zwei bis drei Tagen benötigt, da die große Stahlmasse sehr träge auf den Wärmeeintrag reagiert. Um während des Stand-By-Betriebs den Eintritt von Luftsauerstoff in Rohrleitungen oder Behälter zu verhindern, wird die Laboranlage stets auf einen Druck von 2-3 bar eingestellt. Aufgrund geringfügiger Undichtheiten von Verschraubungen etc. muss der Anlagendruck regelmäßig kontrolliert und ggf. durch  $N_2$ -Zufuhr angehoben werden.

### Katalysator-Deaktivierung

Nach Abschluss der Versuchsreihe müssen die Katalysatoren wieder deaktiviert werden, da sie im aktiven Zustand ein Sicherheitsrisiko beim Ausbau darstellen. So handelt es sich bei der Deaktivierung um eine einfache Oxidation, welche exotherm abläuft. Wird ein aktiver Katalysator ausgebaut und kommt mit Luftsauerstoff in Berührung, ist eine starke Reaktion bzw. Wärmefreisetzung möglich, was ein hohes Gefährdungspotential darstellt. Daher ist auch während des Deaktivierungsprozesses eine permanente Überwachung der Katalysatortemperatur notwendig. Die Begrenzung der Wärmefreisetzung erfolgt analog zur Startphase des Versuchsbetriebs, indem ein hoher Überschuss an  $N_2$  vorgegeben und nur geringe Mengen  $O_2$  zudosiert werden. In vorgegebenen Zeitschritten wird die Sauerstoffkonzentration kontinuierlich angehoben, bis schlussendlich mit Luft für weitere vier Stunden deaktiviert wird. Laut Katalysatorhersteller ist die Wärmefreisetzung bei der Deaktivierung ein großes Problem, weshalb sehr hohe Verdünnungen empfohlen werden. An der Laboranlage wurden jedoch keine nennenswerten Temperaturanstiege beobachtet.

## 4. Experimentelle Untersuchung und Auswertung

Im vorliegenden Kapitel wird auf die durchgeführten Versuchsreihen, deren Auswertung und Ergebnisse eingegangen. Insgesamt wurden elf Versuchsreihen durchgeführt, wobei verschiedene Katalysatorkonfigurationen bei variierenden Betriebsbedingungen untersucht wurden. Eine Auflistung der Experimentserien mit den wichtigsten Informationen betreffend den Versuchsbedingungen ist in Tabelle 4.1 zu sehen. Die Auflistung bzw. Nummerierung erfolgt chronologisch nach der zeitlichen Durchführung der Versuchsreihen. Um die inhaltliche Zuordnung der Versuchsreihen zu erleichtern sind sie nachfolgend nach Themenbereichen zusammengefasst. Weiterführende Angaben zu den Katalysatoren finden sich in Tabelle 3.2. Um die Daten der jeweiligen Katalysatortypen übersichtlich darzustellen werden folgend Piktogramme in den Diagrammen eingefügt. Einige Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften (TVT) an der Technischen Universität Wien (TU Wien) und dem Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz (EI) durchgeführt. Dabei wurde die Anlagenverschaltung der Methanisierung mit Gasaufbereitung (TU Wien) und Fermentation (EI) erprobt.

Tabelle 4.2 zeigt die verwendeten Symbole zur Darstellung der jeweiligen Datenpunkte in den Diagrammen. Dabei wurden für die Raumgeschwindigkeit jeweils eigene Symbole gewählt, die weiters durch Farbcodierung bzw. Füllung dem jeweiligen Versuchsdruck zugeordnet werden. Es ist zu beachten, dass beim Vergleich verschiedener Versuchsparameter teilweise auf abgewandelte Darstellungsvarianten zurückgegriffen werden muss.

Tabelle 4.1.: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen.

#	Kat.		Konfiguration	GHSV <sup>1</sup> [h <sup>-1</sup> ]	p [bar]	Reaktoren	Kap.
1	Wabe		CK1, 50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000-6000	1-10	1	4.3
2	Schüttung		Meth 134 <sup>®</sup> (C13-4-04), V=0,25 L	2000-6000	1-10	1	4.3
3	Wabe		CK2, 50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000-6000	1-15	1	4.3
4	Wabe		EE_Z08, 50x50x100 mm, 82 cpsi, t-ZrO <sub>2</sub>	2000-6000	1-10	1	4.4
5 <sup>2</sup>	Schüttung		Meth 134 <sup>®</sup> (C13-4-04), V=0,25 L	3000-6000	6-14	1	4.3
6 <sup>2</sup>	Wabe		EE_Z09, 50x50x100 mm, 82 cpsi, t-ZrO <sub>2</sub>	3000-4000	6	1-2	4.4
7 <sup>2</sup>	Wabe		CK4, CK5, 50x50x142 mm, 300 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000-6000	6-14	2	4.5 & 4.6.1.1
8 <sup>3</sup>	Schüttung		Meth 134 <sup>®</sup> (C13-4-04), V=0,25 L	2000-4000	6-14	1	4.6.2.1
9	Wabe		CK11-CK13, 50x50x145,5 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400-6000	1-10	3	4.7.1
10	Schüttung		Meth 134 <sup>®</sup> (C13-4-04), V=0,25 L	2000-6000	1-15	3	4.7.2
11	Wabe		CK14-CK16, 50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000-6000	1-15	3	4.7.3

<sup>1</sup> GHSV: gilt jeweils für den ersten Reaktor

<sup>2</sup> Anlagenverschaltung: Methanisierung + Gasaufbereitung (TU Wien)

<sup>3</sup> Anlagenverschaltung: Fermentation (EI) + Methanisierung + Gasaufbereitung (TU Wien)

Tabelle 4.2.: Verwendete Symbole zur Darstellung der Datenpunkte in Diagrammen.

GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Symb.	p [bar]	Symb. <sup>1</sup>
2000	○	1 / 6	○
3000	◇	5 / 8	◐
4000	□	7,5 / 10	◑
5000	△	10 / 12	◒
6000	▽	15 / 14	●

<sup>1</sup> am Beispiel GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>

## 4.1. Datenerfassung

Sämtliche gemessene Daten der Versuchsanlage werden per Datenlogger in einer .txt-Datei in einem einstellbaren Zeitintervall gespeichert, wobei sich eine zeitliche Taktung in 1-Minuten-Schritten als gut geeignet erwies. Die Datenaufzeichnung umfasst

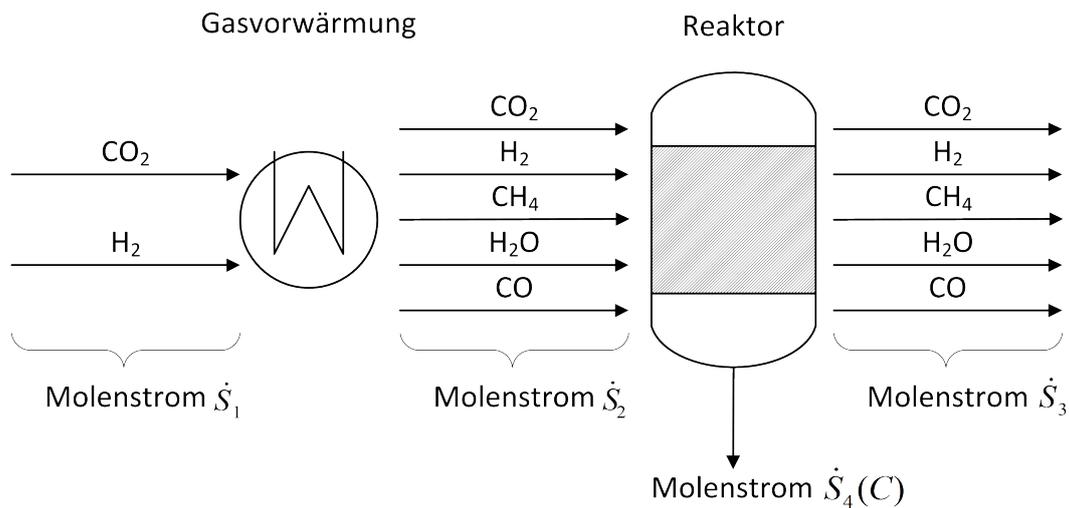
- Datum und Uhrzeit [TT.MM.YYYY hh:mm],
- verstrichene Zeit [hh:mm:ss],
- Temperatur der jeweiligen Messstelle (Rohrleitung, Reaktor, Heizmanschette, Fackel,...) [ $^{\circ}\text{C}$ ],
- Durchfluss FI und FIC [NL/min],
- Druck der jeweiligen Messstelle [bar],
- Status Strömungswächter [0/1] und
- Gaszusammensetzung inkl.  $\text{H}_2$ -Korrektur [Vol-%].

Die Position der jeweiligen Messstelle ist dem R&I-Schema in Anhang B.1 zu entnehmen. Zusätzlich zur elektronischen Datenerfassung ist es notwendig die relevanten Messpunkte in einem Laborbuch zu dokumentieren, da der Wechsel zwischen Edukt- und Produktgasmessung durch die manuelle Betätigung der Nadel- bzw. Kugelventile erfolgt, welche vom Datenlogger nicht erfasst werden kann. Bei der Datenverarbeitung bzw. -auswertung werden schlussendlich nur jene Datenreihen ausgewählt, welche dem relevanten Versuchspunkt (Uhrzeit) im Laborbuch zugeordnet wurden. Diese Auswahl und Aufbereitung erfolgt nach dem Import der Logger-Datei in Microsoft Excel 2010. Nach entsprechender Datenaufbereitung wird die Datenmenge auf die relevanten Datenpunkte gekürzt, welche für einen Betriebszustand ( $\dot{V}$ , p, T,  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ ) die zugehörigen Gaskonzentrationen von Edukt- und Produktgas beinhalten. Die aufbereiteten Daten werden schließlich in Wolfram Mathematica 10 eingelesen und für die Berechnung von Molenströmen, Gleichgewichtsumsatz, tatsächlicher Umsatz, Ausbeute und Selektivität herangezogen. Eine detaillierte Beschreibung der Rechenschritte ist in den nachfolgenden Unterkapiteln zu finden.

Die Molenströme entlang der Prozesskette werden als

- $\dot{S}_1$  (Eduktgas vor Gasvorwärmung, trocken, Raumtemperatur),
- $\dot{S}_2$  (Eduktgas nach Gasvorwärmung, geringer Wasseranteil, Feedtemperatur),
- $\dot{S}_3$  (Produktgas nach Reaktor, hoher Wasseranteil, Reaktoraustrittstemperatur) und
- $\dot{S}_4$  (Bilanzielle Kohlenstoffkorrektur, beinhaltet festen Kohlenstoff und höhere KW)

bezeichnet. Zur Veranschaulichung ist ein Flusschema mit der Bezeichnung der jeweiligen Molenströme in Abbildung 4.1 dargestellt. Fortführend werden feuchte Gaskonzentrationen mit  $x_i^j$ , die trockenen Gasanteile (zB die Messwerte der Gasanalytik) als  $y_i^j$  genannt, wobei j der Nummerierung des jeweiligen Molenstroms  $\dot{S}_j$  und der Index i der betreffenden Komponente entspricht.

Abbildung 4.1.: Flussschema mit Bezeichnung der Molenströme  $\dot{S}_j$ .

## 4.2. Berechnungen

### 4.2.1. Berechnungen bezüglich des Eduktgases

Nach dem Auslesen der gesammelten Daten werden diese für einen Import in Wolfram Mathematica vorbereitet, indem erste Berechnungen in Microsoft Excel durchgeführt werden. Dies beinhaltet die Bestimmung des Gesamtvolumenstroms  $\dot{V}_{ges}^1$ , des Molenstroms  $\dot{S}_2$ , sowie die Berechnung der feuchten Gaszusammensetzung  $x_i^j$  und des  $H_2/CO_2$ -Verhältnisses bezogen auf die Volumenströme der Masendurchflussregler. Eine vollständige Aufzeichnung des programmierte Rechengangs in Mathematica 10 ist im Anhang C zu finden. Die Nomenklatur der Ströme, die Indizes sowie die Bezeichnung der Rechenvariablen erfolgt analog zum Programmcode um die Zuordnung zum jeweiligen Rechenschritt zu erleichtern.

Die Berechnung des Gesamtvolumenstroms  $\dot{V}_{ges}^1$  am Eintritt des Gasvorwärmers W1 wird aus der Summe der einzelnen Volumenströme, welche an den jeweiligen Massendurchflussreglern eingestellt wurden, berechnet.

$$\dot{V}_{ges}^1 = \dot{V}_{H_2}^1 + \dot{V}_{CO_2}^1 + \dot{V}_{CH_4}^1 + \dot{V}_{N_2}^1 \quad (4.1)$$

Der Molenstrom  $\dot{S}_2$  wird durch Division von  $\dot{V}_{ges}^1$  und dem Molvolumen  $V_m = 22,414 \text{ L/mol}$  ermittelt. Vergleichsrechnungen über Normdichte und Molare Masse zeigten vernachlässigbare Abweichungen.

$$\dot{S}_2 = \frac{\dot{V}_{ges}^1}{V_m} \quad (4.2)$$

Bereits in der Gasvorwärmung können geringe Mengen an Reaktionsprodukten gebildet werden, was dem günstigen Druck- und Temperaturfenster sowie dem nickelhaltigen Edelstahl geschuldet ist. Nachdem die Gasanalyse nach der Gasvorwärmung erfolgt, muss dies bei der Berechnung miteinbezogen werden. Zur Ermittlung der feuchten Gaszusammensetzung  $x_i^2$  [-] wird bilanziell die Menge an gebil-

detem Wasser ermittelt und in der Gaszusammensetzung berücksichtigt. Als Grundlage dienen hierfür die Sabatierreaktionen (Glg. 2.2, 2.3) und die Wassergas-Shift-Reaktion (Glg. 2.4).

$$x_{CO_2}^2 = \frac{y_{CO_2}^2 \cdot (100 - y_{CO}^2 - 2 \cdot y_{CH_4}^2) / 100}{100} \quad (4.3)$$

$$x_{CH_4}^2 = \frac{y_{CH_4}^2 \cdot (100 - y_{CO}^2 - 2 \cdot y_{CH_4}^2) / 100}{100} \quad (4.4)$$

$$x_{CO}^2 = \frac{y_{CO}^2 \cdot (100 - y_{CO}^2 - 2 \cdot y_{CH_4}^2) / 100}{100} \quad (4.5)$$

$$x_{H_2}^2 = \frac{y_{H_2}^2 \cdot (100 - y_{CO}^2 - 2 \cdot y_{CH_4}^2) / 100}{100} \quad (4.6)$$

$$x_{H_2O}^2 = x_{CO}^2 + 2 \cdot x_{CH_4}^2 \quad (4.7)$$

Abschließend wird das  $H_2/CO_2$ -Verhältnis, bezogen auf die Volumenströme am Eintritt  $\dot{V}_i^1$ , berechnet.

$$H_2/CO_2 = \frac{\dot{V}_{H_2}^1}{\dot{V}_{CO_2}^1} \quad (4.8)$$

#### 4.2.2. Berechnungen bezüglich des Produktgases

Wie einleitend erwähnt werden die gewonnen Messdaten in Wolfram Mathematica 10 zur weiteren Berechnung eingesetzt. Dazu werden folgende gemessene Daten eingelesen bzw. bereits errechnete Werte weiterverarbeitet:

- $T_C$  Temperatur direkt unter dem Katalysator [ $^{\circ}C$ ],
- $p_{ges}$  Betriebsdruck [bar],
- $\dot{S}_2$  Molenstrom Eduktgase [mol/min],
- $x_i^2$  feuchte Gaszusammensetzung Edukt [-],
- $y_i^3$  trockene Gaszusammensetzung Produkt [-].

Die Umrechnung auf die feuchte Produktgaszusammensetzung erfolgt durch Berücksichtigung des bilanziell zu ermittelnden Wassergehaltes.

$$x_{CO_2}^3 = y_{CO_2}^3 \cdot (1 - x_{H_2O}^3) \quad (4.9)$$

$$x_{CO}^3 = y_{CO}^3 \cdot (1 - x_{H_2O}^3) \quad (4.10)$$

$$x_{CH_4}^3 = y_{CH_4}^3 \cdot (1 - x_{H_2O}^3) \quad (4.11)$$

$$x_{H_2}^3 = y_{H_2}^3 \cdot (1 - x_{H_2O}^3) \quad (4.12)$$

Gemäß der Summationsbedingungen müssen die Summen der Gasanteile der Ströme  $\dot{S}_2$  und  $\dot{S}_3$  einen Wert von 1, respektive 100 Vol-%, ergeben.

$$Sum1 = x^2_{CO_2} + x^2_{CO} + x^2_{H_2} + x^2_{H_2O} + x^2_{CH_4} = 1 \quad (4.13)$$

$$Sum2 = x^3_{CO_2} + x^3_{CO} + x^3_{H_2} + x^3_{H_2O} + x^3_{CH_4} = 1 \quad (4.14)$$

Im nächsten Schritt werden zur weiteren Berechnung der Molenströme und Gasanteile Atombilanzen für Kohlenstoff C (4.15), Wasserstoff H (4.16) und Sauerstoff O (4.17) aufgestellt. Der Molenstrom  $\dot{S}_4$  beschreibt dabei einen Korrekturfaktor für die Kohlenstoffbilanz. In  $\dot{S}_4$  werden somit von der Analytik nicht erfasste Spezies wie feste Kohlenstoffablagerungen oder höhere Kohlenwasserstoffe zusammengefasst. Ohne die Definition dieses Korrekturterms können die Summationsbedingungen aufgrund von Messabweichungen (Gasanalytik und Massendurchflussregler) nicht erfüllt werden.

$$CB = \dot{S}_2 \cdot (x^2_{CO_2} + x^2_{CO} + x^2_{CH_4}) = \dot{S}_3 \cdot (x^3_{CO_2} + x^3_{CO} + x^3_{CH_4}) + \dot{S}_4 \quad (4.15)$$

$$HB = \dot{S}_2 \cdot (2 \cdot x^2_{H_2} + 2 \cdot x^2_{H_2O} + 4 \cdot x^2_{CH_4}) = \dot{S}_3 \cdot (2 \cdot x^3_{H_2} + 2 \cdot x^3_{H_2O} + 4 \cdot x^3_{CH_4}) \quad (4.16)$$

$$OB = \dot{S}_2 \cdot (2 \cdot x^2_{CO_2} + x^2_{CO} + x^2_{H_2O}) = \dot{S}_3 \cdot (2 \cdot x^3_{CO_2} + x^3_{CO} + x^3_{H_2O}) \quad (4.17)$$

Durch das Auflösen der genannten Gleichungen (4.9-4.17) können die unbekanntenen Größen  $\dot{S}_3$ ,  $\dot{S}_4$ ,  $x^3_{CO_2}$ ,  $x^3_{CO}$ ,  $x^3_{CH_4}$ ,  $x^3_{H_2}$  und  $x^3_{H_2O}$  berechnet werden.

Die Berechnung des auf  $CO_2$  bezogenen Umsatz erfolgt gemäß der nachstehenden Gleichung 4.18, wobei als Bezugsbasis die Menge an  $CO_2$  im Molenstrom  $\dot{S}_1$  dient. Diese wird in der Größe  $\dot{N}_C^0$  ausgedrückt, welche aus den Messdaten der Gasanalytik des Eduktstromes berechnet wird. Der Term  $\dot{N}_C$  stellt den verbleibenden Stoffmengenstrom an  $CO_2$  im Produktgas dar. Folglich wird der Umsatz  $U_{CO_2}$  vom Eintritt bis zum jeweiligen Produktstrom des Reaktors gebildet.

$$U_{CO_2} = \frac{\dot{N}_C^0 - \dot{N}_C}{\dot{N}_C^0} \quad (4.18)$$

$$\dot{N}_C^0 = \dot{S}_2 \cdot (x^2_{CO_2} + x^2_{CO} + x^2_{CH_4}) \quad (4.19)$$

$$\dot{N}_C = \dot{S}_3 \cdot x^3_{CO_2} \quad (4.20)$$

Die Ausbeute  $A_i$  wird als Quotient aus der Menge an gebildetem Methan  $\dot{N}_{CH_4}$  und der ursprünglich vorhandenen Menge an Kohlenstoff  $\dot{N}_C^0$  berechnet.

$$A_{CH_4} = \frac{\dot{N}_{CH_4}}{\dot{N}_C^0} \quad (4.21)$$

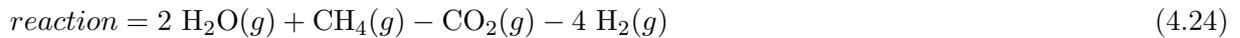
$$\dot{N}_{CH_4} = \dot{S}_3 \cdot x^3_{CH_4} \quad (4.22)$$

Zur Bestimmung der Selektivität  $Sel_i$  bezogen auf  $CH_4$  wird das Verhältnis von gebildetem Methan  $\dot{N}_{CH_4}$  und der nicht umgesetzten Menge an Kohlenstoff gebildet.

$$Sel_{CH_4} = \frac{\dot{N}_{CH_4}}{\dot{N}_C^0 - \dot{N}_C} \quad (4.23)$$

### 4.2.3. Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes

Für die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes an  $\text{CO}_2$  wird in Wolfram Mathematica die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung als Reaktion definiert.



Als Referenzdruck wird  $p^0=1$  bar festgelegt, gefolgt von der Eingabe der Anfangsbedingungen und der stöchiometrischen Koeffizienten.

$$\dot{n}_{\text{CH}_4}^0 = 0 \quad (4.25)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 \quad (4.26)$$

$$\dot{n}_{\text{CO}_2}^0 = \dot{S}_2 \cdot (x_{\text{CO}_2}^2 + x_{\text{CO}}^2 + x_{\text{CH}_4}^2) \quad (4.27)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2}^0 = \dot{S}_2 \cdot (x_{\text{H}_2}^2 + x_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2 \cdot x_{\text{CH}_4}^2) \quad (4.28)$$

$$\nu_{\text{CO}_2} = -1 \quad (4.29)$$

$$\nu_{\text{H}_2} = -4 \quad (4.30)$$

$$\nu_{\text{CH}_4} = +1 \quad (4.31)$$

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2 \quad (4.32)$$

Nach dem Laden der Bildungsenthalpien, Gibbs'sche Bildungsenthalpien, Entropien (jeweils für  $T_{\text{Std}} = 298,15$  K) und Wärmekapazitäten der Reaktionspartner sowie der Reaktion selbst wird die Gleichgewichtskonstante  $K^0$  für  $T_{\text{Std}}$  sowie die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante  $K(T)$  nach van't Hoff (Glg 4.33) berechnet. Die Temperaturvariablen  $TT$  bzw.  $dTT$  wurden eingeführt um der Programmstruktur in Wolfram Mathematica neue Größen für die Berechnung des Integrals zu Verfügung zu stellen.

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T_{\text{Std}}}\right) \quad (4.33)$$

$$K(T) = \exp\left[\ln(K^0) + \int_{T_{\text{Std}}}^T \left(\frac{\Delta H_R^0 + \int_{T_{\text{Std}}}^{TT} (c_p(T) \cdot dTT)}{R \cdot TT^2}\right) \cdot dTT\right] \quad (4.34)$$

Die chemische Gleichgewichtskonstante  $K(T_R)$  wird aus dem Quotient der gebildeten und umgesetzten Molmenge unter Berücksichtigung der Gesamtmolmenge und des vorliegenden Druckes gebildet. Durch Auflösen des Gleichungssystems nach dem Umsatzterm  $\epsilon$  wird der Gleichgewichtsumsatz des jeweiligen Versuchspunktes bestimmt.

$$K(T_R) = K(T_C + T^0) | T^0 = 273,15K \quad (4.35)$$

$$\dot{n}^*_{CO_2} = \dot{n}^0_{CO_2} \cdot (1 - \epsilon) \quad (4.36)$$

$$\dot{n}^*_{H_2} = \dot{n}^0_{H_2} - \dot{n}^0_{CO_2} \cdot \left( \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{CO_2}} \cdot \epsilon \right) \quad (4.37)$$

$$\dot{n}^*_{CH_4} = \dot{n}^0_{CH_4} + \epsilon \cdot \dot{n}^0_{CO_2} \cdot \left| \frac{\nu_{CH_4}}{\nu_{CO_2}} \right| \quad (4.38)$$

$$\dot{n}^*_{H_2O} = \dot{n}^0_{H_2O} + \epsilon \cdot \left| \frac{\nu_{H_2O}}{\nu_{CO_2}} \right| \cdot \dot{n}^0_{CO_2} \quad (4.39)$$

$$\dot{n}^*_{ges} = \dot{n}^*_{CO_2} + \dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CH_4} + \dot{n}^*_{H_2O} \quad (4.40)$$

$$K(T_R) = \frac{\dot{n}^*_{CH_4} \cdot (\dot{n}^*_{H_2O})^2}{\dot{n}^*_{CO_2} \cdot \dot{n}^*_{H_2}} \cdot \frac{(\dot{n}^*_{ges})^2}{(p_{ges})^2} \quad (4.41)$$

#### 4.2.4. Fehlerrechnung

Im folgenden Abschnitt wird auf Messfehler und Fehlerfortpflanzung in den jeweiligen Berechnungsschritten eingegangen. Als Basis dienen jeweils die Herstellerangaben zur Messabweichung bzw. eigene Annahmen.

##### 4.2.4.1. Fehlerrechnung Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit wird nach Gleichung 2.10 als Quotient von Volumenstrom und vorgelegtem Katalysatorvolumen berechnet. Die Abweichung von der tatsächlichen Raumgeschwindigkeit wird daher durch die Messfehler der beiden Größen bestimmt. Die Genauigkeit der Massendurchflussregler ist in Tabelle 3.7 gelistet, die Abweichung des Katalysatorvolumens muss jedoch erst ermittelt werden, wobei zwischen Wabenkatalysator und Schüttkatalysator unterschieden wird. Die Katalysatorwabe hat eine vorgegebene Geometrie mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mm, weshalb sich bei den Abmessungen  $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$  mm ein Katalysatorvolumen von  $V_{Kat,Wabe} = 0,25 \text{ L} \pm 5 \%$  ergibt. Beim Kugelkatalysator gestaltet sich die Fehlerberechnung schwieriger, da die Kugeln im Reaktor in einer losen Schüttung vorliegen und lediglich die Füllhöhe abgelesen wird. Ausgehend vom Innendurchmesser des Reaktors von  $d_i = 80 \pm 1$  mm und einer Füllhöhe von  $h = 50 \pm 2$  mm erhält man ein Katalysatorvolumen von  $V_{Kat,Bulk} = 0,25 \text{ L} \pm 6,5 \%$ . Um bei gegebenem Katalysatorvolumen eine gewünschte Raumgeschwindigkeit zu erreichen, wird der Volumenstrom entsprechend angepasst. Die theoretisch berechneten Werte sind dabei oft nicht exakt einstellbar, da die Anlagensteuerung nur eine Abstufung in 0,1 L-Intervallen zulässt. Diese Diskrepanz fließt ebenfalls in die Berechnung der Gesamtabweichung ein. Die aus allen Einflussfaktoren ermittelten Abweichungen der Raumgeschwindigkeit sind in Tabelle 4.3 dokumentiert.

Die Abweichungen der Raumgeschwindigkeiten werden für die weitere Darstellung als mittlere Abweichungen für den jeweiligen Katalysator angegeben.

relative Abweichung  $GHSV_{Wabe} = \pm 5,65 \%$

relative Abweichung  $GHSV_{Bulk} = \pm 7,15 \%$

Tabelle 4.3.: Abweichungen der Volumenströme, Katalysatorvolumina und Raumgeschwindigkeiten.

<b>GHSV</b>	<b>[h<sup>-1</sup>]</b>	<b>2000</b>	<b>3000</b>	<b>4000</b>	<b>5000</b>	<b>6000</b>
<b>Abweichung <math>\dot{V}_{soll}</math> - MFC<sup>1</sup></b>						
$\dot{V}_{soll}$	[NL/min]	8,3	12,5	16,6	20,8	25,0
$\dot{V}_{ist}$	[NL/min]	8,3	12,5	16,7	20,8	25,0
abs. Fehler	[NL/min]	0,03	0	0,03	0,03	0
rel. Fehler	[%]	0,4	0	0,2	0,16	0
<b>Abweichung MFC<sup>1</sup></b>						
abs. Fehler	[NL/min]	0,04	0,06	0,08	0,1	0,13
rel. Fehler	[%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Abweichung Katalysatorvolumen - Wabenkatalysator (V=0,25 L)</b>						
abs. Fehler	[L]	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
rel. Fehler	[%]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
<b>Abweichung Katalysatorvolumen - Schüttkatalysator (V=0,25 L)</b>						
abs. Fehler	[L]	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
rel. Fehler	[%]	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
<b>Abweichung GHSV - Wabenkatalysator</b>						
abs. Fehler	[h <sup>-1</sup> ]	118,0	165,0	228,0	283,0	330,0
rel. Fehler	[%]	5,90	5,50	5,70	5,66	5,50
<b>Abweichung GHSV - Schüttkatalysator</b>						
abs. Fehler	[h <sup>-1</sup> ]	148,0	210,0	288,0	358,0	420,0
rel. Fehler	[%]	7,40	7,00	7,20	7,16	7,00

<sup>1</sup> Massflowcontroller: Messwertabweichung laut Kalibrierzertifikat

#### 4.2.4.2. Fehlerrechnung Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Abweichungen ist die Berechnung der Größen Umsatz, Ausbeute und Selektivität stark fehlerbehaftet. Einen sehr großen Einfluss haben dabei die Messwerte der Eduktgaszusammensetzung, was nachstehend in Tabelle 4.4 beispielhaft dargestellt ist. So reicht der Messbereich des Infrarot-Analysators für  $\text{CH}_4$  von 0-100 Vol-% bei einem absoluten Fehler von  $\pm 1$  Vol-% bezogen auf den Messbereichsendwert, was sich bei hohen Methananteilen (Produktgaszusammensetzung) nur geringfügig auswirkt. Im Eduktgas sind jedoch bereits geringe  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen messbar, was sich in einer vergleichsweise sehr hohen relativen Messabweichung niederschlägt.

Die Abweichungen ziehen sich folgend durch die gesamte Berechnung, welche durch Kumulierung bei den Endwerten sehr große Werte von weit über 100 % rel. Fehler annehmen können. In Tabelle 4.5 sind der Rechenweg und Abweichung für zwei exemplarische Versuche dargestellt. Dazu sind Messwerte einer 145 mm und einer 100 mm langen Keramikwabe herangezogen worden. Neben den Eingangswerten sind die gemessenen Gaszusammensetzungen gelistet, welche für die weitere Berechnung eingesetzt werden. Die grau hinterlegten Zellen sollen die Besonderheiten der Fehlerfortpflanzungsrechnung hervorheben, da bereits der Messwert selbst einen großen Einfluss auf die Messabweichung hat. So zu sehen bei  $y^2_{\text{CH}_4}$  und  $y^3_{\text{CO}}$ , welche bei niedrigen Anteilen jeweils hohe Fehler ergeben. Für Umsatz, Ausbeute und Selektivität ergeben sich kumulierte Messabweichungen, die sogar 100 % deutlich überschreiten können. In der letzten Tabellenzeile ist die Selektivität über das Verhältnis von Ausbeute zu Umsatz berechnet. Das Ergebnis ist zwar dasselbe, aufgrund der abweichenden Berechnung steigen die Abweichungen nochmal deutlich an. Die Werte für Umsatz, Ausbeute und Selektivität sind somit stark fehlerbehaftet, weshalb sie lediglich als qualitative Größen zu betrachten sind. Im Zuge der Versuchsauswertungen werden sie daher nur vereinzelt diskutiert, obwohl speziell der Reaktionsumsatz entlang der Prozesskette eine sehr interessante Kenngröße darstellt. Die erheblichen Unsicherheiten jedoch lassen keine belastbaren Aussagen zu weshalb meist auf die Angabe der gemessenen  $\text{CH}_4$ -Konzentration (trocken) zurückgegriffen wird. Diese Messdaten werden direkt bestimmt, weshalb nur die Messgenauigkeit des Analysegeräts einbezogen werden muss.

Tabelle 4.4.: Beispielhafte Darstellung der relativen Messabweichungen in Abhängigkeit des Messwerts.

Messwert [Vol-%]	rel. Fehler <sup>1</sup> CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> [%] MB <sup>2</sup> 0-100 Vol-%	rel. Fehler CO [%] MB 0-30 Vol-%	rel. Fehler H <sub>2</sub> [%] MB 0-100%
0,5	200	20	400
1	100	10	200
2	50	5	100
10	10	1	20
20	5	0,5	10
30	3,3	0,3	6,6
50	2	-	4
75	1,3	-	2,6
100	1	-	2

<sup>1</sup> relativer Fehler<sup>2</sup> Messbereich

Tabelle 4.5.: Messabweichung und Fehlerfortpflanzung für zwei exemplarische Versuche (Bsp. 1: 145 mm Wabe; Bsp. 2: 100 mm Wabe).

Größe	Einheit	145 mm Wabe	Abweichung		100 mm Wabe	Abweichung	
		Wert	abs.	rel. [%]	Wert	abs.	rel. [%]
$\dot{V}_{H_2}$	[NL/min]	10,00	0,050	0,50	16,81	0,084	0,50
$\dot{V}_{CO_2}$	[NL/min]	2,50	0,013	0,50	4,20	0,021	0,50
$\dot{V}_{Ges}$	[NL/min]	12,50	0,063	0,50	21,01	0,105	0,50
$\dot{S}_1$	[mol/min]	0,558	0,003	0,50	0,937	0,005	0,50
$y_{H_2}^2$	[Vol-%]	68,49	2,10	3,07	73,80	2,10	2,85
$y_{CO_2}^2$	[Vol-%]	14,89	1,00	6,72	17,96	1,00	5,57
$y_{CO}^2$	[Vol-%]	8,51	0,10	1,18	7,01	0,10	1,43
$y_{CH_4}^2$	[Vol-%]	7,66	1,00	13,05	1,23	1,00	81,30
$y_{H_2}^3$	[Vol-%]	32,05	2,00	6,24	58,21	2,00	3,44
$y_{CO_2}^3$	[Vol-%]	15,96	1,00	6,27	16,49	1,00	6,06
$y_{CO}^3$	[Vol-%]	0,96	0,10	10,42	5,33	0,10	1,88
$y_{CH_4}^3$	[Vol-%]	51,03	1,00	1,96	19,97	1,00	5,01
$\dot{S}_3$	[mol/min]	0,414	0,178	42,86	0,745	0,432	57,99
$\dot{N}_C^0$	[mol/min]	0,132	0,021	16,07	0,222	0,068	30,69
$\dot{N}_C$	[mol/min]	0,036	0,027	74,12	0,080	0,071	89,05
$\dot{N}_C^0 - \dot{N}_C$	[mol/min]	0,096	0,048	49,64	0,142	0,140	98,33
$\dot{N}_{CH_4}$	[mol/min]	0,114	0,080	69,82	0,097	0,086	88,00
$U_{CO_2}$	[%]	72,88	47,89	65,71	63,90	82,45	129,02
$A_{CH_4}$	[%]	86,71	74,47	85,89	43,72	51,89	118,69
$Sel_{CH_4}$	[%]	118,97	142,12	119,45	68,41	127,47	186,33
$Sel_{CH_4}^1$	[%]	118,97	180,36	151,60	68,41	169,46	247,71

<sup>1</sup> berechnet als Ausbeute/Umsatz

### 4.3. Einstufiger Prozess zur katalytischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>

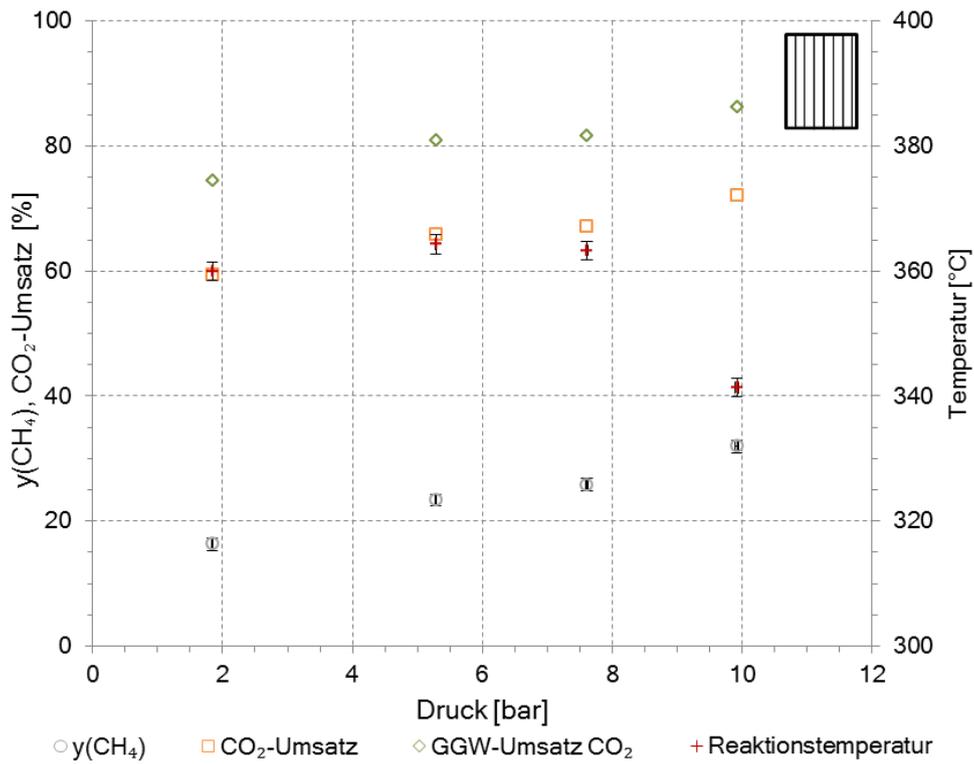
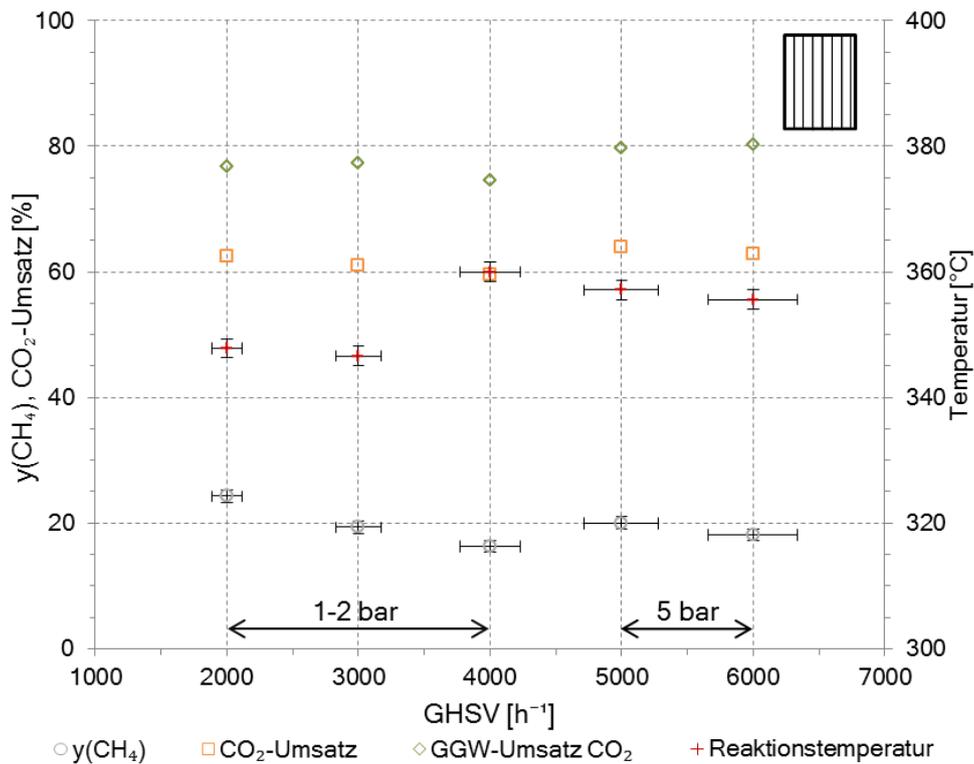
In diesem Abschnitt werden die ersten Experimente an der Laboranlage behandelt. Sie umfassen grundlegende Funktionstests des Wabenkatalysators, Vergleichsversuche mit einem kommerziellen Produkt und abschließend eine weitere Versuchsreihe mit Wabenkatalysator, basierend auf einer überarbeiteten Aktivierungsprozedur.

#### 4.3.1. Versuchsreihe #1: Funktionstest - Wabenkatalysator

In Versuchsreihe #1 wurden die ersten Versuche zur Methanisierung mit dem keramischen Wabenkatalysator durchgeführt. In den Versuchen wurde einerseits die Funktion, andererseits der Einfluss von Druck und Temperatur bei Verwendung eines Wabenkatalysators (50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in einer Reaktorstufe untersucht.

In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe grafisch dargestellt. Dabei sind der errechnete Gleichgewichtsumsatz an CO<sub>2</sub>, der tatsächliche CO<sub>2</sub>-Umsatz, die CH<sub>4</sub>-Konzentration (trocken) nach Reaktor 1 auf der Primär- und die Temperatur der Messstelle TII02 auf der Sekundärachse aufgetragen. Da das Temperaturprofil innerhalb des Wabenkatalysators nicht gemessen werden kann, wird als Reaktionstemperatur die Temperatur direkt unterhalb der Wabe herangezogen. Aufgrund des konvektiven Wärmetransports durch den Monolithen ist von einem Temperaturmaximum im unteren Drittel auszugehen, gefolgt von einem Abfall zum Ende hin. Eine schematische Skizze des Temperaturverlaufs über die Ortskoordinate  $x$  ist in Abbildung 4.3 zu finden. Die Darstellung soll den erwarteten Temperaturverlauf qualitativ wiedergeben um die Problematik der Temperaturmessung zu verdeutlichen. Es ist folglich festzuhalten, dass die gemessene Temperatur nicht die tatsächliche Reaktionstemperatur wiedergibt. Im konkreten Fall wird von zu niedrigen Temperaturen ausgegangen, was sich positiv auf den temperaturabhängigen GGW-Umsatz auswirkt. Aufgrund dieser Unsicherheiten werden die GGW-Umsätze und Temperaturen in späteren Diagrammen nur vereinzelt dargestellt und diskutiert. Der CO<sub>2</sub>-Umsatz spiegelt den tatsächlich umgesetzten Anteil an CO<sub>2</sub> wider, welcher sich im Bereich 60-75 % befindet. Hervorzuheben ist jedenfalls die große Übereinstimmung der Trends der theoretischen und praktischen Umsätze. Auf die Darstellung der Fehlerbalken bei den errechneten Umsätzen wurde bewusst verzichtet, da von einem kumulierten relativen Fehler von weit über 100 % auszugehen ist, selbiges gilt für die Abweichung von Ausbeute und Selektivität. Die Messabweichung und die Fehlerfortpflanzung wurden im vorhergehenden Kapitel 4.2.4 eingehend diskutiert. Die gemessene CH<sub>4</sub>-Konzentration im Produktgas der Methanisierung ist als trockener Anteil dargestellt, da so die Vergleichbarkeit zu anderen Versuchen gewährleistet werden soll. Dieser Wert zeigt deutlich den Einfluss der Prozessbedingungen Druck und Temperatur. So nimmt die Konzentration in Abbildung 4.2a mit steigendem Druck stetig zu, was aufgrund der volumenmindernden Reaktion zu erwarten war. In Abbildung 4.2b ist der Einfluss der Katalysatorbelastung respektive GHSV zu sehen, welcher ebenfalls den Erwartungen entspricht. Mit zunehmender Belastung sinkt der CH<sub>4</sub>-Anteil von ca. 25 Vol-% auf unter 20 Vol-% ab. Der beobachtete Anstieg bei GHSV = 4000 h<sup>-1</sup> auf 5000 h<sup>-1</sup> ist auf die Erhöhung des Anlagendruckes zurückzuführen, was aufgrund der zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohrleitungen erforderlich war.

Wie in Kapitel 3.3.7 beschrieben, wird der jeweilige Versuch bei hohem H<sub>2</sub>-Überschuss gestartet und kontinuierlich bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung abgesenkt. In den Diagrammen 4.4a und 4.4b sind die Verläufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung (bezogen auf die Einstellungen der Massendurchflussregler) dargestellt. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration (siehe 4.4a) steigt aufgrund des immer kleiner werdenden H<sub>2</sub>-Überschusses bis zu einem Maximum an, welches bei einer leicht überstöchiometrischen Gaszusammensetzung von etwa H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,4-5:1 liegt. Im zweiten Diagramm 4.4b sind bei hohen H<sub>2</sub>-Anteilen starke Umsatzschwankungen zu sehen, was sich auch in den erzielten CH<sub>4</sub>-

(a) Druckvariation bei konstanter GHSV=4000 h<sup>-1</sup>.

(b) Variation der GHSV.

Abbildung 4.2.: Ergebnisse Versuchsreihe #1 bei einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1, Wabe 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

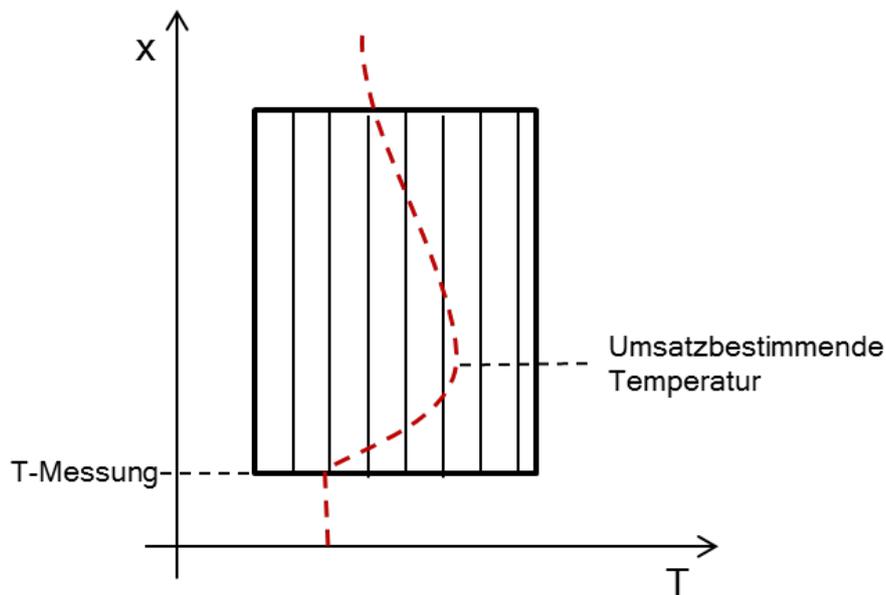


Abbildung 4.3.: Skizze des erwarteten Temperaturprofils im Wabenkatalysator über die Ortskoordinate  $x$  (Katalysatorhöhe) bei vertikaler Durchströmung von unten nach oben.

Konzentrationen widerspiegelt. Erst bei einem Verhältnis von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=10-12$  springt die Reaktion an und die Umsätze erreichen nahezu 100 %. Mit abnehmendem  $\text{H}_2$ -Überschuss sinkt konsequenterweise auch der  $\text{CO}_2$ -Umsatz kontinuierlich ab und nicht reagierte Edukte verbleiben im Produktgas. Je nach geforderter Anwendung (max.  $\text{CH}_4$ -Erzeugung oder max.  $\text{CO}_2$ -Entfernung) ist der entsprechende Betriebszustand auszuwählen.

Zusammenfassend konnte durch die erste Versuchsreihe die Funktion des Wabenkatalysators nachgewiesen und dessen Verhalten grundlegend untersucht werden. Im Vergleich zum Gleichgewichtsumsatz wurden tatsächlich etwa 15 % geringere Werte erreicht. Der Abstand kann damit begründet werden, dass wie bereits erwähnt die für die Berechnung des Gleichgewichts herangezogene Temperatur nicht der tatsächlichen Reaktionstemperatur im Katalysator entspricht, weshalb von zu hohen theoretischen Umsätzen auszugehen ist. Neben den kinetischen Hemmnissen ist bei der ersten Versuchsreihe zudem mit einer geringen katalytischen Aktivität zu rechnen.

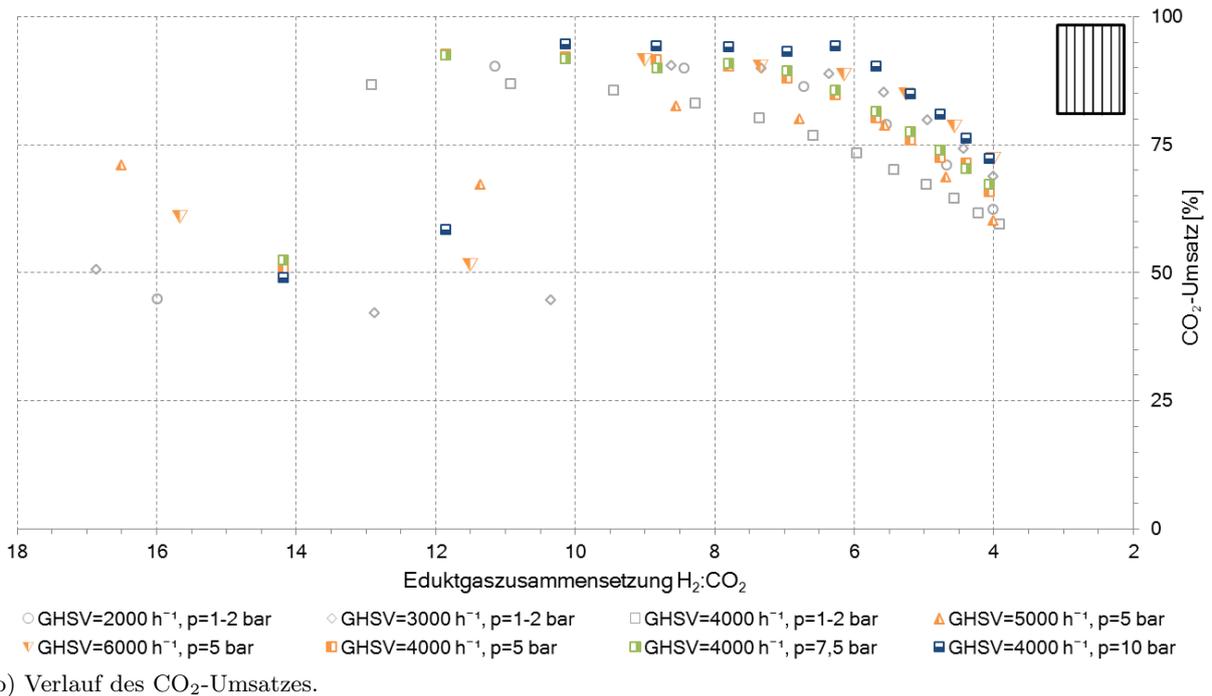
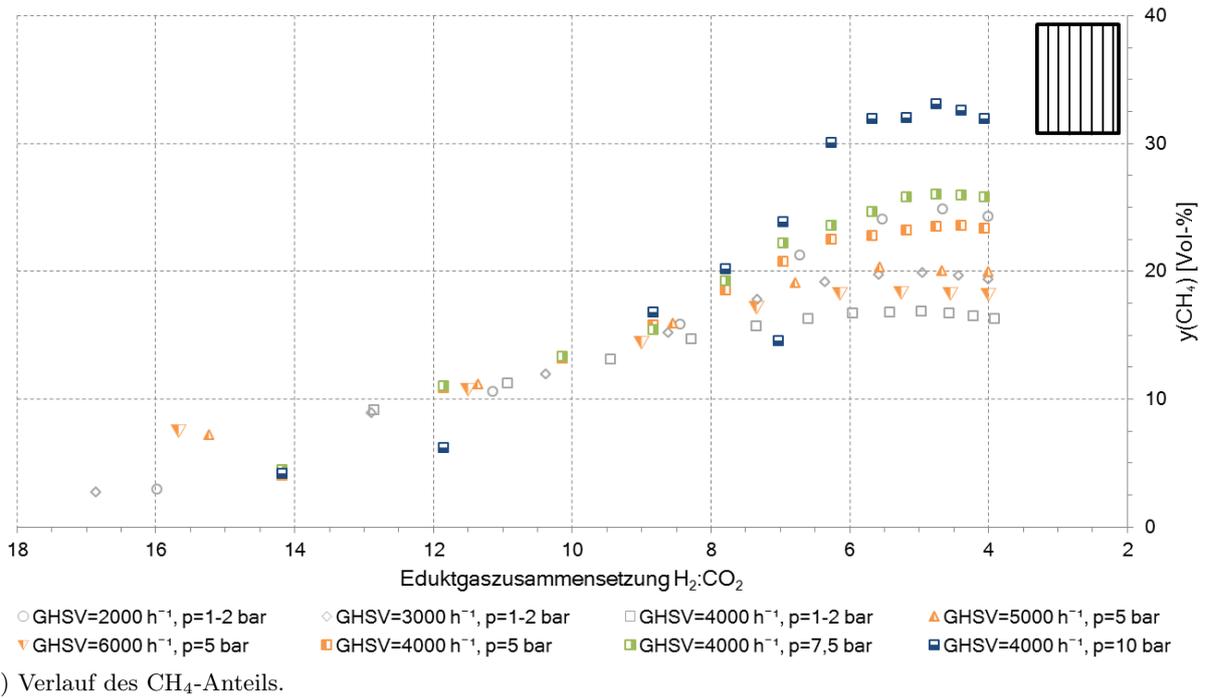


Abbildung 4.4.: Ergebnisse der Versuchsreihe #1 nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung bei variierenden Versuchsbedingungen (Wabe 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

### 4.3.2. Versuchsreihe #2: Benchmark - kommerzieller Kugelskatalysator

Da auf keine Erfahrungs- und Referenzwerte zur chemischen Methanisierung von  $\text{CO}_2$  zurückgegriffen werden konnte, wurden in einer zweiten Versuchsreihe Vergleichsmessungen mit dem kommerziellen Katalysator Meth 134<sup>®</sup> durchgeführt. Eine Beschreibung des Katalysators befindet sich in Abschnitt 3.2.1.4. Dabei wurden die Versuchsbedingungen möglichst vergleichbar gehalten, was die Parameter

- Voreinstellung Heiztemperatur,
- Betriebsdruck,
- eingangsseitiger Volumenstrom und
- vorgelegtes Katalysatorvolumen

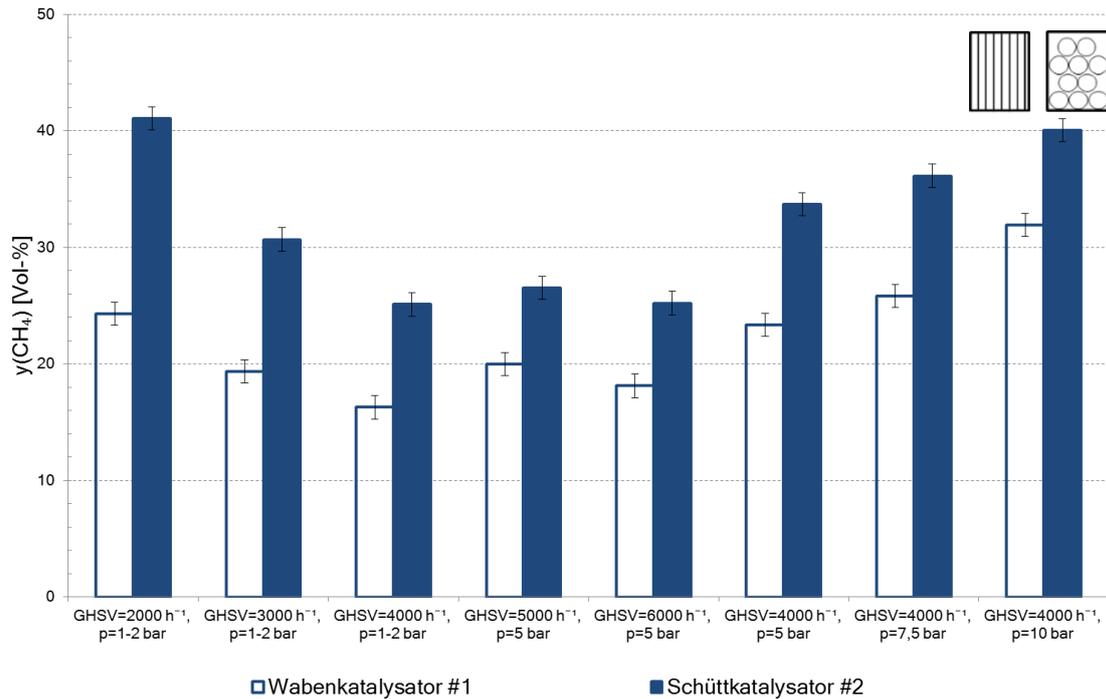
betrifft. Die Strömungsgeschwindigkeit durch den Katalysator ist etwas niedriger, da die Schüttung im Gegensatz zum Monolithen den gesamten Reaktorquerschnitt ausfüllt. Eine Erläuterung zu Katalysatorvolumen, sowie Ein- und Aufbau ist in Abschnitt 3.3.6 zu finden.

Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zeigen deutliche Unterschiede in der  $\text{CH}_4$ -Konzentration nach einer Reaktorstufe (siehe 4.5a). Mit dem kommerziellen Schüttkatalysator sind, abhängig von den Versuchsbedingungen, ca. 10-15 Vol-% höhere  $\text{CH}_4$ -Anteile erreichbar, was in Betracht des Entwicklungsstandes jedoch zu erwarten war. Hervorzuheben sind die großen Übereinstimmungen im Betriebsverhalten, da beide Katalysatorsysteme ähnlich auf GHSV und Druck reagieren, wobei der Druck einen größeren positiven Einfluss auf den Monolithen hat. Bei sehr niedrigen Raumgeschwindigkeiten und geringem Druck hingegen zeigt der Bulk-Katalysator deutlich höhere Aktivität als die keramische Wabe. Im zweiten Diagramm 4.5b sind die erreichten Umsätze an  $\text{CO}_2$  und die  $\text{CH}_4$ -Selektivität aufgetragen, wobei sich ein ähnliches Bild abzeichnet. Der kommerzielle Katalysator erzielt, mit Ausnahme des Messpunktes  $\text{GHSV}=4000 \text{ h}^{-1}$ ,  $p=10 \text{ bar}$ , höhere Umsätze und Selektivitäten. Wie schon bei der erzielten Methankonzentration ist eine starke Abhängigkeit von den Betriebsparametern Raumgeschwindigkeit und Druck zu sehen.

Dasselbe Bild zeigt der direkte Vergleich des Versuchsverlaufs in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung bei  $\text{GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$  (Abbildung 4.6), was beispielhaft für die Darstellung der Versuchsdaten gewählt wurde.  $\text{CH}_4$ -Konzentration,  $\text{CO}_2$ -Umsatz, Ausbeute und Selektivität sind beim kommerziellen Kugelskatalysator jeweils höher als beim Wabenkatalysator, wobei wiederum die großen Ähnlichkeiten der Kurvenverläufe erkennbar sind, was die zuvor getroffenen Aussagen bestätigt.

Obwohl die Versuchsbedingungen so vergleichbar wie möglich gehalten wurden, sind geringfügige Unterschiede zu finden. So füllt die Schüttung bei gleichem Volumen einen größeren Querschnitt aus, was trotz des geringeren Lückenanteils zu einer höheren durchströmten Fläche führt (Berechnung siehe Kapitel 3.2.1.3, Glg. 3.7-3.12). Dementsprechend geringer sind die Strömungsgeschwindigkeiten durch die Katalysatorschüttung. Bei der Verweilzeit im Katalysator zeigt sich ein konträres Bild, da hier die Wabenlänge stärker zu tragen kommt. Eine grafische Gegenüberstellung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Verweilzeit auf die erzielte  $\text{CH}_4$ -Konzentration ist Abbildung 4.7 zu sehen. Der Rechenweg zur Ermittlung von Geschwindigkeit  $w$  und Verweilzeit  $\tau$ , basierend auf den Daten aus Tabelle 3.1 und der Annahme  $\epsilon(\text{Bulk}) = 0,4$ , ist in den Gleichungen 3.7-3.12 beschrieben.

Weder die Betrachtung der Strömungsgeschwindigkeit, noch die der Verweilzeit fördert neuer Erkenntnisse zu Tage. Wie schon in den Abbildungen zuvor ersichtlich, nimmt die Differenz in der erzielten  $\text{CH}_4$ -Konzentration mit zunehmendem Druck ab bzw. ist bei sehr geringem Druck am höchsten. Ein direkter Zusammenhang von Strömungsgeschwindigkeit oder Verweilzeit mit dem Produktanteil ist nicht ableitbar, weshalb die Gründe wohl in der Katalysatoraktivität zu suchen sind.



(a) Erzielte Methankonzentration.

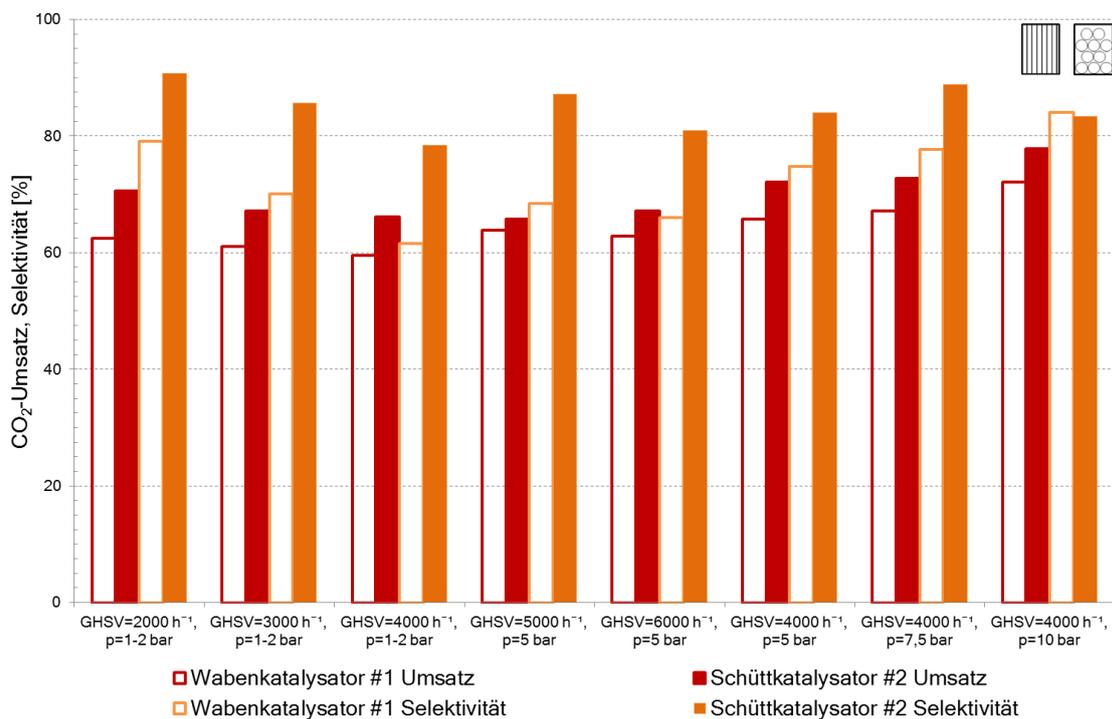
(b) Vergleich von CO<sub>2</sub>-Umsatz und CH<sub>4</sub>-Selektivität.

Abbildung 4.5.: Vergleich der Katalysatorsysteme Wabenkatalysator #1 (50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134<sup>®</sup>) nach einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.

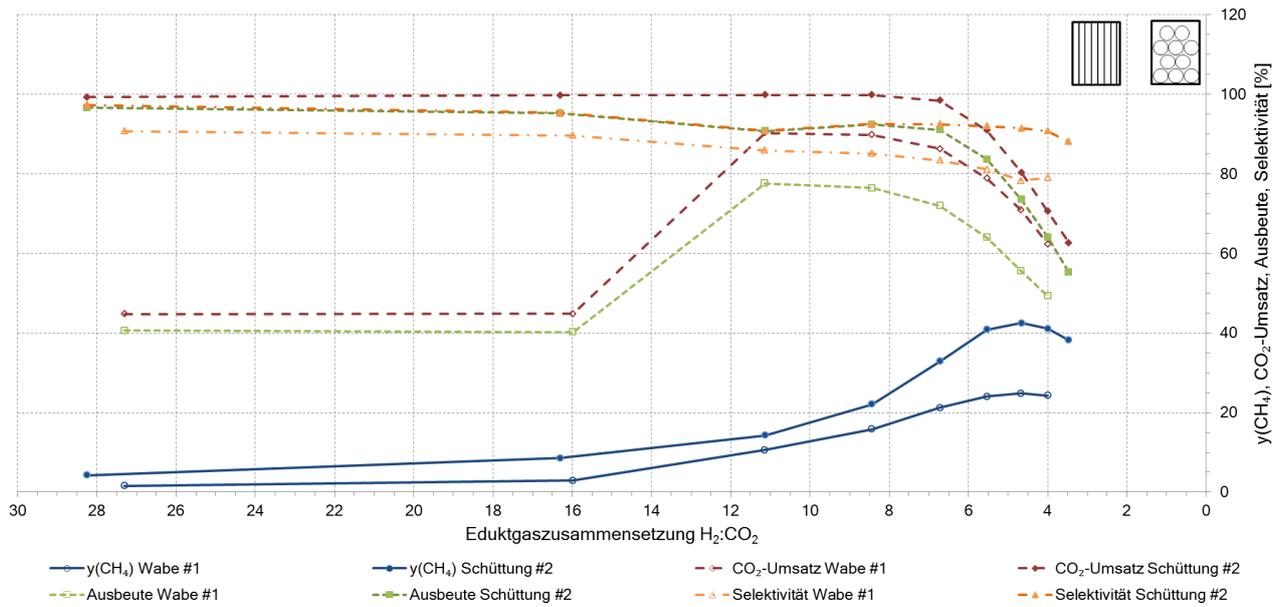


Abbildung 4.6.: Vergleich der Katalysatorsysteme Wabenkatalysator #1 (50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134<sup>®</sup>) nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung.

Als Konsequenz der erheblichen Unterschiede der verschiedenen Katalysatorsysteme wurde die Aktivierungsprozedur des Wabenkatalysators in Kooperation mit PROFACTOR GmbH überarbeitet. Die Katalysatoraktivierung erfolgt nun in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei T = 330 °C über einen Zeitraum von 4 Stunden. Im Gegensatz dazu wurde in Versuchsreihe # 1 der Wabenkatalysator bei ca. 290 °C für lediglich 1,5 Stunden aktiviert.

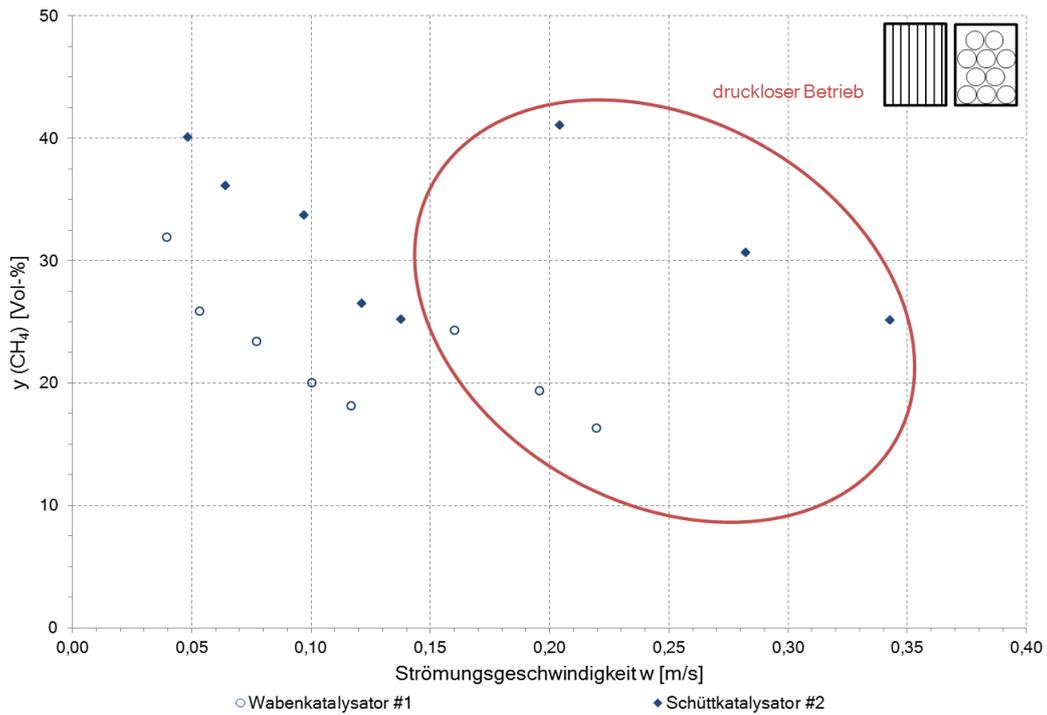
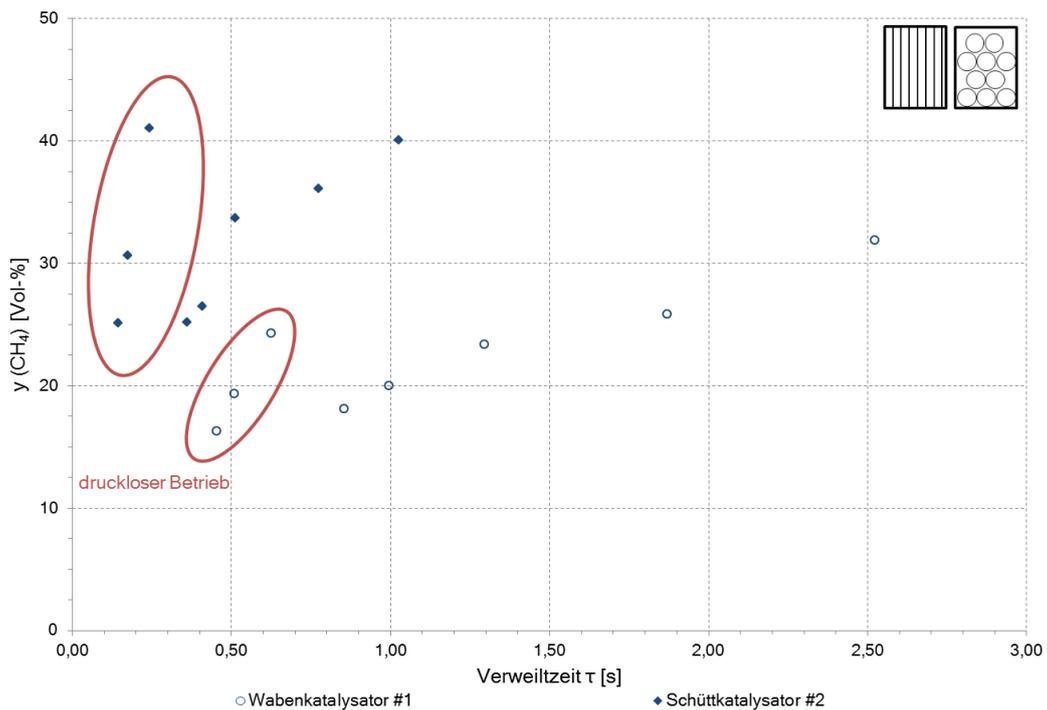
(a) Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit  $w$ .(b) Einfluss der Verweilzeit  $\tau$  im Katalysator.

Abbildung 4.7.: Gegenüberstellung der Einflüsse von Strömungsgeschwindigkeit  $w$  und Verweilzeit  $\tau$  auf den erzielten  $\text{CH}_4$ -Anteil der Katalysatorsysteme Wabenkatalysator #1 (50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134<sup>®</sup>) nach einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$ ;  $\epsilon_{\text{Bulk}} = 0,4$ ;  $\epsilon_{\text{Wabe}} = 0,65$ .

### 4.3.3. Versuchsreihe #3: Wabenkatalysator mit verbesserter Aktivierungsprozedur

Nachdem, ausgehend von den Ergebnissen der Versuchsreihe 2, der Aktivierungsprozess überarbeitet wurde, konnten erneut Messungen mit einem frisch hergestellten Wabenkatalysator durchgeführt werden. Beim eingesetzten Katalysator CK2 handelt es sich um dieselbe Konfiguration wie beim ersten Monolithen CK1. Während Abmessungen und Katalysatorsystem unverändert blieben, wurde die Lagerzeit deutlich verkürzt und die überarbeitete Aktivierungsprozedur angewandt. Im direkten Vergleich (siehe Abbildung 4.8) mit den zuvor erzielten Ergebnissen konnte die Konzentrationsdifferenz an  $\text{CH}_4$  zwischen Waben- und Kugelkatalysator in etwa halbiert werden.

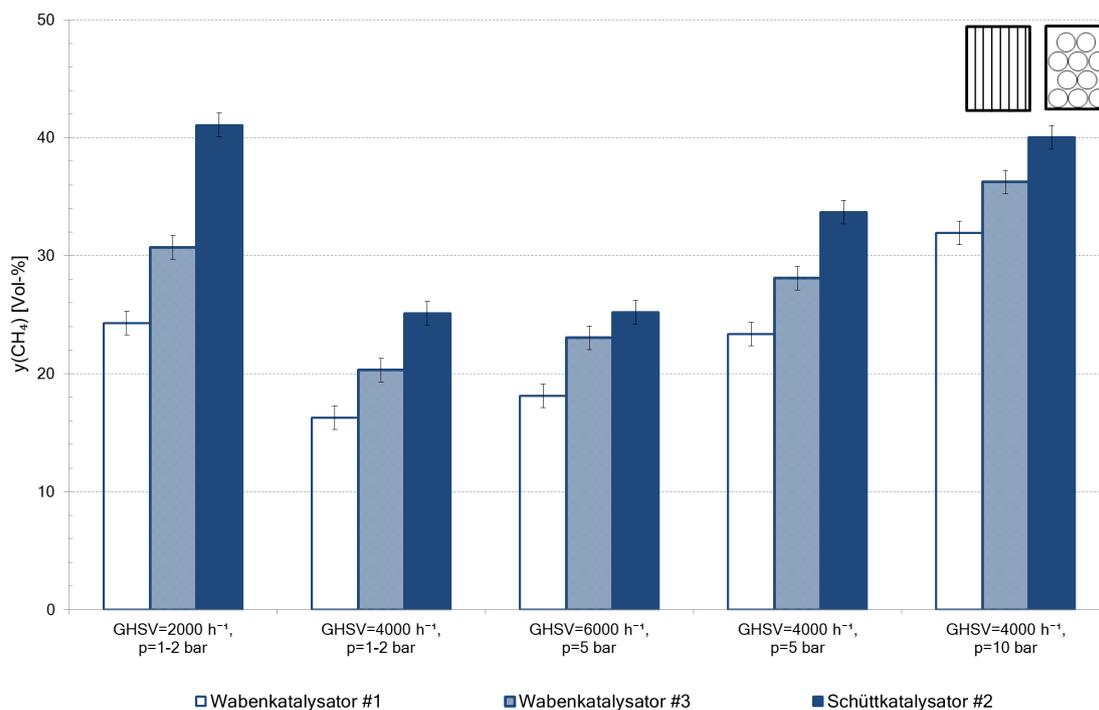


Abbildung 4.8.: Vergleich der Wabenkatalysatoren #1 und #3 (50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134<sup>®</sup>) nach einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$ .

Der direkte Vergleich der Wabenkatalysatoren offenbart einen deutlichen Anstieg an  $\text{CH}_4$  über den gesamten Versuchsverlauf (dargestellt in Abbildung 4.9). Selbst bei hohem  $\text{H}_2$ -Überschuss zeigt die Wabe CK2 mit der überarbeiteten Aktivierungsprozedur höhere Aktivität und Umsatz.

Neben den Vergleichsversuchen wurden, ausgehend von den Erkenntnissen der ersten Versuchsreihen, vielversprechende Versuchsparameter, beispielsweise hoher Druck bei niedriger Raumgeschwindigkeit (GHSV=2000 h<sup>-1</sup>, p=10 bar), untersucht. Auf eine gesonderte Darstellung der Ergebnisse wird verzichtet, da sie im nächsten Kapitel 4.4 im Vergleich zum alternativen Katalysatorsystem t-ZrO<sub>2</sub> diskutiert werden. Eine erneute Betrachtung des Einflusses von Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit zeigte keinen direkten Zusammenhang zur erzielten Produktmenge.

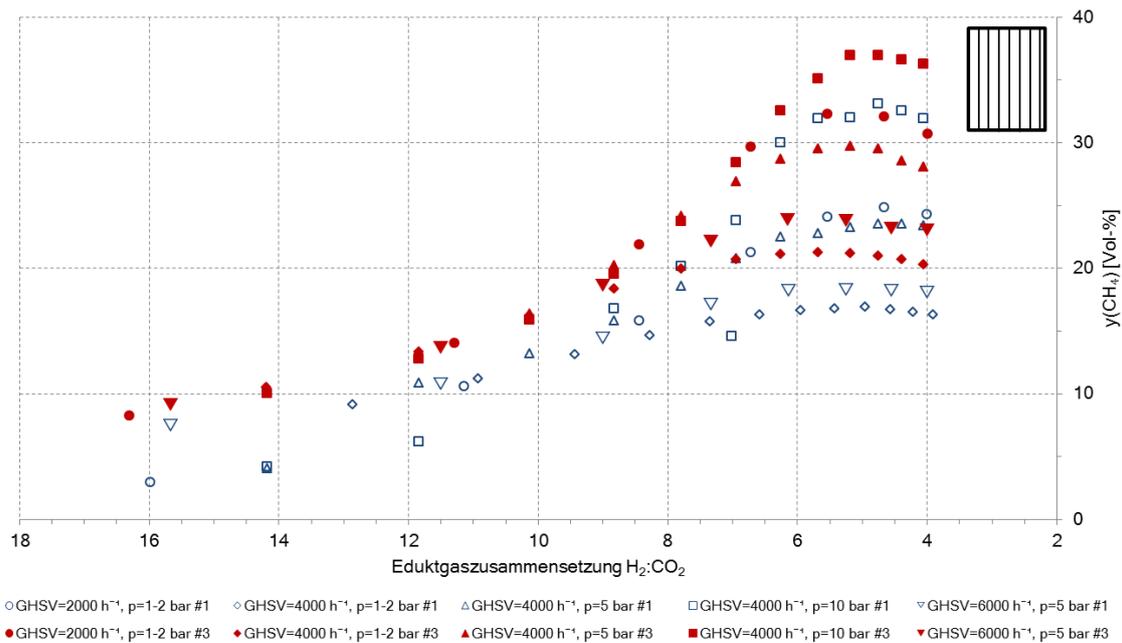


Abbildung 4.9.: Vergleich der Katalysatorsysteme Wabenkatalysator (50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) #1 und #3 nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung.

#### 4.3.4. Versuchsreihe #5: Kommerzieller Katalysator in Reaktor R2

Die fünfte Versuchsreihe wurde mit dem zweiten Reaktor R2 durchgeführt, welcher mit 0,25 L des kugelförmigen Katalysators Meth 134<sup>®</sup> bestückt wurde. Diese Versuchsreihe wurde in im Anlagenverbund Methanisierung und Gasaufbereitung (siehe Kapitel 4.6.1) durchgeführt, wobei sie für die Prozesskette lediglich als Funktionstest zu werten ist. Da jedoch die Ergebnisse der Methanisierung aussagekräftig sind werden sie an dieser Stelle isoliert betrachtet. Bedingt durch die Anlagenverschaltung wurden die Betriebsparameter aufeinander abgestimmt, weshalb der maximale Betriebsdruck auf 14 bar und die minimale Raumgeschwindigkeit auf 3000 h<sup>-1</sup> festgelegt wurde.

Die Versuchsergebnisse (Abbildung 4.10) zeigten erneut einen hohen CH<sub>4</sub>-Anteil im Produktgas, was für die hohe Aktivität des Katalysators in loser Schüttung spricht.

Als Neuerung wurde bei dieser Versuchsreihe erstmals der zweite Reaktor R2 verwendet. Obwohl alle Reaktoren baugleich sind, was auch für die Gasvorwärmer W1-W4 und die zugehörigen Heizmanschetten gilt, sollten die Ergebnisse mit denen der vorherigen Versuche (Reihe #3) verglichen werden. Dabei werden Daten bei 10 bar und 5 bzw. 6 bar in Beziehung gebracht, da bei Versuchsreihe #3 keine Experimente mit 6 bar durchgeführt wurden. Der geringfügig abweichende Betriebsdruck von 6 bar wurde gewählt, da Versuchsreihe #5 als Vorversuche für die Anlagenverschaltung von Methanisierung und Gasaufbereitung dienen. Diese Thematik wird nachfolgend in Kapitel 4.6 behandelt. Eine Gegenüberstellung der Versuchsreihen #3 und #5 (Abbildung 4.11) zeigt nur geringe Unterschiede in den erzielten CH<sub>4</sub>-Anteilen bei jeweils einstufigem Reaktorbetrieb. So können die höheren Konzentrationen nach R2 auf den geringfügig angehobenen Reaktionsdruck zurückgeführt werden. Ein konträres Verhalten ist im direkten Vergleich der Versuchsdaten von GHSV = 4000 h<sup>-1</sup> und p = 10 bar zu sehen. Entgegen dem vorherigen Trend wurde beim Vergleichsversuch in R1 eine höhere CH<sub>4</sub>-Konzentration gemessen. Eine genaue Betrachtung der Reaktionsbedingungen offenbart eine um 75 °C niedrigere Reaktortemperatur in R2, was auf eine geringere Katalysatoraktivität hinweist. Dem gegenüber steht die thermodyna-

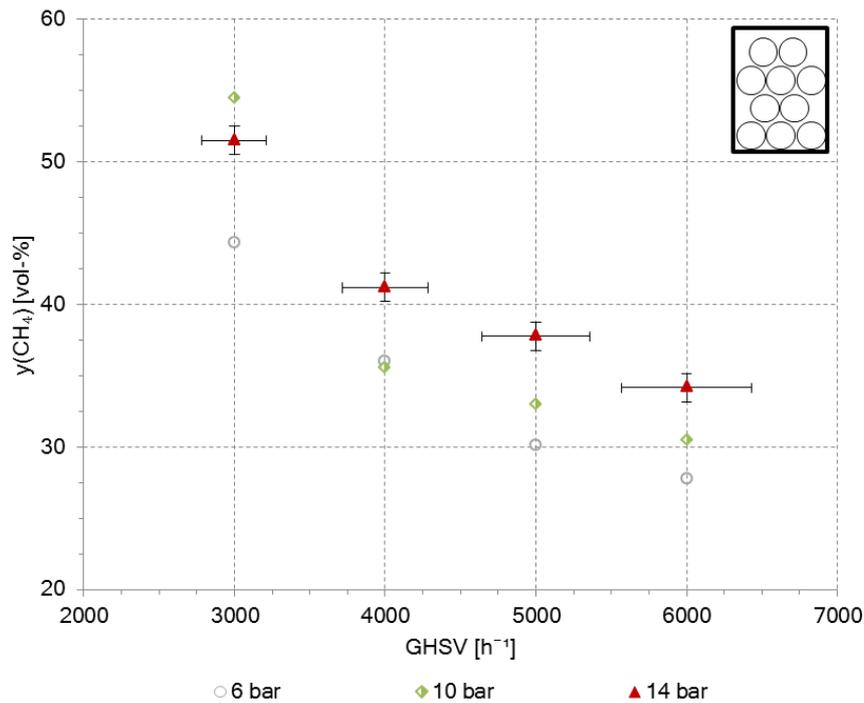


Abbildung 4.10.: Erzielte CH<sub>4</sub>-Konzentration (Versuchsreihe #5, 0,25 L Meth 134<sup>®</sup> in Reaktor R2) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einer Gaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0.

mische Hemmung der Reaktion mit zunehmender Temperatur, weshalb hier keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Der Betriebsdruck liegt bei den betrachteten Versuchspunkt bei R1 am oberen und bei R2 am unteren Limit, wodurch sich eine Differenz von ca. 0,5 bar ergibt. Bedingt durch die Analyse des Edukt- und Produktgases sind periodisch Ventile manuell zu betätigen, was einen Einfluss auf den Gasfluss entlang des Hauptstromes hat. Da es sich bei der Methanisierung um eine volumenmindernde Reaktion handelt, hat auch der Reaktionsumsatz einen Einfluss auf die vorhandene Gasmenge und folglich auf die Druckregelung der Laboranlage. Um konstante Reaktionsbedingungen zu gewährleisten ist es somit notwendig, ein definiertes Zeitintervall (5-20 Minuten, abhängig von Versuchsbedingungen) abzuwarten, bis die Messwerte genommen werden können. Je nach aktuellem Öffnungsgrad des Proportionalventils zur Druckeinstellung, kann die Druckregelung sehr präzise und rasch, aber auch träge und grob erfolgen. Daher werden Schwankungen bis zu  $\pm 0,25$  bar toleriert. Im vorliegenden Fall befinden sich die verglichenen Messwerte jeweils am Rand der Toleranzgrenze (R1: 10,25 bar, R2: 9,75 bar), was zur maximalen Druckdifferenz von 0,5 bar führt. Aufgrund der mangelnden Datenlage werden die Ergebnisse des zweiten Reaktors R2 in Kapitel 4.7.2 mit den Ergebnissen dieser Versuchsreihe verglichen, um belastbarere Aussagen treffen zu können. Der Vergleich der jeweils einstufigen Reaktion ist in Abbildung 4.33 dargestellt.

Für die Untersuchung der Anlagenkombination von Methanisierung und Gasaufbereitung sind die Versuche (Reihe #5) mit kommerziellem Kugelskatalysator als Vorversuche zur Anlagenverschaltung in Kapitel 4.6.2 zu sehen und werden nicht gesondert ausgewertet. Auszüge der Versuchsdaten sind in [201] veröffentlicht.

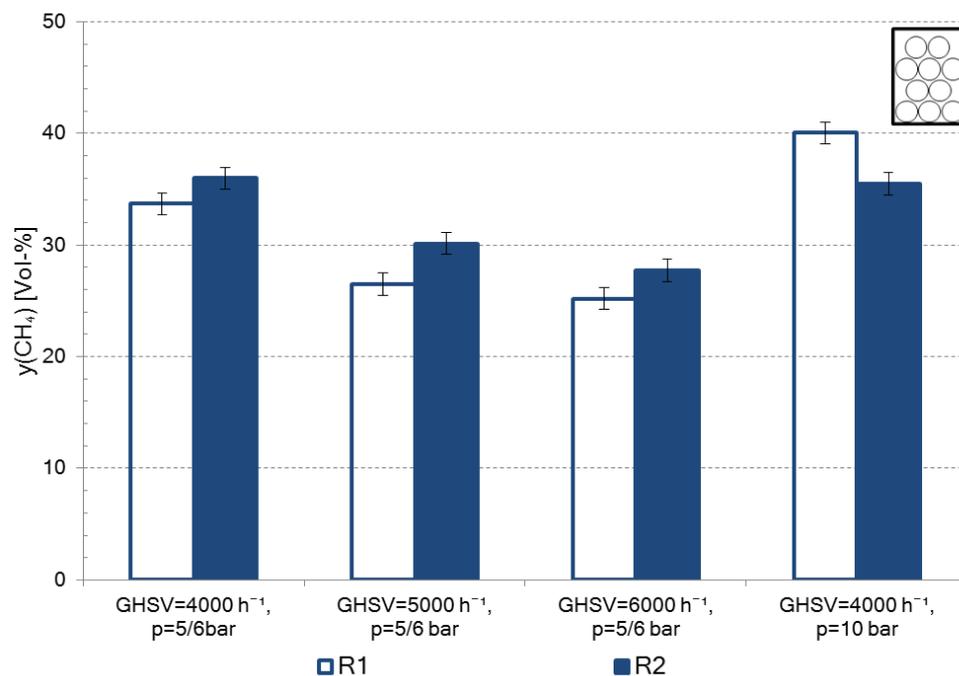


Abbildung 4.11.: Vergleich der erzielten  $\text{CH}_4$ -Konzentration von R1 (Versuchsreihe #3,  $p=5$  bzw. 10 bar) und R2 (Versuchsreihe #5,  $p=6$  bzw. 10 bar) mit jeweils 0,25 L Meth 134<sup>®</sup>; Darstellung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit und des Druckes, bei einer Gaszusammensetzung  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,0$ ;

#### 4.4. t-ZrO<sub>2</sub> als alternativer Washcoat (#4 & #6)

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben wurde neben  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine alternative oxidische Beschichtung aus t-ZrO<sub>2</sub> hergestellt und in den Versuchsreihen #4 und #6 untersucht. Die keramischen Waben unterscheiden sich dabei lediglich in der Oxidschicht, da die keramische Grundmasse, die Wabengeometrie und das katalytisch aktive Material unverändert bleiben. In Vergleichsversuchen konnten die Unterschiede der beiden Katalysatorsysteme ermittelt werden, deren Ergebnisse in Abbildung 4.12 gegenübergestellt sind. Ausgehend von den Erkenntnissen der vorherigen Versuchsreihen #1-#3 wurden zuvor die Versuchsbedingungen optimiert um höhere Umsätze respektive  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen zu erzielen. Durch diese Anpassungen wurden  $\text{CH}_4$ -Anteile von ca. 50 Vol-% nach einer Reaktorstufe gemessen, was eine deutliche Steigerung gegenüber den vorherigen Höchstwerten von etwa 35 Vol-% darstellt.

Anhand der  $\text{CH}_4$ -Konzentration ist nur ein sehr geringer Einfluss der verwendeten Oxidschicht ablesbar, wobei die t-ZrO<sub>2</sub>-Variante stets geringfügig höhere Anteile ausweist. Im Verlauf der Versuchsreihe konnten jedoch gravierende Unterschiede in der Katalysatorlebensdauer bzw. -stabilität festgestellt werden. Während das bewährte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -System über mehrere Versuche und längere Zeiträume stabil und zuverlässig funktioniert, zeigten die t-ZrO<sub>2</sub>-Waben bereits nach wenigen Zyklen eine starke Deaktivierung bis zur Inaktivität, welche ohne Vorzeichen auftritt. Aus diesem Grund mussten zur Untersuchung des Einflusses der t-ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung zwei Messreihen #4 und #6 durchgeführt werden, wobei die Katalysatoren nach lediglich 7 bzw. 2 Versuchen ihre Aktivität vollständig verloren. Die Ergebnisse sind folglich nicht reproduzierbar, da die Deaktivierung unterschiedlich schnell auftritt. Beispielhaft ist in Abbildung 4.13 der  $\text{CH}_4$ -Anteil zweier Versuche gegenübergestellt, wobei bei einem keine Aktivität mehr festgestellt werden konnte. Die Konzentration an  $\text{CH}_4$ , welches bereits in der Gasvorwärmung durch Nebenreaktionen gebildet wird und somit im Feedgas des Reaktors vorhanden

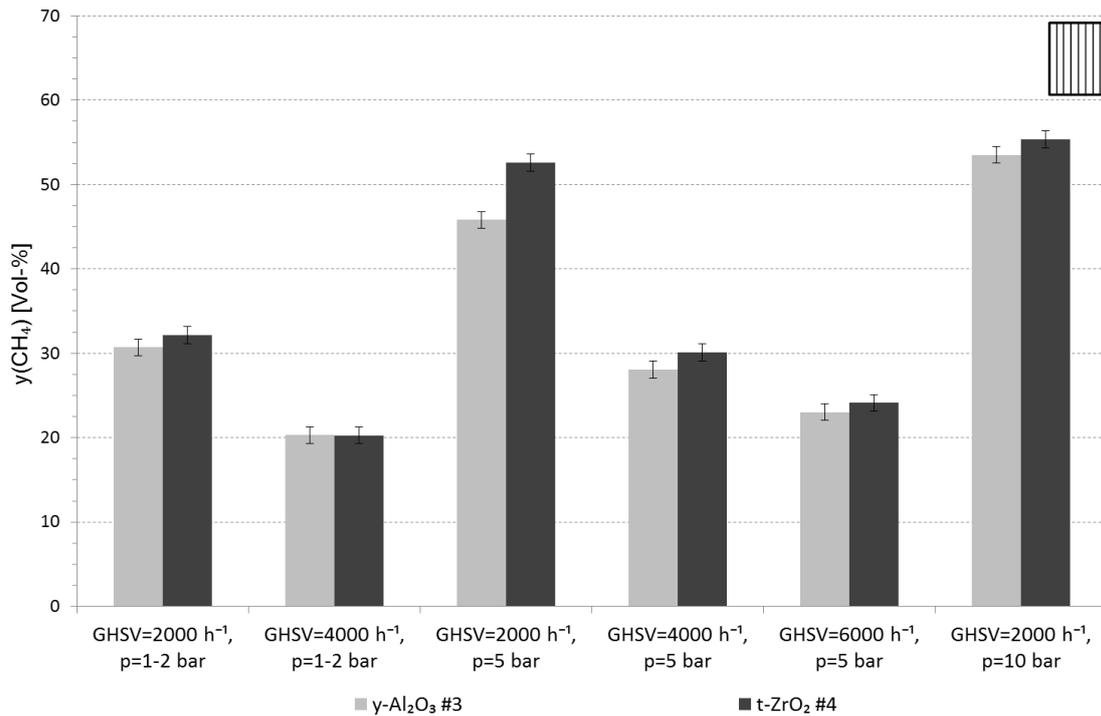


Abbildung 4.12.: Vergleich der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und t-ZrO<sub>2</sub>-Wabenkatalysatoren (50x50x100 mm, 82 cps) nach einer Reaktorstufe bei verschiedenen Versuchsbedingungen und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.

ist, beträgt sowohl am Reaktoreintritt als auch -austritt ca. 6 Vol-%. Eine starke thermische Beanspruchung, ausgelöst durch Probleme bei der Anlagensteuerung und Ausfall der Begleitheizungen im Stand-By-Betrieb, konnte als vermuteter Auslöser nicht bestätigt werden, da dieses Verhalten auch bei Versuchen im kleineren Screeningreaktor bei PROFACTOR beobachtet wurde. Die Ursache für die rasche Inaktivierung konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeiten nicht geklärt werden. Nachdem die Stabilität/Lebensdauer des Katalysators eine der wichtigsten Grundeigenschaften darstellt wurde die t-ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung nicht weiterverfolgt und folglich wieder auf den  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Washcoat gesetzt. Als zusätzliches Argument kann der deutlich höhere Marktpreis von t-ZrO<sub>2</sub> genannt werden, welcher ca. das sechsfache des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Preises beträgt.

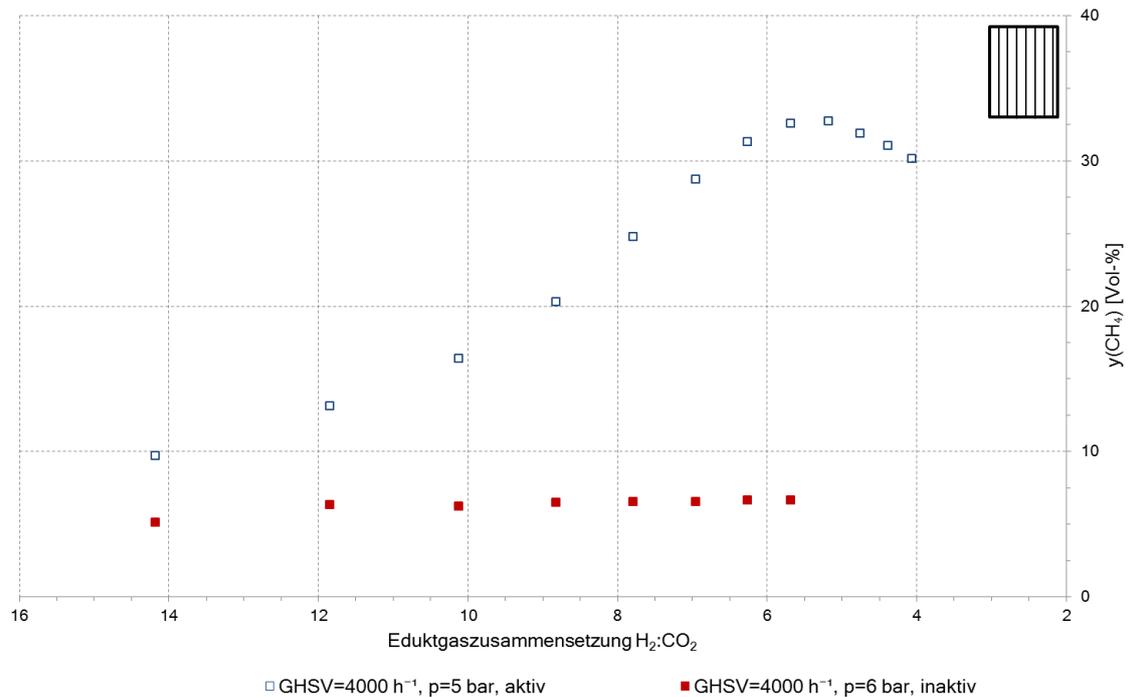


Abbildung 4.13.: Vergleich der zweier t-ZrO<sub>2</sub>-Wabekatalysatoren (50x50x100 mm, 82 cps) nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung; Daten aus Versuchsreihe #4.

#### 4.5. Alternative Wabengeometrie in einem zweistufigen Prozess (#7)

Im Zuge der 7. Versuchsreihe wurde erstmals die Zelldichte und Länge der Wabekatalysatoren variiert um deren Einflüsse zu charakterisieren. Ursprünglich sollten diese Parameter getrennt betrachtet werden. Aufgrund einer Fehllieferung eines Herstellers wurden genannte Eigenschaften gemeinsam untersucht, da lange Lieferzeiten eine Neufertigung der Katalysatoren nicht zuließen. Neben den Katalysatoren wurde auch der Betrieb grundlegend geändert indem zusätzlich zur Methanisierung eine Produktgasaufbereitungsanlage (4.16) nachgeschaltet wurde, was in Abschnitt 4.6.1 gesondert behandelt wird.

Im Rahmen der Versuchsreihe wurden nicht nur neue Wabengeometrien untersucht, sondern auch zusätzlich der mehrstufige Reaktorbetrieb getestet. Dabei wurden in Reaktor 1 und 3 die Wabekatalysatoren CK4 und CK5 (50x50x142 mm, 300 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eingebaut. Reaktor 2 war noch von Vorversuchen mit Schüttkatalysator beladen und wurde bei der Vermessung der Wabekatalysatoren umgangen. Durch die Verlängerung des Monolithen wurde das Katalysatorvolumen auf 0,355 L angehoben, was bei gleicher Raumgeschwindigkeit einen höheren Gasdurchsatz nach sich zieht. Das Versuchsprogramm umfasst ein Spektrum von GHSV = 2000-6000 h<sup>-1</sup> bei 6, 10 und 14 bar, wobei beim höchsten Druck von 14 bar kein Versuch bei einer Raumgeschwindigkeit von 2000 h<sup>-1</sup> durchgeführt werden konnte. Die Kombination von geringer Raumgeschwindigkeit mit hohem Druck lies eine stabile Regelung der Anlagenverschaltung nicht mehr zu.

Die Ergebnisse des mehrstufigen Reaktorbetriebes zeigten einen linearen Anstieg (siehe Abbildung 4.14) der CH<sub>4</sub>-Konzentration nach dem jeweiligen Reaktor, wobei sich geringe Raumgeschwindigkeit und hoher Druck wieder positiv auf die Sabatier-Reaktion auswirken. Dieses Verhalten wurden für alle Raumgeschwindigkeiten, mit Ausnahme GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>, beobachtet. Während bei GHSV  $\geq$  3000 h<sup>-1</sup> beide

Reaktorstufen vergleichbare Umsätze aufweisen, ist bei geringer Raumgeschwindigkeit von 2000 h<sup>-1</sup> ein Einbruch in der ersten Reaktorstufe zu erkennen. Über den zweiten Reaktor steigt die CH<sub>4</sub>-Konzentration noch einmal stark an, kann jedoch nicht mehr die erwarteten hohen Werte erreichen. Um die Abweichung hervorzuheben ist der erwartete Verlauf der Methanisierung bei GHSV = 2000 h<sup>-1</sup> als strichlierte Linie eingezeichnet. Dieser Betriebspunkt wurde am gegen Ende der Versuchsreihen durchgeführt, weshalb Deaktivierungseffekte der ersten Reaktorstufe erklärbar sind, was jedoch durch einen abschließend durchgeführten Vergleichsversuch nicht bestätigt werden konnte. Die möglichen Ursachen werden in Kapitel 4.7.4 näher diskutiert.

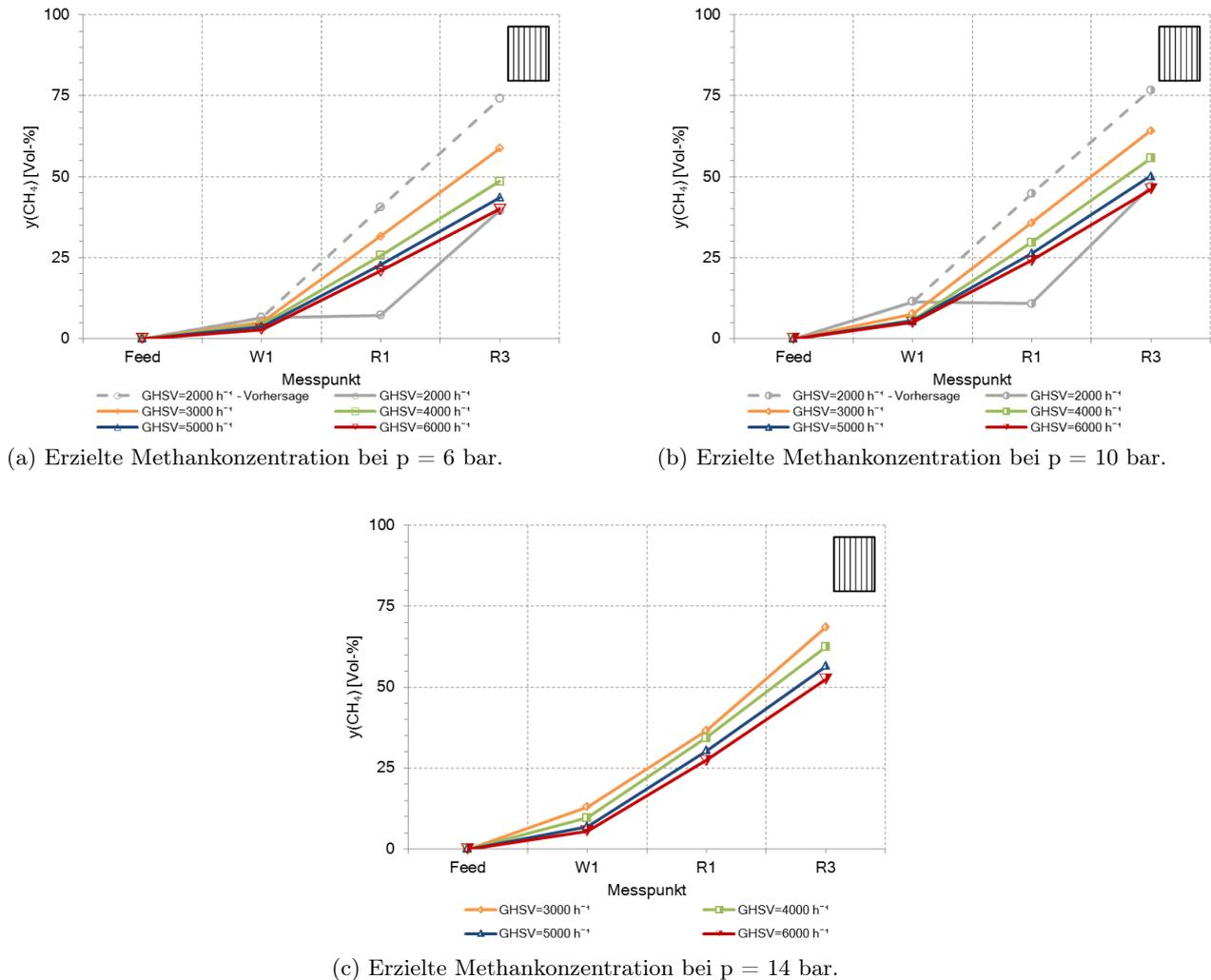


Abbildung 4.14.: Verlauf der Methankonzentration in Abhängigkeit des Betriebsdrucks unter Verwendung des Wabenkatalysators #7 (50x50x142 mm, 300 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.

Im direkten Vergleich der Waben ist gegenüber der ursprünglichen Geometrie (50x50x100 mm, 82 cpsi) bei gleichen Versuchsbedingungen (GHSV,  $p$ ) ein geringfügiger Rückgang der CH<sub>4</sub>-Konzentration festzustellen. In Abbildung 4.15 sind die Methananteile nach einer Reaktorstufe der beiden Katalysatorsystem gegenübergestellt. Der Messpunkt GHSV = 2000 h<sup>-1</sup> kann dabei als Ausreißer betrachtet werden, denn bei höheren Raumgeschwindigkeiten wurden nur mehr Unterschiede im einstelligen Prozentbereich ermittelt.

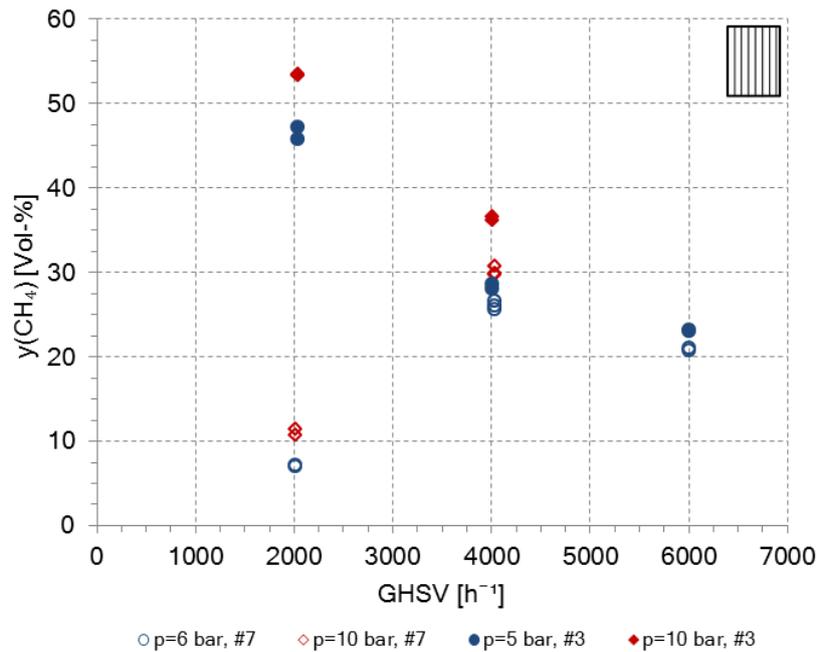


Abbildung 4.15.: Vergleich der erzielten Methankonzentration der verschiedenen Wabengeometrien (#3: 50x50x100 mm, 82 cps; #7: 50x50x142 mm, 300 cps) bei stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung  $H_2:CO_2=4:1$ .

Die höhere Zelldichte beeinflusst die Strömungsbedingungen in den Kanälen, was nachfolgend in einer vereinfachten Rechnung gezeigt werden soll. Ausgehend von den geometrischen Daten der Wabenkatalysatoren aus 3.1 und den als konstant angenommenen Größen Volumenstrom  $\dot{V}$ , Gasdichte  $\rho$  und dynamischer Viskosität  $\eta$ , kann über die Strömungsgeschwindigkeit in einem Kanal (siehe Gleichungen 3.7-3.11) die zugehörige Reynolds-Zahl (Gleichung 4.42) berechnet werden. In Tabelle 4.6 ist der Unterschied in der Reynolds-Zahl beispielhaft für eine Eduktgaszusammensetzung von  $H_2:CO_2=4:1$  bei einem Volumenstrom von 12,5 NL/min, einem Druck von 1,3 bar und einer Temperatur von 375 °C gezeigt.

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad (4.42)$$

Wie anhand der sehr niedrigen Werte für  $Re$  ablesbar ist, handelt es sich in beiden Fällen um eine laminare Strömung. Eine höhere Zelldichte führt bei den vorliegenden geometrischen Abmessungen zu einer kleineren freien Fläche  $A_{frei}$ . Im Gegenzug steigt die Strömungsgeschwindigkeit  $w$  im Kanal an, was einen gegenläufigen Einfluss auf die Reynolds-Zahl hat. Bedingt durch die geringen Kanaldurchmesser dominieren die viskosen Kräfte an den Kanalwänden, weshalb die Reynolds-Zahl trotz höherer Strömungsgeschwindigkeit abnimmt.

Tabelle 4.6.: Einfluss der Zelldichte auf die Reynoldszahl bei gleichem Volumenstrom durch den Wabenkatalysator; Randbedingungen:  $p = 1,3 \text{ bar}$ ,  $T = 375 \text{ °C}$ .

	Einheit	82 cpsi	300 cpsi
Volumenstrom $\dot{V}$	[NL/min]	12,5	12,5
freier Kanaldurchmesser $L_i$	[m]	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
durchströmte freie Fläche $A_{frei}$	[m <sup>2</sup> ]	$1,614 \cdot 10^{-3}$	$1,582 \cdot 10^{-3}$
Strömungsgeschwindigkeit Kanal w	[m/s]	0,1291	0,1317
Gasdichte $\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	0,2511	0,2511
dynamische Viskosität $\eta$	[Pa·s]	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$
Reynolds-Zahl Re	[-]	3,44	1,82

## 4.6. Methanisierung im Anlagenverbund

Abhängig von der Anwendung der chemischen Methanisierung sind die Anforderungen an die Produktgasqualität vielfältig. Von der Einbindung aus Wasserelektrolyse stammendem Wasserstoff bis hin zur Entfernung geringster Mengen an CO oder CO<sub>2</sub> für lebenserhaltende Systeme können verschiedenste Aufgaben erfüllt werden, welche jeweils Ansprüche hinsichtlich der Gaszusammensetzung vorgeben. Für viele technische Anwendungen ist davon auszugehen, dass ein Erdgassubstitut gemäß den geltenden Qualitätsvorgaben des Erdgasnetzes erzeugt werden soll. So ist auch die Zielsetzung dieser Verfahrensentwicklung die Erzeugung eines Produktgasstromes, welcher den Anforderungen der ÖVGW-Richtlinien G31 [109] und G B220 [202] entspricht. Zusammengefasst bedeutet dies:

- Brennwert  $H_S = 10,7 - 12,8 \text{ kWh/m}^3$ ,
- Wobbe-Index =  $13,3 - 15,7 \text{ kWh/m}^3$ ,
- Anteil O<sub>2</sub>  $\leq 0,5 \text{ Mol-\%}$ ,
- Anteil CO<sub>2</sub>  $\leq 2,0 \text{ Mol-\%}$ ,
- Anteil N<sub>2</sub>  $\leq 5 \text{ Mol-\%}$ ,
- Anteil H<sub>2</sub>  $\leq 4 \text{ Mol-\%}$ ,
- Anteil CH<sub>4</sub>  $\geq 96 \text{ Mol-\%}$ .

Nachdem zum Zeitpunkt der Untersuchungen die rechtliche Einstufung von SNG aus CO<sub>2</sub> in Österreich nicht endgültig geklärt war bzw. nach wie vor von vielen Randbedingungen abhängt, wurden die Vorgaben für das Erdgasnetz (G31) und für Biogas (G B220) einbezogen. Als Zielgröße wurde ein Methananteil von 96 Vol-% definiert, wodurch bei stöchiometrischer Reaktionsführung jedenfalls alle weiteren Grenzwerte bezüglich der Gaszusammensetzung sowie Wobbe-Index und Brennwert eingehalten werden. Die Erreichung dieser Zielvorgaben ist mit einer chemischen Methanisierung aufgrund von thermodynamischen und kinetischen Limitierungen in einem dreistufigen Prozess nicht möglich. Besonders bei einer Ausrichtung hinsichtlich Lastflexibilität und Skalierbarkeit ist mit Abstrichen im Reaktionsumsatz zu rechnen, welche durch zusätzliche Aggregate aufgewogen werden müssen. Somit ist zur Erreichung der geforderten Produktgasqualität eine nachgeschaltete Anlage zur Gasaufbereitung unumgänglich.

Grundlegend sind verschiedenste Technologien zur Abtrennung der Störkomponenten geeignet, welche jedoch meist mit erheblichem Energieaufwand verbunden sind. Auch ist eine einstufige Anlagenkonfiguration gemeinhin nicht zur Ausschleusung mehrerer Gaskomponenten geeignet, weshalb Synergien

innerhalb der PtG-Prozesskette nicht ideal genutzt werden können. Eine gängige Technologie zur CO<sub>2</sub>-Bereitstellung ist die Gaswäsche eines CO<sub>2</sub>-haltigen Gasstroms mit Monoethanolamin (MEA) [203]. Sie könnte grundsätzlich auch zur Entfernung von verbliebenem CO<sub>2</sub> im Produktgasstrom verwendet werden, nicht umgesetzter H<sub>2</sub> verbleibt jedoch nahezu unverändert im behandelten SNG. Eine vielversprechende Option ist der Einsatz von Membranen zur Gasaufbereitung, da sie je nach eingesetztem Material und Konfektionierung mehrere Komponenten trennen können. Membranen aus Polyimid scheinen für die Anwendung im Kontext von PtG besonders geeignet, da sie sowohl CO<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub> mit hoher Selektivität von CH<sub>4</sub> trennen können. Die auf CH<sub>4</sub> bezogene Selektivität beträgt für CO<sub>2</sub> bereits etwa 27, während für H<sub>2</sub> sogar Werte bis 36 erreicht werden [204].

Neben der Produktgasaufbereitung spielt auch die Gasversorgung der Methanisierung mit H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> eine wichtige Rolle, da eine Vielzahl von Gasquellen in Frage kommen. Um ein erneuerbares Erdgassubstitut herzustellen müssen nach aktuell geltender Rechtslage die Eduktgase ebenfalls einen „grünen“ Ursprung haben. Für den Wasserstoff bedeutet dies, dass Ökostrom in der Wasserelektrolyse eingesetzt werden muss um erneuerbare elektrische als chemische Energie zu speichern. Alternativ kann H<sub>2</sub> auch über mikrobielle Prozesse hergestellt werden. Im Falle von CO<sub>2</sub> kommen als biogene Quellen beispielsweise Bio- und Klärgase oder andere Gärgase aus der Getränkeindustrie in Frage. Auch die Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen von Biomasseverbrennungsanlagen ist eine denkbare Möglichkeit, wobei sie aus heutiger Sicht nicht besonders attraktiv scheint.

Im Rahmen zweier Forschungsprojekte wurden verschiedene Verschaltungen der Laboranlage zur Methanisierung von CO<sub>2</sub> mit einer Membran-Gasaufbereitung und einer biogenen Gasversorgung untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

#### 4.6.1. Anlagenverbund Methanisierung - Gasaufbereitung

Um die Eignung der Membran-Technologie in Kombination mit der chemischen Methanisierung zu prüfen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der TU Wien, ein Proof-of-Concept erarbeitet, in welchem zwei Laborversuchsanlagen miteinander gekoppelt wurden. Die Arbeitsgruppe von Ass.Prof. M. Harasek (TU Wien) beschäftigt sich seit Jahren intensiv mit der membranbasierten Gasaufbereitung [205]. Eine vorhandene Versuchsanlage (Abbildung 4.16) wurde entsprechend den Anforderungen adaptiert und für die Anlagenverschaltung zur Verfügung gestellt. In im Vorfeld durchgeführten Versuchen, wurden bereits die zwei vielversprechensten Membranmodule bestimmt, welche folgend in den Versuchsreihen des Anlagenverbundes getestet wurden. Die eingesetzten Polyimid-Membranen eignen sich sehr gut zur Trennung von Gemischen aus CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>, sowie gut zur Abtrennung von CO<sub>2</sub>. Dabei permeieren die Gasbestandteile H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> durch die Kunststoffmembran und sammeln sich im Permeat, während im verbleibenden Retentat CH<sub>4</sub> angereichert wird. Nachdem CO nicht von CH<sub>4</sub> getrennt werden kann (CO-Selektivität  $\approx 4$  [204]) ist bei der Versuchsführung darauf zu achten, dass das intermediär gebildete CO in der Methanisierung möglichst vollständig zu CH<sub>4</sub> umgesetzt wird.

Die Laboranlage besteht im Wesentlichen aus Sektoren zur Gasvorbehandlung, Aufbereitung und Analyse. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Bei der Gasvorbehandlung wird in einem Kühler das Gas auf einen Taupunkt von 4 °C getrocknet und das Kondensat ausgeschleust. Ein Pulsationsdämpfer schützt die empfindlichen Membranen vor Druckspitzen, welche durch vorgeschaltete Anlagenteile hervorgerufen werden können. Der Abschnitt zur Gasaufbereitung umfasst in Summe drei Modulplätze zur Abtrennung der Störkomponenten. Dabei lässt die intelligente Ventilschaltung zwei Betriebsarten zu. Einerseits kann rasch zwischen den Modulplätzen gewechselt werden um direkt verschiedene Modulkonfigurationen, bei gleichen Versuchsbedingungen, miteinander zu vergleichen. Andererseits können alle Module parallel betrieben werden, wodurch der Gasdurchsatz erheblich erhöht wird. Im letzten Abschnitt erfolgt die Analyse der Gasströme Feed, Permeat und Re-



Abbildung 4.16.: Gasaufbereitungsanlage der TU Wien zur Abtrennung von  $H_2$  und  $CO_2$  mittels Polyimid-Membranen.

tentat in definierten Intervallen. Bei der Gasanalyse wird analog zur Methanisierungsanlage, der Gehalt an  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$  über Infrarotphotometrie und der  $H_2$ -Anteil per Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt. Beim eingesetzten Gerät handelt es sich um ein Fabrikat der Firma Sick vom Typ GMS810 mit zwei Analysatormodulen (MULTOR und THERMOR) [204]. Die Laboranlage zur Gasaufbereitung kann in einem Druckbereich von 6-16 bar und mit einem Durchfluss zwischen 15 bis 400 NL/min betrieben werden.

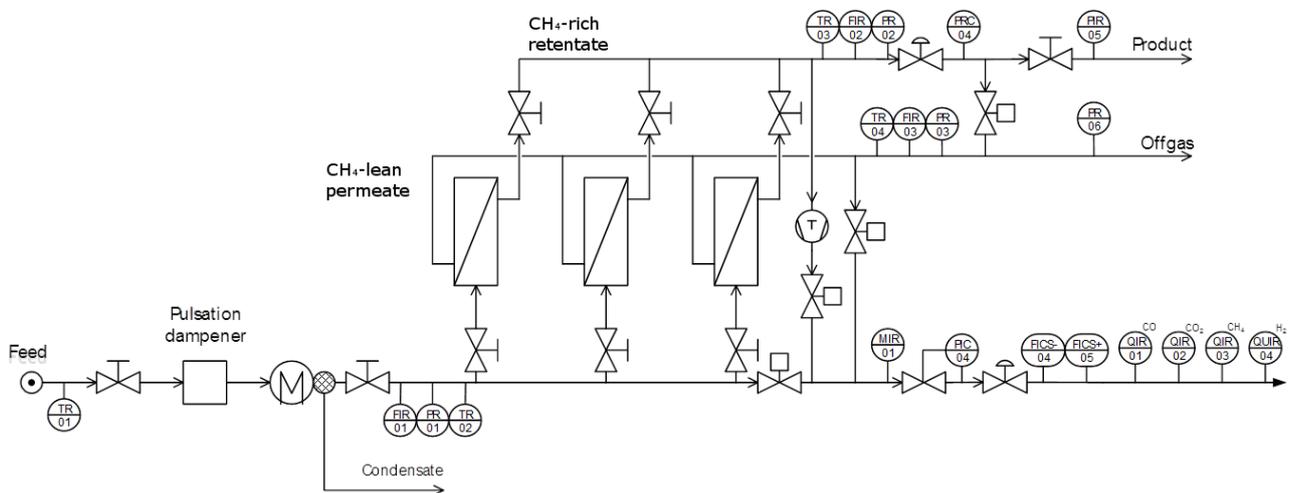


Abbildung 4.17.: Vereinfachtes Fließbild der Membran-Gasaufbereitungsanlage der TU Wien [206].

In der vorliegenden Arbeit wurden als Zielparameter die Konzentrationslimits von  $CH_4$ ,  $H_2$  und  $CO_2$  herangezogen, da diese direkt per Gasanalytik gemessen werden können. Für  $CO$  ist kein eigener Grenzwert festgeschrieben, weshalb davon auszugehen ist, dass es nur in sehr geringen Konzentrationen enthalten sein darf. Um diese Ziele zu erreichen, wurden die beiden Laborversuchsanlagen im Technikum des VTiU an der Montanuniversität Leoben in Serie geschaltet und im Rahmen der Versuchsreihen 5-7

unterschiedliche Parameter bei Drücken von 6-14 bar und Raumgeschwindigkeiten von 3000-6000 h<sup>-1</sup> untersucht. Eine schematische Darstellung der Anlagenverschaltung ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Ausgehend von Flaschengasen wurden Gasgemische aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in definierter Zusammensetzung in der Methanisierung katalytisch umgesetzt. Das Produktgas der Methanisierung stellt folglich das Feedgas der Membrananlage dar und wird entsprechend aufbereitet. Nachdem beide Anlagen direkt miteinander verbunden sind wird der gemeinsame Betriebsdruck als Staudruck in der Laboranlage zur Gasaufbereitung eingestellt. Da es sich um getrennt konstruierte Anlagen handelt, sind die Prozessleitsysteme nicht aufeinander abgestimmt, was einen Mehraufwand an manuellen Arbeiten im Betrieb verursacht. Sämtliche verbleibenden Gasströme aus Gasaufbereitung und den Gasanalysatoren werden schlussendlich wieder zusammengefasst und gesammelt an der Fackel der Methanisierungsanlage verbrannt.

Wesentliche Parameter zur Bewertung der Membranmodule sind neben der Aufkonzentrierung der gewünschten Gaskomponente im Retentat, der sog. Stage Cut und die Ausbeute (häufig auch als Recovery bezeichnet). Der Stage Cut (SC, Glg. 4.43) wird als Quotient der Volumenströme von Permeat zu Feed gebildet und gibt Auskunft über den Anteil an Permeat. Je höher der Stage Cut, desto mehr Permeat fällt an. Nachdem die treibende Kraft bei der Membranseparation das Druckverhältnis zwischen Retentat und Permeat ist, wird auf ein möglichst niedriges Druckniveau entspannt. Um das H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-reiche Permeat zu nutzen, kann es erneut der Methanisierung zugeführt werden, was einen zusätzlichen Verdichtungsaufwand bedeutet. Die zweite Kenngröße Ausbeute (Recovery, Glg. 4.44) ist ein Maß für die gewonnene Menge an Wertstoff, in diesem Fall Methan. Eine hohe Methanausbeute bedeutet, dass ein großer Anteil des CH<sub>4</sub> im Retentat verbleibt und nur ein geringer Teil ins Permeat verloren geht.

$$SC = \frac{\dot{V}_{Permeat}}{\dot{V}_{Feed}} \quad (4.43)$$

$$Recovery = \frac{y_{Retentat} \cdot \dot{V}_{Retentat}}{y_{Feed} \cdot \dot{V}_{Feed}} \quad (4.44)$$

In den Versuchsreihen wurden für jeden Versuchspunkt jeweils zwei Module (Membranflächen <1 m<sup>2</sup> [204]) abwechselnd getestet. Die beiden Module unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Membranfläche. Modul 1 ist ein kleineres, kompaktes Modul mit geringer Membranfläche. Genaue Daten zur Membrankonfektionierung können aufgrund von Vereinbarungen mit dem Lieferanten nicht angegeben werden [204].

Die Ergebnisse der Anlagenverschaltung werden in den jeweiligen Versuchsreihen zusammengefasst (weiterführende Informationen, siehe [51; 56; 201; 207]). Die dominanten Einflussfaktoren für die Einhaltung der Zielvorgaben sind Anlagendruck und Konfektionierung des Membranmoduls, welche wieder in direkter Wechselwirkungen miteinander stehen. Große Membranflächen führen zu einer hohen Aufkonzentrierung an CH<sub>4</sub>, bedingen aber gleichzeitig eine starke Permeation durch die Membran, was wiederum den maximalen Staudruck in der Anlage und die Methanausbeute limitiert. Diese Effekte sind sehr gut in Abbildung 4.20 zu sehen und werden eingehend diskutiert. Für die Kombination von Methanisierung und Gasaufbereitung konnte bei geeigneten Betriebsbedingungen die Anforderungen an die Gasqualität erfüllt und die Funktion des vorgestellten Anlagenverbundes nachgewiesen werden.

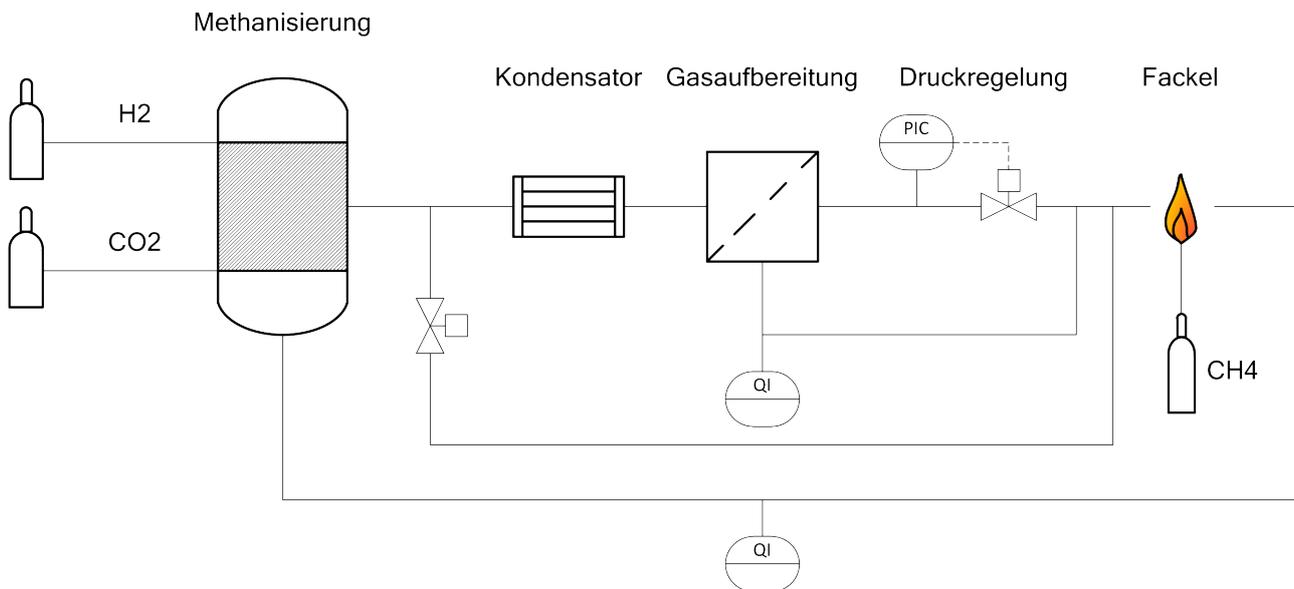


Abbildung 4.18.: Schematische Darstellung der Verschaltung der Laboranlagen zur Methanisierung und Gasaufbereitung.

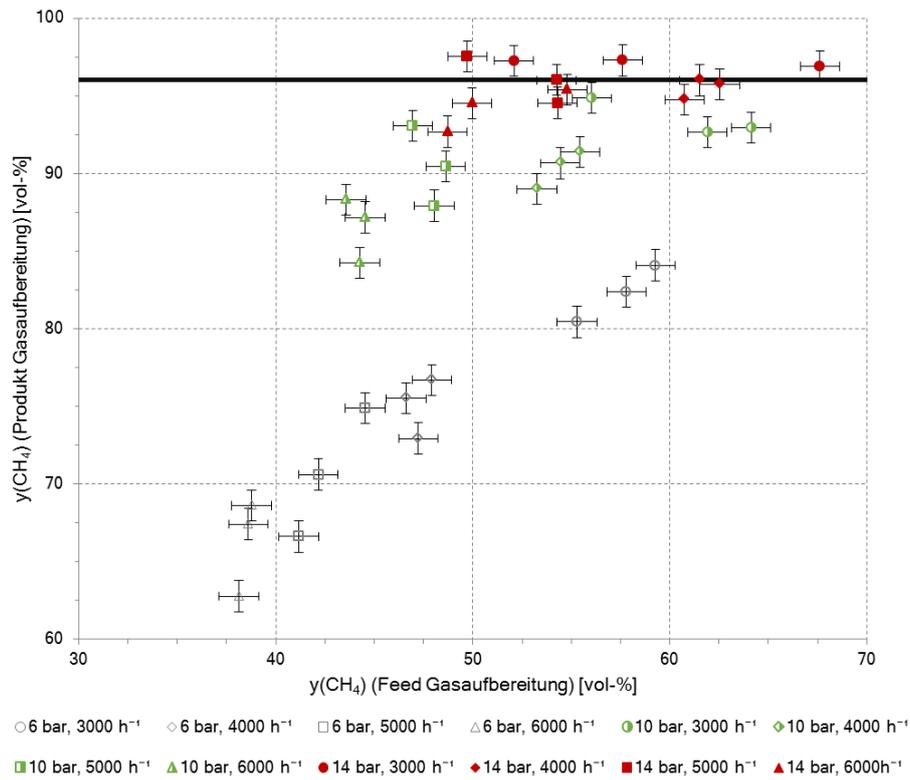
#### 4.6.1.1. Versuchsreihe #7: Anlagenverschaltung Methanisierung - Gasaufbereitung

Die vorliegende Versuchsreihe #7 kombiniert zwei verschiedene Aspekte. Einerseits die Verwendung einer neuen Katalysatorgeometrie in einem zweistufigen Prozess und andererseits die Kombination aus Methanisierung und Gasaufbereitung. Die Erfahrungen und Ergebnisse betreffend der Methanisierung wurden bereits im Kapitel 4.5 gesondert behandelt.

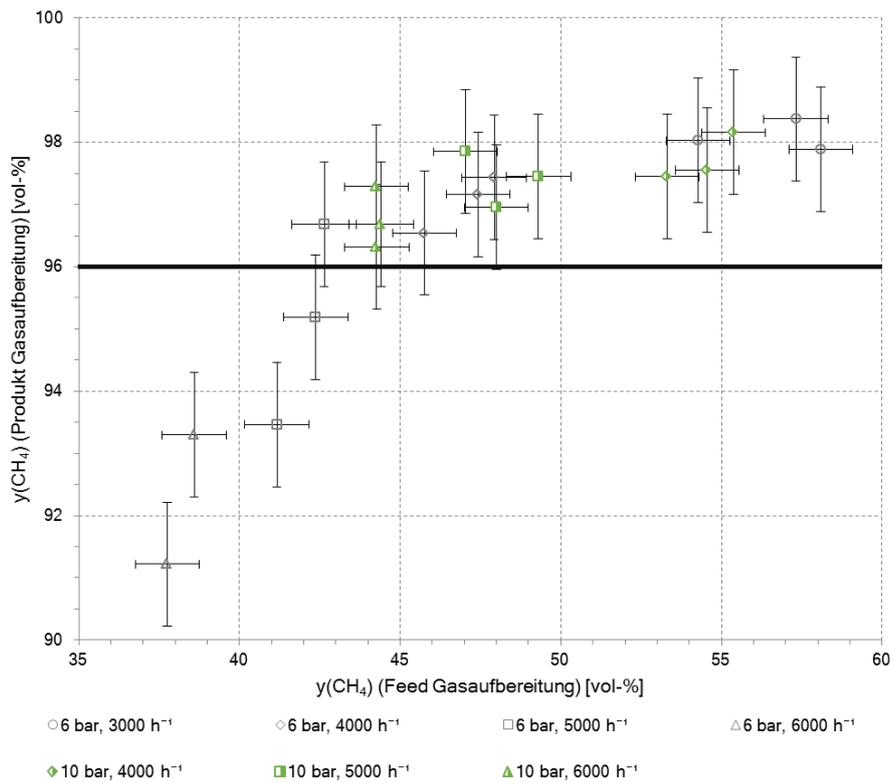
Im Rahmen der Anlagenverschaltung wurden in der Gasaufbereitung zwei Membranmodule eingesetzt. Im Betrieb von Modul 1 zeigten sich kaum Schwierigkeiten, da durch vergleichsweise hohen Widerstand der Membran die Druckregelung sehr gut funktionierte. Die Ergebnisse in Abbildung 4.19a zeigen jedoch, dass nur beim höchsten Versuchsdruck von 14 bar eine  $\text{CH}_4$ -Konzentration von  $\geq 96$  Vol-% (eingezeichnet als Grenzlinie) erreicht werden konnte. Die Zusammensetzung des Feed-Gases (Produkt der Methanisierung) spielt dabei eine untergeordnete Rolle, da sowohl bei einem  $\text{CH}_4$ -Gehalt von ca. 50 Vol-% als auch bei knapp 70 Vol-% die Zielgröße von 96 Vol-% überschritten wurde. Somit ist der Betriebsdruck bei Einsatz von Modul 1 die entscheidende Regelgröße. [51]

Das Modul 2 verfügt über eine größere Membranfläche, was sich in vielerlei Hinsicht auf die Reinigungsleistung auswirkt. Mehr Fläche bedeutet weniger Widerstand, weshalb das Gas leichter hindurch diffundieren kann, was in weiterer Folge zu einem raschen Druckabfall führt. Daher konnten mit dem zweiten Modul nicht alle Betriebspunkte gemessen werden, Versuche bei 14 bar waren gar nicht möglich. Im Gegenzug ist durch die größere Membranfläche mit einer höheren  $\text{CH}_4$ -Konzentration im Retentat zu rechnen, da die Störkomponenten einfacher ins Permeat gelangen können. Dies wird durch die Ergebnisse in Abbildung 4.19b bestätigt. Bei 10 bar konnte unabhängig von der Eintrittszusammensetzung der Sollwert von 96 Vol-%  $\text{CH}_4$  eingehalten werden. Selbst für 6 bar wurden die Vorgaben bei den geringeren Raumgeschwindigkeiten bzw. ab einer Methan-Eintrittskonzentration von ca. 42 Vol-% erreicht. Wieder ist eine Druckabhängigkeit festzustellen, allerdings weniger stark ausgeprägt als bei Modul 1. [51]

Bei der Betrachtung der Kenngrößen Stage Cut und Recovery (Abbildung 4.20) wird ersichtlich, dass Modul 2 unter den gegebenen Bedingungen nur bedingt geeignet ist. Während Modul 1 sehr hohe Methanausbeuten von 80 bis nahezu 100 % aufweist, bleibt das zweite Modul mit Werten zwischen 15



(a) Modul 1.



(b) Modul 2.

Abbildung 4.19.: Gegenüberstellung des CH<sub>4</sub>-Anteils im Feed (Produkt der Methanisierung) und Produkt der Gasaufbereitungsanlage. Versuchsreihe #7 (50x50x142 mm, 300 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,6-4,0:1; aus [51].

und 75 % weit zurück. Auch bei der Analyse des Stage Cut wird deutlich, dass sich beim zweiten Modul ein Großteil des Gases im Permeat wiederfindet. Zusammengefasst kann mit Modul 2 zwar ein reineres Gas hergestellt werden, der ungewollte Verlust an  $\text{CH}_4$  ins Permeat ist aber erheblich größer. Bei einer Kreislaufführung kann dies aufgrund des erhöhten Verdichtungsaufwandes die Gesamtenergiebilanz stark negativ beeinflussen. Eine endgültige Bewertung ist jedoch nur durch die Analyse eines konkreten Anwendungsfalles möglich. [51]

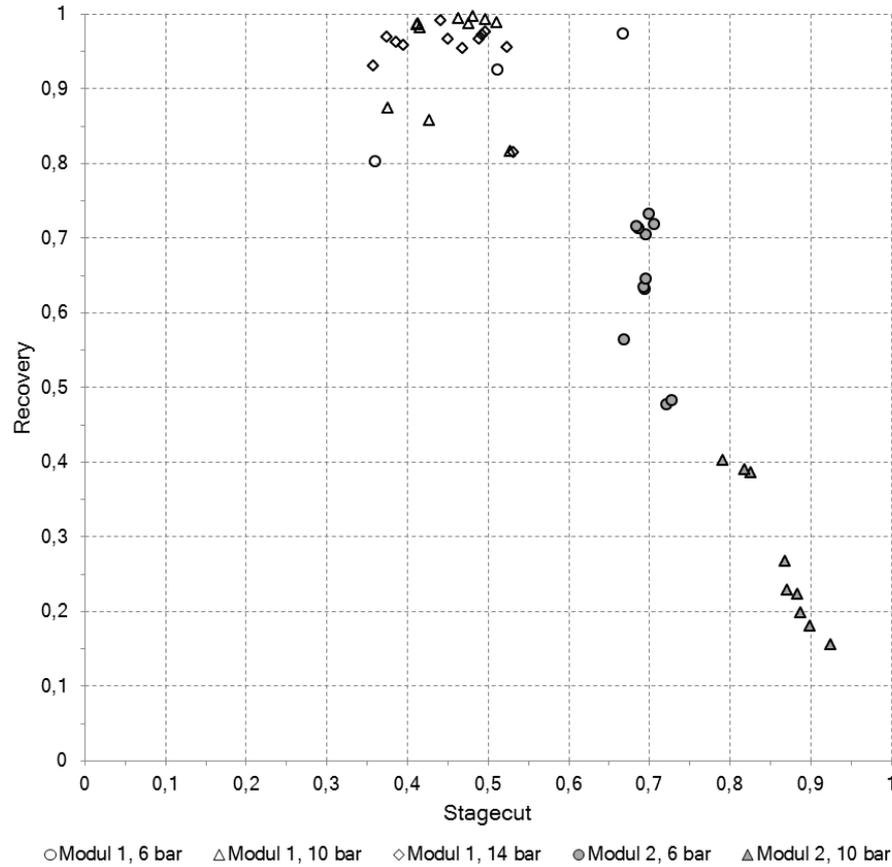


Abbildung 4.20.: Vergleich des Stage Cut und der Methanausbeute (Recovery) der Module 1 und 2. Versuchsreihe #7 (50x50x142 mm, 300 cpsi,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) bei  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,6-4,0:1$ ; aus [51].

#### 4.6.2. Anlagenverbund Fermentation - Methanisierung - Gasaufbereitung

Im Zuge des durch die österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG geförderten Forschungsprojektes „Research Studio Austria: OptFuel“, unter der Leitung des Energieinstitutes an der JKU Linz (EI), wurde der Anlagenverbund (siehe Abbildung 4.21) bestehend aus Fermentation, Methanisierung und Gasaufbereitung untersucht.

Die Fermentation besteht dabei aus zwei Stufen: einer Dunkelfermentation zur  $H_2$ -Erzeugung und einer nachgeschalteten „klassischen“ Fermentation zur Generierung eines Biogases ( $CH_4$  und  $CO_2$ ). Die erste biologische Stufe, die Dunkelfermentation zur Erzeugung von  $H_2$ , wurde als kontinuierlicher Rührbehälter mit einem Volumen von 120 L und einer Rührerdrehzahl von 350 U/min realisiert. Als Betriebsbedingungen wurde eine Temperatur von  $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  und ein pH-Wert von 5,0 festgelegt, wobei letzterer durch Zugabe von Natronlauge NaOH eingestellt wurde. Das Substrat, aufgeschlammter Bioabfall, wurde dreimal pro Stunde zugesetzt. Die zweite biologische Stufe wurde mit dem Abwasser der ersten Stufe versorgt und in einem ähnlichen Fermenter umgesetzt, lediglich die Betriebsbedingungen  $T = 40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , Rührergeschwindigkeit = 150 U/min sowie das Behältervolumen (1800 L) wurden angepasst. [201]

Um für die Versuchsreihen ausreichende Gasmengen zur Verfügung zu stellen, wird das Rohbiogas in Gassäcken zwischengespeichert. Nachfolgend wird das Gasgemisch getrocknet (Taupunkt  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ), komprimiert und von Katalysatorgiften (Adsorbenschicht aus ZnO zur  $H_2S$ -Entfernung) und höheren Kohlenwasserstoffen (2 Adsorberstufen mit Aktivkohle) befreit. Anschließend soll das Gasgemisch direkt der Methanisierung zugeführt werden, was jedoch einen zusätzlichen Bedarf an  $H_2$  aus Gasflaschen erfordert. Dazu wird die Zusammensetzung des konditionierten Gasstroms analysiert und die fehlende Menge  $H_2$  (abhängig vom gewünschten  $H_2:CO_2$ -Verhältnis) berechnet. Um die definierte Volumenströme zu gewährleisten wird der Verdichter im Kreislauf betrieben und komprimiert das Biogas auf einen vorgegebenen Druck. Da die Gaszusammensetzung bereits ermittelt wurde, können die vorhandenen Massendurchflussregler entsprechend korrigiert und die gewünschte Menge an Biogas dosiert werden. Die Methanisierung selbst erfolgt in einem einstufigen Prozess, mit einer Katalysatormenge von 0,25 L Meth 134<sup>®</sup>. Nach erneuter Trocknung (Taupunkt  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wird das methanreiche Gas an die Membran-Gasaufbereitungsanlage übergeben, in welcher der  $CH_4$ -Gehalt weiter erhöht wird. Erneut wurden die zwei Module aus den Versuchen in Kapitel 4.6.1 eingesetzt. Als Zielvorgabe wurde analog zu den vorher beschriebenen Versuchen eine Methankonzentration von 96 Vol-% angestrebt. Die Produktgase der Gasaufbereitung werden wechselweise auf ihre Bestandteile analysiert und zusammengefasst zur Fackel geleitet. Wie schon bei der Verschaltung von Methanisierung und Gasaufbereitung erfolgt die Druckregelung im Produktgas der Membrananlage.

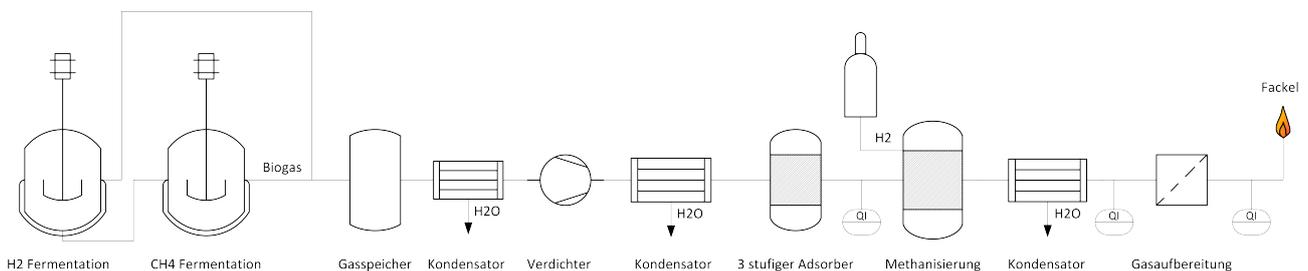


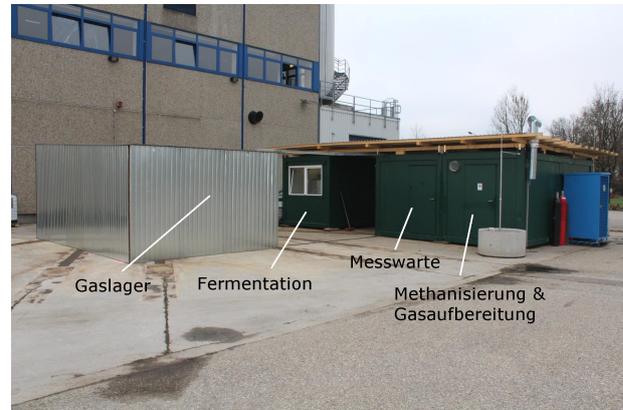
Abbildung 4.21.: Schematischer Aufbau der Prozesskette Fermentation - Gaskonditionierung - Methanisierung - Gasaufbereitung.

Der Versuchsaufbau wurde in Asten, Oberösterreich, am Gelände der Regionalkläranlage in insgesamt drei Containern und einem Gaslagerraum realisiert. Der erste Container war alleine für die biologischen Stufen der Fermentation (EI) vorgesehen, welcher mit dem Gaslagerraum verbunden wurde. In Gassäcken konnte das Biogasgemisch zwischengespeichert werden um die Versuchslaufzeit der Me-

thanasierung und Gasaufbereitung zu verlängern. Sämtliche weitere Anlagen wie Kühler, Trockner, Adsorber, Kompressoren (jeweils TVT), Methanisierung (VTIU) und Gasaufbereitung (TVT) wurden im zweiten Container untergebracht. Von der Messwarte in Container 3 wurden alle Anlagen gesteuert und überwacht.



(a) Frontansicht.



(b) Anordnung Container und Lager.

Abbildung 4.22.: Versuchsaufbau in Asten, Oberösterreich.

#### 4.6.2.1. Versuchsreihe #8: Anlagenverbund Fermentation - Methanisierung - Gasaufbereitung

Die Eingangszusammensetzung der Methanisierung wird im Wesentlichen durch die Fermentation (Substrat und Umsatzraten) beeinflusst. Angesichts der Anlagenkonfiguration und langen Leitungswege ist ein Eintritt von Luftsauerstoff nicht vollständig auszuschließen, weshalb aus Sicherheitsgründen der  $O_2$ -Anteil im konditionierten Biogas durchgehend gemessen wurde (Messgerät: Hartmann & Braun: Magnos 6G; Messprinzip: paramagnetisch). Zu hohe Konzentrationen könnten einerseits den Methanisierungskatalysator oxidieren und dadurch deaktivieren und andererseits ein großes Sicherheitsrisiko darstellen, da das Sicherheitskonzept auf sauerstofffreien Gasen beruht. Der maximal zulässige  $O_2$ -Gehalt wurde in den Versuchsreihen auf 1 Vol-% begrenzt, wobei dieser im Regelfall erst zu Versuchsende erreicht wurde. Limitierend auf die Versuchszeit wirkten sich die vergleichsweise niedrigen Produktionsraten der biologischen Stufen aus, weshalb die mehrstündigen Versuche nur bei vollen Gasspeichern (max.  $3,6 \text{ m}^3$ ) gestartet werden konnten. Die Versuchsbedingungen wurden wie folgt festgelegt:

- $GHSV = 2000 - 4000 \text{ h}^{-1}$ ,
- $p = 6 - 14 \text{ bar}$ ,
- $H_2:CO_2 = 4,5 - 4,0$ .

Im Laufe der Versuche zeigte sich, dass die Substratqualität und folglich auch die Biogaszusammensetzung erheblichen Schwankungen unterworfen ist. In Abbildung 4.23 sind die Anteile an  $CH_4$ ,  $CO_2$  und  $H_2$  des Feedgases der Methanisierung (nach Gasspeicherung) dargestellt. Die Zahlenwerte wurden dabei auf 100 Vol-% normiert, Spuren von  $CO$  und  $O_2$  sowie nicht erfassten Verunreinigungen wurden vernachlässigt.

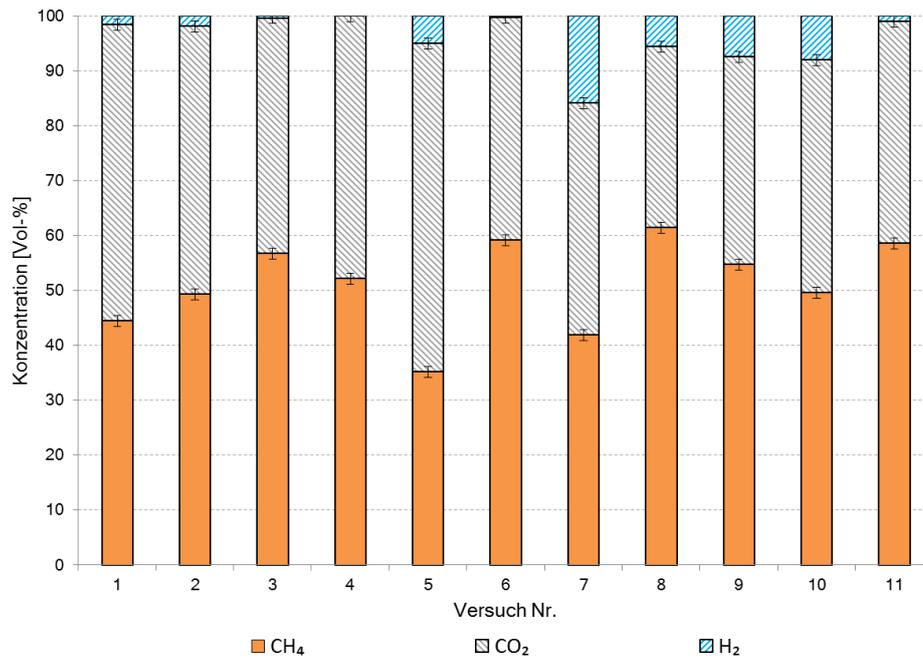


Abbildung 4.23.: Zusammensetzung des getrockneten Biogases; Messpunkt: Eintritt Methanisierung (nach Gasspeicherung).

Wie aus Abbildung 4.23 zu entnehmen ist schwanken die Gaszusammensetzungen in großen Bereichen, was durch die Pufferung in den Gassäcken nur bedingt ausgeglichen wird. Die Schwankungsbreiten liegen bei

- CH<sub>4</sub> = 35 - 62 Vol-%,
- CO<sub>2</sub> = 33 - 61 Vol-%,
- H<sub>2</sub> = 0 - 17 Vol-%.

Dementsprechend ist die Anforderung an die chemische Methanisierung ebenfalls stark variierend. Während CH<sub>4</sub> als Ballast durch die Methanisierung geschleust wird und nicht an der Reaktion teilnimmt, jedoch das Temperaturmanagement beeinflusst, wird der reaktive Gasstrom durch Menge an verfügbarem CO<sub>2</sub> und zugesetztem H<sub>2</sub> bestimmt. Wie bereits angeführt wurde im Rahmen dieser Versuchsreihen eine einstufige Reaktionsführung mit kommerziellem Katalysator gewählt, folglich sind die Umsätze und erzielten CH<sub>4</sub>-Gehalte begrenzt. Dennoch konnten abhängig von den gewählten Versuchsbedingungen CH<sub>4</sub>-Anteile zwischen 59 und 85 Vol-% erreicht werden, wobei hohe Drücke und niedrige Raumgeschwindigkeiten zu bevorzugen sind. Die Eingangszusammensetzung spielt dabei eine untergeordnete Rolle, was eine Gegenüberstellung von Eintritts- und Austrittskonzentration an CH<sub>4</sub> in Abbildung 4.24 zeigt.

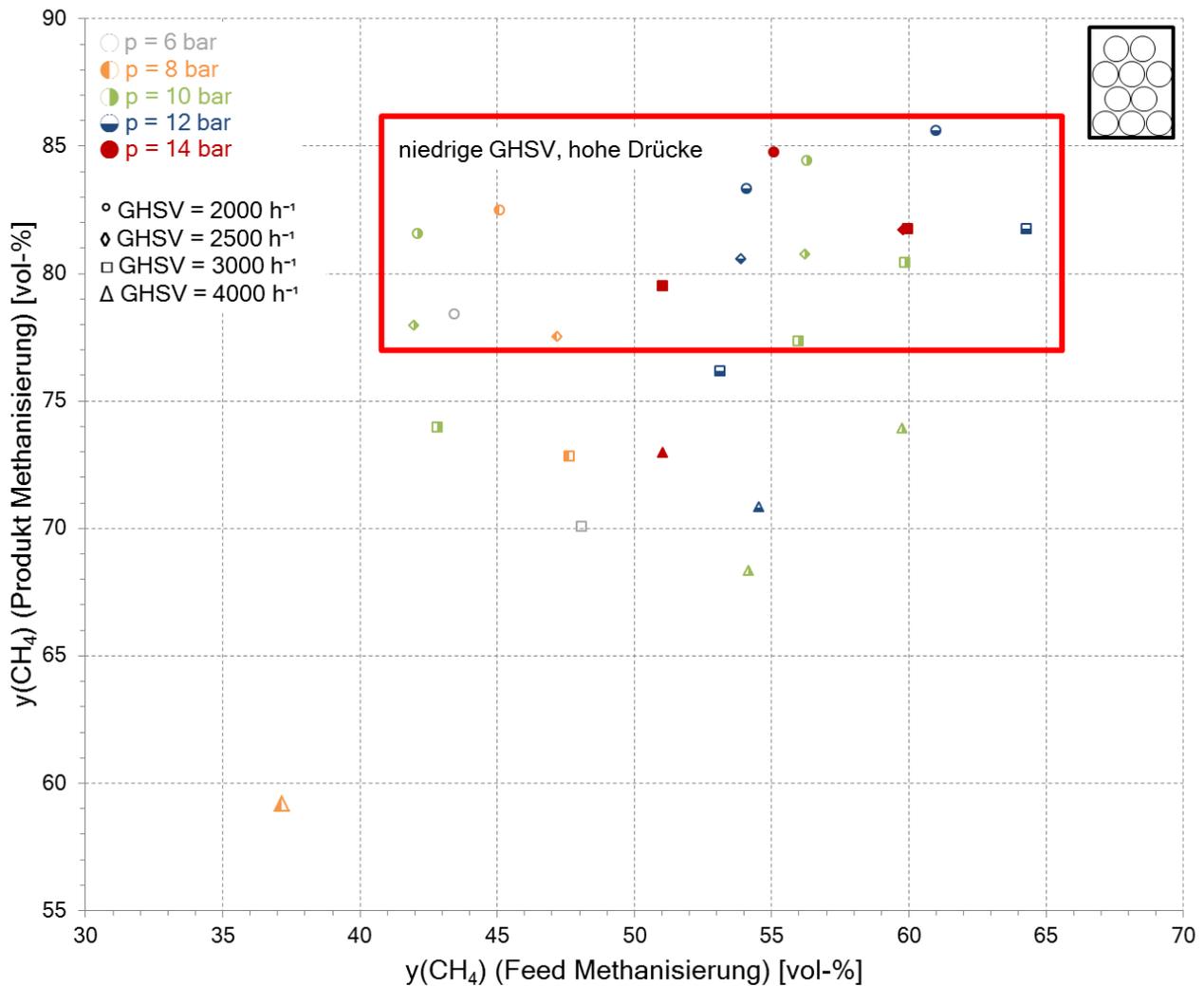


Abbildung 4.24.: Wechselwirkung der  $\text{CH}_4$ -Anteile von Produkt und Feed der Methanisierung in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen;  $0,25 \text{ L Meth 134}^{\text{®}}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,0$ ,  $T_{\text{Reaktor}}=430\text{-}530 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; aus [201].

Im Vergleich zu den Versuchsreihen in Kapitel 4.6.1 ändern sich für die Gasaufbereitung lediglich die Eintrittskonzentrationen der jeweiligen Komponenten. Durch die generell größeren  $\text{CH}_4$ -Anteile nach der Methanisierung ist die 96 Vol-% Marke einfacher zu überschreiten. Exemplarisch werden in Abbildung 4.25 Versuchsergebnisse bei 14 bar und Raumgeschwindigkeiten von 2000 bis  $4000 \text{ h}^{-1}$  dargestellt. Bei niedrigen GHSV erzielt die Methanisierung hohe Umsatzraten und versorgt die Gasaufbereitung mit einer Gasmischung, welche bereits zu über 80 Vol-% aus  $\text{CH}_4$  besteht. Dementsprechend gering ist der Aufbereitungsaufwand der Polyimid-Membranen, weshalb die Zielvorgabe von 96 Vol-% eingehalten werden kann. Konsequenterweise sinkt der Stage Cut auf 0,17-0,27, während die Methanausbeute (Recovery) durchwegs bei über 91 % lag [204]. Bei der höheren Raumgeschwindigkeit von  $4000 \text{ h}^{-1}$  fällt der  $\text{CH}_4$ -Anteil im Feed auf etwa 70 Vol-% ab, weshalb folglich die ÖVGW-Vorgabe nicht mehr erreicht wird.

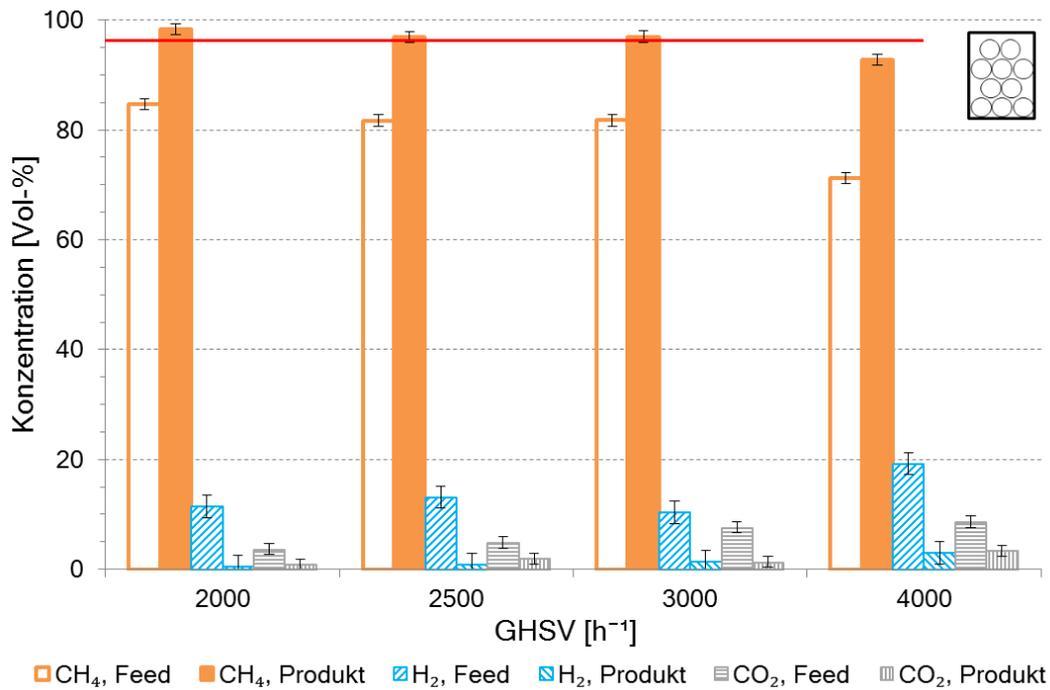


Abbildung 4.25.: Auswirkung der Raumgeschwindigkeit GHSV auf die Membran-Gasaufbereitung; 0,25 L Meth 134<sup>®</sup>, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0, p=14 bar; aus [201].

Wie in Abbildung 4.23 bereits diskutiert, schwankt die Zusammensetzung des biologisch erzeugten Fermentationsgases in einem erheblichen Bereich. Demzufolge ist eine Betrachtung der Auswirkung der Biogasqualität auf die Produktgaszusammensetzung notwendig um die Auswirkungen der biologischen Stufe abschätzen zu können. In Abbildung 4.26 sind drei verschiedene Versuchsläufe mit variierender Biogaszusammensetzung bei den selben Versuchsbedingungen ( $p = 14$  bar,  $GHSV = 2000$  h<sup>-1</sup>) gegenübergestellt. Darin ist deutlich zu sehen, dass bei diesen besonders günstigen Versuchseinstellungen unabhängig von der Biogasqualität eine sehr hohe Produktgasqualität sichergestellt werden kann. Die Prozesskette kann folglich biologisch bzw. substratbedingte Schwankungen der Fermentationsgaszusammensetzung ausgleichen.

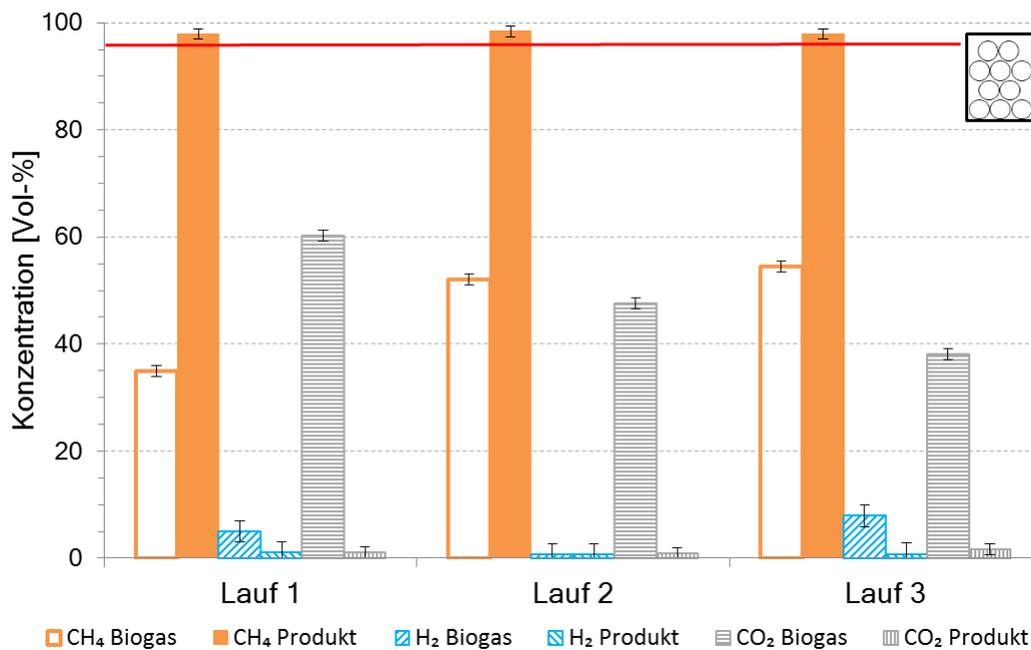


Abbildung 4.26.: Vergleich der Produktgasqualität in Abhängigkeit der Biogaszusammensetzung bei gleichen Versuchsbedingungen; 0,25 L Meth 134<sup>®</sup>, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0, p=14 bar, GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>; aus [201].

## 4.7. Mehrstufiger Reaktorbetrieb mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen

Abschließend wurde in drei Versuchsreihen der mehrstufige Reaktorbetrieb (2-3 Stufen) mit verschiedenen Katalysatoren untersucht. Dabei wurden neben der bekannten Wabenkonfiguration (50x50x100 mm, 82 cps) eine alternative Wabengeometrie (50x50x145,5 mm, 82 cps) eingesetzt. Als Referenz dienen wiederum Daten aus Vergleichsversuchen mit dem kommerziellen Kugelnkatalysator Meth 134<sup>®</sup>.

### 4.7.1. Versuchsreihe #9: Dreistufiger Reaktorbetrieb mit längeren Wabekatalysatoren

Nachdem die Ergebnisse der Versuchsreihe 7 aufgrund der Veränderung von zwei geometrischen Parametern keine eindeutigen Aussagen zulassen, wurden in Versuchsreihe 9 Wabekatalysatoren mit einer Länge von 145,5 mm eingesetzt. Die Zelldichte blieb mit 82 cps gegenüber den Referenzdaten unverändert, selbiges gilt für die oxidische Beschichtung ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die vorherigen Versuche mit Biogas-Gemischen, sowie der Transport im LKW und der Betrieb im Container hatten Auswirkungen auf die folgende Versuchsreihe, da bereits beim Aktivierungsvorgang Schwierigkeiten bei der Druckregelung auftraten. Es stellte sich heraus, dass Rohrleitungsfilter mehrfach verstopften und daher der Gasfluss unterbrochen wurde. Für den weiteren Betrieb wurde eine Parallelschaltung von Filtern eingebaut, um im Bedarfsfall rasch umschalten zu können und einen unterbrechungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Bei den Ablagerungen handelt es sich um ein farbloses Pulver, weshalb Kohlenstoffpartikel, gebildet über die Boudouard-Reaktion (Gleichung 2.6), ausgeschlossen werden können. Eine Analyse der Feststoffpartikel war nicht möglich, da sie nicht in ausreichender Menge aufgefangen werden konnten. Als mögliche Ursache wurde der kommerzielle Schüttkatalysator identifiziert, da er zum ersten Mal in drei Reaktoren eingesetzt wurde. Auch bei vorsichtiger Handhabung lässt sich bei der Befüllung der Reak-

toren die Bildung von Staubemissionen nicht vermeiden, was für einen gewissen Feinanteil bzw. Abrieb der Katalysatorbeschichtung spricht, welcher sich folglich in der Anlage ansetzt. Dem widerspricht die Tatsache, dass in Versuchsreihe 8 nur der erste Reaktor eingesetzt wurde. Die Reaktoren 2 und 3 waren zwar mit Katalysator bestückt, wurde jedoch im inaktiven Zustand abgekapselt und umgangen. Es kann sich somit auch um die kummulierten Ablagerungen aus allen vorherigen Versuchsreihen handeln, da nur die Reaktionsbehälter geöffnet und gereinigt werden können, wobei nur schwarze Ablagerungen (Kohlenstoff) gefunden wurden. Der Austrag eines farblosen Pulvers konnte jedoch auch schon bei anderen Versuchsreihen mit Schüttkatalysator, wenn auch in geringerem Ausmaß beobachtet werden. Eine weitere Hypothese ist ein starker Abrieb der Katalysatorbeschichtung, bedingt durch Erschütterungen während des Anlagentransports im LKW. Um weiterhin einen störungsarmen Betrieb zu ermöglichen wurde die Anlage nach Abschluss der Katalysatoraktivierung über einen längeren Zeitraum mit  $N_2$  gespült.

Im Rahmen der Versuchsreihe #9 wurden erstmals alle drei Reaktoren in Serienschaltung untersucht. Um zusätzlich den Einfluss des Volumenstroms zu untersuchen, wurden Versuche bei gleichen Eduktgasvolumenströmen wie bei der kurzen Wabe durchgeführt. Beispielsweise bedeutet ein Volumenstrom von  $8,5 \text{ L/min}$  bei der  $145,5 \text{ mm}$  Wabe eine Raumgeschwindigkeit von  $1400 \text{ h}^{-1}$ , während bei der  $100 \text{ mm}$  Wabe ein Wert von  $2000 \text{ h}^{-1}$  vorliegt. Schon die ersten Versuche bei moderaten Drücken von  $1\text{-}2 \text{ bar}$  und  $5 \text{ bar}$  bestätigten die schlechte Umsatzleistung der längeren Waben aus Versuchsreihe 7 (Kapitel 4.5). Die ersten Ergebnisse des dreistufigen Anlagenbetriebs sind in Abbildung 4.27 dargestellt. In der oberen Zeile sind die  $CH_4$ -Anteile und die Temperatur nach der jeweiligen Reaktorstufe bei einem Anlagendruck von  $1\text{-}2 \text{ bar}$  aufgetragen. Bei einer Raumgeschwindigkeit von  $2000 \text{ h}^{-1}$  wurde nach dem ersten Reaktor ein  $CH_4$ -Anteil von  $30 \text{ Vol-\%}$  erreicht, was mit den Werten aus Versuchsreihe #3 übereinstimmt. Die beiden folgenden Reaktorstufen haben keinen Einfluss auf die Methanisierung, da nur mehr marginale Konzentrationssteigerungen nachgewiesen wurden. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei allen weiteren gemessenen Raumgeschwindigkeiten (für  $1\text{-}2 \text{ bar}$ ), was auf eine Inaktivität der Reaktoren 2 und 3 schließen lässt. Eine nachfolgende Prüfung der Katalysatoraktivität durch gezieltes Durchströmen der Reaktoren mit einer stöchiometrischen Gaszusammensetzung wurden jedoch ebenfalls  $CH_4$ -Konzentrationen im Bereich von  $30 \text{ Vol-\%}$  erreicht. Somit weisen alle Katalysatoren eine vergleichbare Aktivität auf, sodass eine Inaktivität der Katalysatoren in Reaktor 2 und 3 ausgeschlossen wurde. Bei der näheren Betrachtung der Reaktortemperatur ist ein Temperaturabfall entlang der Prozesskette von ca.  $385$  auf  $285 \text{ °C}$  zu sehen, was die niedrigeren Messwerte der Gasanalytik bestätigt. Eine Temperaturlimitierung scheint aber nicht vorzuliegen, da  $285 \text{ °C}$ , basierend auf den Daten der vorherigen Versuchsreihen, jedenfalls ausreichend für eine katalytische Umsetzung sein sollte. Die Reaktoraustrittstemperatur liefert keine weiteren Aussagen, da bei allen Reaktoren eine vergleichbare Austrittstemperatur von  $180\text{ - }200 \text{ °C}$  gemessen wird. In der zweiten Zeile der Abbildung 4.27 ist bei  $GHSV \geq 3000 \text{ h}^{-1}$  ein similäres Bild zu sehen. Die Umsetzung im ersten Reaktor funktioniert weiterhin sehr gut, während die zweiten und dritte Stufe nur eine minimale Umsetzung zulassen. Der Messwert der dritten Reaktorstufe bei  $GHSV = 1400 \text{ h}^{-1}$  ist als Ausreißer zu betrachten, weil der  $CH_4$ -Anteil gegenüber R2 einen niedrigen Wert erreicht. Ab einer Raumgeschwindigkeit von etwa  $3500 \text{ h}^{-1}$  kann ein Anstieg der  $CH_4$ -Konzentration nach den Reaktor 2 nachgewiesen werden. Es sieht so aus, als würde die Reaktion bei diesen Versuchsbedingungen „anspringen“, wobei die dritte Reaktorstufe nach wie vor unbeteiligt bleibt. An der Reaktortemperatur zeigt sich dies im geringfügigen Temperaturanstieg von R2 gegenüber R3. Weshalb die Reaktoren 2 und 3 keine bzw. erst bei bestimmten Versuchsbedingungen signifikante Mengen an  $CO_2$  umsetzen kann aus den vorhandenen Daten nicht bestimmt werden, da weder Reaktionstemperatur noch Gaszusammensetzung als Ursache für das Ansprechen der Katalyse in Frage kommen. Eine Gegenüberstellung der Daten der verschiedenen Wabenlängen ist in Kapitel 4.7.3 zu finden, in welchem die Unterschiede und möglichen Ursachen für das Verhalten der  $145 \text{ mm}$  Wabe eingehend diskutiert wird.

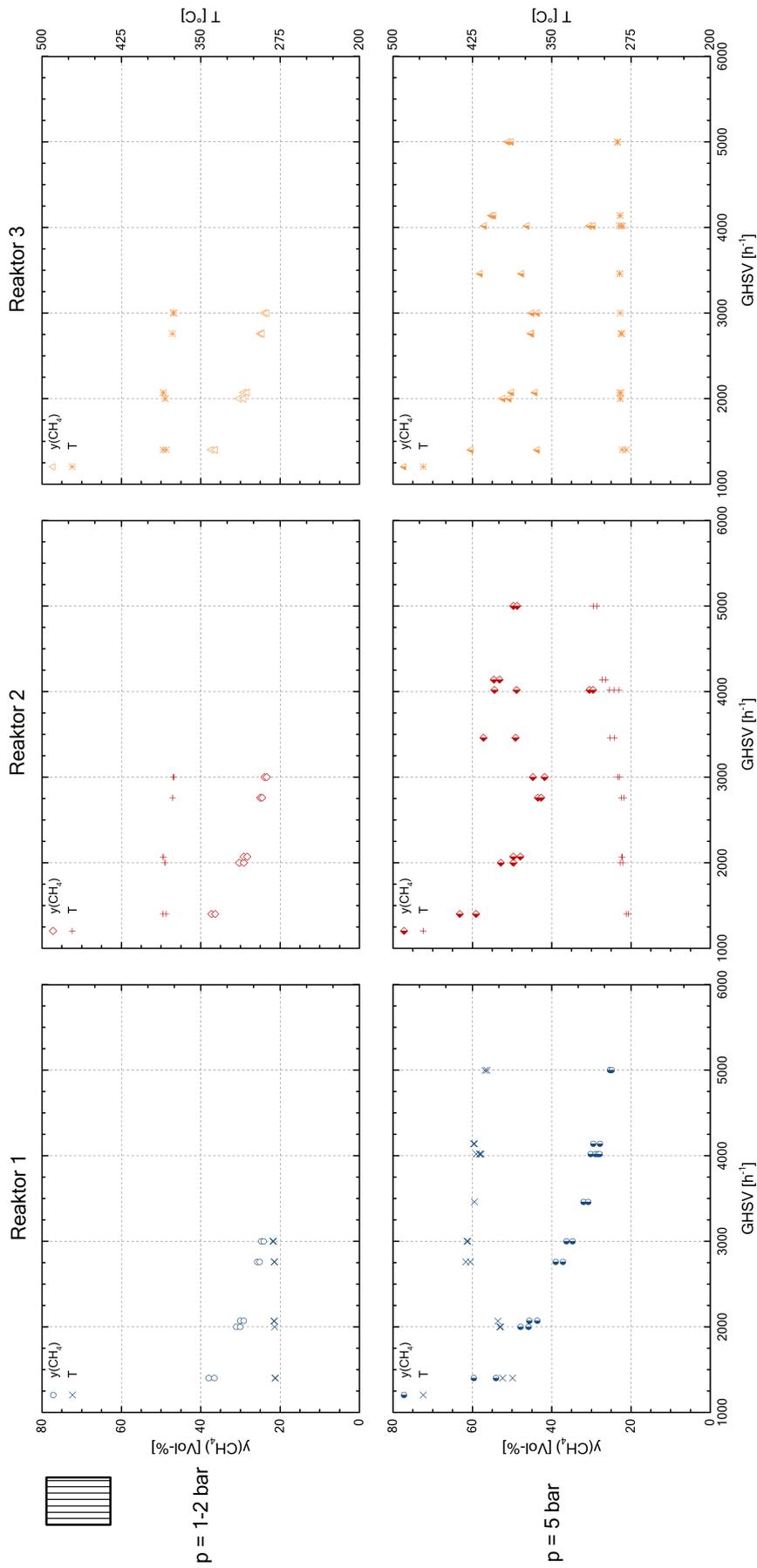


Abbildung 4.27.: Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #9, 50x50x145,5 mm, 82 cps,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit und Druck (1-2 bar und 5 bar) bei einer Gaszusammensetzung  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,4:1$ .

Im weiteren Verlauf der Versuchsreihe trat ein Defekt der Heizmanschette W6 auf, welche den Reaktor R2 beheizt. Somit war es nicht mehr möglich eine Mindesttemperatur von 200 °C sicherzustellen, weshalb der Reaktor abgesperrt und umgangen wurde. Bedingt durch die Reparaturzeit von mehreren Wochen wurden die weiteren Versuche zweistufig mit den Reaktoren R1 und R3 durchgeführt. Bei den Versuchen mit  $p = 7,5$  bzw. 10 bar (siehe Abbildung 4.28) ist ein ähnlicher Verlauf wie in Abbildung 4.27 zu sehen. Im ersten Reaktor wird ein erheblicher Anteil der Eduktgase zu  $\text{CH}_4$  umgesetzt, über die zweite Reaktorstufe hingegen sind nur geringe Steigerungen ersichtlich. Ein „Anspringen“ der Reaktion wie bei  $p = 5$  bar (Abbildung 4.27) wurde nicht beobachtet. Auch bei der Reaktortemperatur zeigt sich ein bekanntes Bild. Während in R1 Temperaturen im Bereich von 380 - 450 °C vorherrschen, werden in der zweiten Reaktorstufe (R3) deutlich niedrigere Temperaturen von etwa 280 °C gemessen.

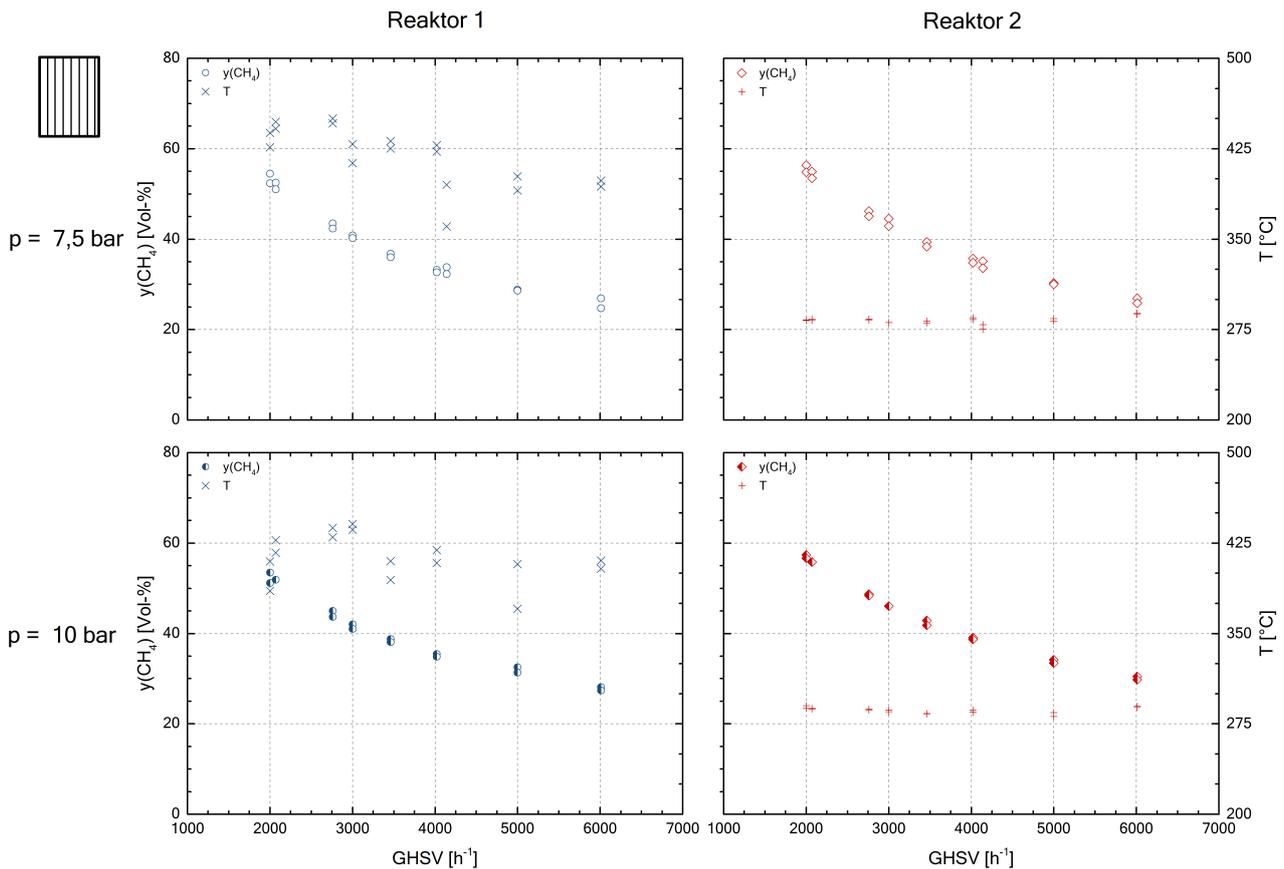


Abbildung 4.28.: Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der zwei Reaktorstufen (Versuchsreihe #9, 50x50x145,5 mm, 82 cps,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit und Druck (7,5 bar und 10 bar) bei einer Gaszusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,4-4:1$ .

Noch deutlicher zeigt sich die diskutierte Inaktivität der Reaktoren R2 und R3 in einer Betrachtung des gesamten  $\text{CO}_2$ -Umsatz entlang der Reaktionsstufen. In Abbildung 4.29 sind die summierten Umsatzraten der jeweiligen Reaktionsstufen für die zugehörigen Versuchsbedingungen dargestellt. Dabei ist deutlich zu sehen, dass mit Ausnahme der Versuche bei 5 bar und Raumgeschwindigkeiten von 4000 bzw. 5000  $\text{h}^{-1}$  keine signifikanten Umsatzsteigerungen zu erkennen sind. Aufgrund der Messunsicherheiten bzw. den kumulierten Fehlern ergeben sich teils marginal negative Trends. Die Veränderung der Wabellänge von 100 auf 145,5 mm zeigte somit keine Verbesserungen der Versuchsergebnisse, sondern vergleichsweise wirkungslose Katalysatoren in den Reaktorstufen R2 bzw. R3, weshalb vom weiteren Einsatz dieser Wabenkonfiguration abgesehen wird.

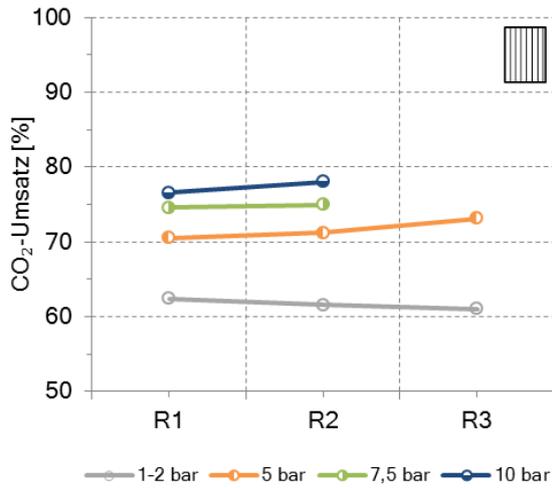
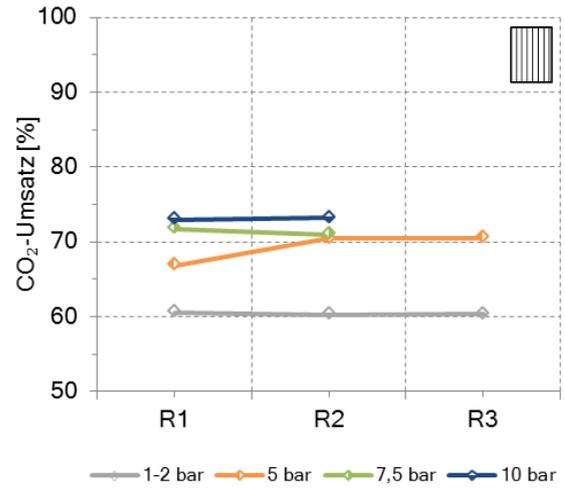
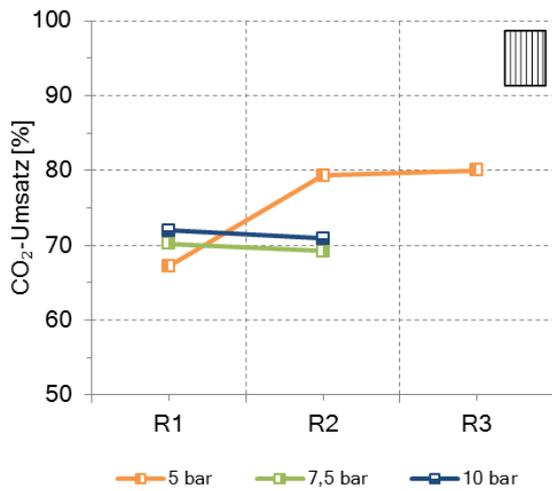
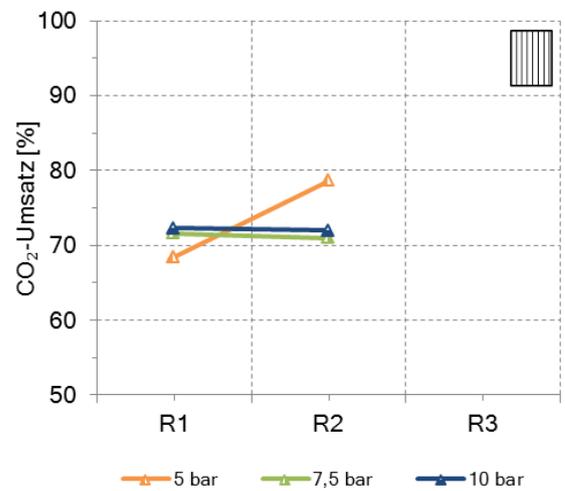
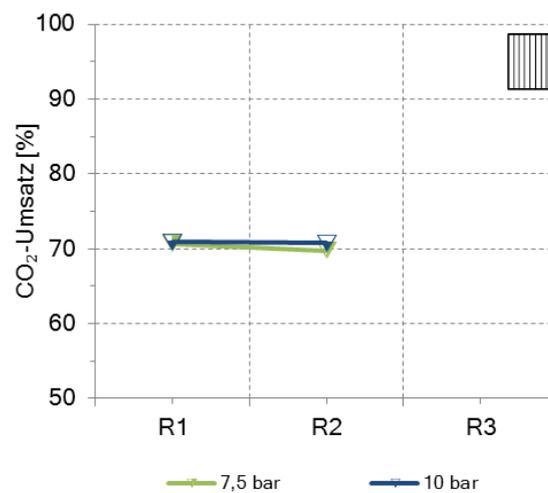
(a) GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>.(b) GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>.(c) GHSV = 4000 h<sup>-1</sup>.(d) GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>.(e) GHSV = 6000 h<sup>-1</sup>.

Abbildung 4.29.: CO<sub>2</sub>-Umsatz der Reaktorstufen (Versuchsreihe #9, 50x50x145,5 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Abhängigkeit der Reaktorstufe und des Betriebsdruckes bei variierenden Raumgeschwindigkeiten und einer Gaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.

### 4.7.2. Versuchsreihe #10: Dreistufiger Reaktorbetrieb mit kommerziellem Katalysator

In Versuchsreihe 10 wurden Referenzmessungen mit 0,25 L des kommerziellen Schüttkatalysators Meth 134<sup>®</sup> in drei Reaktoren durchgeführt. Die defekte Heizmanschette W6 an R2 wurde in der Zwischenzeit repariert, weshalb wieder die vollständige Reaktorkaskade zur Verfügung steht. Neben den bekannten Druckstufen 1-2; 5; 7,5 und 10 bar wurde erstmals ein Versuch bei  $p = 15$  bar durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Bulk-Katalysator (Abbildungen 4.30 und 4.31) sind durchgängig weitaus besser als mit der langen Katalysatorwabe aus Versuchsreihe 9. Schon in R1 werden höhere CH<sub>4</sub>-Anteile erzielt, welche in den nächsten beiden Reaktoren noch weiter ansteigen. Je nach Betriebsbedingungen stellen sich Konzentrationen von etwa 85 Vol-% CH<sub>4</sub> ein, wobei in allen Reaktoren CH<sub>4</sub> erzeugt wird. Nachdem bei keinem der Versuche eine Steigerung auf über 90 Vol-% erzielt wurden, scheint sich hier ein maximales Konzentrationslevel einzustellen, denn die berechnete Gleichgewichtskonzentration kann bei Drücken von  $\geq 10$  bar nahezu 100 Vol-% erreichen. Der Verlauf der Reaktionstemperatur entspricht grundsätzlich den Beobachtungen der vorherigen Versuche, da die Temperatur von R1 zu R3 abnimmt. Allerdings befinden sich die Temperaturen auf einem höheren Niveau, was auch durch die Messung in der Kugelschüttung selbst beeinflusst wird. Außerdem sind in den Reaktoren R2 und R3, abhängig von den Versuchsbedingungen, deutliche Temperaturanstiege bei zunehmender Raumgeschwindigkeit zu verzeichnen, wofür sich die freiwerdende Reaktionswärme verantwortlich zeigt.

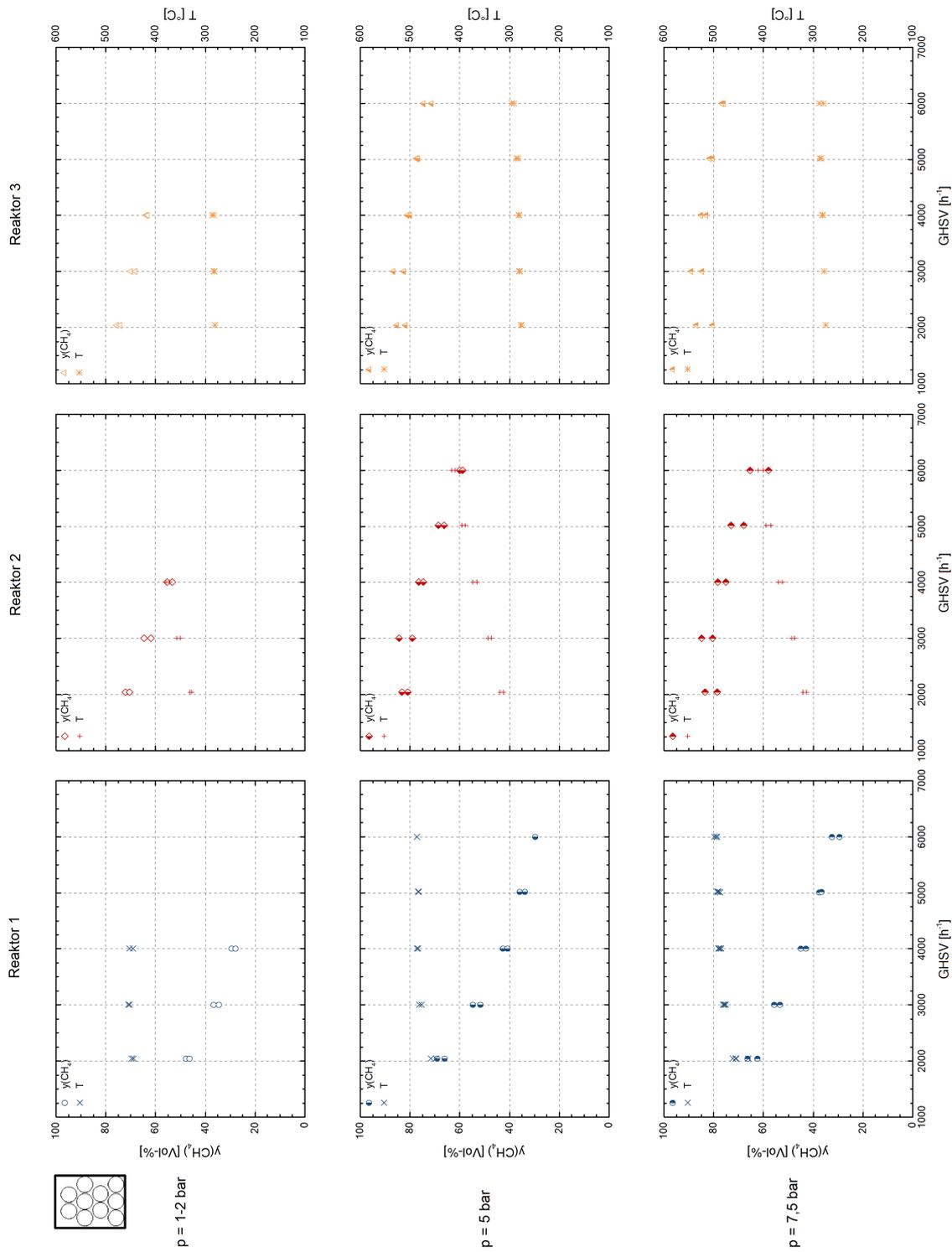


Abbildung 4.30.: Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #10, 0,25 L Meth 134®) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (1-2, 5 und 7,5 bar) und einer Gaszusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,5-4:1$  (Fortsetzung auf nächster Seite).

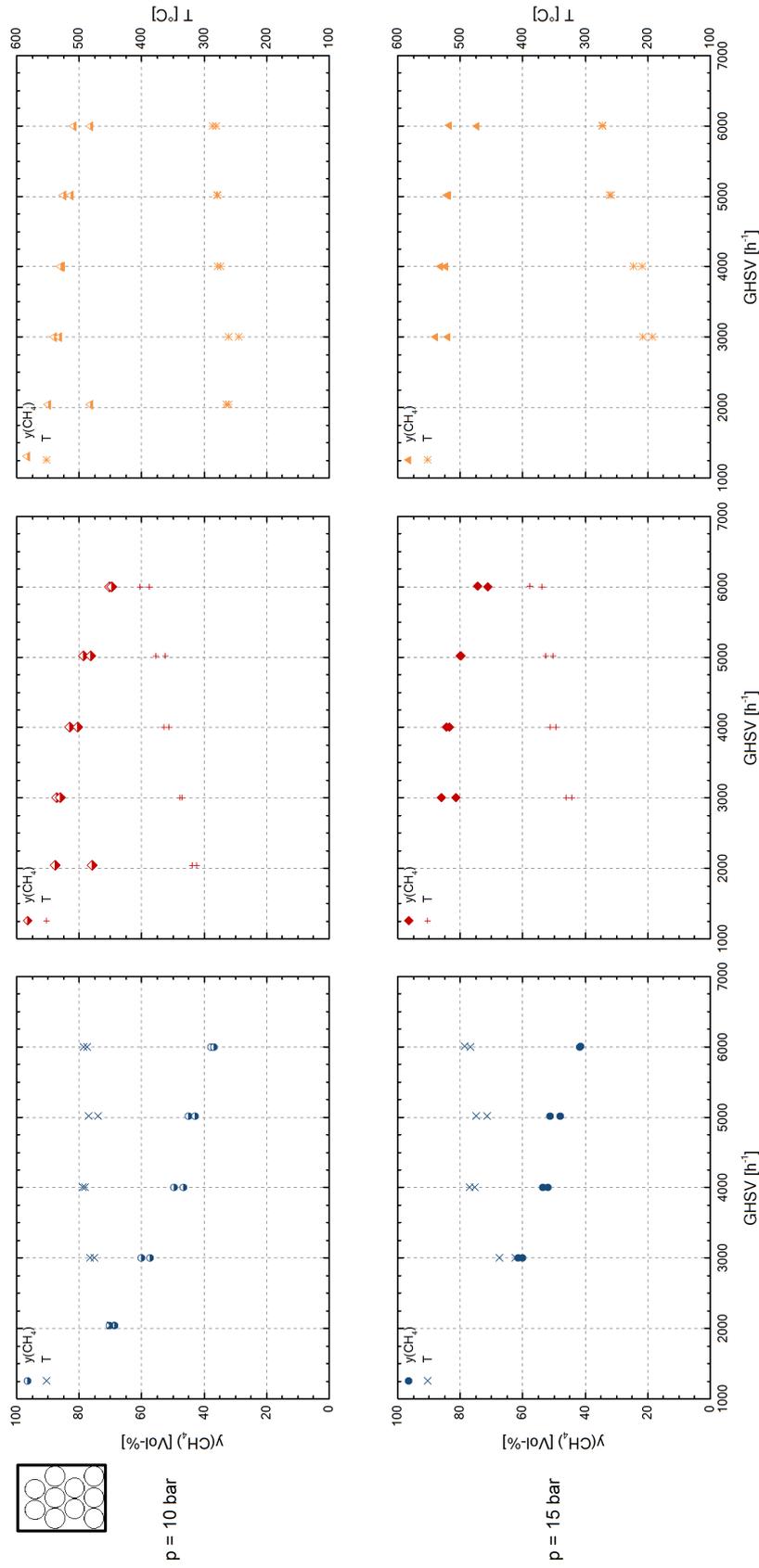


Abbildung 4.31.: Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #10, 0,25 L Meth 134®) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (10 und 15 bar) und einer Gaszusammensetzung von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,5-4:1.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.32 die  $\text{CO}_2$ -Umsätze der zuvor gezeigten Reaktionsstufe bei den verschiedenen Versuchsbedingungen zusammengefasst. In dieser Darstellung zeigt sich einerseits erneut die starke Druckabhängigkeit der Sabatier-Reaktion, und andererseits, dass durch mehrstufige Reaktionsführung und hohen Reaktionsdruck der negative Einfluss der zunehmenden Raumgeschwindigkeit beinahe aufgewogen werden kann. Des Weiteren ist gut ersichtlich, dass die dritte Reaktionsstufe R3 erheblich geringere Umsatzsteigerungen ermöglicht. Vom Verlauf der Kurven lässt sich ableiten, dass ein weiterer, hypothetischer Reaktor R4 keine signifikanten Steigerungen des  $\text{CH}_4$ -Anteils mehr ermöglicht.

In Kapitel 4.3.4 wurde bereits der Einfluss des verwendeten Reaktors (R1 bzw. R2) andiskutiert, wobei aufgrund fehlender Daten auf Versuchsreihe #10 verwiesen wurde. Nachdem nun umfangreiche Versuchsergebnisse des Kugelkatalysators vorliegen werden die Ergebnisse der ersten Reaktorstufe der Versuchsreihen #5 (Reaktor R2) und #10 (Reaktor R1) erneut verglichen. Die Gegenüberstellung ist in Abbildung 4.33 zu sehen. Die gezeigten Versuche wurden unter den identen Bedingungen bei einem Druck von 10 bar und einem Katalysatorvolumen von 0,25 L durchgeführt. Wie deutlich zu erkennen ist, konnte im ersten Reaktor R1 mehr Methan erzeugt werden, als im zweiten Reaktor bei Versuchsreihe #5. Während die Abweichung des  $\text{CH}_4$ -Anteils bei einer Raumgeschwindigkeit von  $3000 \text{ h}^{-1}$  noch sehr gering ist, steigt sie bei  $4000 \text{ h}^{-1}$  auf bis zu 11 Vol-% an. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Reaktortemperatur auf der Sekundärachse wider. Im zweiten Reaktor liegt die Temperatur zwischen 69 und 89 °C unter der Temperatur in R1, was einerseits durch geringere Katalysatoraktivität und andererseits durch höhere Wärmeverluste erklärt werden kann. Da sowohl Katalysatoraktivierung, als auch Heizungseinstellungen und Isolierung nahezu identisch sind, ist der Grund jedoch nicht einfach zu bestimmen. Im Standby-Betrieb, in welchem die Reaktoren unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre stehen, sind nur geringe Temperaturabweichungen von  $\pm 5 \text{ °C}$  vorhanden, was auf eine vergleichbare Wärmeeinbringung durch die Heizmanschetten bzw. Wärmeverluste der Reaktoren schließen lässt. Folglich ist die Ursache in der Katalysatoraktivität zu suchen. Im Zuge anderer Versuchsreihen wurde die Aktivität der Reaktorstufen immer wieder überprüft, indem beispielsweise R1 und R2 umgangen wurden und R3 direkt mit dem Reaktionsgas beaufschlagt wurde. Bei diesen Kontrollmessungen sind keine auffälligen Abweichungen dokumentiert worden, was auf einen systematischen Fehler in Versuchsreihe #5 hindeutet. Wie in Kapitel 4.3.4 erwähnt, wurden diese Versuche zur Überbrückung der Lieferzeit der angeforderten Wabenkatalysatoren genutzt. Zum Defekt einer Reaktorheizmanschette kam noch die Verschaltung der Methanisierungsanlage mit der Gasaufbereitungsanlage hinzu, was den Versuchsbetrieb zusätzlich erschwerte. Probleme mit der Elektronik der Versuchsanlage sorgten des öfteren für Stromausfälle und dadurch starke thermische Beanspruchung der Katalysatoren. Bedingt durch die Anlagenverschaltung sind die Regelkreise deutlich komplexer, was stärkere Schwankungen der jeweiligen Regelgröße verursacht. So diente die Versuchsreihe #5 primär zum besseren Verständnis des Anlagenverbundes, weshalb die einzelnen Versuchsergebnisse nicht so gut ausgefallen sind wie vergleichbare Versuche. Durch die anhaltenden Probleme beim Betrieb ist eine Schädigung des Katalysators nicht auszuschließen. In Versuchsreihe #10 sind keine der genannten Probleme aufgetreten, weshalb diese Ergebnisse als Referenzgrößen herangezogen werden können.

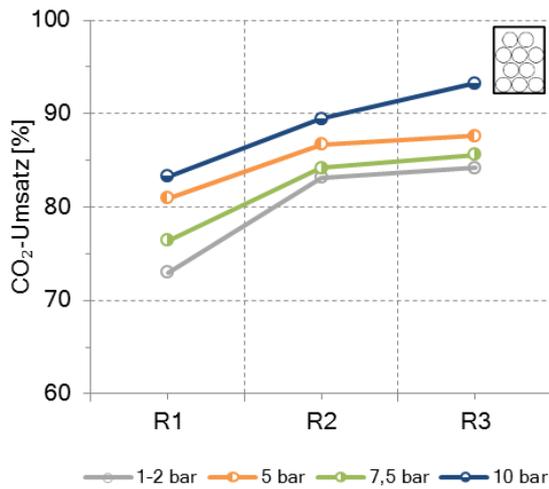
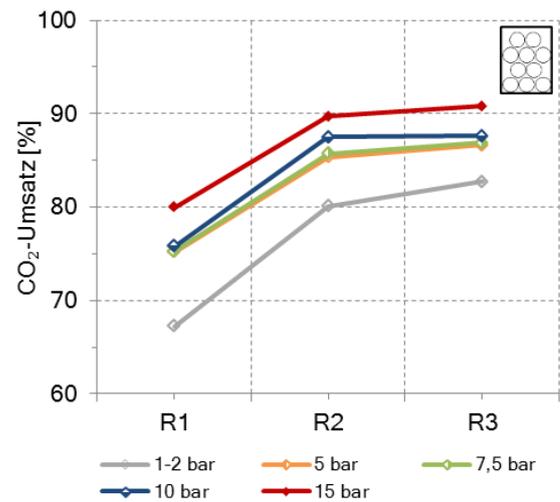
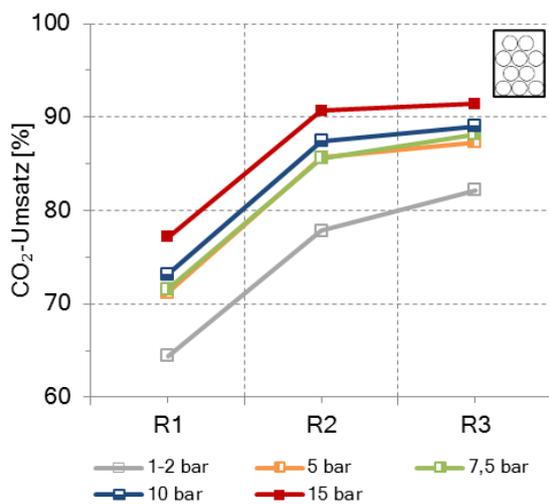
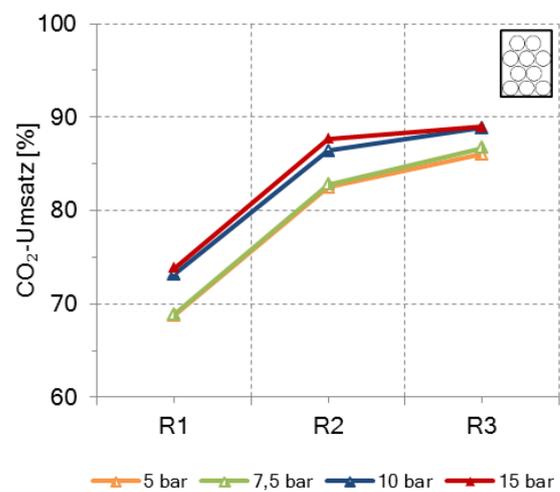
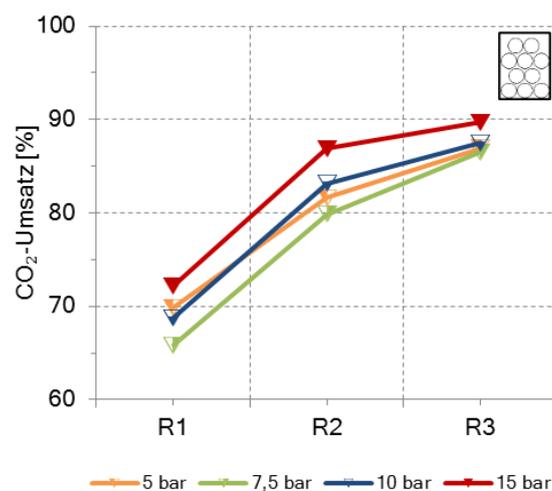
(a) GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>.(b) GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>.(c) GHSV = 4000 h<sup>-1</sup>.(d) GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>.(e) GHSV = 6000 h<sup>-1</sup>.

Abbildung 4.32.: CO<sub>2</sub>-Umsatz der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #10, Meth 134<sup>®</sup>) in Abhängigkeit der Reaktorstufe und des Betriebsdruckes bei variierenden Raumgeschwindigkeiten und einer Gaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.

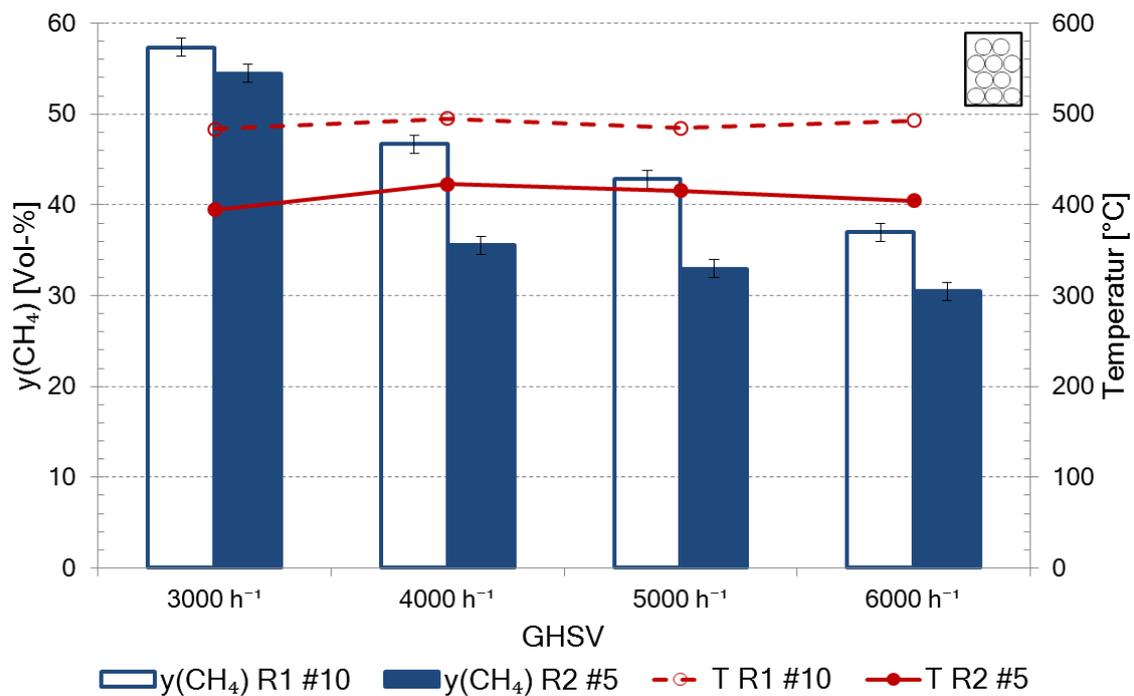


Abbildung 4.33.: Vergleich der erzielten Methankonzentration (Primärachse) und der Reaktortemperatur (Sekundärachse) der Versuchsreihen #5 und #10 (jeweils 0,25 L Meth 134<sup>®</sup>) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei  $p=10$  bar) und einer Gaszusammensetzung von  $H_2:CO_2=4:1$ .

#### 4.7.3. Versuchsreihe #11: Dreistufiger Reaktorbetrieb mit Wabenkatalysator

Im Zuge der letzten Versuchsreihe #11 wird der dreistufige Reaktorbetrieb mit der „Standard“- Konfiguration 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma-Al_2O_3$  untersucht. Die Versuche sollen nach deren Auswertung auch zur Gegenüberstellung mit der 145 mm langen Wabe aus Versuchsreihe #9 herangezogen werden, um die Ursache für deren schlechte Leistung zu finden. Das Versuchsprogramm umfasst dieselben Parameter wie die vorherigen Reihen:  $p = 1 - 15$  bar,  $GHSV = 2000 - 6000$  h<sup>-1</sup>, drei Reaktoren. Nach erfolgreichen Versuchen mit 1-2 und 5 bar trat während der Experimente bei 10 bar erneut ein Defekt einer Heizmanschette (W7 an Reaktor 3) auf, weshalb die verbleibenden Druckstufen nur zweistufig durchgeführt werden konnten.

Die Ergebnisse der dreistufigen Versuche bei nahezu atmosphärischen Bedingungen, 5 bar und 10 bar sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Dabei zeigt sich ein erwartbareres Verhalten des Wabenkatalysators. Während die Reaktionstemperatur entlang der Reaktorkette stetig abnimmt, steigt der Methangehalt konsequent an. Wiederum ist erheblicher Reaktionsumsatz in Reaktor R2 zu erkennen, während in R3 nur mehr geringfügige Steigerungen beobachtet werden. Durch die mehrstufige Reaktionsführung wird der negative Einfluss einer höheren Raumgeschwindigkeit zunehmend ausgeglichen, was sich in einem flacheren Kurvenverlauf niederschlägt. Als maximale CH<sub>4</sub>-Konzentration können bei 5 bzw. 10 bar Werte um 70 Vol-% erreicht werden. Wie eingehend angemerkt, trat während des Versuchs mit 10 bar ein Defekt der Heizmanschette an R3 auf, was sich auch an den Daten des letzten Datenpunkts bei  $GHSV = 5000$  h<sup>-1</sup> ablesen lässt. In Abbildung 4.35 sind die Resultate zweistufigen Versuche bei 7,5 und 10 bar dokumentiert. Die Ergebnisse bei 7,5 bar zeigen das bekannte Verhalten mit entsprechend hohen Methangehalten. Bei 15 bar jedoch konnten nicht die erwartet hohen CH<sub>4</sub>-Anteile erzielt werden, was aufgrund der thermodynamisch günstigen Bedingungen eine erheblich Abweichung von den prognostizierten Werten darstellt. Eine mögliche Erklärung ist eine zu niedrige Strömungsgeschwin-

digkeit, wodurch der Stofftransport zur Katalysatoroberfläche behindert wird. Diese These wird durch den überproportionalen Anstieg der Methankonzentration in der zweiten Reaktorstufe R2 bei Raumgeschwindigkeiten von 5000 bzw. 6000 h<sup>-1</sup> unterstützt. Eine weitere mögliche Ursache ist die Bildung eines Wasserfilms an der Katalysatoroberfläche, welcher ebenfalls den Stofftransport stark hemmt. Bedingt durch den hohen Betriebsdruck und den Temperaturabfall entlang der Wabe kann es zur Kondensation des Prozesswassers kommen, welches aufgrund der verhältnismäßig niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten nicht mehr ausgetragen wird. Diese Annahme kann durch die Versuchsdaten nicht bestätigt werden, da die Siedetemperatur auch am Messpunkt oberhalb des Katalysators nicht unterschritten wird. Eine Gegenüberstellung der genannten Temperaturen und der Siedelinie in Abhängigkeit des Dampfpartialdrucks ist in Abbildung 4.36 zu sehen. Das trotz der exothermen Reaktion derart niedrige Temperaturen über dem Katalysator herrschen, ist den sehr großen Wärmeverlusten im Reaktor bzw. der hohen Reaktormasse geschuldet. Die Problematik des Wärmemanagements wird abschließend in Kapitel 5.4 diskutiert. Unabhängig davon ist es möglich, dass sich aufgrund von Adsorptionseffekten Wasserfilme auf der Katalysatoroberfläche bilden können. Zudem ist eine reaktionshemmende Wirkung des Wasserdampfs aus der Literatur bekannt [60], was bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten stärker zur Geltung kommen kann.

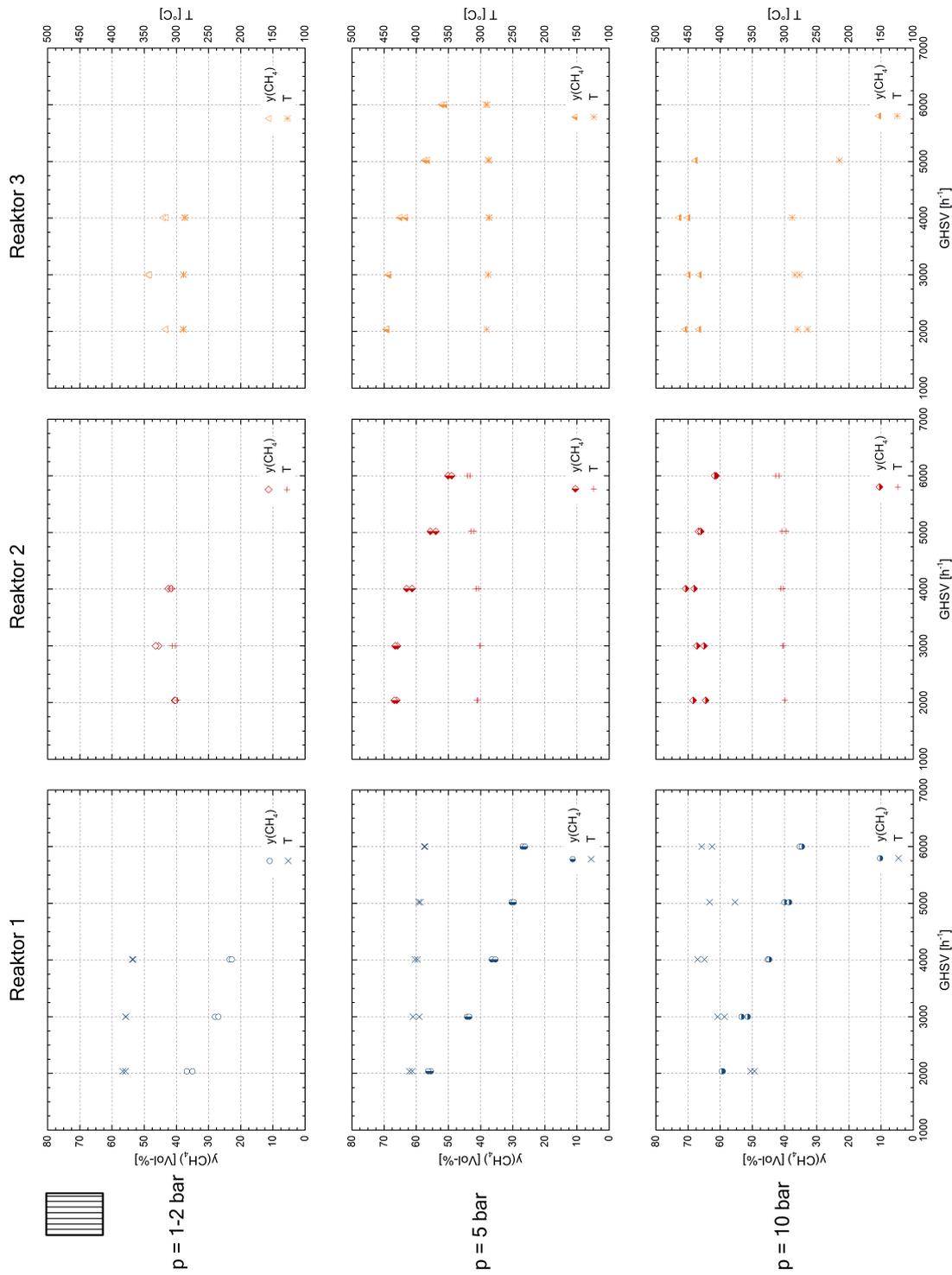


Abbildung 4.34.: Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (1-2, 5 und 10 bar) und einer Gaszusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,5-4:1$ .

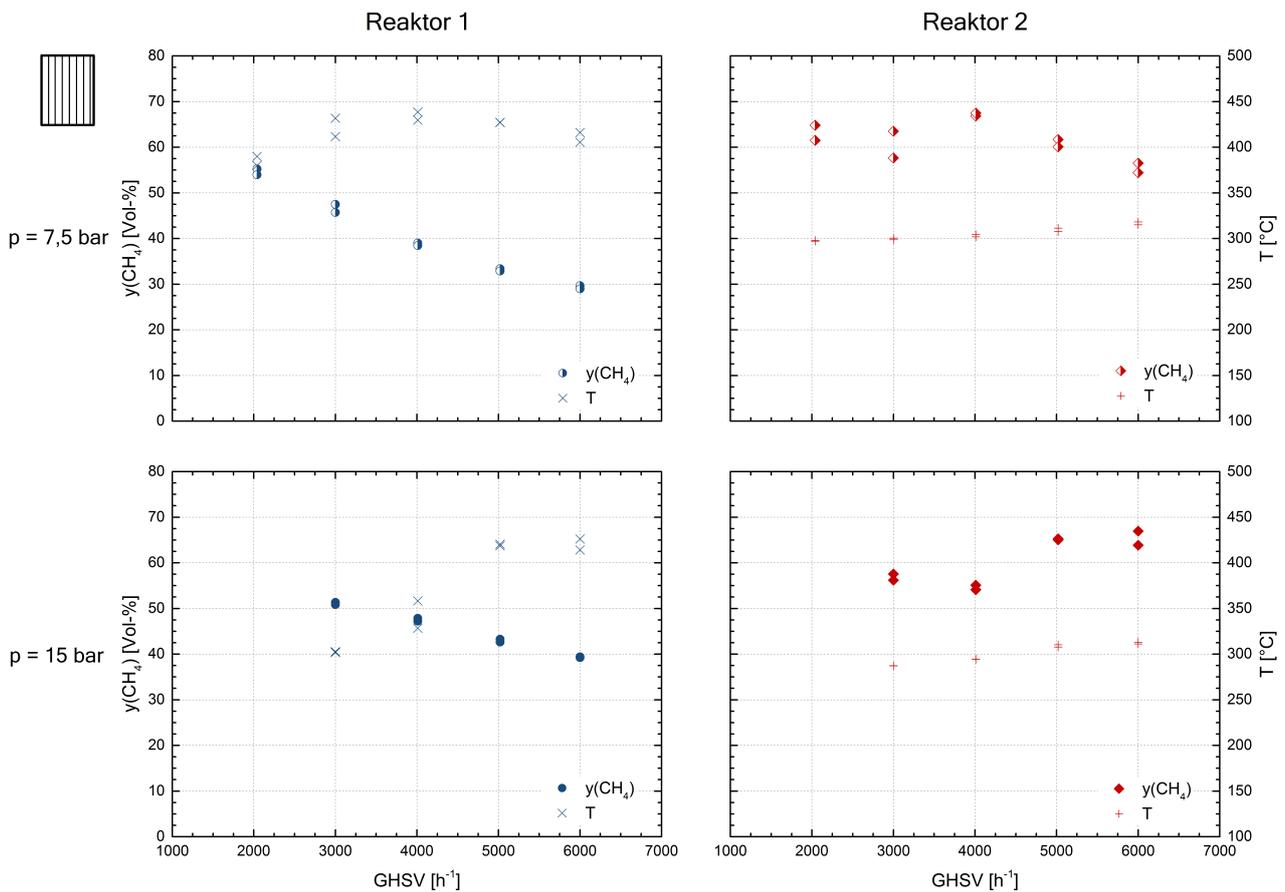


Abbildung 4.35.: Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der zwei Reaktorstufen (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (7,5 und 15 bar) und einer Gaszusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,5-4:1$ .

Die Betrachtung des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes zeigt das gewohnte Bild. In der ersten Reaktionsstufe findet der größte Umsatz statt, welcher im zweiten Reaktor weiter gesteigert wird. Eine dritte Reaktionsstufe erweist sich bei den vorhandenen Versuchsdaten als nicht effektiv, da nur mehr marginale Umsatzsteigerungen möglich sind. Mit zunehmendem Druck ist auch ein Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes zu sehen, was sich mit den Erfahrungen der Versuchsreihe #10 deckt. Der erstmalig untersuchte Systemdruck von 15 bar weicht dabei vom gewohnten Verhalten ab. Speziell bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten bleibt der Umsatz weit hinter den Erwartungen zurück. Geringer Durchfluss gepaart mit hohem Druck bedingt eine geringe Strömungsgeschwindigkeit mit schlechter Durchmischung, weshalb eine Reaktionslimitierung durch stofftransportinduzierte Effekte zu vermuten ist. Bei einer Raumgeschwindigkeit von  $5000 \text{ h}^{-1}$  ist bereits eine deutliche Verbesserung zu erkennen. Ab  $\text{GHSV} = 6000 \text{ h}^{-1}$  dominiert schließlich der thermodynamisch favorisierte Druckeinfluss, weshalb der  $\text{CO}_2$ -Umsatz sein Maximum erreicht. Zusammenfassend ist festzustellen, dass niedrige Raumgeschwindigkeiten und hohe Drücke nicht zwangsläufig zu den besten Reaktionsergebnissen führen. Der Einfluss der Strömungsverhältnisse muss jedenfalls miteinbezogen werden um günstige Reaktionsbedingungen zu schaffen. Dabei lässt eine einfache Überprüfung der vorherrschenden Strömungsbedingungen anhand der Reynolds-Zahl keine Änderung des Strömungsregimes erkennen. Die Druckerhöhung bewirkt durch die Kompression eine entsprechend geringere Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen, jedoch steigt die Gasdichte nahezu im gleichen Verhältnis an. Diese gegenläufige Veränderung der Parameter führt zu annähernd übereinstimmenden Reynolds-Zahlen.

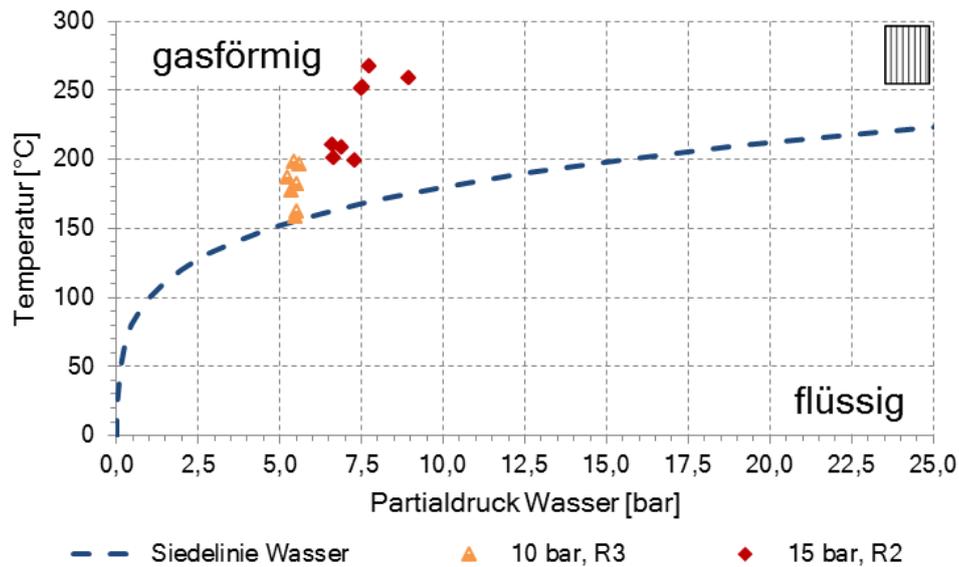


Abbildung 4.36.: Vergleich der gemessenen Temperaturen über dem Wabenkatalysator (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der jeweils letzten Reaktoren in Abhängigkeit des Partialdrucks des enthaltenen Wassers bei einem Systemdruck von 10 bzw. 15 bar und der Siedetemperatur von Wasser. Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,5-4:1.

#### 4.7.4. Vergleich der Versuchsreihen #9-11

Im direkten Vergleich werden die Auswirkungen der variierenden Wabengänge deutlich sichtbar. In Abbildung 4.38 sind die erzielten Methankonzentrationen der Versuchsreihen #9 und #11 in Abhängigkeit der Reaktionsstufe und Versuchsbedingungen gegenübergestellt. Die Wabenkonfiguration mit einer Länge von 100 mm schneidet dabei bei allen Versuchsbedingungen besser ab. Lediglich bei einem Systemdruck von 5 bar und Raumgeschwindigkeiten von 4000 und 5000 h<sup>-1</sup> erzielt die längere Wabe mit 145,5 mm vergleichbare Resultate. Die Wabenkonfiguration #9 145,5 mm, 82 cpsi kann im vorliegenden Versuchssetup nicht die Umsatzleistung der Wabenkonfiguration #11 100 mm, 82 cpsi erreichen und wird daher nicht für einen weiteren Einsatz empfohlen.

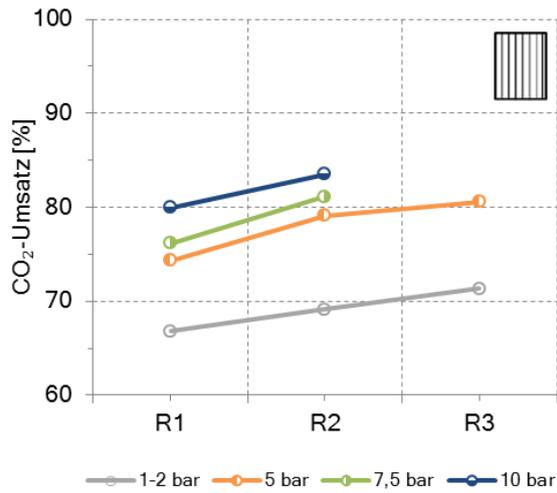
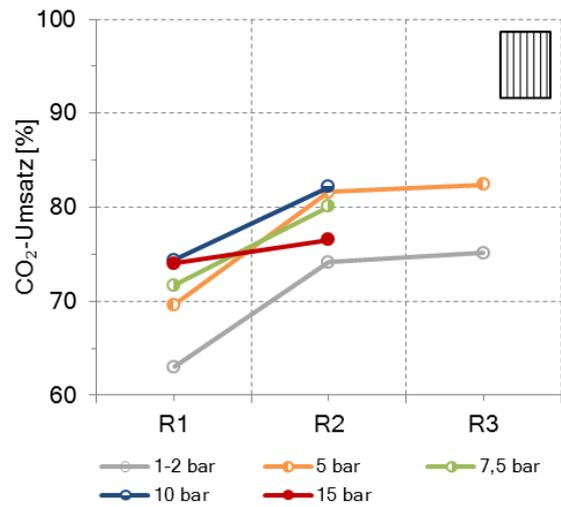
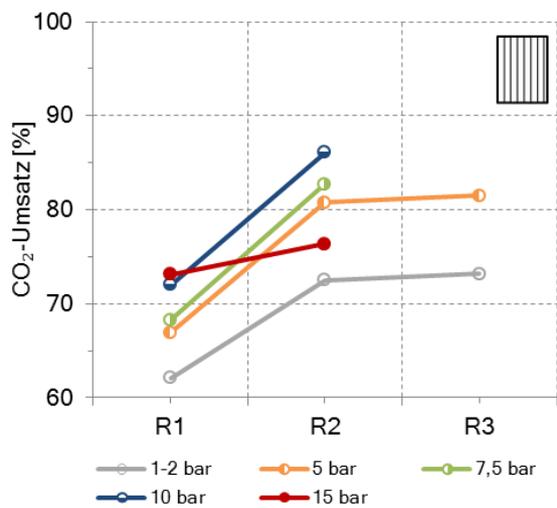
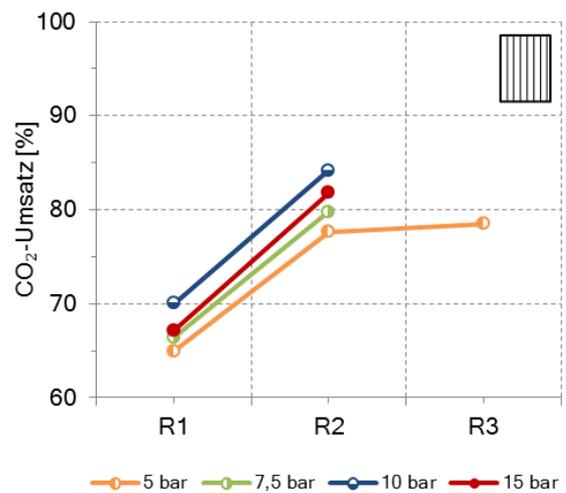
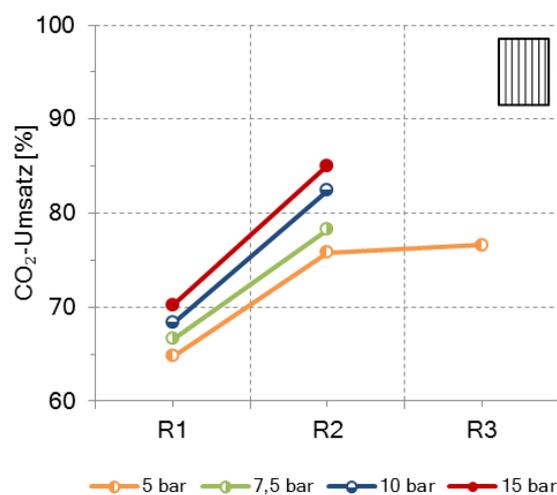
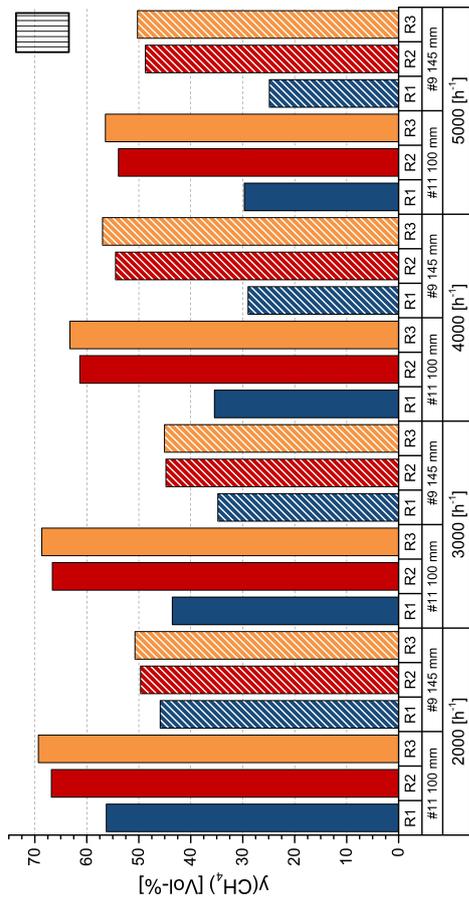
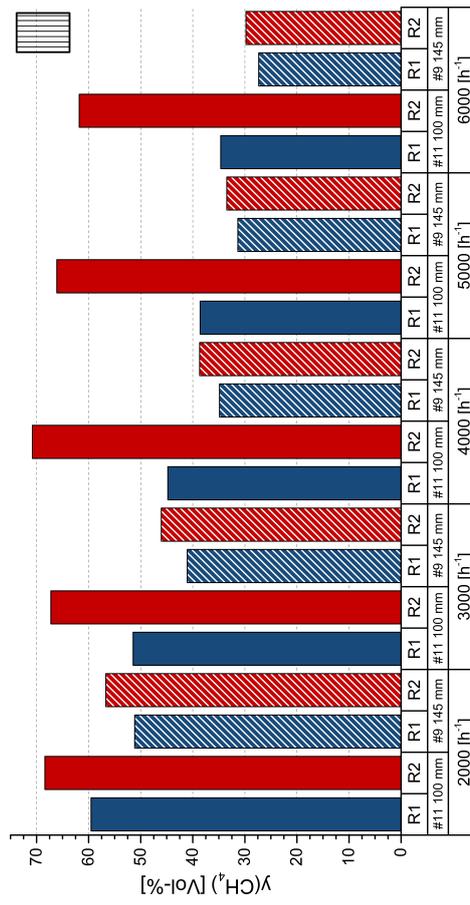
(a) GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>.(b) GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>.(c) GHSV = 4000 h<sup>-1</sup>.(d) GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>.(e) GHSV = 6000 h<sup>-1</sup>.

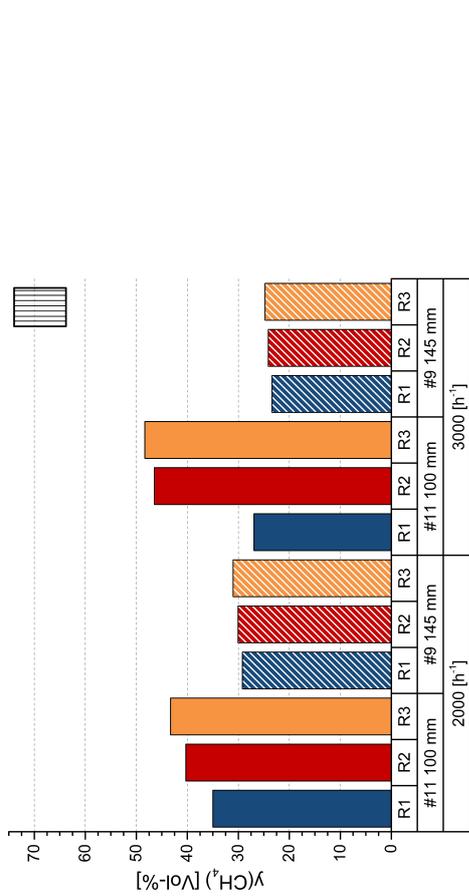
Abbildung 4.37.: CO<sub>2</sub>-Umsatz der Reaktorstufen (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Abhängigkeit der Reaktorstufe und des Betriebsdruckes bei variierenden Raumgeschwindigkeiten und einer Gaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.



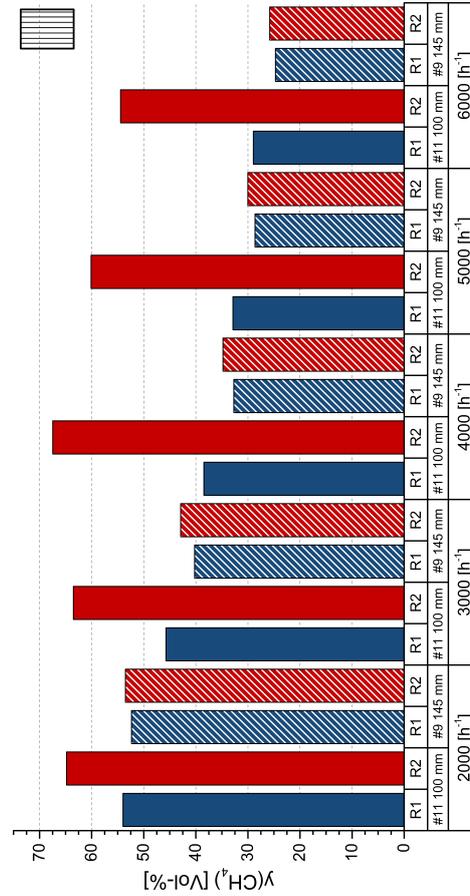
(a) p = 1-2 bar.



(b) p = 5 bar.



(c) p = 7,5 bar.



(d) p = 10 bar.

Abbildung 4.38.: Vergleich der Methankonzentration der Versuchsreihen #9 und #11 (Versuchsreihe #9, 50x50x145 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cps,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei variierenden Versuchsbedingungen und einer Eintrittszusammensetzung von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1.

Beispielhaft werden in Abbildung 4.39a die  $\text{CH}_4$ -Anteile der Versuchsreihen #9 – 11 nach der zweiten Reaktorstufe bei einem Druck von 10 bar verglichen. Die Ergebnisse der Wabe mit einer Länge von 145 mm zeigen einen abfallenden Verlauf, während für die 100 mm Wabe der Kurvenverlauf deutlich flacher ausfällt. Mit dem kommerziellen Kugelskatalysator Meth 134<sup>®</sup> sind Methangehalte von bis zu 90 Vol-% möglich, was sich deutlich positiv von den Wabenkatalysatoren abhebt. Der Trend der  $\text{CH}_4$ -Konzentration von Kugel- und Wabenkatalysator #11 sind sich grundsätzlich sehr ähnlich, wobei mit dem kommerziellen Produkt ein höherer Startwert erzielt wird. Abbildung 4.38c zeigt den  $\text{CH}_4$ -Anteil nach drei Reaktorstufen bei 5 bar. Bei diesen Versuchsbedingungen konnten mit dem 145 mm Wabenkatalysator bessere Ergebnisse erzielt werden. Dennoch zeigt sich nach wie vor ein signifikanter Leistungsunterschied zur 100 mm Wabe und vor allem zum Schüttkatalysator Meth 134<sup>®</sup>.

Die Raumgeschwindigkeit ist eine gängige Größe zur Darstellung der Katalysatorbelastung und eignet sich auch sehr gut zum Vergleich verschiedener Katalysatoren. Allerdings wird als geometrische Größe lediglich das Katalysatorvolumen einbezogen was bei der Gegenüberstellung von Wabenkatalysatoren und Katalysatorschüttungen nicht ausreichend sein kann. Die Wabenkatalysatoren #9 und #11 verfügen über die selbe Grundfläche und Zelldichte, sie unterscheiden sich folglich nur in der Höhe des Monolithen. Bei der Kugelschüttung weichen der durchströmte Querschnitt und die Füllhöhe stark ab, was durch die Raumgeschwindigkeit nicht berücksichtigt wird. Eine Betrachtung der Flächengeschwindigkeit  $AV$  bringt aufgrund der gleichen Grundfläche und Zelldichte der Wabenkörper keine neuen Informationen zu Tage, weshalb auf die Verweilzeit des Gases im Katalysator zurückgegriffen wird. Sie wird im Gegensatz zur Raumgeschwindigkeit beim Betriebszustand, also bei realer Temperatur- und Druckverhältnissen bestimmt, wodurch diese Einflüsse berücksichtigt werden. In Abbildung 4.40 sind die Resultate der Abbildung 4.39 als  $\text{CH}_4$ -Gehalte über der Verweilzeit  $\tau$  zu sehen. Hierbei werden erneut die Unterschiede in der Katalysatoraktivität deutlich sichtbar, da die Katalysatorschüttung trotz höchster  $\text{CH}_4$ -Anteile die geringste Verweilzeit aufweist. Nachdem in kürzeren Zeiträumen mehr Reaktionsgas umgesetzt wird, ist eindeutig bewiesen, dass die Kugelskatalysatoren über eine höhere katalytische Aktivität verfügen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine vertiefenden Untersuchungen auf Katalysatorebene durchgeführt werden, weshalb keine detaillierten Angaben über die katalytisch wirksame Oberfläche, Verteilung der aktiven Zentren etc. gemacht werden können. Diese Thematik soll weiterführend in einem gesonderten Forschungsprojekt in Kooperation mit einer Katalyse-Arbeitsgruppe an der TU Wien verfolgt werden. Ziel ist es die keramischen Wabenkatalysatoren besser zu verstehen und die Lücke zum kommerziell ausgereiften Produkt zu schließen.

Im Zusammenhang mit einer mehrstufigen Reaktionsführung ist auch die jeweils zugehörige Raumgeschwindigkeit GHSV zu hinterfragen, da sie sich lediglich auf die Eingangsbedingungen des ersten Reaktors beziehen. Aufgrund der volumenmindernden Reaktionen der  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Methanisierung nimmt die Raumgeschwindigkeit entlang der Reaktorkette ab. Per Definition wird die Raumgeschwindigkeit bei Normbedingungen berechnet, weshalb nur trockene Gasströme einbezogen werden können. Im Falle der Methanisierungsreaktion bedeutet dies, dass zusätzlich zur eigentlich Volumenabnahme der entstandene Wasserdampf nicht berücksichtigt wird, wodurch eine starke Reduktion der GHSV-Werte über die Reaktionsstufen zu erwarten ist. In Abbildung 4.41 ist der Verlauf der Raumgeschwindigkeit entlang der Prozesskette der verschiedenen Katalysatoren bei einem Druck von 5 bar dargestellt. In allen Diagrammen ist eine starke Abnahme zu erkennen, wobei analog zum Reaktionsumsatz die größten Veränderungen im ersten Reaktor stattfinden. Konsequenterweise weist der kommerzielle Katalysator Meth 134<sup>®</sup> die stärkste Verringerung auf, was wiederum auf den Gesamtumsatz zurückzuführen ist. Somit wird deutlich, dass die Angabe einer einzelnen Raumgeschwindigkeit keinesfalls die Bedingungen in den folgenden Reaktorstufen wiedergibt. Nachdem bei der Festlegung der Reaktionsbedingungen der gesamte Prozess betrachtet wird, ist es dennoch sinnvoll die Prozessparameter auf die Anfangszustände zu beziehen.

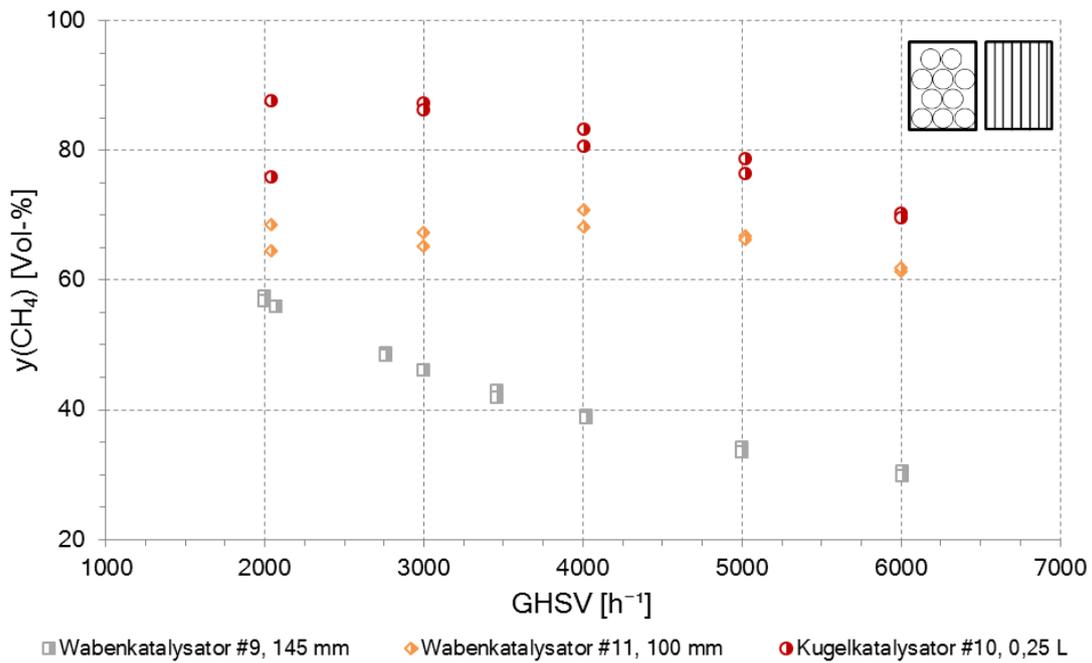
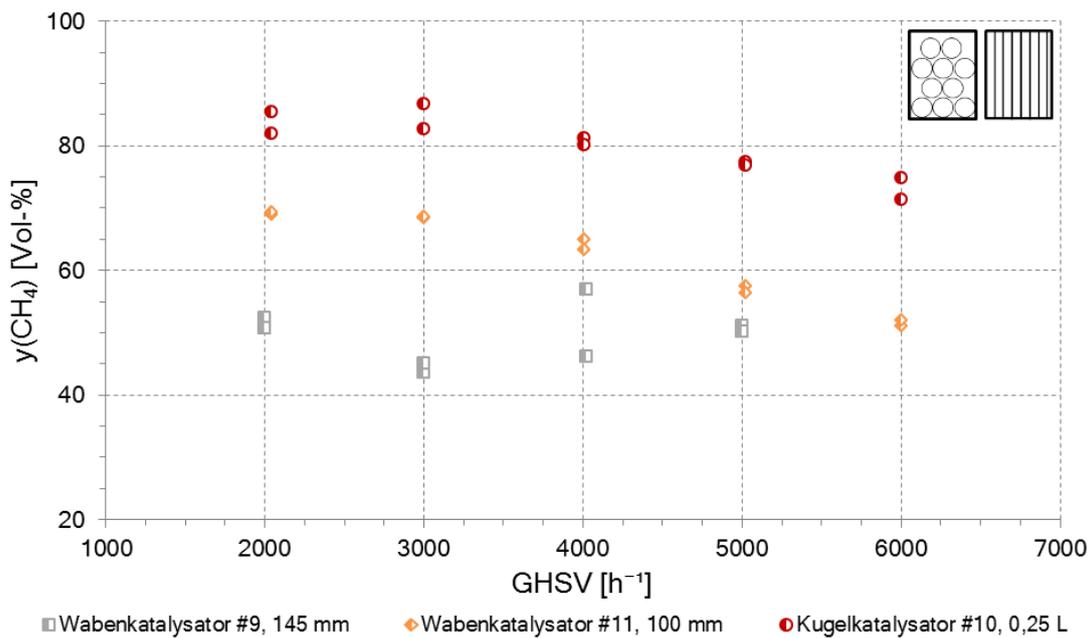
(a)  $p = 10$  bar, Reaktorstufe 2.(b)  $p = 5$  bar, Reaktorstufe 3.

Abbildung 4.39.: Vergleich der Methankonzentration nach zwei bzw. drei Reaktorstufen der Versuchsreihen #9, #10 und #11 in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einer Gaszusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,5-4:1$ .

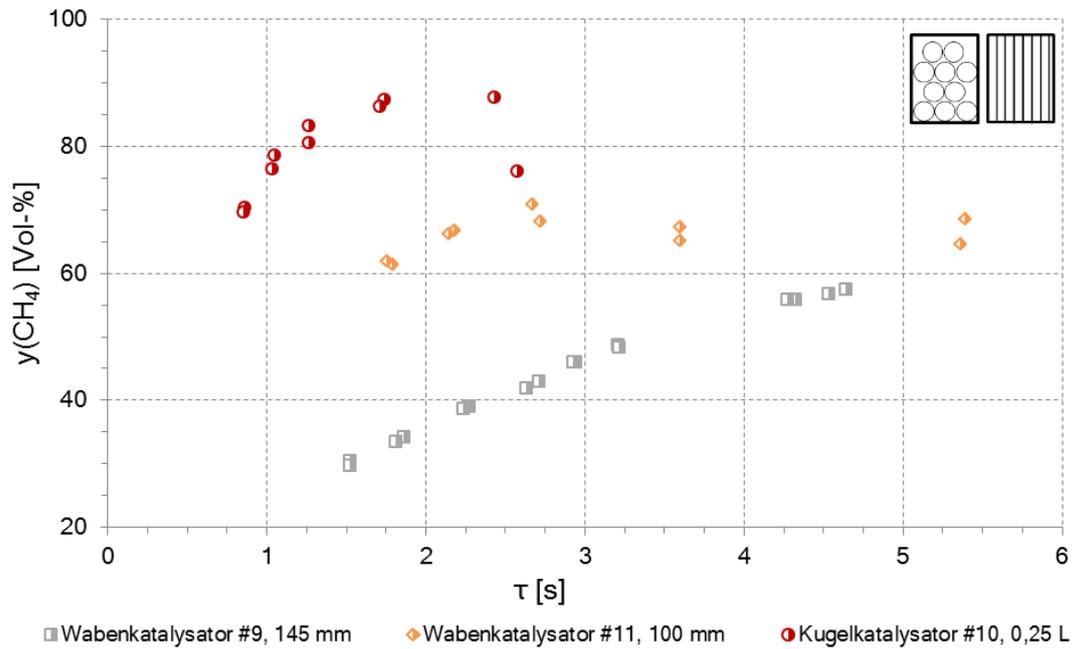
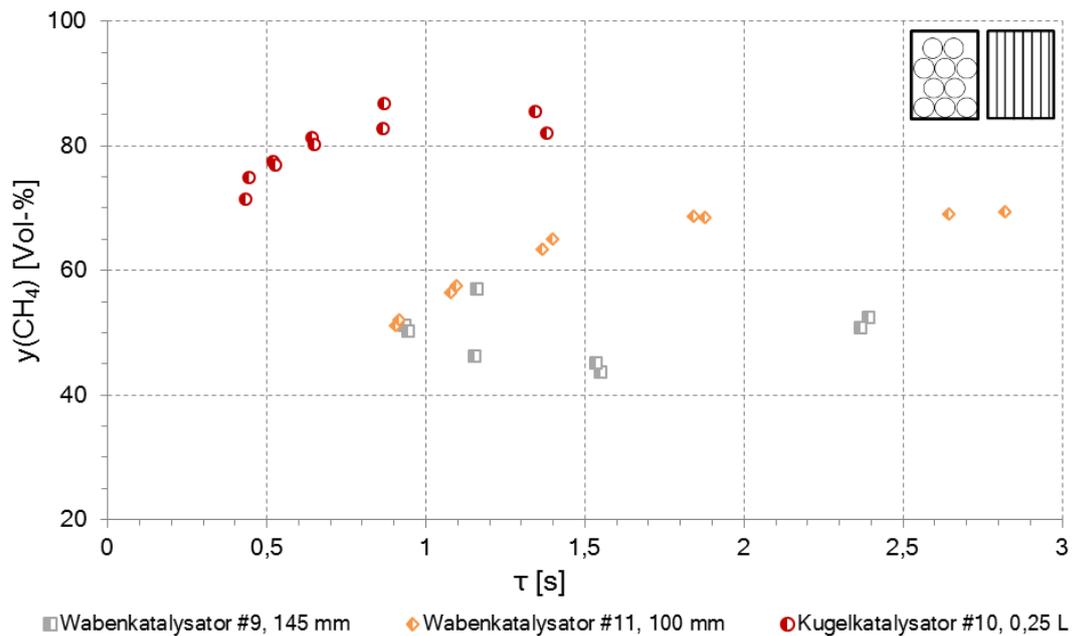
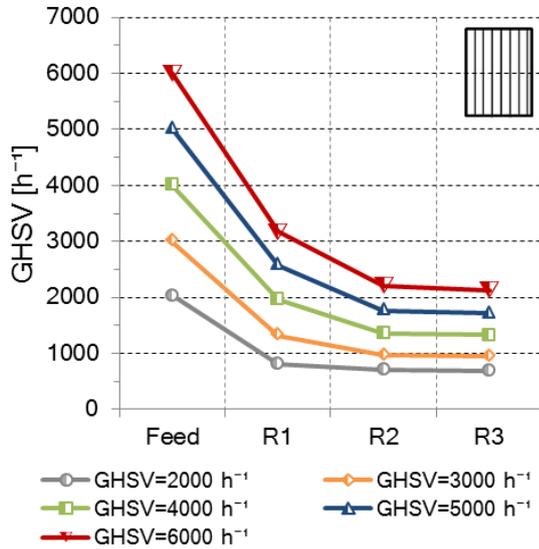
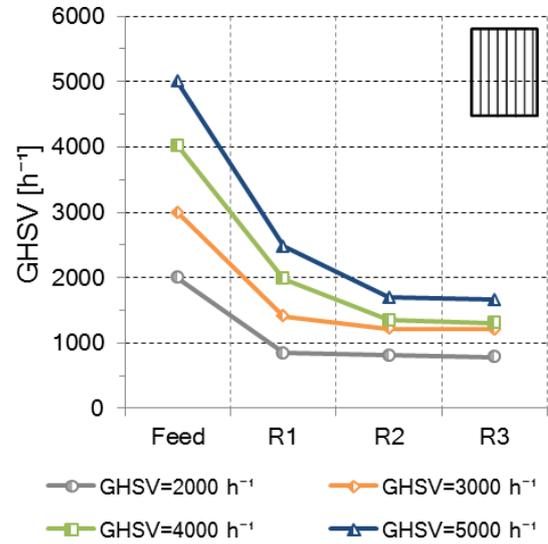
(a)  $p = 10$  bar, Reaktorstufe 2.(b)  $p = 5$  bar, Reaktorstufe 3.

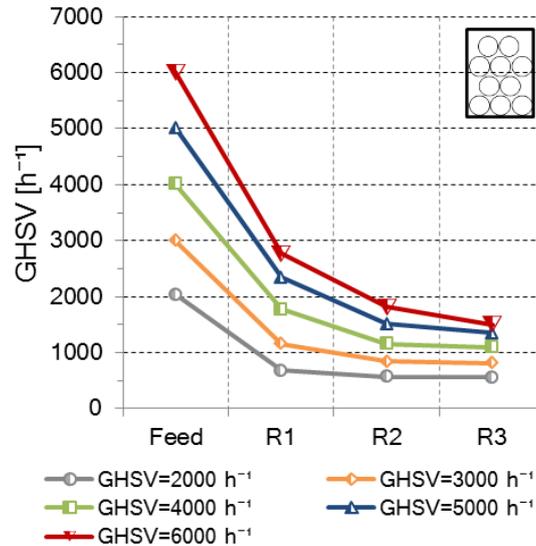
Abbildung 4.40.: Vergleich der Methankonzentration nach zwei bzw. drei Reaktorstufen der Versuchsreihen #9, #10 und #11 in Abhängigkeit der Verweilzeit  $\tau$  bei 10 bzw. 5 bar und einer Eintrittsgaszusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4,5-4:1$ .



(a) Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



(b) Wabenkatalysator 50x50x145,5 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



(c) Kugelkatalysator Meth 134<sup>®</sup>, 0,25 L.

Abbildung 4.41.: Verlauf der Raumgeschwindigkeit GHSV entlang der Prozesskette bei einem Betriebsdruck von  $p = 5$  bar. Eduktgaszusammensetzung  $H_2:CO_2=4:1$ .

## 5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Abschließend sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert, sowie Erkenntnisse und Empfehlungen daraus abgeleitet werden. Nachdem die durchgeführten Arbeiten die Basis für das neuartige Methanisierungsverfahren liefern sollen, wird die Darstellung der Ergebnisse an die Bedürfnisse der Verfahrensentwicklung angepasst. So werden in den folgenden Abschnitten geeignete Katalysatorkonfigurationen, Betriebsbedingungen und das Wärmemanagement diskutiert.

### 5.1. Katalysatorkonfiguration

Im Zuge der Versuchsreihen wurden verschiedene Konfigurationen von Nickel-Katalysatoren eingesetzt.

- Kugelmkatalysator Meth 134<sup>®</sup>,
- Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- Wabenkatalysator 50x50x145,5 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- Wabenkatalysator 50x50x142 mm, 300 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und
- Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi, t-ZrO<sub>2</sub>.

Eine zusammenfassende Bewertung der Katalysatorsysteme ist in nachstehender Tabelle 5.1 zu sehen. Der kommerziell erhältliche Katalysator Meth 134<sup>®</sup> hat in den Untersuchungen am Besten abgeschnitten. Die Umsätze und erzielten CH<sub>4</sub>-Konzentrationen lagen stets über den Werten der Wabenkatalysatoren, was auch auf den Entwicklungsgrad zurückzuführen ist. Bei den wabenförmigen Katalysatoren erzielte die „Standard“-Konfiguration ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit den Abmessungen 50x50x100 mm und einer Zelldichte von 82 cpsi die höchsten Umsätze und CH<sub>4</sub>-Anteile. Eine Verlängerung der Wabe auf ca. 150 mm bewirkte deutliche Einbußen im Reaktionsumsatz. Die Ursache dafür konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die naheliegenden Gründe sind eine schlechtere Beschichtung der Wabe durch die längeren Kanäle und die hohen Wärmeverluste in den Druckreaktoren. Ähnlich lange Waben mit einer höheren Zelldichte von 300 cpsi konnten hingegen näher an die Performance der „Standard“-Wabe herankommen und haben insgesamt auch gut abgeschnitten. Alle Katalysatoren mit der oxidischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung waren jeweils über den gesamten Versuchszeitraum stabil und lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Die alternative t-ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung überzeugte mit geringfügig höheren CH<sub>4</sub>-Gehalten, verlor aber innerhalb weniger Versuchsdurchläufen die katalytische Aktivität, weshalb diese Katalysatorkonfiguration nicht für weitere Untersuchungen empfohlen wird. Um die Katalysatorentwicklung voranzutreiben sind jedenfalls detailliertere Katalysatorstudien zum besseren Verständnis notwendig, sowie die Entwicklung eines reproduzierbareren Herstellungsverfahrens.

Tabelle 5.1.: Bewertung der untersuchten Katalysatorsysteme.

Katalysator	Umsatz	Stabilität	Gesamt
Kugelförmig Meth 134 <sup>®</sup>	++	++	++
Wabe 50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	++	+
Wabe 50x50x145,5 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	++	0
Wabe 50x50x142 mm, 300 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	++	+
Wabe 50x50x100 mm, 82 cpsi, t-ZrO <sub>2</sub>	+	- -	-

Eigenschaft: - - sehr schlecht, - schlecht, 0 neutral, + gut, ++ sehr gut

## 5.2. Einfluss der Betriebsbedingungen

Die Wahl der Betriebsbedingungen Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Katalysatorbelastung GHSV ist mitentscheidend für einen hohen Reaktionsumsatz. Aus der Natur der Reaktionsgleichung der CO<sub>2</sub>-Methanisierung (Glg. 2.3) konnten bereits theoretische Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Exotherme Reaktion: niedrige Temperaturen sind thermodynamisch bevorzugt.
- Volumenmindernde Reaktion: hohe Drücke wirken sich positiv auf den Reaktionsumsatz aus.

Zudem ist zu erwarten, dass eine niedrige Raumgeschwindigkeit und damit einhergehend eine geringe Katalysatorbelastung sich günstig auf die Produktbildung auswirken. Unter Berücksichtigung der oberen und unteren Temperaturlimits sowie des Katalysatorsystems lassen sich grundlegenden Aussagen formulieren, welche in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind. Der Systemdruck wurde in den Versuchsreihen in einem Bereich von etwa 1 - 15 bar untersucht. Basierend auf den Erfahrungen der Laboranlage wird ein mittlerer Betriebsdruck von 10 bar als Richtgröße empfohlen. Ein hoher Druck ist jedoch nicht uneingeschränkt ratsam, da er sich sowohl in apparatetechnischem Mehraufwand und ggf. hohen Kosten für die Gasverdichtung niederschlägt. Die Wahl des optimalen Druckniveaus ist somit immer im Kontext der Rahmenbedingungen des Prozesses zu sehen. Ähnlich verhält es sich mit der Definition der angestrebten Betriebstemperatur, da diese nur mit entsprechenden Anpassungen des Verfahrens realisieren lässt. Bei kontinuierlicher und gleichbleibender Last betriebenen Anlagen sollte die Zieltemperatur (300-400 °C) so gewählt werden, dass möglichst hohe Reaktionsumsätze erreicht werden können. Dies kann durch ausgeklügelte Kühlkonzepte im Reaktordesign und Kreislaufführung von Gasströmen erreicht werden. Demgegenüber steht eine lastflexible Verfahrensgestaltung, bei welcher Abstriche in Bezug auf Temperaturführung zugestanden werden müssen. Nichtsdestotrotz sollte eine verhältnismäßig geringe Betriebstemperatur angestrebt werden. Die Raumgeschwindigkeit hat einen großen Einfluss auf die Produktgasqualität, aber auch auf die Leistung des Prozesses. Eine niedrige Raumgeschwindigkeit kann nur durch entsprechend geringe Gasdurchflüsse bzw. hohe Katalysator-mengen erreicht werden. Im Hinblick auf eine möglichst variable Betriebsweise wird eine niedrige bis mittlere Raumgeschwindigkeit (3000 h<sup>-1</sup>) als Auslegungspunkt empfohlen, da so noch genügend Freiraum für Lastflexibilität bei hohen Reaktionsumsätzen geboten wird. Die Wahl der Reaktoranzahl ist direkt mit dem apparatetechnischen Aufwand verknüpft, weshalb grundsätzlich wenige Reaktoren zu bevorzugen sind. Demgegenüber stehen Reaktionsumsatz bzw. Produktgasqualität, welche nur mit entsprechender Reaktoranzahl erreicht werden können. Aus den Erfahrungen der Laborversuche wird eine Mindestanzahl von zwei Reaktoren empfohlen. Ein dritter Reaktor erwies sich in den Experimenten zwar als vergleichsweise ineffizient, kann aber ungünstige Betriebsbedingungen (hohe GHSV, niedrige Drücke) bis zu einem gewissen Grad ausgleichen. Bei größeren Anlagendimensionen und dem damit verbundenen höheren Durchsatz muss mehr Wärme abgeführt werden, was die jeweiligen Reaktorumsätze thermodynamisch limitieren kann. Dementsprechend kann eine höhere Anzahl von Reaktoren  $\geq 3$  notwendig sein.

Tabelle 5.2.: Zusammenfassung der wesentlichen Einflussgrößen auf die CO<sub>2</sub>-Methanisierung.

Größe	Bereich	Umsetzbarkeit	Empfehlung für Auslegungspunkt
Druck	1 - 15 bar	einfach	10 bar
Temperatur	250 - 500 °C	komplex	300-400 °C
GHSV	2000-6000 h <sup>-1</sup>	einfach	3000 h <sup>-1</sup>
Reaktorstufen	1-3	apparatetechnisch aufwändig	≥2

### 5.3. Betriebsfenster der Laboranlage zur chemischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>

In den vorgestellten Versuchsreihen wurden unterschiedliche Katalysatoren bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Zur raschen und einfachen Eignungsbeurteilung einer Kombination aus Katalysator und Betriebsbedingungen wurden Netzdiagramme erstellt, wobei folgende Rahmenparameter vorgegeben wurden:

- Reaktoranzahl: ≥2,
- Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0,
- Mindestkonzentration CH<sub>4</sub> nach zweiter Reaktorstufe: ≥60 Vol-%.

Die Zielgröße Methangehalt 60-Vol-% wurde dabei so ausgewählt, dass bereits ein Großteil des vorhandenen Kohlendioxids umgesetzt wurde und die Produktspezifikation der eines Biogases (ca. 60 Vol-% CH<sub>4</sub>, 40 Vol-% CO<sub>2</sub>) ähnelt. Wie bereits in den Versuchsauswertungen diskutiert sind signifikante Leistungsunterschiede zwischen den Katalysatorsystemen Wabenkatalysator und kommerziellem Katalysator festgestellt worden. Da sich Monolithen mit einer Beschichtung aus t-ZrO<sub>2</sub> ebenso wie die Waben mit einer Geometrie von ca. AxBxH = 50x50x150 mm und einer Zelldichte von 300 cpsi als weniger geeignet erwiesen, werden sie in der Ausarbeitung eines Betriebsfensters nicht weiter betrachtet. Im Gegensatz dazu werden die Wabenkonfiguration 50x50x100 mm, 82 cpsi, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Kugelmkatalysator Meth 134<sup>®</sup> für weitere Untersuchungen und Anwendungen empfohlen. Dementsprechend wurden für beide Systeme Netzdiagramme erstellt, welche in Abbildung 5.1 dargestellt sind. Die rot strichliert eingezeichnete Linie markiert jeweils die Mindestkonzentration an CH<sub>4</sub> von 60 Vol-%. In Abhängigkeit des Betriebsdruckes und der Raumeschwindigkeit wird die Zielgröße unter- oder überschritten. Aufgrund der schlechteren Umsatzleistung der keramischen Wabe ist die Zielvorgabe schwerer zu erreichen als mit dem kommerziellen Produkt, was sich in den Diagrammen widerspiegelt. So ist bei einer Raumeschwindigkeit von 5000 h<sup>-1</sup> beim Wabenkatalysator ein Druck von 7,5 bar bereits grenzwertig, während beim Kugelmkatalysator noch Reserven vorhanden sind. Auf eine Darstellung der Versuchsdaten bei einem Druck von 1-2 bar wurde verzichtet, da lediglich Daten bis zu einer maximalen Raumeschwindigkeit von 4000 h<sup>-1</sup> verfügbar sind.

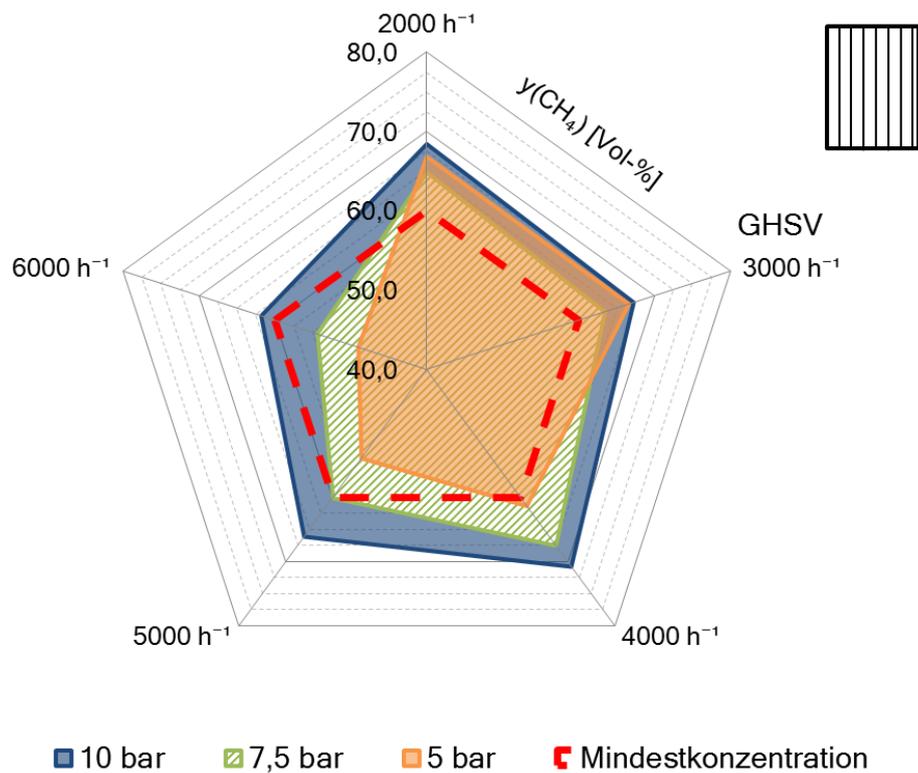
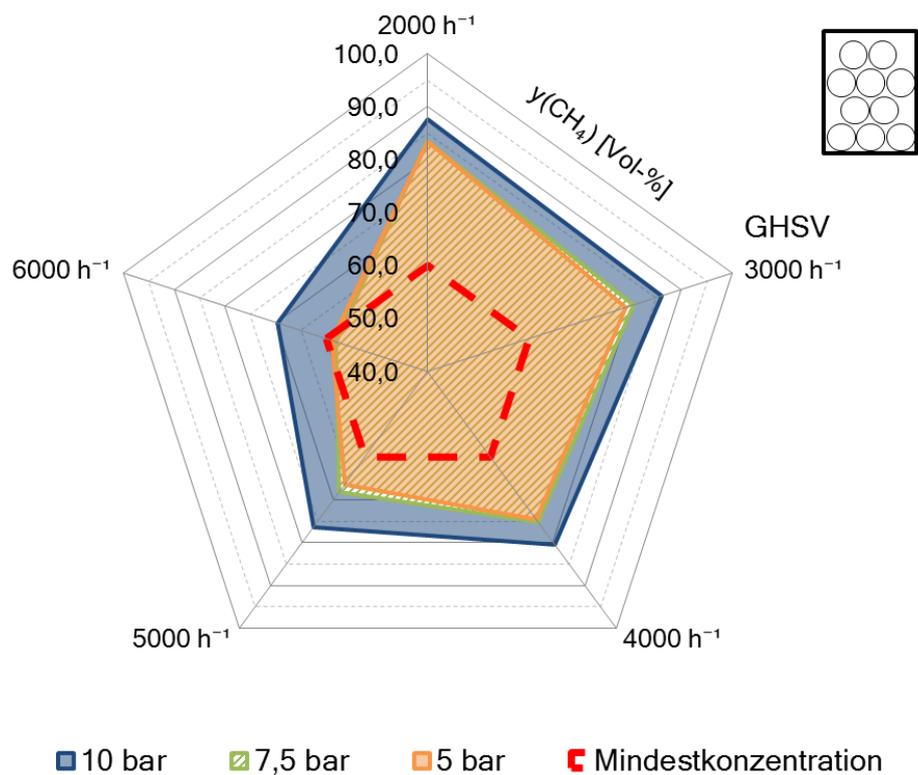
(a) Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.(b) Kugelkatalysator Meth 134<sup>®</sup>, 0,25 L; (Daten von 5 bar und 7,5 bar beinahe ident).

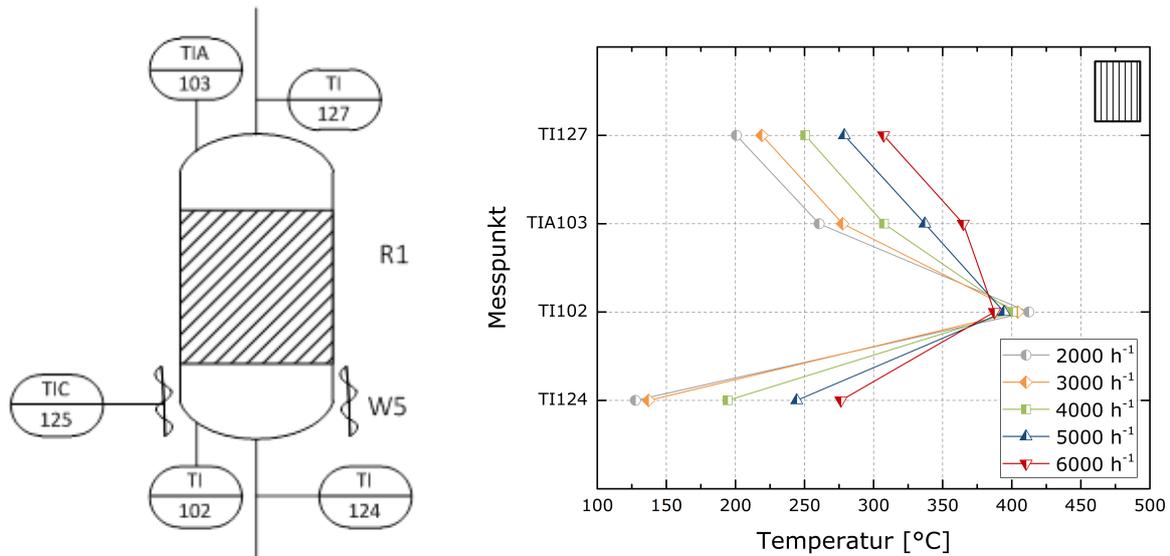
Abbildung 5.1.: Netzdiagramme zur Darstellung eines Betriebsfensters der verschiedenen Katalysatorsysteme. Randbedingungen: Reaktoranzahl: 2, Mindestkonzentration CH<sub>4</sub>=60 Vol-%, Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0.

## 5.4. Wärmemanagement der Reaktoren

Die besonderen Anforderungen an das Wärmemanagement bei der chemischen Methanisierung von  $\text{CO}_2$  wurden eingehend in Kapitel 3 erläutert. Bedingt durch den stark exothermen Charakter der Methanisierung ist der Wärmeabfuhr bzw. der Temperaturführung im Reaktor besonderes Augenmerk zu schenken. Im vorliegenden Verfahrenskonzept steht jedoch nicht die effiziente Kühlung im Vordergrund, sondern die Wärmespeicherfunktion des Verbundes aus Katalysator und Reaktor um den Gesamtprozess besser an variierende Lasten anzupassen. Bei der Konstruktion der Laboranlage spielten diese Anforderungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle, denn als primäre Funktion wurde die Untersuchung von verschiedenen Katalysatorsystemen angestrebt. Auf komplexe Kühlungskonzepte wurde in dieser Entwicklungsstufe bewusst verzichtet. Nachdem die Druckreaktoren während der Inbetriebnahmephase durch sehr massive Behälter getauscht werden mussten (vgl. Kapitel 3.3.2.1), wurde das Temperaturverhalten der Anlage stark beeinflusst. In der ursprünglichen Planung waren nahezu adiabate Reaktoren vorgesehen, was durch eine entsprechende Isolierung realisiert werden sollte. Die Kühlung des heißen Gases erfolgte an Rohrwendeln zwischen den Reaktorstufen. Bedingt durch die enormen Flanschstärken der erneuerten Druckreaktoren wurde das Behältergewicht nahezu verfünffacht, was sich in einer stark veränderten Temperaturführung niederschlug. Um die Reaktoren überhaupt auf die notwendige Starttemperatur zu bringen mussten Begleitheizungen an den unteren Flanschen angebracht werden. Trotz des Energieeintrags durch Begleitheizung und der freiwerdenden Reaktionswärme wurden in den Versuchsreihen geringe Temperaturanstiege beobachtet. Exemplarisch ist dieses Verhalten für den ersten Reaktor R1 bei einem Druck von 5 bar in Abbildung 5.2 dargestellt. In der linken Abbildung 5.2a sind die jeweiligen Temperaturmessstellen verzeichnet. Die Strömungsrichtung erfolgt von unten nach oben, weshalb die Reihenfolge der Messpunkte lautet

- TI124: Gastemperatur Edukt R1,
- TI102: Temperatur unterhalb des Katalysators in R1,
- TIA103: Temperatur oberhalb des Katalysators in R1 und
- TI127: Gastemperatur Produkt R1.

Das Thermoelement TIC125 bezeichnet die Regeltemperatur der Begleitheizung und kann für diese Betrachtung vernachlässigt werden. Analog zur Skizze des Reaktors sind in Abbildung 5.2b die Temperaturverläufe für verschiedene Raumgeschwindigkeiten entlang des Reaktors zu sehen. Von Reaktoreintritt zu Katalysatoranfang erfolgt ein starker Temperaturanstieg, bedingt durch die Begleitheizung des Flansches und der freiwerdenden Reaktionswärme. Bei einer adiabaten Betriebsführung würde die Temperatur oberhalb des Katalysators höhere Werte annehmen, da mehr und mehr Reaktionswärme abgegeben wird. Im vorliegenden Fall herrschen jedoch über dem Katalysator und am Reaktorausritt niedrigere Temperaturen, was auf sehr große Wärmeverluste schließen lässt. Dieses Verhalten wird nicht durch Betriebsdruck oder Katalysator beeinflusst, da bei allen Versuchen ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde.

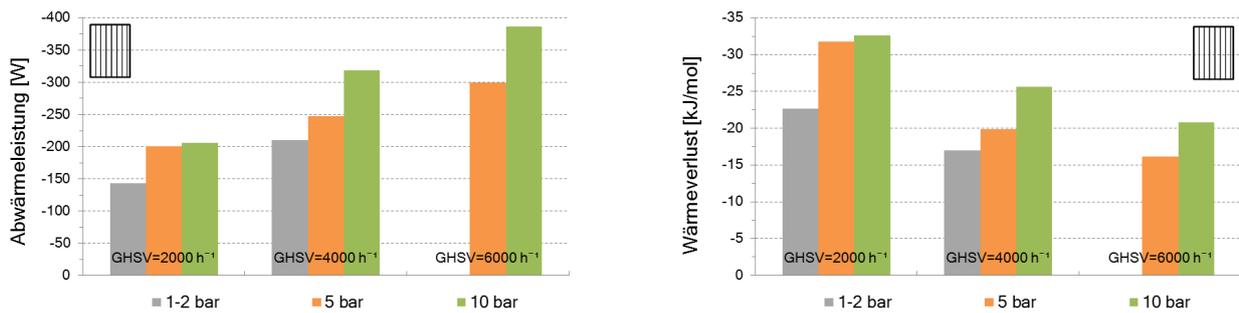


(a) Temperaturmessstellen Reaktor R1.

(b) Temperaturverlauf Reaktor R1.

Abbildung 5.2.: Temperaturverlauf entlang der Messstellen in Reaktor R1; Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p = 5 bar, Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0; Daten aus Versuchsreihe # 11.

Um den Wärmeverlust zu quantifizieren wurde eine einfache Prozesssimulation in Aspen Plus<sup>®</sup> v9.0 erstellt, in welcher ein stöchiometrischer Reaktor entsprechend den Versuchsdaten parametrisiert wird. Für die Berechnung wurden die Temperaturen unterhalb und oberhalb des Wabenkatalysators herangezogen, weshalb der Wärmeverlustterm über den Monolith ermittelt wurde. In absoluten Leistungszahlen steigt der Wärmeverlust mit zunehmender Raumgeschwindigkeit und Druck an, da insgesamt mehr Gas umgesetzt und folglich mehr Reaktionswärme freigesetzt wird, was in Abbildung 5.3a dargestellt ist. Wird die Abwärmemenge auf den Eduktgasstrom bezogen erhält man ein anderes Bild, da bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten höhere Reaktionsumsätze vorliegen. Der Verlauf des Wärmeverlusts pro Mol Reaktionsgas ist in Abbildung 5.3b dargestellt.



(a) Absolute Abwärmleistung in Watt.

(b) Wärmeverlust bezogen auf den Eduktgasstrom.

Abbildung 5.3.: Abwärme des Reaktors R1 in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit und des Betriebsdruckes; Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0; Daten aus Versuchsreihe # 11.

## 6. Ausblick

Die durchgeführten Arbeiten stellen die erste Entwicklungsstufe des angestrebten Methanisierungsverfahrens dar. In umfangreichen Laborversuchen konnte der Betrieb der Wabenkatalysatoren untersucht und mit dem eines kommerziellen Kugelkatalysators verglichen werden. Während im Betriebsverhalten selbst nur geringe Unterschiede feststellbar waren, wurde ein Umsatzdefizit bzw. eine geringere katalytische Aktivität der keramischen Waben nachgewiesen. Um diese Lücke schließen zu können sind weiterführende Arbeiten im Bereich der Katalyse erforderlich, was speziell auf der mikroskalen Ebene erfolgen muss. Dies beinhaltet im Wesentlichen die Verwendung von Promotoren und Stabilisatoren sowie den Einsatz alternativer Substrate und katalytischer Materialien. In einem weiteren Schritt sollen auf der mesoskalen Ebene die Beschichtung und die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsverfahrens verbessert werden. Weiterführend sind an der Laboranlage zusätzliche Versuche notwendig um den Einfluss der Wabengeometrie genauer bewerten zu können. Zudem sollten für künftige Forschungsarbeiten detaillierte Angaben betreffend Katalysatoroberfläche und -masse zur Verfügung stehen, um verschiedene Katalysatorsysteme besser vergleichen und bewerten zu können.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen an der Laborversuchsanlage wurden die Schwierigkeiten des Wärmemanagements diskutiert. Reaktoren in Laborgröße weisen ein sehr schlechtes Verhältnis von Volumen zu Oberfläche auf, weshalb erhebliche Wärmeverluste auftreten die durch Begleitheizungen ausgeglichen werden müssen. Im konkreten Fall sind die Reaktoren aufgrund der hohen Auslegungstemperaturen sehr massiv ausgeführt, was das Wärmemanagement zusätzlich erschwert. Bedingt durch die starre Form der Wabenkatalysatoren kann die Temperatur auch nur an zwei definierten Stellen im jeweiligen Reaktor gemessen werden, weshalb eine genaue Überwachung der Temperaturkurve innerhalb des Katalysators nicht möglich ist.

Aufbauend auf den Erkenntnissen des Versuchsbetriebs werden weitere Umbauten und Verbesserungen an der Laboranlage durchgeführt. Die wichtigsten Punkte dabei sind

- Reduktion der Wärmeverluste durch kürzere Rohrleitungen,
- Reduktion der Reaktorgröße und -masse und
- Verbesserung der Reaktorbeheizung und Isolierung.

In Zusammenarbeit mit einem auf Hochdruckanwendungen spezialisierten Unternehmen, der BHDT, wurden neue Druckbehälter konzipiert. Im Geschäftsfeld der Hochdrucktechnik sind möglichst geringe Wandstärken das entscheidende Kriterium, da so einerseits Material und andererseits Gewicht eingespart wird. Durch aufwändige Berechnungen mit finiten Elementen (FEM) und Einsatz von Kompakt-Flanschen kann eine Gewichtsreduktion von bis zu 80 % erzielt werden [208]. Diese Technologie und Kompakt-Flansche, konkret der BHDT BESTLOC COMPACT FLANGE (NORSOK L-005), wurden zur Neufertigung der Druckbehälter eingesetzt. Die Druckgeräte zur Gasvorwärmung W1-W4 unterscheiden sich optisch nur geringfügig von den Vorgängermodellen, verfügen nun aber über eine Flanschverschraubung, wodurch sie einfach geöffnet werden können. Bei den Reaktoren wurden zusätzliche Änderungen der Innenabmessungen vorgenommen. So wurde der Innendurchmesser auf  $d_i = 80$  mm reduziert, da in weiterer Folge auf den Einsatz eines innenliegenden Keramikrohres verzichtet wird. Die Reaktorhöhe wurde auf eine Länge von 500 mm gekürzt um den Druckbehälter noch kompakter gestalten zu können. Als weitere wesentliche Neuerung sind die Einschweißhülsen für die Temperaturmessung nun als Einschraubhülsen ausgeführt und können je nach Bedarf gewechselt werden. Es

ist vorgesehen Einschraubhülsen in verschiedenen Längen anzuschaffen um die Temperatur innerhalb des Katalysatorbetts zu überwachen. Als Auslegungsbedingungen wurde ein Druck von 21 bar und eine Temperatur von 650 °C festgelegt. Nachdem bei der neuen Ausführung auf das innenliegende Keramikrohr verzichtet wird, ist eine goldgelbe Korrosionsschutzbeschichtung aus Balinit A (Titanitrit TiN) per PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) aufgebracht. Die Druckbehälter werden aus 304H (1.4948 bzw. X6CrNi18-10), einem austenitischem Chrom-Nickel-Edelstahl gefertigt, welcher über exzellente Warmfestigkeiten bei erhöhten Temperaturen verfügt.

In Abbildung 6.1 sind ein neugefertigter Druckreaktor mit den FEM-optimierten Abmessungen im Vergleich zum bis dato eingesetzten Modell zu sehen. Neben dem enormen Größenunterschied wurde das Behälterleergewicht von 190 kg auf 12,5 kg verringert, was einer Gewichtsreduktion von ca. 93 % entspricht. Im Rahmen laufender und zukünftiger Forschungsprojekte sollen die neuen Druckbehälter getestet und folglich das Methanisierungsverfahren weiter verbessert werden, um speziell die Temperaturführung im Reaktor zu verbessern.



(a) Direkter Größenvergleich



(b) Vorgängermodell eingebaut



(c) Neues Modell eingebaut

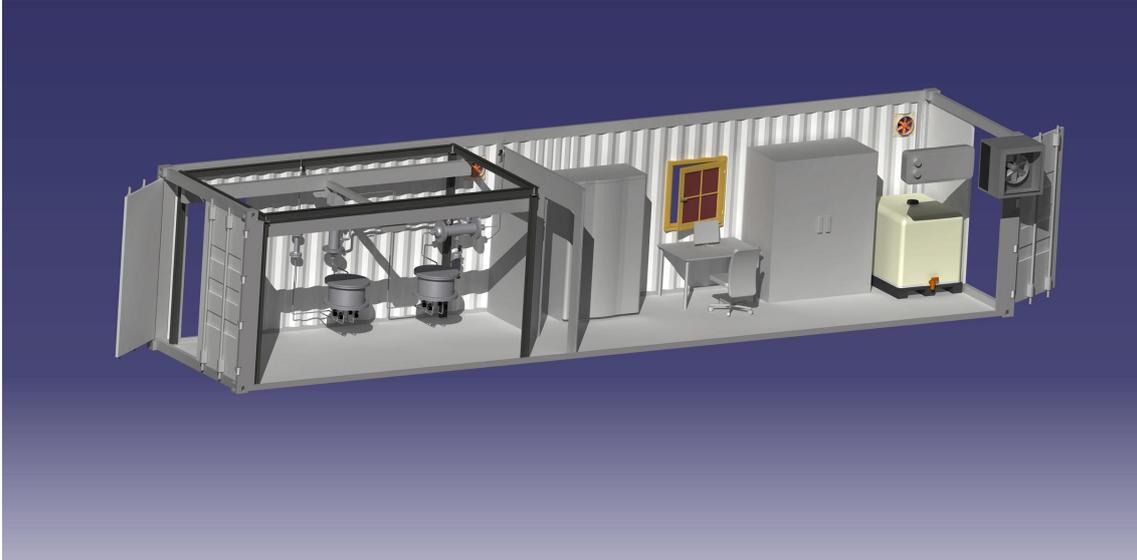
Abbildung 6.1.: Größenvergleich des neugefertigten, FEM-optimierten Druckreaktors (goldgelb) mit dem im Versuchsbetrieb eingesetzten massiven Modell.

Neben der Installation von neuen Druckreaktoren wurde die Laboranlage auch für den Einsatz von CO aufgerüstet, wofür ein Massendurchflussmesser und entsprechende Gaswarngeräte im Gehäuse eingebaut wurden. Durch diese Erweiterung ist möglich andere Kohlenstoffquellen wie Synthese- oder Kuppelgase aus integrierten Stahlwerken in der Methanisierung zu untersuchen. Als zusätzliche Maßnahme wurde ein einfaches Verdampfersystem zur Wasserdampfbeaufschlagung der Eduktgase ergänzt. Um das System möglichst kostengünstig zu halten wurden lediglich eine Dosierpumpe und ein Heizschlauch installiert. Die Dosierpumpe fördert die benötigte Wassermenge in den Heizschlauch wo es

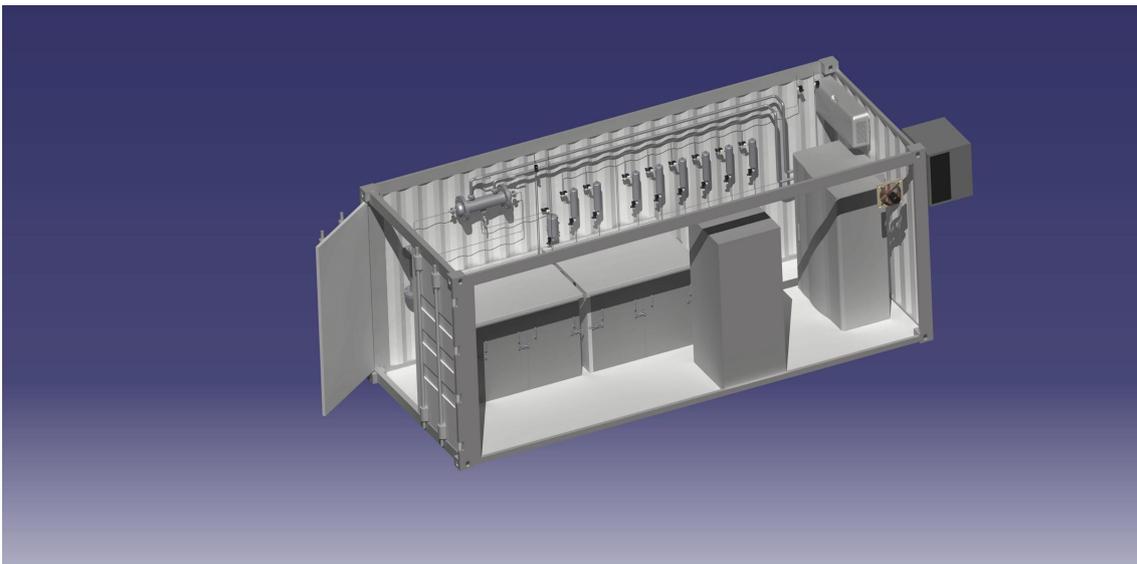
anschließend verdampft und dem Eduktgasstrom beigemischt wird. Durch die Befeuchtung des Gases wird das H:C:O-Verhältnis so beeinflusst, dass eine Kohlenstoffabscheidung (Boudouard-Reaktion) stärker unterdrückt werden kann, was speziell bei Einsatz von CO-haltigen Gasen notwendig sein kann [60].

Aufbauend auf den vorhandenen Erfahrungen aus dem Betrieb der Laboranlage ist als nächster Entwicklungsschritt der Bau einer Versuchsanlage im Containermaßstab angedacht. In Zusammenarbeit mit der OMV, EVN, Christof Industries, TU Wien und der MU Leoben wurde ein Basic Engineering für eine Methanisierung von CO<sub>2</sub> mit anschließender Gasaufbereitung erstellt. Die Demoanlage besteht aus zwei voneinander getrennten Containern, wobei in einem die Methanisierung und im anderen die Membranmodule sowie Verdichter untergebracht sind. Der Methanisierungsprozess umfasst zwei seriell geschaltete Reaktoren, welche wiederum in bis zu vier Kammern unterteilt werden können. Mit der Containeranlage soll es folglich möglich sein, das Teillastverhalten des Prozesses zu untersuchen. Der nachgeschaltete Prozess der Gasaufbereitung wird auf einem höheren Druckniveau betrieben, was zu einer gewissen Entkoppelung der Technologien führt. Die Methanisierung ist erneut auf einen maximalen Druck von 20 bar ausgelegt, während die Gasaufbereitung einen Eingangsdruck von 60 bar zulässt. Die Druckanhebung erfordert einen mehrstufigen Verdichter im Gasaufbereitungscontainer, welcher zwar einen erheblichen Kostenfaktor darstellt, jedoch eine hohe Flexibilität des Nachfolgeprozesses ermöglicht. Durch die Verwendung verschiedener Module in Serien- und/oder Parallelschaltung können schwankende Volumenströme unterschiedlicher Zusammensetzung behandelt werden. 3D-Bilder der geplanten Demoanlage sind in Abbildung 6.2 zu sehen.

Diese Entwicklungsstufe ist für die Weiterverfolgung des Verfahrenskonzepts unerlässlich, da zur fundierten Bewertung und Verbesserung des Wärmemanagements ein Upscaling der Anlage erforderlich ist. Speziell das Wärmespeicherverhalten lässt sich aufgrund des günstigeren Volumen zu Oberfläche Verhältnisses deutlich besser untersuchen. Zudem können Wabenkatalysatoren in Industriegröße ( $A \times B \times H = 150 \times 150 \times 100$  mm) eingesetzt werden, um eine Umsetzung im Realmaßstab besser darstellen zu können. Im vorgeschlagenen Prozess sollen die Wabenkatalysatoren selbst eine Wärmespeicherfunktion übernehmen, verfügen im Vergleich zu Kugelschüttungen, aufgrund des höheren Lückenanteils, jedoch über eine geringere keramische Masse. Welches System bei gleichem Katalysatorvolumen besser als Wärmespeicher geeignet ist, auch hinsichtlich einer gleichbleibenden katalytischen Aktivität ist eine der offenen Forschungsfragen. Ein interessanter Ansatz wäre den Druckverlust über den Katalysator als Vergleichsbasis heranzuziehen. Durch den höheren Lückenanteil des Monolithen gegenüber der Schüttkatalysatoren ist es möglich, bei gleichem Druckverlust ein größeres Katalysatorvolumen einzubringen. Dies fördert einerseits den Reaktionsumsatz und andererseits kann es das Defizit an Speichermasse ausgleichen. Laut Boger et.al. [209] beträgt der längenspezifische Druckverlust einer Kugelschüttung ( $d = 2$  mm) in etwa das 100-fache eines Monolithen mit einer Zelldichte von 100 cpsi, weshalb hier großes Potential zu erwarten ist.



(a) Methanisierungscontainer 40 Fuß



(b) Gasaufbereitungscontainer 20 Fuß

Abbildung 6.2.: 3D-Ansicht der Demonstrationsanlage im Containermaßstab; © Christof Industries.

## 7. Zusammenfassung

Die im Pariser Abkommen beschlossenen Vorgaben zum Schutz des Klimas sehen eine drastische Reduktion der Treibhausgasemissionen in den nächsten Jahrzehnten vor. Um diese Ziele zu erreichen müssen die Energieeffizienz erhöht und fossile Energieträger durch Erneuerbare substituiert werden. Nachdem die Energieversorgungssysteme jedoch größtenteils auf zentralisierten und großskaligen Kraftwerksanlagen beruhen, führen die Änderungen im Energiebereitstellungssektor zu einer Reihe von Herausforderungen. Durch das volatile Erzeugungsprofil von Wind- und Photovoltaikanlagen ist mit einem zunehmenden Energiespeicherbedarf zu rechnen. Entsprechend dem Substitutionsgrad steigt auch die notwendige Speicherkapazität an, die nach dem heutigen Stand des Wissens nicht durch Batterie-, Druckluftspeicher oder Pumpspeicherkraftwerke bereitgestellt werden kann. Eine aussichtsreiche Option ist die Konversion der elektrischen Energie in einen stofflichen Energieträger wie  $H_2$ ,  $CH_4$  oder flüssige Kohlenwasserstoffe. Dazu wird elektrische Energie in einer Wasserelektrolyse eingesetzt um Wasser in  $H_2$  und  $O_2$  zu spalten. Wasserstoff ist ein heizwertreicher Energieträger und kann in Brennstoffzellen ohne Treibhausgasemissionen verbrannt werden. Allerdings ist für die Versorgung mit  $H_2$  keine flächendeckende Infrastruktur vorhanden und zudem sind keine großtechnischen Speichermöglichkeiten verfügbar. Demgegenüber steht ein gut ausgebautes Erdgasnetz, das bereits in großen Teilen Europas miteinander verbunden ist. Ebenso kann auf bestehende Speicherkapazitäten in Kavernen- oder Porenspeicher zurückgegriffen werden. Zur Nutzung dieser Infrastruktur kann  $H_2$  entweder zu geringen Anteilen dem Erdgas beigemischt oder mit einer Kohlenstoffquelle wie  $CO_2$  zu  $CH_4$ , dem Hauptbestandteil von Erdgas, umgesetzt werden. Die Reaktion von  $H_2$  und  $CO_2$  zu  $CH_4$  und Wasserdampf wird als Methanisierung bezeichnet und wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckt. Seit Mitte des Jahrhunderts wurde eine Vielzahl von Festbett-, Wirbelschicht- und Dreiphasenverfahren zur katalytischen Methanisierung von Synthesegasen entwickelt, wobei nur wenige im kommerziellen Maßstab realisiert wurden. Sämtliche Entwicklung eint die Anwendung in der Kohletechnik. Dabei wird in großskaligen Anlagen durch Kohlevergasung ein Synthesegas erzeugt, welches nach aufwändiger Aufbereitung in katalytischen Methanisierungsprozessen zur Herstellung eines Erdgassubstituts (SNG) verwendet wird. Diese Prozesse wurden für eine konstante Last bei gleichbleibender Gasqualität entwickelt und sind nicht an die Anforderungen einer volatilen Energiespeicherung angepasst. Dementsprechend bedarf die Methanisierung einer Weiterentwicklung hinsichtlich Lastflexibilität, Skalierbarkeit und Stand-By-Verhalten.

Um den gestellten Anforderungen gerecht zu werden wurde ein Methanisierungsverfahren mit neuartigen keramischen Wabenkatalysatoren entwickelt. In Festbettverfahren werden üblicherweise kugel- oder pelletförmige Katalysatorschüttungen eingesetzt. Monolithische Katalysatoren bieten den Vorteil einer gleichmäßigen Durchströmung, was Hot-Spots vermeidet und den Druckverlust reduziert. Zudem weisen sie aufgrund der geringen axialen Rückvermischung eine hohe Produktselektivität auf. Demgegenüber stehen der erhöhte Produktionsaufwand was wiederum mit Kosten verbunden ist. Das Grundmaterial der eingesetzten keramischen Waben besteht aus dem Ringsilikat Cordierit  $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ , welches über sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit, geringe Wärmeausdehnung und -leitung verfügt und deshalb häufig in Form von Wärmespeicherwaben in regenerativen Wärmerückgewinnungsanlagen eingesetzt wird. Per Tauchbeschichter wird eine oxidische Deckschicht aus  $\gamma-Al_2O_3$  oder  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $t-ZrO_2$  aufgebracht. Diese Beschichtung liefert die benötigte Porenstruktur und hohe Oberfläche für die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung mit  $Ni(NO_3)_2$ . Zur Aktivierung des Katalysators muss das Nickelnitrat mit  $H_2$  zu Nickel reduziert werden, was im eingebauten Zustand

innerhalb der Methanisierungsanlage geschieht. Nickel eignet sich sehr gut zur Katalyse der Methanisierungsreaktion und besticht gegenüber anderen Materialien mit einer hohen Selektivität und einem sehr guten Preis/Leistungs-Verhältnis. Durch die gute Temperaturwechselbeständigkeit der keramischen Grundmasse sollen die Waben neben der katalytischen Wirkung auch eine Wärmespeicherfunktion innerhalb der Reaktoren einnehmen. Dazu wurde das Reaktordesign verändert, indem für den industriellen Maßstab anstelle der gängigen Reaktorkaskaden ein Hordenreaktor eingesetzt wird. Hordenreaktoren bieten den Vorteil einer kleineren Oberfläche, weshalb die Wärmeverluste im Vergleich zu einzelnen Reaktoren geringer ausfallen. Durch eine Unterteilung der jeweiligen Horden (Reaktionsstufen) in bis zu vier Kammern, welche einzeln angeströmt werden können, kann die Lastflexibilität deutlich erhöht werden. So ist es bei geringem  $H_2$ -Angebot möglich mehrere Kammern abzuschalten, was die Teillastfähigkeit positiv beeinflusst. Durch Auslegung der Katalysatorwaben bzw. des Reaktors auf eine geringe Raumeschwindigkeit sind auch entsprechende Reserven hinsichtlich Überlasten vorhanden.

Um die Umsetzung des Verfahrens zu ermöglichen wurde in einem ersten Entwicklungsschritt eine Laborversuchsanlage zur chemischen Methanisierung von  $CO_2$  errichtet. Im Labormaßstab wurde aufgrund von schlechter Handhabbarkeit und Kosteneffizienz auf einen Hordenreaktor verzichtet und eine Kaskade aus drei Reaktoren installiert. Die Laboranlage ist für einen Betriebsdruck von bis zu 20 bar und maximale Eduktgasvolumenströme von 50 NL/min ( $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  und  $N_2$ ) ausgelegt. Begleitheizungen sorgen für die Einhaltung der notwendigen Starttemperatur von 200 °C, da es bei Verwendung von Nickelkatalysatoren unterhalb der Temperatur zur Bildung von toxischem  $[Ni(CO)_4]$  kommen kann. Zudem weisen die Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen nur geringe Aktivitäten auf. Die Laboranlage dient zur Untersuchung und Bewertung der neuartigen Wabenkatalysatoren, welche in umfangreichen Versuchsreihen eingesetzt wurden. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden Vergleichsversuche mit einem kommerziellen Nickelkatalysator Meth134<sup>®</sup> (kugelförmig) der Firma C&CS catalysts & chemical specialities durchgeführt.

In den Versuchsreihen wurden verschiedene Konfigurationen der Wabenkatalysatoren untersucht. Dabei konnten Wabengänge (100 - 145,5 mm), Zelldichte (82 - 300 cpsi), oxidische Beschichtung ( $\gamma-Al_2O_3$ , t-ZrO<sub>2</sub>) sowie die Reaktoranzahl variiert werden. In den ersten Versuchsreihen wurde die grundlegende Funktion des Wabenkatalysators ( $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$  mm, 82 cpsi,  $\gamma-Al_2O_3$ ) in einer Reaktorstufe überprüft. Die Ergebnisse zeigten eine deutliche Abhängigkeit von Druck und Raumeschwindigkeit, wobei ein hoher Druck bei niedriger Raumeschwindigkeit zu den höchsten Reaktionsumsätzen führte. Vergleichsversuche mit dem kommerziellen Produkt offenbarten eine hohe Übereinstimmung im Betriebsverhalten, jedoch konnten gegenüber dem Wabenkatalysator deutlich höhere  $CH_4$ -Konzentrationen im Produktgas erzielt werden. Durch eine Verbesserung der Aktivierungsprozedur konnte die Lücke erheblich verkleinert werden. Der Einsatz von längeren Katalysatorwaben ( $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 145,5$  mm, 82 cpsi,  $\gamma-Al_2O_3$ ) erwies sich als nicht gewinnbringend, da bei gleichen Versuchsbedingungen signifikant niedrigere Reaktionsumsätze erzielt wurden, was auf die erschwerte Beschichtung der Kanäle und auf Behinderungen des Stofftransports in den Kanälen zurückgeführt werden kann. Die Erhöhung der Zelldichte konnte aufgrund mangelnder Verfügbarkeit der Waben nicht isoliert von der Wabengänge untersucht werden, jedoch wurde ein grundsätzlich positiver Einfluss festgestellt. Durch den mehrstufigen Betrieb von bis zu drei Reaktoren konnten in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen ( $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$  mm, 82 cpsi,  $\gamma-Al_2O_3$ ) Methangehalte im Produktgas von über 75 Vol-% nachgewiesen werden. Zudem kann durch eine mehrstufige Reaktionsführung der Einfluss von negativen Betriebsbedingungen zum Teil ausgeglichen werden.

Aus der Vielzahl an Laborversuchen konnten präferierte Betriebsbedingungen und Katalysatorkonfigurationen abgeleitet werden:

- Katalysatorkonfiguration:  $A \times B \times H = 50 \times 50 \times 100$  mm, 82 cpsi,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,
- Druck  $p = 10$  bar,
- Raumgeschwindigkeit  $GHSV = 3000$  h<sup>-1</sup>,
- Reaktortemperatur  $T = 300\text{-}400$  °C und
- Reaktoranzahl  $\geq 2$ .

Um das Produktgas der Methanisierung in das österreichische Erdgasnetz einspeisen zu können, muss die Gasqualität den Vorgaben der ÖVGW-Richtlinie G31 entsprechen. Darin sind, neben weiteren Grenzwerten, ein Mindestgehalt von CH<sub>4</sub> sowie Maximalkonzentrationen an H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> festgehalten. Für die Methanisierung lassen sich Anforderungen auf eine CH<sub>4</sub>-Zielkonzentration von  $\geq 96$  Vol-% zusammenfassen, welche durch die katalytische Umsetzung alleine jedoch nicht erreicht werden können, weshalb die Prozesskette um einen Aufbereitungsschritt erweitert wurde. Um gleichzeitig H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> aus CH<sub>4</sub> abzutrennen sind membranbasierte Verfahren besonders gut geeignet. Dabei fallen die Störkomponenten H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> niederdruckseitig im Permeat an, während das Produkt CH<sub>4</sub> druckseitig im Retentat verbleibt und direkt weiterverwendet werden kann. Nachdem sowohl Methanisierung, Membran-Gasaufbereitung und Gaseinspeisung erhöhte Drücke benötigen, können weitere Synergien in der Prozessverschaltung genutzt werden. In einem Proof-of-Concept wurde ein Anlagenverbund aus Methanisierung und Gasaufbereitung realisiert um den Funktionsnachweis zu erbringen. Die Laboranlage zur Gaskonditionierung wurde von einer Arbeitsgruppe der TU Wien bereitgestellt, welche sich seit Jahren intensiv mit dem Einsatz von Polyimid-Membranen zur Aufbereitung von Biogasen beschäftigt. Die gemeinsamen Versuche zeigten, dass bei Wahl geeigneter Betriebsbedingungen (hohe Drücke) und passender Membrankonfektionierung die Zielkonzentration von 96 Vol-% CH<sub>4</sub> erreicht werden konnte.

Aufbauend auf den Vorarbeiten der Verschaltung von Methanisierung und Gasaufbereitung wurde ein weiteres Verfahrenskonzept im Labormaßstab erprobt. Es umfasste eine zweistufige Fermentation zur Erzeugung eines H<sub>2</sub>-haltigen Biogases, welches nach einer Vorbehandlung zur Abtrennung von H<sub>2</sub>S und höheren Kohlenwasserstoffen methanisiert und anschließend zu einspeisefähigem Erdgas aufbereitet wurde. Erneut konnte bei geeigneten Betriebsbedingungen die Zielvorgabe von 96 Vol-% CH<sub>4</sub> erreicht werden. Die entscheidende Einflussgröße war wiederum der Betriebsdruck und die Auswahl eines geeigneten Membranmoduls. Die Gaszusammensetzung nach der biogenen Stufe oder der Methanisierung spielen dabei eine untergeordnete Rolle.

Die Laboranlage wurde während der gesamten Versuchszeit stetig weiterentwickelt und Verbesserungen vorgenommen, jedoch konnten nicht alle nachteiligen Eigenschaften behoben werden. So traten in den Reaktoren große Wärmeverluste auf, welche hauptsächlich auf die erheblichen Wandstärken und Flanschdicken der Druckapparate zurückgeführt werden konnten. Um dieses Problem zu beheben wurden in Zusammenarbeit mit einem auf Hochdruckapparate spezialisierten Unternehmen neue Druckreaktoren gefertigt, welche ein um etwa 93 % geringeres Gewicht aufweisen. Zudem wurden eine Möglichkeit zur Versorgung der Anlage mit CO sowie ein Verdampfersystem zur Befeuchtung des Eduktgases installiert. Durch diese Anpassungen können nun auch anderweitige Kohlenstoffquellen wie Synthesegase oder Kuppelgase aus integrierten Stahlwerken für die Methanisierung eingesetzt werden.

Die gesammelten Erkenntnisse aus allen Versuchsreihen lieferten die Grundlage für die Auslegung einer Anlage in Containergröße. Sie umfasst einerseits einen zweistufigen Methanisierungsprozess in welchem erstmals die Unterteilung der Reaktoren in einzelne Kammern untersucht werden soll und andererseits einen getrennten Container zur Gasaufbereitung. Während die Methanisierung für Drücke bis 20 bar ausgelegt wurde, kann die Membran-Gasaufbereitung bei bis zu 60 bar betrieben werden, was konstant

hohe Produktgasqualitäten gewährleisten soll. Das Anlagenkonzept sieht einen maximalen einseitigen Volumenstrom von  $17,5 \text{ Nm}^3$  vor und ist ein notwendiges Bindeglied zwischen Laboranlage und Umsetzung im Demonstrationsmaßstab.

## 8. Verzeichnisse

### 8.1. Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
AEC	Alkaline Electrolysis Cell; Alkalische Elektrolyse
AG	Aktiengesellschaft
AI	Analog Input
ANM	Activated nonwoven carbon material; Aktivkohlefasern
AO	Analog Output
AV	Area Velocity, Flächengeschwindigkeit
BMFWF	Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft
BMWFJ	Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend
CCC	Carbon Capture/Cycling
CCR	Carbon Capture and Recycling
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization; Alternativ: Carbon Capture and Usage
CDRA	Carbon Dioxide Removal Assembly
CNG	Compressed Natural Gas
cpsi	Channels per square inch
DI	Digital Input
EE	erneuerbar erzeugt; erneuerbare Energie
EI	Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz
etc.	et cetera
Fa.	Firma
FFG	Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
ggf.	gegebenenfalls
GGW	Gleichgewicht
Glg.	Gleichung
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, Raumeschwindigkeit
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GSA	Geometric Surface Area
GuD	Gas- und Dampfkraftwerk
IWES	Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik
JKU Linz	Johannes Kepler Universität Linz
k.A.	keine Angaben
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LEL	Lower Explosion Limit, siehe auch UEG
LKW	Lastkraftwagen
LNG	Liquefied Natural Gas, Flüssigerdgas
max	maximal, Maximum
MB	Messbereich
MEA	Monoethanolamin
MFC	Massflow Controller; Massendurchflussregler

MFM	Massflow Meter; Massendurchflussmesser
min	minimal, Minimum
o.ä.	oder ähnliches
OFA	Open Frontal Area
OGA	Oxygen Generator Assembly
PEMEC	Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell, Saure Elektrolyse
PLS	Prozessleitsystem
PtG	Power to Gas; Alternativ: P2G
PV	Photovoltaik
rel.	relativ
RED	Renewable Energy Directive
RLY	Relais
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
RZA	Raumzeitausbeute (space time yield)
SNG	Substitute Natural Gas; Alternativ: Synthetic Natural Gas
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell; Hochtemperaturelektrolyse
sog.	sogenannt/e
TU	Technische Universität
TVT	Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystal
u.a.	und andere
UEG	Untere Explosionsgrenze, siehe auch LEL
v.a	vor allem
vgl.	vergleiche
vs.	versus
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
WL	Wärmeleitfähigkeit
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
z.B.	zum Beispiel
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung

## 8.2. Symbolverzeichnis

$A$	$[m^2]$	Fläche
$A_{frei}$	$[m^2]$	freie Katalysatorfläche
$A$	$[m]$	Kantenlänge Wabe
$A_i$	$[-]$	Ausbeute
$a$	$[m^2/m^2]$	spezifische Phasengrenzfläche
$AV$	$[m/h]$	Flächengeschwindigkeit
$B$	$[m]$	Kantenlänge Wabe
$c$	$[mol/m^3]$	Stoffmengenkonzentration
$D$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
$D, d$	$[mm], [m]$	hydraulischer Durchmesser
$Ed$	$[-]$	Empfindlichkeitsdrift
$GSA$	$[in^2/in^3]$	Geometric Surface Area
$GHSV$	$[1/h]$	Raumgeschwindigkeit
$\Delta G_R$	$[J/mol]$	molare freie Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie)
$\Delta H_R$	$[J/mol]$	molare Reaktionsenthalpie
$H$	$[m]$	Länge Wabe
$j$		flächenbezogene Stromgröße
$K_A$	$[-]$	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
$L$	$[-]$	Anzahl aktiver Zentren
$L$	$[mm]$	Zellbreite
$l$	$[-]$	Anzahl der freien aktiven Zentren
$Law$	$[-]$	Linearitätsabweichung
$Ms$	$[Vol - \%]$	Messspanne (Gasanalytik)
$Mw$	$[Vol - \%]$	Messwert (Gasanalytik)
$n$	$[mol]$	Stoffmenge
$n$	$[1/in^2]$	Zelldichte
$N$	$[-]$	Totale Kanalzahl des Wabenkörpers
$\dot{n}$	$[mol/h]$	Molenstrom
$Np$	$[-]$	Nullpunktsdrift
$OF$	$[m^2]$	Oberfläche
$OFA$	$[-]$	Open Frontal Area
$p$	$[Pa]$	Druck
$\dot{Q}$	$[W]$	Wärmestrom
$\dot{Q}_{üW}$	$[J/(m^3s)]$	Quellterm in der Wärmebilanz
$R$	$[(Pam^3)/(molK)]$	Allgemeine Gaskonstante
$Re$	$[-]$	Reynolds-Zahl
$R_i$	$[mol/(m^3s)]$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente $i$
$R$	$[mm]$	Abrundungsradius
$r$	$[mol/(m^3s)]$	Reaktionsgeschwindigkeit
$Recovery$	$[-]$	Ausbeute (Gasaufbereitung)
$RZA$	$[mol/(m^3h)]$	Raumzeitausbeute
$SC$	$[-]$	Stage Cut
$Sj$	$[mol/h]$	Molenströme $\dot{S}_1$ - $\dot{S}_4$
$Sel$	$[-]$	Selektivität
$SF$	$[-]$	Sonstige Fehler (Gasanalytik)
$T$	$[K]$	Temperatur
$T$	$[°C]$	Temperatur
$t$	$[s]$	Zeit

$t$	[mm]	Wandstärke Zelle
$U_i$	[-]	Umsatz
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$\dot{V}$	[L/min]	Volumenstrom
$w$	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit
$W$	[-]	Anzahl vergangener Wochen seit letzter Kalibrierung (Gasanalytik)
$Wh$	[-]	Wiederholpräzision
$x$	[m]	allgemeine Ortskoordinate
$x_i$	[-]	feuchte Gaskonzentration der Komponente i
$y_i$	[-]	trockene Gaskonzentration der Komponente i
$\beta$	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
$\epsilon$	[-]	Gleichgewichtsumsatz
$\epsilon$	[-]	Lückengrad, Porosität
$\eta$	[Pa · s]	dynamische Viskosität
$\lambda$	[W/m]	Wärmeleitkoeffizient
$\nu$	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\tau$	[s]	Verweilzeit
$\Theta$	[-]	Bedeckungsgrad
®	[-]	Registered Trade Mark
©	[-]	Copyright

### 8.3. Indizes-Verzeichnis

#### Indizes unten

<i>a</i>	außen
<i>A</i>	Adsorption
<i>ads</i>	adsorbierte Spezies (an Katalysatoroberfläche)
<i>Bulk</i>	Bulk-Katalysator (Schüttkatalysator)
<i>C</i>	Temperatur in °Celsius
<i>h</i>	hydraulisch (Bsp. Durchmesser)
<i>i</i>	Komponente
<i>i</i>	innen (Bsp. Durchmesser)
<i>j</i>	Reaktion
<i>k</i>	Komponente
<i>K</i>	Temperatur in Kelvin
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>L</i>	Leitung
<i>m</i>	molar
<i>R</i>	Reaktion
<i>R</i>	Reaktor
<i>Std</i>	Standardbedingungen
<i>W</i>	Wärme
<i>Wabe</i>	Wabenkatalysator
0	Anfangszustand

#### Indizes oben

0	Normzustand; Anfangszustand
<i>B</i>	Betriebszustand
<i>G</i>	Gasphase
<i>j</i>	Nr. Molenstrom
<i>P</i>	Partikel
<i>S</i>	Oberfläche
*	Gleichgewicht
·	Größe pro Zeit (z.B. Volumenstrom)

## 8.4. Literaturverzeichnis

- [1] EPA, United States Environmental Protection Agency. Global Greenhouse Gas Emissions Data, 2017. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> [cited 2017-09-14].
- [2] United Nations. Paris Agreement, 2015. URL: [http://unfccc.int/paris\\_agreement/items/9485.php](http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php) [cited 14.12.2016].
- [3] Mark Zachary Jacobson. *Air pollution and global warming: History, science, and solutions*. Cambridge University Press, New York, 2nd ed. edition, 2012, 978-1-107-69115-5.
- [4] Florian Ausfelder. Wie beeinflusst Kohlendioxid das Klima? In Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Florian Ausfelder, and Wolfgang von Rybinski, editors, *Feuerlöscher oder Klimakiller*, pages 6–13. Frankfurt/Main, 2010.
- [5] Josh Hrala. Ireland Is Set to Become the First Country to Completely Stop Funding Fossil Fuels: Goodbye, coal and oil, 02/2017. URL: <http://goo.gl/3eBYoO> [cited 20.02.2017].
- [6] Handelsblatt. Systemrelevanz entscheidet - Energiekonzerne wollen alte Kraftwerke abschalten, 2013, Handelsblatt. URL: <https://goo.gl/ELnbnp> [cited 29.10.2013].
- [7] Florian Ausfelder, editor. *Von Kohlehalden und Wasserstoff: Energiespeicher - zentrale Elemente der Energieversorgung*. Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Frankfurt am Main, 2013, 978-3-9809691-5-4.
- [8] Florian Ausfelder, Christian Beilmann, Martin Bertau, Sigmar Bräuninger, Angelika Heinzl, Renate Hoer, Wolfram Koch, Falko Mahlendorf, Anja Metzelthin, Marcell Peuckert, Ludolf Plass, Konstantin Räuichle, Martin Reuter, Georg Schaub, Sebastian Schiebahn, Ekkehard Schwab, Ferdi Schüth, Detlef Stolten, Gisa Teßmer, Kurt Wagemann, and Karl-Friedrich Ziegahn. Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung: Energy Storage Technologies as Options to a Secure Energy Supply. *Chemie Ingenieur Technik*, 87(1-2):17–89, 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201400183>, doi:10.1002/cite.201400183.
- [9] K. P. Felberbauer, M. Kloess, G. Jungmeier, R. Haas, K. Königshofer, W. Prügler, J. Pucker, R. Rezanja, M. Beermann, and A. Wenzel. *Energiespeicher der Zukunft: Energiespeicher für erneuerbare Energie als Schlüsseltechnologie für zukünftige Energiesysteme*, 2012, Joanneum Research Graz.
- [10] Manuel Götz, Dominic Buchholz, and Siegfried Bajohr. Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz. *energie - wasser-praxis*, (05):72–76, 2011. URL: [http://www.fachzeitschriften-wvgw.de/ewp\\_0511/files/ewp\\_0511\\_internet\\_gesamt-pdf.pdf](http://www.fachzeitschriften-wvgw.de/ewp_0511/files/ewp_0511_internet_gesamt-pdf.pdf).
- [11] Deutsche Energie-Agentur. <http://www.powertogas.info/>. URL: <http://www.powertogas.info/> [cited 03.05.2017].
- [12] Deutsche Energie-Agentur. Thesenpapier: Technik und Technologieentwicklung. URL: [http://www.powertogas.info/fileadmin/content/Downloads\\_PtG\\_neu/PowertoGas\\_Thesenpapier\\_Technik.pdf](http://www.powertogas.info/fileadmin/content/Downloads_PtG_neu/PowertoGas_Thesenpapier_Technik.pdf) [cited 18.07.2017].
- [13] Deutsche Energie-Agentur. Eckpunkte einer Roadmap Power to Gas. URL: [https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Themen\\_und\\_Projekte/Energiedienstleistungen/Strategieplattform\\_Power\\_to\\_Gas/Eckpunkte\\_Roadmap\\_Power\\_to\\_Gas.pdf](https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Themen_und_Projekte/Energiedienstleistungen/Strategieplattform_Power_to_Gas/Eckpunkte_Roadmap_Power_to_Gas.pdf) [cited 18.07.2017].

- [14] Power to Gas: Eine innovative Systemlösung auf dem Weg zur Marktreife, Deutsche Energie-Agentur, Berlin. URL: [http://www.powertogas.info/fileadmin/user\\_upload/downloads/Broschueren/131231\\_dena\\_Broschuere\\_Fakten\\_PowertoGas.pdf](http://www.powertogas.info/fileadmin/user_upload/downloads/Broschueren/131231_dena_Broschuere_Fakten_PowertoGas.pdf) [cited 24.02.2014].
- [15] Hans-Peter Beck, Bernd Engel, Lutz Hofmann, Roland Menges, Thomas Turek, Hartmut Weyer, Ralf Benger, Katrin Beyer, Stefan Brenner, Franziska Funck, Robert Güttel, Jens Zum Hingst, Aime Mbuy, Christine Minke, Christoph Neumann, Serge A. Runge, Jens-Peter Springmann, Daniel Unger, Lukas Wnuk Lipinski, and Andreas Becker. Eignung von Speichertechnologien zum Erhalt der Systemsicherheit: Abschlussbericht, 08.03.2013, Energie-Forschungszentrum Niedersachsen, Goslar.
- [16] Dirk Uwe Sauer. Optionen zur Speicherung elektrischer Energie in Energieversorgungssystemen mit regenerativer Stromerzeugung. *Solarzeitalter*, 4:12–34, 2006. URL: [http://www.eurosolar.de/de/images/stories/pdf/SZA-4\\_06\\_Sauer Optionen\\_Speicher\\_layout.pdf](http://www.eurosolar.de/de/images/stories/pdf/SZA-4_06_Sauer Optionen_Speicher_layout.pdf).
- [17] Andreas Friedrich. Wasserstoff als Chemischer Speicher: Erzeugung, Verteilung und Speicherung, 2012, Institut für Technische Thermodynamik Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. URL: [http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/ess\\_2012/Friedrich\\_Wasserstoff\\_Chemische\\_Speicher.pdf](http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/ess_2012/Friedrich_Wasserstoff_Chemische_Speicher.pdf) [cited 16.10.2012].
- [18] Siegfried Bajohr and Thilo Henrich. Entwicklung eines Verfahrens zur Methanisierung von biomassestämmigem Synthesegas in Wabenkatalysatoren. *GWF, Gas - Erdgas*, 150(1-2):45–51, 2009.
- [19] Siegfried Bajohr, Manuel Götz, Frank Graf, and Felix Ortloff. Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur. *gwf-Erdgas*, 152(4):200–210, 2011. URL: <http://www.dvgw-innovation.de/fileadmin/dvgw/angebote/forschung/innovation/pdf/speicherung.pdf>.
- [20] Siegfried Bajohr, Manuel Götz, Frank Graf, and Thomas Kolb. Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette. *gwf-Gas-Erdgas*, 153(5):328–335, 2012.
- [21] Siegfried Bajohr, Frank Graf, and Manuel Götz. Bewertung der Kopplung von PtG-Konzepten mit einer Biomassevergasung. *gwf-Gas-Erdgas*, 154(4):222–227, 2013. URL: [https://www.di-verlag.de/media/content/gwf-GE/gwf\\_Gas\\_4\\_13/gwf-GE\\_04\\_2013\\_Fachbeitrag-Bajohr.pdf?xaf26a=01f9f0b9abaa5e2f70db0653efd27f77](https://www.di-verlag.de/media/content/gwf-GE/gwf_Gas_4_13/gwf-GE_04_2013_Fachbeitrag-Bajohr.pdf?xaf26a=01f9f0b9abaa5e2f70db0653efd27f77).
- [22] Siegfried Bajohr, Dominik Schollenberger, Dominic Buchholz, Thomas Weinfurtner, and Manuel Götz. Kopplung der PtG-Technologie mit thermochemischer Biomassevergasung: Das KIC-Projekt "DemoSNG". *gwf-Gas-Erdgas*, 155(7-8):470–475, 2014.
- [23] Siegfried Bajohr, Dominik Schollenberger, and Manuel Götz. Methanation with Honeycomb Catalysts. In *Presentations of the 2nd Nuremberg Workshop: Methanation and Second Generation Fuels*, 2014.
- [24] Dimosthenis Trimis and Stephan Anger. Potenzial der thermisch integrierten Hochtemperatur-elektrolyse und Methanisierung für die energiespeicherung durch Power-to-Gas (PtG). *gwf-Gas-Erdgas*, 155(1-2/2014):50–59, 2014.
- [25] Manuel Götz, Dominic Buchholz, and Siegfried Bajohr. Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz. *bbr Sonderheft: Neue Leitungsnetze - Netzausbau*, pages 14–19, 2011. URL: [http://www.erdgas-innovativ-nutzen.de/wp-content/uploads/2011/08/bbr\\_Neue\\_Netze\\_14\\_19\\_Goetz.pdf](http://www.erdgas-innovativ-nutzen.de/wp-content/uploads/2011/08/bbr_Neue_Netze_14_19_Goetz.pdf).

- [26] Manuel Götz, Siegfried Bajohr, Frank Graf, Rainer Reimert, and Thomas Kolb. Einsatz eines Blasen säulenreaktors zur Methansynthese: Application of a Slurry Bubble Column Reactor for the Production of Substitute Natural Gas. *Chemie Ingenieur Technik*, 85(7):1146–1151, 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201200212>, doi:10.1002/cite.201200212.
- [27] Manuel Götz, Felix Ortloff, Rainer Reimert, Omar Basha, Badie I. Morsi, and Thomas Kolb. Evaluation of Organic and Ionic Liquids for Three-Phase Methanation and Biogas Purification Processes. *Energy Fuels*, 27(8):4705–4716, 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ef400334p>, doi:10.1021/ef400334p.
- [28] Manuel Götz. *Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor*. Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruhe, 2014. URL: <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000044909> [cited 11.06.2015].
- [29] Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, and Thomas Kolb. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85:1371–1390, 2016. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115301610>, doi:10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [30] Harald Horn, Thomas Kolb, Dimosthenis Trimis, and Josef Klinger. Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Jahre 2015: DVGW-Forschungsstelle am EBI, Forschungsstelle für Brandschutztechnik und Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW). *gwf-Gas+Energie*, 157(6):498–521, 2016.
- [31] Stefan Rönsch and Andreas Ortwein. Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(8):1200–1208, 2011. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.201100013/pdf>, doi:10.1002/cite.201100013.
- [32] Stefan Rönsch, Steffi Matthischke, Markus Müller, and Philipp Eichler. Dynamische Simulation von Reaktoren zur Festbettmethanisierung. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(8):1198–1204, 2014. doi:10.1002/cite.201300046.
- [33] Stefan Rönsch, Jens Schneider, Steffi Matthischke, Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Praseeth Prabhakaran, and Siegfried Bajohr. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166:276–296, 2016. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115011254>, doi:10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [34] Mareike Jentsch, Tobias Trost, Lukas Emele, and Michael Sterner. Power to Gas als Langzeitspeicher. *Energy 2.0*, 2011(5):46–49, 2011. URL: <http://www.energy20.net/pi/index.php?StoryID=317&articleID=189876> [cited 14.10.2011].
- [35] Mareike Jentsch, Tobias Trost, and Michael Sterner. Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario. *8th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES 2013)*, 46(0):254–261, 2014. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214001969>, doi:10.1016/j.egypro.2014.01.180.
- [36] Matthias Puchta and Jochen Brad. Speicherkonzept und Verfahrensschema des Power-to-Gas Modules (Teil III). VDI Vortragsreihe Wind-to-Gas - Speicherlösung Elektrolyse, Wasserstoff, Methan - Umweltfreundliche Speicherung elektrischer Energie aus Windkraft, Biogas und Solar-Energie, Gießen, 26.11.2012.

- [37] Tanja Schaaf, Jochen Grünig, Markus Schuster, and Andreas Orth. Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz - Methanisierung von CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(4):476–485, 2014. doi:10.1002/cite.201300144.
- [38] Tanja Schaaf, Jochen Grünig, Markus Roman Schuster, Tobias Rothenfluh, and Andreas Orth. Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society*, 4(1):1–14, 2014. URL: <http://dx.doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>, doi:10.1186/s13705-014-0029-1.
- [39] Vladimir von Schnurbein. Die Speicherung überschüssigen EE-Stroms durch synthetisches Methan. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 62(9):38–42, 2012. URL: [http://www.et-energie-online.de/Portals/0/PDF/zukunftsfragen\\_2012\\_09\\_schnurbein.pdf](http://www.et-energie-online.de/Portals/0/PDF/zukunftsfragen_2012_09_schnurbein.pdf) [cited 26.08.2013].
- [40] Maximilian A. Schöß, Alexander Redenius, Thomas Turek, and Robert Güttel. Chemische Speicherung regenerativer elektrischer Energie durch Methanisierung von Prozessgasen aus der Stahlindustrie. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(5):734–739, 2014. doi:10.1002/cite.201300086.
- [41] M. Specht, J. Brellocks, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner, and G. Waldstein. Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz. *Erdöl Erdgas Kohle*, 126(10):342–346, 2010.
- [42] Michael Specht. Power to Gas - zwischen Mythos und Wahrheit: Teil 2 P2G in der Praxis: Erfahrungen und Ergebnisse. dena Jahreskonferenz Power to Gas 2014, Berlin, 02.07.2014.
- [43] Henner Kerskes, Florian Bertsch, Barbara Mette, Antje Wörner, and Franziska Schaub. Thermochemische Energiespeicher. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(2):2014–2026, 2011.
- [44] Jonas Klückers. MicroEnergy - Vorstellung der PtG-Anlage in Allendorf. Gampern, 10.03.2016.
- [45] Christoph Baumhagl. *Substitute Natural Gas Production with direct Conversion of Higher Hydrocarbons*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, 25.07.2014.
- [46] Jürgen Karl. SNG - Märkte und aktuelle Entwicklungen. TU München 2014 – SNG als Schlüssel für künftige, Garching, 09.05.2014.
- [47] Markus Lehner, Markus Ellersdorfer, Robert Treimer, Peter Moser, Vassiliki Theodoridou, and Hubert Biedermann. Carbon Capture and Utilization (CCU) - Verfahrenswege und deren Bewertung. *BHM*, 157(2):63–69, 2012.
- [48] Markus Lehner, Robert Tichler, Horst Steinmüller, and Markus Koppe. *Power-to-Gas: Technology and Business Models: SpringerBriefs in Energy*. Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2014, 798-3-319-03994-7.
- [49] P. Biegger, A. H. Felder, and M. Lehner. Entwicklung eines katalytischen Prozesses zur Methanisierung von CO<sub>2</sub> aus industriellen Quellen. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(9):1430–1431, 2014. doi:10.1002/cite.201450250.
- [50] Philipp Biegger, Ana Roza Medved, Markus Lehner, Hannes M. Ebner, and Alfred Friedacher. Methanisierung im Umfeld von "Power to Gas". In Institut für Elektrizitätswirtschaft und Energieinnovation, TU Graz, editor, *Kurzfassungsband zum 14. Symposium Energieinnovation*, pages 463–464, Graz, 2016. Verlag der Technischen Universität Graz.
- [51] Philipp Biegger, Florian Kirchbacher, Ana Roza Medved, Martin Miltner, Markus Lehner, and Michael Harasek. Combination of CO<sub>2</sub>-methanation and membrane gas treatment in an innovative Power to Gas concept. In Management Center Innsbruck, editor, *Book of Abstracts*, Innsbruck, 2017.

- [52] Horst Steinmüller. Power-to-Gas Umsetzung in Österreich. Jahreskonferenz Power-to-Gas 2013. URL: [http://www.dena.de/fileadmin/user\\_upload/Veranstaltungen/2013/Power\\_to\\_Gas/11\\_130618\\_Steinmueller.pdf](http://www.dena.de/fileadmin/user_upload/Veranstaltungen/2013/Power_to_Gas/11_130618_Steinmueller.pdf).
- [53] Horst Steinmüller, Gerda Reiter, Robert Tichler, Christina Friedl, Michael Furtlehner, Johannes Lindorfer, Markus Schwarz, Markus Koppe, Philipp Biegger, Aaron Felder, Markus Lehner, Michael Harasek, Aleksander Makaruk, Martin Miltner, Michaela Fraubaum, Markus Haider, Sabina Begluk, Wolfgang Gawlik, Christoph Maier, Reinhard Haas, and Amela Ajanovic. Power to Gas - Eine Systemanalyse: Markt- und Technologiescouting und -analyse: Im Auftrag des BMWFJ, 2014, Linz.
- [54] Gerda Reiter and Johannes Lindorfer. Global warming potential of hydrogen and methane production from renewable electricity via power-to-gas technology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(4):477–489, 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-015-0848-0>, doi:10.1007/s11367-015-0848-0.
- [55] Florian Kirchbacher, Philipp Biegger, Martin Miltner, Markus Lehner, and Michael Harasek. A new methanation and membrane based power-to-gas process for the direct integration of raw biogas - Feasibility and Comparison. *Energy*, ((submission: 28.12.2016, accepted: 07.03.2017, 1st Revision: 09.04.2017)), 2017.
- [56] Florian Kirchbacher, Martin Miltner, Markus Lehner, Horst Steinmüller, and Michael Harasek. Demonstration of a Biogas Methanation Combined with Membrane Based Gas Upgrading in a Promising Power-to-Gas Concept. *Chemical Engineering Transactions*, (52):1231–1236, 2016. URL: DOI:10.3303.
- [57] Michael Harasek. Kombination von Power-to-Gas mit Biogasanlage. *gwf-Gas-Erdgas*, 156(6/2015):339–340, 2015.
- [58] Thomas Kienberger, Thomas Mühlberger, Josef Lettner, and Jürgen Karl. Methanation with an allothermal smart lab-scale gasification system. In ETA-Renewable Energies, editor, *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*, 2009. URL: [http://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/user\\_upload/Optmierung\\_Achental/Dokumente/2009.Kienberger.Mathanation\\_with\\_an\\_allothermal\\_smart\\_lab-scale\\_gasification\\_system.pdf](http://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/user_upload/Optmierung_Achental/Dokumente/2009.Kienberger.Mathanation_with_an_allothermal_smart_lab-scale_gasification_system.pdf).
- [59] Thomas Kienberger and Jürgen Karl. Substitute Natural Gas (SNG) - Stand der Technik, theoretische Grundlagen, Forschung am Institut für Wärmetechnik. In Institut für Elektrizitätswirtschaft und Energieinnovation, TU Graz, editor, *Tagungsunterlagen zum 11. Symposium Energieinnovation*, Graz, 2010. URL: [http://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/user\\_upload/Optmierung\\_Achental/Dokumente/SNG-Stand\\_der\\_Technik.pdf](http://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/user_upload/Optmierung_Achental/Dokumente/SNG-Stand_der_Technik.pdf).
- [60] Thomas Kienberger. *Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen*. Dissertation, TU Graz, Graz, Oktober 2014.
- [61] Christian Jogl, Stefan Brandstätter, and Markus Sartory. Werkstoffe für Wasserstoffanwendungen, 2008, Hydrogen Center Austria, HyCentA, Graz.
- [62] Serge Biollaz. Forschung & Entwicklungen zum Thema SNG/PtG am PSI. TU München 2014 – SNG als Schlüssel für künftige, Garching, 9.5.2014.
- [63] Serge Biollaz, Tilman J. Schildhauer, and Frédéric Vogel. Methanation and Substitute Natural Gas - Fundamentals and Status Quo -. In *Presentations of the 2nd Nuremberg Workshop: Methanation and Second Generation Fuels*, 2014.

- [64] Jan Kopyscinski. *Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor*. Dissertation, E.T.H., Zürich, 2010. URL: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:1059/eth-1059-02.pdf>.
- [65] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 89(8):1763–1783, 2010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110000359>, doi:10.1016/j.fuel.2010.01.027.
- [66] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, Frédéric Vogel, Serge M. A. Biollaz, and Alexander Wokaun. Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. *Journal of Catalysis*, 271(2):262–279, 2010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710000412>.
- [67] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, Frédéric Vogel, Serge M. A. Biollaz, and Alexander Wokaun. Corrigendum to "Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation" [J. Catal. 271 (2010) 262–279]. *Journal of Catalysis*, 273(1):82, 2010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710001582>.
- [68] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I - Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. *Chemical Engineering Science*, 66(5):924–934, 2011. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250910007049>.
- [69] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, and Serge M. A. Biollaz. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part II - Modeling and sensitivity study. *Chemical Engineering Science*, 66(8):1612–1621, 2011. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250910007426>.
- [70] Leopold Lukschanderl. Bändigt den Klimakiller. *Austria Innovativ*, (2/2012):12–15, 2012.
- [71] IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change. Fifth Assessment Report (AR5), 2013. URL: <http://ipcc.ch/report/ar5/> [cited 18.08.2016].
- [72] Ralph Keeling and Scripps CO2 Program. Atmospheric CO2 Data, 2016. URL: [http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric\\_co2](http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2) [cited 16.08.2016].
- [73] United Nations. Global Warming Potentials: Climate Change 1995, 1995. URL: [http://unfccc.int/ghg\\_data/items/3825.php](http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php) [cited 09.05.2017].
- [74] Europäische Kommission. EU-Klimapolitik, 17.08.2016. URL: [http://ec.europa.eu/clima/citizens/eu/index\\_de.htm](http://ec.europa.eu/clima/citizens/eu/index_de.htm) [cited 20.08.2016].
- [75] Jürgen Schmid, Andreas Hauer, Dietrich Schmidt, Maike Schmidt, Frithjof Staiß, Gerd Stadermann, Michael Sterner, and Gerhard Styri-Hipp. Energiekonzept 2050 - Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100% erneuerbaren Energien, Forschungsverbund Erneuerbare Energien, Berlin. URL: [http://www.fvee.de/fileadmin/politik/10.06.vision\\_fuer\\_nachhaltiges\\_energiekonzept.pdf](http://www.fvee.de/fileadmin/politik/10.06.vision_fuer_nachhaltiges_energiekonzept.pdf) [cited 07.07.2011].
- [76] Wolfgang Streicher, Hans Schnitzer, Michaela Titz, Florian Tatzber, Richard Heimrath, Ina Wetz, Stefan Hausberger, Reinhard Haas, Gerald Kalt, Andrea Damm, Karl Steininger, and Stephan Oblasser. Energieautarkie für Österreich 2050, 2010, Energiefonds,

- Klima-und, Innsbruck. URL: <http://klimafonds.gv.at/assets/Uploads/Studien/Energieautarkie205012pt20110308Final.pdf> [cited 20.07.2017].
- [77] Olav Hohmeyer. 100% renewable electricity supply for Germany, Europe and North Africa by 2050. In PennWell Cooperation, editor, *Conference Proceedings Power-Gen Europe*, 2013.
- [78] Stephan Kohler, Stella Matsoukas, and Ralph Diermann. Die Energiewende-das neue System gestalten: Das deutsche Energiesystem im Jahr 2050: klimafreundlich, sicher und wirtschaftlich. Die Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) skizziert den Weg, 07.2013, Deutsche Energie-Agentur, Berlin. URL: [http://www.dena.de/publikationen/energiesysteme/die-energiewende-das-neue-system-gestalten.html?tx\\_dscoverview\[list\]=1&tx\\_dscoverview\[pluginid\]=153](http://www.dena.de/publikationen/energiesysteme/die-energiewende-das-neue-system-gestalten.html?tx_dscoverview[list]=1&tx_dscoverview[pluginid]=153) [cited 21.08.2013].
- [79] Scripps Institution of Oceanography. Keeling Curve - Carbon dioxide concentration at Mauna Loa Observatory, 2017. URL: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/> [cited 15.02.2017].
- [80] Peter Radgen. Missing Business Drivers for Providing Societal Goals - The Case of CCS. In PennWell Cooperation, editor, *Conference Proceedings Power-Gen Europe*, 2013.
- [81] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich. Verbot der geologischen Speicherung von Kohlenstoffdioxid sowie die Änderung des Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetzes 200, des Bundes-Umwelthaftungsgesetzes, der Gewerbeordnung 1994 sowie des Mineralrohstoffgesetzes: (NR: GP XXIV RV 1387 AB 1572 S. 137. BR: 8615 AB 8651 S. 803.), 28.12.2011.
- [82] G. Waldstein. The audi e-gas project - green mobility enables power-to-gas technology. EUMICON - European Mineral Resources Conference 2012, Leoben, 20.09.2012.
- [83] Philipp Biegger, Markus Ellersdorfer, and Markus Lehner. Von CCS zu CCU - Verfahrenswege zur CO<sub>2</sub>-Nutzung. In Institut für Verfahrenstechnik, Johannes Kepler Universität Linz, editor, *Book of Abstracts zum 8.Minisymposium der Verfahrenstechnik*, volume 8 of 8. *Minisymposium Verfahrenstechnik*, pages 86–91, Linz, 2012. Institut für Verfahrenstechnik, JKU Linz.
- [84] Chih-Hung Huang. A Review: CO<sub>2</sub> Utilization. *Aerosol and Air Quality Research*, 14:480–499, 2014. doi:10.4209/aaqr.2013.10.0326.
- [85] Elsje Alessandra Quadrelli, Gabriele Centi, Jean-Luc Duplan, and Siglinda Perathoner. Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential. *ChemSusChem*, 4(9):1194–1215, 2011. doi:10.1002/cssc.201100473.
- [86] Martina Peters, Burkhard Köhler, Wilhelm Kuckshinrichs, Walter Leitner, Peter Markewitz, and Thomas E. Müller. Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into the Value Chain. *ChemSusChem*, 4(9):12–16–1240, 2011. doi:10.1002/cssc.201000447.
- [87] Europäische Kommission. Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen (Neufassung): RED Renewable Energy Directive, 23.02.2017. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52016PC0767R%2801%29> [cited 02.05.2017].
- [88] Xiaolong Wang and M. Mercedes Maroto-Valer. Integration of CO<sub>2</sub> Capture an Mineral Carbonation by Using Recyclable Ammonium Salts. *ChemSusChem*, 4(9):1291–1300, 2011.
- [89] Xiaolong Wang and M. Mercedes Maroto-Valer. Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO<sub>2</sub> mineral carbonation. *Fuel*, 90(3):1229–1237, 2011. URL: <https://goo.gl/AZ21ZK>.

- [90] Iris Niesenbacher and Markus Lehner. Untersuchungen zum Löseprozess mineralischer Rohstoffe. In University of Natural Resources and Life Sciences Vienna, editor, *Proceedings of the 11th Minisymposium Verfahrenstechnik*, pages 235–238, Wien, 2015.
- [91] Katharina Bär, Friedmann Mörs, Manuel Götz, and Frank Graf. Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten. *gwf-Gas-Erdgas*, 156(7/2015):466–473, 2015.
- [92] Clemens G. Borkenstein, Josef Knoblechner, Heike Frühwirth, and Michael Schagerl. Cultivation of *Chlorella emersonii* with flue gas derived from a cement plant. *Journal of Applied Phycology*, 23(1):131–135, 2011. doi:10.1007/s10811-010-9551-5.
- [93] Thomas Heller. Biological methanisation and its role in the future energy system. 3rd Conference Power to Gas, Düsseldorf, 27.03.2014.
- [94] Dominic Hofstetter. Power-to-Gas via Biologische Katalyse: Einsatz in der Foulum-Demonstrationsanlage in Dänemark. 2. Forum Power to Gas, Regensburg, 10.09.2013.
- [95] Dominic Hofstetter. Power-to-Gas via Biological Methanation. 3rd Conference Power to Gas, Düsseldorf, 27.03.2014.
- [96] Alexander Krajete. Biological Methanation for Intermittent Power Storage. 2. Forum Power to Gas, Regensburg, 10.09.2013.
- [97] Lukas Neumann, Martin Stubbe, and Norbert Rilling. Biologische Methanisierung von fluktuierendem Wind- und Solarstrom. *gwf-Gas-Erdgas*, 155(3/2014):156–160, 2014.
- [98] Electrochaea GmbH. Electrochaea erhält Patent auf Super-einzeller für Biomethanproduktion. *gwf-Gas+Energie*, 158(4-5/2017):8.
- [99] Manuel Bailera, Pilar Lisbona, Luis M. Romeo, and Sergio Espatolero. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69:292–312, 2017. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116307833>, doi:10.1016/j.rser.2016.11.130.
- [100] Kai Zeng and Dongke Zhang. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3):307–326, 2010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000598>.
- [101] Karl Maria Grünauer and Christian Meyne. Specific requirements for "MEGALYZER" electrolyser design and its installation. RAG Underground Sun Storage, 3rd Stakeholder WS, 27.01.2016.
- [102] Alexander Buttler and Hartmut Spliethoff. 2017.
- [103] F. M. Mulder, B. M. H. Weninger, J. Middelkoop, F. G. B. Ooms, and H. Schreuders. Efficient electricity storage with a battolyser, an integrated Ni-Fe battery and electrolyser. *Energy Environ. Sci.*, 10(3):756–764, 2017. doi:10.1039/C6EE02923J.
- [104] Tom Smolinka, Martin Günther, and Jürgen Garche. NOW-Studie: "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien", 05.07.2011, Fraunhofer ISE, FCBAT. URL: [http://www.hs-ansbach.de/uploads/tx\\_nxlinks/NOW-Studie-Wasserelektrolyse-2011.pdf](http://www.hs-ansbach.de/uploads/tx_nxlinks/NOW-Studie-Wasserelektrolyse-2011.pdf) [cited 20.07.2017].
- [105] Michael Wenske. Wasserstoff - Herstellung per Elektrolyse. Vortrag „REGWA“ FH Stralsund, Stralsund, 06.11.2008. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.463.219&rep=rep1&type=pdf>.

- [106] Franz E. Leichtfried. Wasserstofferzeugung mittels PEM-Elektrolyse: Unterbrechungsfreie Versorgung mit ultrareinem Wasserstoff aus Wasser und Strom, 2007. URL: [http://www.a3ps.at/site/sites/default/files/conferences/2007\\_12\\_13\\_A3PS\\_H2\\_BZ\\_Konferenz/02\\_PARALLEL\\_SESSION\\_1/01\\_H2\\_Herstellung\\_und\\_Reinigung/04\\_Biovest\\_Leichtfried.pdf](http://www.a3ps.at/site/sites/default/files/conferences/2007_12_13_A3PS_H2_BZ_Konferenz/02_PARALLEL_SESSION_1/01_H2_Herstellung_und_Reinigung/04_Biovest_Leichtfried.pdf) [cited 18.01.2016].
- [107] Ewald Wahlmüller. Fronius International GmbH: Entwicklung Druckelektrolyse: Telefonat, 19.07.2016, Biegger, Philipp.
- [108] Paul Sabatier and Jean Baptiste Senderens. New methane synthesis. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 134:514–516, 1902.
- [109] Österreichische Vereinigung für das Gas-und Wasserfach. Erdgas in Österreich - Gasbeschaffenheit Richtlinie G 31, Mai 2001, Wien.
- [110] Practical experience gained during the first twenty years of operation of the great plains gasification plant and implications for future projects, 2006, U.S. Department of Energy. URL: [http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/publications/Brochures/dg\\_knowledge\\_gained.pdf](http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/publications/Brochures/dg_knowledge_gained.pdf) [cited 05.2012].
- [111] The project STORE&GO - Shaping the energy supply for the future, 2016. URL: <http://www.storeandgo.info/about-the-project/> [cited 03.10.2016].
- [112] Philipp Biegger. Lastflexible Methanisierung als Teil der PtG-Prozesskette. Forum Econogy 2016, Linz, 22.09.2016.
- [113] Michael Sterner and Ingo Stadler. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer, Berlin Heidelberg, 2014, 978-3-642-37379-4.
- [114] René Walter. Erdgas und Biomethan als Mobilitätslösung. *gwf-Gas-Erdgas*, 155(3/2014):140–147, 2014.
- [115] Nachrichten gwf-Gas-Erdgas. Erdgas ist beliebtester alternativer Antrieb. *gwf-Gas-Erdgas*, 155(3/2014):116.
- [116] Hydrogen Council. How hydrogen empowers the energy transition, 2017. URL: <http://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2017/01/20170109-HYDROGEN-COUNCIL-Vision-document-FINAL-HR.pdf> [cited 20.02.2017].
- [117] Hirohisa Uchida. Japan's Energy Policy After the 3.11 Natural and Nuclear Disasters - from the Viewpoint of the R&D of Renewable Energy and Its Current State. In Detlef Stolten and Viktor Scherer, editors, *Transition to Renewable Energy Systems*, pages 13–27. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [118] Christian Junaedi, Kyle Hawley, Dennis Walsh, Subir Roychoudhury, Morgan Abney, and Jay Perry. Compact and Lightweight Sabatier Reactor for Carbon Dioxide Reduction. In *41st International Conference on Environmental Systems*, International Conference on Environmental Systems (ICES). American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011. URL: <http://dx.doi.org/10.2514/6.2011-5033>, doi:10.2514/6.2011-5033.
- [119] Markus Pichler. Betrachtung überregionaler Energienetze: Vergleich und Zusammenspiel von Energienetzen zur Erreichung der Energiewende: Persönliche Mitteilung, 04.2017, Biegger, Philipp.
- [120] Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa. Regelung Nr. 110: Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von I. speziellen Bauteilen von Kraftfahrzeugen, in deren Antriebssystem komprimiertes Erdgas (CNG) verwendet wird II. von Fahrzeugen hinsichtlich des

Einbaus spezieller Bauteile eines genehmigten Typs für die Verwendung von komprimiertem Erdgas (CNG) in ihrem Antriebssystem, 19.08.2010.

- [121] Gert Müller-Syring, Jens Hüttenrauch, and Sylvana Zöllner. Erarbeitung von Basisinformationen zur Positionierung des Energieträgers Erdgas im zukünftigen Energiemix in Österreich: AP 3: Gasverwendungstechnologien: Endbericht, 2012, DBI Gut, Leipzig. URL: [http://initiative-gas.at/fileadmin/content/Downloads/OEVGW\\_IO-AP3-Gasverwendungstechnologien\\_2013-01-25\\_final.pdf](http://initiative-gas.at/fileadmin/content/Downloads/OEVGW_IO-AP3-Gasverwendungstechnologien_2013-01-25_final.pdf) [cited 19.07.2017].
- [122] Aaron Heinrich Felder, Philipp Biegger, and Markus Lehner. Transport und Speicherung von Wasserstoff im Erdgasnetz: erstellt für Gas Connect Austria: Forschungsbericht, 24.09.2014, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben.
- [123] Gert Müller-Syring, Marco Henel, Wolfgang Köppel, Herwig Mlaker, Michael Sterner, and Thomas Höcher. Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz: Studie, 19.02.2013, DVGW, Bonn.
- [124] Dominik Schollenberger. *Nutzung von Wabenreaktoren zur Methanisierung bei PtG-Prozessen*. Diplomarbeit, KIT Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Oktober 2013.
- [125] Jens Hagen, editor. *Technische Katalyse*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2008, 978-3-527-62482-9. URL: DOI:10.1002/9783527624829.
- [126] Jens Weitkamp and Roger Gläser. Methodische Grundlagen: Katalyse. In R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, and A. Oberholz, editors, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik*, volume 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. URL: [http://www.wiley-vch.de/books/info/winnacker-kuechler/img/Bd1\\_05.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/info/winnacker-kuechler/img/Bd1_05.pdf).
- [127] Josef Draxler and Matthäus Siebenhofer. *Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*. Lehrbuch. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014, 3-658-02739-8.
- [128] Klaus Hertwig and Lothar Martens. *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. Oldenbourg, München and Wien, 2007, 3-486-57798-0.
- [129] Gordon D. Weatherbee and Calvin H. Bartholomew. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*, 77(2):460–472, 1982. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951782901865>.
- [130] Craig K. Vance and Calvin H. Bartholomew. Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals. *Applied Catalysis*, 7(2):169–177, 1983. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166983483800050>, doi:10.1016/0166-9834(83)80005-0.
- [131] Gordon D. Weatherbee and Calvin H. Bartholomew. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: IV Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru. *Journal of Catalysis*, 87(2):352–362, 1984. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951784901969>, doi:10.1016/0021-9517(84)90196-9.
- [132] D. C. Grenoble, M. M. Estadt, and D. F. Ollis. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 67(1):90–102, 1981. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951781902633>, doi:10.1016/0021-9517(81)90263-3.
- [133] C. A. Luengo, A. L. Cabrera, H. B. MacKay, and M. B. Maple. Catalysis of carbon monoxide and carbon dioxide methanation by CeAl<sub>2</sub>, CeCo<sub>2</sub>, CeNi<sub>2</sub>, Co, and Ni. *Journal of Cataly-*

- sis, 47(1):1–10, 1977. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951777901440>.
- [134] Hiroki Muroyama, Yuji Tsuda, Toshiki Asakoshi, Hasan Masitah, Takeou Okanishi, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *Catalytic CO<sub>2</sub> conversion processes to fuels and other small molecules*, 343:178–184, 2016. doi:10.1016/j.jcat.2016.07.018.
- [135] G. Alex Mills and Fred W. Steffgen. Catalytic Methanation. *Catalysis Reviews*, 8(1):159–210, 1974. doi:10.1080/01614947408071860.
- [136] Elina Dace, Jekaterina Rusanova, Julija Gusca, and Dagnija Blumberga. Selecting a Catalyst for Methanation Process: Technical and Economic Performance Based TOPSIS Analysis. In Ron Zerenhoven, editor, *ECOS 2014 - Conference Proceedings*, volume 1 von 3, 2014. URL: [https://www.researchgate.net/publication/280094629\\_Selecting\\_a\\_Catalyst\\_for\\_Methanation\\_Process\\_Technical\\_and\\_Economic\\_Performance\\_Based\\_TOPSIS\\_Analysis](https://www.researchgate.net/publication/280094629_Selecting_a_Catalyst_for_Methanation_Process_Technical_and_Economic_Performance_Based_TOPSIS_Analysis) [cited 23.11.2016].
- [137] Sudhanshu Sharma, Zhenpeng Hu, Peng Zhang, Eric W. McFarland, and Horia Metiu. CO<sub>2</sub> methanation on Ru-doped ceria. *Journal of Catalysis*, 278(2):297–309, 2010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710004446>.
- [138] Shohei Tada, Teruyuki Shimizu, Hiromichi Kameyama, Takahide Haneda, and Ryuji Kikuchi. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures. *XII International Symposium on Polymer Electrolytes: New Materials for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, 37(7):5527–5531, 2012. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.122.
- [139] Gabriella Garbarino, Paola Riani, Loredana Magistri, and Guido Busca. A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22):11557–11565, 2014. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914014931>, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.111.
- [140] Alejandro Karelavic and Patricio Ruiz. Mechanistic study of low temperature CO<sub>2</sub> methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 301(0):141–153, 2013. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951713000584>, doi:10.1016/j.jcat.2013.02.009.
- [141] Jung-Nam Park and Eric W. McFarland. A highly dispersed Pd–Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 266(1):92–97, 2009. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951709001754>, doi:10.1016/j.jcat.2009.05.018.
- [142] Shin-Ichiro Fujita, Masato Nakamura, Tosiaki Doi, and Nobutsune Takezawa. Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 104(1):87–100, 1993. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X93802129>.
- [143] Zhendong Pan and Dragomir B. Bukur. Fischer-Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst-Effect of pretreatment procedure. *Applied Catalysis A: General*, 404(1-2):74–80, 2011. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11004042>, doi:10.1016/j.apcata.2011.07.012.
- [144] Pallavi Bothra, Ganga Periyasamy, and Swapan K. Pati. Methane formation from the hydrogenation of carbon dioxide on Ni(110) surface - a density functional theoretical study. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.*, 15(15):5701–5706, 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP44495C>, doi:10.1039/C3CP44495C.
- [145] V. Barbarossa and G. Vanga. Methanation of Carbon Dioxide. In Italian Section of the Combustion Institute, editor, *Proceedings of XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute*, Rom, 2011. URL: <http://www.combustion-institute.it/proceedings/XXXIV-ASICI/papers/34proci2011.III8.pdf>.
- [146] Leland E. Cratty and Russell, W. Walker. Nickel, Copper and Some of their Alloys as Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80(4):767–773, 1958. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01537a002>, doi:10.1021/ja01537a002.
- [147] Hakuai Inoue and Masaki Funakoshi. Kinetics of Methanation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17(6):602–610, 1984. URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0021620194&partnerID=40&md5=8ee7cc7830d473adb2c9956fbbd18dd0>.
- [148] Takami Kai, Takeshige Takahashi, and Shintaro Furusaki. Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(2):343–347, 1988. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450660226>.
- [149] Yvonne Traa and Jens Weitkamp. Kinetik der Methanisierung von Kohlendioxid an Ruthenium auf Titandioxid. *Chemie Ingenieur Technik*, 70(11):1428–1430, 1998. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330701115>.
- [150] A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Yu. A. Agafonov, and T. N. Myshenkova. The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts. *Petroleum Chemistry*, 47(2):75–82, 2007. URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544107020028>, doi:10.1134/S0965544107020028.
- [151] Wei Wang and Jinlong Gong. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(1):2–10, 2011. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>.
- [152] Jun Ren, Hailong Guo, Jinzhou Yang, Zhifeng Qin, Jianying Lin, and Zhong Li. Insights into the mechanisms of CO<sub>2</sub> methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory. *Applied Surface Science*, 351:504–516, 2015. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215013148>, doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.173.
- [153] Gibson, E. J. and Hall, C. C. The fischer-tropsch synthesis with cobalt catalysts: The effect of process conditions on the composition of the reaction products. *Journal of Applied Chemistry*, 4(2):49–61, 1954. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5010040201>, doi:10.1002/jctb.5010040201.
- [154] V. M. Vlasenko and G. E. Yuzefovich. Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Oxides of Carbon to Methane. *Russian Chemical Reviews*, 38(9):728, 1969. URL: <http://stacks.iop.org/0036-021X/38/i=9/a=R05>.
- [155] Michael R. Prairie, Albert Renken, James G. Highfield, K. Ravindranathan Thampi, and Michael Grätzel. A fourier transform infrared spectroscopic study of CO<sub>2</sub> methanation on supported ruthenium. *Journal of Catalysis*, 129(1):130–144, 1991. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002195179190017X>, doi:10.1016/0021-9517(91)90017-X.
- [156] Michel Marwood, Ralf Doepper, and Albert Renken. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *Transient Kine-*

- tics*, 151(1):223–246, 1997. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X96002670>, doi:10.1016/S0926-860X(96)00267-0.
- [157] Bin Miao, Ma, Su Su Khine, Xin Wang, Haibin Su, and Siew Hwa Chan. Catalysis mechanisms of CO<sub>2</sub> and CO methanation. *Catal. Sci. Technol.*, 6(12):4048–4058, 2016. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00478D>, doi:10.1039/C6CY00478D.
- [158] Sang-Joon Choe, Hae-Jin Kang, Su-Jin Kim, Sung-Bae Park, Dong-Ho Park, and Do-Sung Huh. Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO<sub>2</sub> Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26(11):1692–1688, 2005. doi:10.5012/bkcs.2005.26.11.1682.
- [159] T.T.M. Nguyen, L. Wissing, and M.S. Skjoth-Rasmussen. High temperature methanation: Catalyst considerations. *Catalysis Today*, (215):233–238, 2013.
- [160] G. A. JARVI, K. B. MAYO, and C. H. Bartholomew. MONOLITHIC-SUPPORTED NICKEL CATALYSTS: I. METHANATION ACTIVITY RELATIVE TO PELLET CATALYSTS. *Chemical Engineering Communications*, 4(1-3):325–341, 1980. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00986448008935913>, doi:10.1080/00986448008935913.
- [161] Jianguo Xu and Gilbert F. Froment. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. *AIChE Journal*, 35(1):97–103, 1989. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690350110>, doi:10.1002/aic.690350110.
- [162] Marcin Kusmierz. Kinetic study on carbon dioxide hydrogenation over Ru/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 137(2-4):429–432, 2008. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108001090>.
- [163] Stephan Eckle. *Investigations of the kinetics and mechanism of the selective methanation of CO in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-rich reformates over Ru supported catalysts*. Dissertation, Universität Ulm, Ulm, 2012. URL: [http://vts.uni-ulm.de/docs/2012/7863/vts\\_7863\\_11374.pdf](http://vts.uni-ulm.de/docs/2012/7863/vts_7863_11374.pdf) [cited 07.08.2014].
- [164] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, and W. A. de Jong. Kinetics of the methanation of CO and CO<sub>2</sub> on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 28(3):391–402, 1973. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951773901322>.
- [165] E. L. Sughrue and C. H. Bartholomew. Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts. *Applied Catalysis*, 2(4):239–256, 1982. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166983482800717>, doi:10.1016/0166-9834(82)80071-7.
- [166] R. D. Kelley and D. Wayne Goodman. Catalytic Methanation over Single Crystal Nickel and Ruthenium: Reaction Kinetics on Different Crystal Planes. *Surface Science*, 123:L743–L749, 1982. URL: [http://www.chem.tamu.edu/rgroup/goodman/pdf%20files/030\\_ss\\_80\\_123\\_1743.pdf](http://www.chem.tamu.edu/rgroup/goodman/pdf%20files/030_ss_80_123_1743.pdf).
- [167] Arno Löwe and Uwe Tanger. Kinetic studies on catalytic methanation by means of a concentration-controlled recycle reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 10(1):361–367, 1987. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.270100144>.
- [168] Ibraeva, Z. A., N. V. Nekrasov, Gudkov, B. S., Yakerson, V. I., Beisembaeva, Z. T., Golosman, E. Z., and Kiperman, S. L. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 26(5):584–588, 1991. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00531916>, doi:10.1007/BF00531916.

- [169] Rajiv Yadav and R. G. Rinker. Steady-state methanation kinetics over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71(2):202–208, 1993. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450710206>.
- [170] Christian Haegele, Marius Hackel, and Anne-Lise Rousseau. Development and Validation of CO-Methanation kinetics: Poster. URL: [http://www.processnet.org/index.php?id=1326&dir=3&tagung=531&file=9219&site=process\\_net&lang=de&path=1%25252C1979](http://www.processnet.org/index.php?id=1326&dir=3&tagung=531&file=9219&site=process_net&lang=de&path=1%25252C1979) [cited 06.05.2013].
- [171] Dong-Ha Jang, Hyung-Taek Kim, Chan Lee, and Su-Hyun Kim. Kinetic analysis of catalytic coal gasification process in fixed bed condition using Aspen Plus. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14):6021–6026, 2013. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913002991>, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.167.
- [172] Harald Horn, Thomas Kolb, Dimosthenis Trimis, and Josef Klinger. Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Jahre 2016: DVGW-Forschungsstelle am EBI, Forschungsstelle für Brandschutztechnik und Technologiezentrum für Wasser, Karlsruhe (TZW). *gwf-Gas+Energie*, 158(6):48–75, 2017.
- [173] Steffi Matthischke, Raphael Krüger, Stefan Rönsch, and Robert Güttel. Unsteady-state methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor — Experimental results for transient flow rate ramps. *Fuel Processing Technology*, 153:87–93, 2016. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016303228>, doi:10.1016/j.fuproc.2016.07.021.
- [174] G. G. Binder and R. R. White. Synthesis of Methane from Carbon Dioxide and Hydrogen. *Chemical Engineering Progress*, 46:563–574, 1950.
- [175] Dew, J. N., R. R. White, and Slipevich, C. M. Hydrogenation of Carbon Dioxide on Nickel-Kieselguhr Catalyst. *Ind. Eng. Chem.*, 47(1):140–146, 1955. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie50541a044>, doi:10.1021/ie50541a044.
- [176] Peter J. Lunde and Frank L. Kester. Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst. *Journal of Catalysis*, 30(3):423–429, 1973. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951773901590>.
- [177] Jeng H. Chiang and Jack R. Hopper. Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22(2):225–228, 1983. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/i300010a011>.
- [178] Klaus Kaltenmaier. *Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO<sub>2</sub>-reichen Gasen bei höheren Drücken*. PhD thesis, Karlsruhe, Universität, Karlsruhe, 13.02.1988.
- [179] Jianguo Xu and Gilbert F. Froment. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 35(1):88–96, 1989. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690350109>, doi:10.1002/aic.690350109.
- [180] Franz Koschany, David Schlereth, and Olaf Hinrichsen. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)<sub>x</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181:504–516, 2016. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.026.
- [181] Europäische Kommission. Energie 2020 - Eine Strategie für wettbewerbsfähige, nachhaltige und sichere Energie; Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, 10.11.2010. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52010DC0639&from=EN> [cited 19.09.2016].

- [182] Europäische Kommission. Energiefahrplan 2050 - Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, 15.12.2011. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011DC0885&from=EN> [cited 19.09.2016].
- [183] Philippe Welter. Herr Altmaier, so geht's: PHOTON hat eine Vollversorgung mit Sonne und Wind bis 2030 durchgerechnet - ein Handlungsleitfaden. *Photon*, (10):14–34, 2012.
- [184] Mosleh M. Manfe, K. S. Kulkarni, and A. D. Kulkarni. Industrial Application of Monolith Catalysts/Reactors. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, pages 1–3, 2011.
- [185] Andrzej Cybulski and Jacob A. Moulijn. *Structured catalysts and reactors*, volume 110 of *Chemical industries*. Taylor & Francis, Boca Raton, 2nd ed edition, 2006, 0-8247-2343-0.
- [186] DieselNet Technology Guide. Cellular Monolith Substrates, 1998. URL: [https://www.dieselnets.com/tech/cat\\_substrate.php](https://www.dieselnets.com/tech/cat_substrate.php) [cited 20.09.2016].
- [187] Michael KR. Metall-Katalysator in einfacher Spiralwicklung, 2008. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metall-Katalysator.JPG> [cited 11.10.2016].
- [188] Anita Fuchsbauer, Bernd Dittert, Helene Außerhuber, and Hans Leichtfried. 2. Zwischenbericht des geförderten Projektes: EE-Methan aus CO<sub>2</sub>: interner Forschungsbericht, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Leoben.
- [189] Anita Fuchsbauer, Bernd Dittert, Helene Außerhuber, and Hans Leichtfried. Endbericht des geförderten Projektes: EE-Methan aus CO<sub>2</sub>: interner Forschungsbericht, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Leoben.
- [190] Galadrid. Scanning Electron Microscope images of a honeycomb automotive catalyst: Magnitude 100x, 2013. URL: <https://goo.gl/TPUdVG> [cited 20.07.2017].
- [191] C&CS catalysts & chemical specialites. Technical Information / Specification Methanation Catalyst Meth134, München.
- [192] Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff, and Juray de Wilde. *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, Hoboken, NJ, 3. ed. edition, 2011, 978-0-470-56541-4.
- [193] Institut für Technische Chemie. Chemische Reaktionstechnik II-4, 10.02.2011, Universität Duisburg Essen. URL: [https://www.uni-due.de/tchem/as/skripte/TC%20II%20Kap\\_4.pdf](https://www.uni-due.de/tchem/as/skripte/TC%20II%20Kap_4.pdf) [cited 20.09.2016].
- [194] C. Röhr. Ammoniak (Haber-Bosch-Verfahren): Kap. 2.2. der Vorlesung Technische Anorganische Chemie, 6.2015, 2015, Universität Freiburg. URL: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/ammoniak\\_praesentation.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/ammoniak_praesentation.pdf) [cited 12.02.2017].
- [195] Alfred Friedacher and Philipp Biegger. Patenteinreichung: Anlage zur katalytischen Methanisierung, Aktenzeichen: A51029/2015, 01.12.2015.
- [196] Aaron Heinrich Felder. *Detailplanung eines Laborversuchsstandes zur katalytischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>*. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 27.05.2013.
- [197] Ulrich Hellfried Krafft-Ebing. *Inbetriebnahme der verfahrenstechnischen Anlage zur katalytischen Methanisierung*. Bachelor Thesis, Montanuniversität Leoben, Leoben, 24.06.2014.
- [198] Karl-Heinz Kopp. *Parametervalidierung einer Laboranlage zur Methanisierung von Kohlendioxid*. Bachelor Thesis, Montanuniversität Leoben, Leoben, 06.03.2015.

- [199] Manfred Panhans. Messabweichung ABB - URAS26 & CALDOS27: Telefonat, 30.11.2016, Biegger, Philipp.
- [200] Paul Binderbauer. *Dokumentation des Prozessleitsystems der Versuchsanlage zur chemischen Methanisierung*. Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 3.4.2017.
- [201] Florian Kirchbacher, Philipp Biegger, Martin Miltner, Markus Lehner, and Michael Harasek. A new methanation and membrane based power-to-gas process for the direct integration of raw biogas – Feasibility and comparison. *Energy*, 2017. doi:10.1016/j.energy.2017.05.026.
- [202] Österreichische Vereinigung für das Gas-und Wasserfach. Regenerative Gase - Biogas Richtlinie G B220, November 2011, Wien.
- [203] David Wappel. *Ionische Flüssigkeiten als Absorptionsmittel für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen*. Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2010.
- [204] Florian Kirchbacher. Selektivitäten Polyimid-Membranen: Persönliche Mitteilung, 14.03.2017, Biegger, Philipp.
- [205] A. Makaruk, M. Miltner, and M. Harasek. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, 74(1):83–92, 2010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586610002017>.
- [206] Florian Kirchbacher, Martin Miltner, and Michael Harasek. Aufbau und Funktion der Gasaufbereitungsanlage: interner Bericht, TU Wien.
- [207] Philipp Biegger and Florian Kirchbacher. Kombination von CO<sub>2</sub>-Methanisierung mittels Wabenkatalysator und Membran-Gasaufbereitung in einem innovativen PtG-Konzept. Jahrestreffen Frankfurt II - Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft, Frankfurt am Main, 22.03.2017.
- [208] BHDT GmbH. Oil and Energy: Broschüre, BHDT GmbH. URL: [http://www.bhdt.at/produkte/oel\\_und\\_energie](http://www.bhdt.at/produkte/oel_und_energie) [cited 17.07.2017].
- [209] Thorsten Boger, Achim K. Heibel, and Charles M. Sorensen. Monolithic Catalysts for the Chemical Industry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(16):4602–4611, 2004. doi:10.1021/ie030730q.

## 8.5. Tabellenverzeichnis

2.1. Auszug von Forschungseinrichtungen und -projekten im Themenbereich Energiespeicherung/Power-to-Gas im deutschsprachigen Raum. . . . .	7
2.2. Bewertung der Verfahrenswege, aus [47]. . . . .	11
2.3. Vergleich der Elektrolyse-Technologien, eigene Zusammenstellung nach [48; 53; 100; 104–107]. . . . .	13
2.4. Aktuelle CO <sub>2</sub> -Methanisierungsprojekte im Pilot- und kommerziellen Maßstab (ohne Einsatz von Koksofengas); nach [33]. . . . .	17
2.5. Am Markt verfügbare Methanisierungsverfahren, nach [33]. . . . .	17
2.6. Vergleich der verschiedenen Methanisierungskonzepte, nach [19]. . . . .	19
2.7. Übersicht der verschiedenen Speicherfunktionen und deren Anforderungsprofil [8]. . . . .	20
2.8. Gegenüberstellung relevanter physikalischer Eigenschaften von CH <sub>4</sub> und H <sub>2</sub> , nach [122]. . . . .	23
2.9. Einfluss des H <sub>2</sub> -Gehalts auf die Gaszusammensetzung und andere relevante Eigenschaften am Beispiel Russland Gas H, nach [122]. . . . .	25
2.10. Katalytisch aktive Materialien zur chemischen Methanisierung. . . . .	31
2.11. Charakteristika metallbasierter Katalysatoren [136]. . . . .	31
2.12. Reaktionszwischenprodukte verschiedener Ni-Katalysatorsysteme. . . . .	33
2.13. Kinetische Ansätze zur CO <sub>2</sub> -Methanisierung, nach [124; 148]. . . . .	34
3.1. Geometrische Eigenschaften der Wabenkatalysatoren. . . . .	43
3.2. Übersicht über die hergestellten beschichteten Wabenkörper [189]. . . . .	44
3.3. Spezifikation des Kugelkatalysators Meth 134 <sup>®</sup> . . . . .	45
3.4. Beispielhafte Betriebsweise eines Hordenreaktors mit 4 Kompartimenten innerhalb der Horden. . . . .	47
3.5. Zusammenfassung der Kernkomponenten der Laboranlage. . . . .	52
3.6. Fehlerkonstanten der Gasanalysatoren URAS26 und CALDOS27 . . . . .	55
3.7. Messfehler der Messwertgeber. . . . .	56
4.1. Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen. . . . .	65
4.2. Verwendete Symbole zur Darstellung der Datenpunkte in Diagrammen. . . . .	65
4.3. Abweichungen der Volumenströme, Katalysatorvolumina und Raumgeschwindigkeiten. . . . .	72
4.4. Beispielhafte Darstellung der relativen Messabweichungen in Abhängigkeit des Messwerts. . . . .	74
4.5. Messabweichung und Fehlerfortpflanzung für zwei exemplarische Versuche (Bsp. 1: 145 mm Wabe; Bsp. 2: 100 mm Wabe). . . . .	74
4.6. Einfluss der Zelldichte auf die Reynoldszahl bei gleichem Volumenstrom durch den Wabenkatalysator; Randbedingungen: p = 1,3 bar, T = 375 °C. . . . .	91
5.1. Bewertung der untersuchten Katalysatorsysteme. . . . .	125
5.2. Zusammenfassung der wesentlichen Einflussgrößen auf die CO <sub>2</sub> -Methanisierung. . . . .	126
A.1. Komponenten der Laboranlage zur Methanisierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	i

## 8.6. Abbildungsverzeichnis

2.1. Vergleich der Speicherdichte verschiedener Speichermedien für elektrische Energie (EDLC = Electrochemical Double Layer Capacitor), nach [10]. . . . .	6
2.2. Entladungszeit und Speicherkapazität verschiedener Stromspeichersysteme; H <sub>2</sub> , SNG die Untertage-Ausspeicherung beinhaltet die Rückverstromung in GuD-Kraftwerken; nach [41]. . . . .	8
2.3. „Keeling Curve“ - Verlauf der CO <sub>2</sub> -Konzentration von 1958 bis Februar 2017, gemessen am Observatorium Mauna Loa, Hawaii [79]. . . . .	9
2.4. Überblick über ausgewählte chemische Verwertungsrouten für CO <sub>2</sub> [47]. . . . .	10
2.5. Fließbild des Power-to-Gas Konzeptes zur Konversion elektrischer Energie in CH <sub>4</sub> , nach [75]. . . . .	12
2.6. Vereinfachtes Fließbild des Lurgi-Prozesses, nach [65; 110]. . . . .	15
2.7. Vereinfachtes Fließbild der Great Plains Synfuel Plant mit Lurgi-Prozess, nach [65; 110].	16
2.8. Vergleich des Flächenbedarfs von 380 kV Hochspannungsleitungen und einer Gasleitung bei gleicher Energietransportmenge, ©Energieinstitut an der JKU Linz [53]. . . . .	21
2.9. Sankey Diagramm der Prozesseffizienz von PtG (ohne Wärmenutzung), nach [29]; Elektrolyse: Wirkungsgrad 70 %, 25 bar; Methanisierung: Wirkungsgrad 78 %, 20 bar. . . .	22
2.10. Auswirkung des H <sub>2</sub> -Anteils auf die Transportkapazität einer Erdgasleitung, nach [122].	23
2.11. Auswirkung des H <sub>2</sub> -Anteils auf Brennwert, Wobbe-Index und relative Dichte am Beispiel Russland Gas H, nach [122]. . . . .	24
2.12. Freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie verschiedener Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur; erstellt mit HSC 7.1. . . . .	26
2.13. Gleichgewichtszusammensetzung der gasförmigen Komponenten H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CO in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei stöchiometrischer Gaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1; erstellt mit HSC 7.1, nach [124]. . . . .	28
3.1. Wabenkatalysator in Laborgröße; AxBxH = 50x50x100 mm, Zelldichte 82 cpsi. . . . .	36
3.2. Darstellung verschiedener strukturierter Katalysatoren. . . . .	38
3.3. Beschichtungsprozess der keramischen Waben; A) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B) t-ZrO <sub>2</sub> , nach [189]. <sup>1</sup> EE80: 60,0 g Mowital-Lsg, 34,8 g Böhmit <sup>2</sup> Z03: 60,0 g Mowital-Lsg, 34,8 g Böhmit, 60 g ZrO <sub>2</sub> -Kugeln (2 mm) <sup>3</sup> Ni-Salzlösung: Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O . . . . .	39
3.4. Beschichtung von rechteckigen Wabenkanälen. . . . .	40
3.5. Geometrische Parameter eines Wabenkörpers mit quadratischen Zellen. . . . .	41
3.6. Kugelförmiger Katalysator Meth134 <sup>®</sup> (C13-4-04) von C&CS catalysts & chemical specialities . . . . .	45
3.7. Schematische Darstellung von Hordenreaktoren mit verschiedenen Kühlungskonzepten [192–194]. . . . .	46
3.8. Vereinfachte Darstellung des Verfahrenskonzeptes mit drei Horden und zwei Kompartimenten [195]. . . . .	48
3.9. Vereinfachtes Fließbild mit den Kernkomponenten der Laboranlage zu Methanisierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	50
3.10. Dichtheitsprüfung der Flanschverbindungen. . . . .	52
3.11. Neugefertigte Reaktoren. . . . .	53
3.12. Druckbehälter für Gasvorwärmung. . . . .	53
3.13. Fackelsystem mit Stützgasversorgung und Zündtrafo. . . . .	57
3.14. Bedienoberfläche der Laboranlage in Lookout <sup>TM</sup> . . . . .	59
3.15. Einbau eines Wabenkatalysators im Reaktor . . . . .	60
3.16. Schematische Darstellung des Katalysatoraufbaus im Reaktor. . . . .	61

3.17. Laboranlage zur Methanisierung von CO <sub>2</sub> am Lehrstuhl VTiU, Grundabmessungen: LxBxH = 2,6x1x2 m . . . . .	61
4.1. Flussschema mit Bezeichnung der Molenströme $\dot{S}_j$ . . . . .	67
4.2. Ergebnisse Versuchsreihe #1 bei einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1, Wabe 50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	76
4.3. Skizze des erwarteten Temperaturprofils im Wabekatalysator über die Ortskoordinate x (Katalysatorhöhe) bei vertikaler Durchströmung von unten nach oben. . . . .	77
4.4. Ergebnisse der Versuchsreihe #1 nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung bei variierenden Versuchsbedingungen (Wabe 50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). . . . .	78
4.5. Vergleich der Katalysatorsysteme Wabekatalysator #1 (50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134 <sup>®</sup> ) nach einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	80
4.6. Vergleich der Katalysatorsysteme Wabekatalysator #1 (50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134 <sup>®</sup> ) nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung. . . . .	81
4.7. Gegenüberstellung der Einflüsse von Strömungsgeschwindigkeit w und Verweilzeit $\tau$ auf den erzielten CH <sub>4</sub> -Anteil der Katalysatorsysteme Wabekatalysator #1 (50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134 <sup>®</sup> ) nach einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1; $\epsilon_{Bulk} = 0,4$ ; $\epsilon_{Wabe} = 0,65$ . . . . .	82
4.8. Vergleich der Wabekatalysatoren #1 und #3 (50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und Schüttkatalysator #2 (Meth 134 <sup>®</sup> ) nach einer Reaktorstufe und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	83
4.9. Vergleich der Katalysatorsysteme Wabekatalysator (50x50x100 mm, 82 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) #1 und #3 nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung. . . . .	84
4.10. Erzielte CH <sub>4</sub> -Konzentration (Versuchsreihe #5, 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> in Reaktor R2) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einer Gaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,0. . . . .	85
4.11. Vergleich der erzielten CH <sub>4</sub> -Konzentration von R1 (Versuchsreihe #3, p=5 bzw. 10 bar) und R2 (Versuchsreihe #5, p=6 bzw. 10 bar) mit jeweils 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> ; Darstellung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit und des Druckes, bei einer Gaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,0; . . . . .	86
4.12. Vergleich der $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und t-ZrO <sub>2</sub> -Wabekatalysatoren (50x50x100 mm, 82 cpsi) nach einer Reaktorstufe bei verschiedenen Versuchsbedingungen und stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	87
4.13. Vergleich der zweier t-ZrO <sub>2</sub> -Wabekatalysatoren (50x50x100 mm, 82 cpsi) nach einer Reaktorstufe in Abhängigkeit der Eduktgaszusammensetzung; Daten aus Versuchsreihe #4. . . . .	88
4.14. Verlauf der Methankonzentration in Abhängigkeit des Betriebsdrucks unter Verwendung des Wabekatalysators #7 (50x50x142 mm, 300 cpsi, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) bei stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	89
4.15. Vergleich der erzielten Methankonzentration der verschiedenen Wabengeometrien (#3: 50x50x100 mm, 82 cpsi; #7: 50x50x142 mm, 300 cpsi) bei stöchiometrischer Eduktgaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	90
4.16. Gasaufbereitungsanlage der TU Wien zur Abtrennung von H <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> mittels Polyimid-Membranen. . . . .	93
4.17. Vereinfachtes Fließbild der Membran-Gasaufbereitungsanlage der TU Wien [206]. . . . .	93
4.18. Schematische Darstellung der Verschaltung der Laboranlagen zur Methanisierung und Gasaufbereitung. . . . .	95

4.19. Gegenüberstellung des CH <sub>4</sub> -Anteils im Feed (Produkt der Methanisierung) und Produkt der Gasaufbereitungsanlage. Versuchsreihe #7 (50x50x142 mm, 300 cpsi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) bei H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,6-4,0:1; aus [51]. . . . .	96
4.20. Vergleich des Stage Cut und der Methanausbeute (Recovery) der Module 1 und 2. Versuchsreihe #7 (50x50x142 mm, 300 cpsi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) bei H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,6-4,0:1; aus [51]. . . . .	97
4.21. Schematischer Aufbau der Prozesskette Fermentation - Gaskonditionierung - Methanisierung - Gasaufbereitung. . . . .	98
4.22. Versuchsaufbau in Asten, Oberösterreich. . . . .	99
4.23. Zusammensetzung des getrockneten Biogases; Messpunkt: Eintritt Methanisierung (nach Gasspeicherung). . . . .	100
4.24. Wechselwirkung der CH <sub>4</sub> -Anteile von Produkt und Feed der Methanisierung in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen; 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> , H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,0, T <sub>Reaktor</sub> =430-530 °C; aus [201]. . . . .	101
4.25. Auswirkung der Raumgeschwindigkeit GHSV auf die Membran-Gasaufbereitung; 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> , H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,0, p=14 bar; aus [201]. . . . .	102
4.26. Vergleich der Produktgasqualität in Abhängigkeit der Biogaszusammensetzung bei gleichen Versuchsbedingungen; 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> , H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,0, p=14 bar, GHSV = 2000 h <sup>-1</sup> ; aus [201]. . . . .	103
4.27. Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #9, 50x50x145,5 mm, 82 cpsi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit und Druck (1-2 bar und 5 bar) bei einer Gaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,4-4:1. . . . .	105
4.28. Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der zwei Reaktorstufen (Versuchsreihe #9, 50x50x145,5 mm, 82 cpsi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit und Druck (7,5 bar und 10 bar) bei einer Gaszusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,4-4:1. . . . .	106
4.29. CO <sub>2</sub> -Umsatz der Reaktorstufen (Versuchsreihe #9, 50x50x145,5 mm, 82 cpsi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in Abhängigkeit der Reaktorstufe und des Betriebsdruckes bei variierenden Raumgeschwindigkeiten und einer Gaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	107
4.30. Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #10, 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> ) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (1-2, 5 und 7,5 bar) und einer Gaszusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,5-4:1 (Fortsetzung auf nächster Seite). . . . .	109
4.31. Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #10, 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> ) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (10 und 15 bar) und einer Gaszusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,5-4:1. . . . .	110
4.32. CO <sub>2</sub> -Umsatz der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #10, Meth 134 <sup>®</sup> ) in Abhängigkeit der Reaktorstufe und des Betriebsdruckes bei variierenden Raumgeschwindigkeiten und einer Gaszusammensetzung H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	112
4.33. Vergleich der erzielten Methankonzentration (Primärachse) und der Reaktortemperatur (Sekundärachse) der Versuchsreihen #5 und #10 (jeweils 0,25 L Meth 134 <sup>®</sup> ) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei p=10 bar) und einer Gaszusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1. . . . .	113
4.34. Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der drei Reaktorstufen (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (1-2, 5 und 10 bar) und einer Gaszusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4,5-4:1. . . . .	115

4.35. Methankonzentration (Primärachse) und Reaktionstemperatur (Sekundärachse) der zwei Reaktorstufen (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei variierenden Drücken (7,5 und 15 bar) und einer Gaszusammensetzung von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,5-4:1. . . . . 116

4.36. Vergleich der gemessenen Temperaturen über dem Wabenkatalysator (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der jeweils letzten Reaktoren in Abhängigkeit des Partialdrucks des enthaltenen Wassers bei einem Systemdruck von 10 bzw. 15 bar und der Siedetemperatur von Wasser. Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,5-4:1. . . 117

4.37. CO<sub>2</sub>-Umsatz der Reaktorstufen (Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Abhängigkeit der Reaktorstufe und des Betriebsdruckes bei variierenden Raumgeschwindigkeiten und einer Gaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1. . . . . 118

4.38. Vergleich der Methankonzentration der Versuchsreihen #9 und #11 (Versuchsreihe #9, 50x50x145 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Versuchsreihe #11, 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei variierenden Versuchsbedingungen und einer Eintrittszusammensetzung von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1. . . . . 119

4.39. Vergleich der Methankonzentration nach zwei bzw. drei Reaktorstufen der Versuchsreihen #9, #10 und #11 in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einer Gaszusammensetzung von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,5-4:1. . . . . 121

4.40. Vergleich der Methankonzentration nach zwei bzw. drei Reaktorstufen der Versuchsreihen #9, #10 und #11 in Abhängigkeit der Verweilzeit  $\tau$  bei 10 bzw. 5 bar und einer Eintrittsgaszusammensetzung von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,5-4:1. . . . . 122

4.41. Verlauf der Raumgeschwindigkeit GHSV entlang der Prozesskette bei einem Betriebsdruck von p = 5 bar. Eduktgaszusammensetzung H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1. . . . . 123

5.1. Netzdiagramme zur Darstellung eines Betriebsfensters der verschiedenen Katalysatorsysteme. Randbedingungen: Reaktoranzahl: 2, Mindestkonzentration CH<sub>4</sub>=60 Vol-%, Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0. . . . . 127

5.2. Temperaturverlauf entlang der Messstellen in Reaktor R1; Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p = 5 bar, Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0; Daten aus Versuchsreihe # 11. . . . . 129

5.3. Abwärme des Reaktors R1 in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit und des Betriebsdruckes; Wabenkatalysator 50x50x100 mm, 82 cpsi,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eduktgaszusammensetzung: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4,0; Daten aus Versuchsreihe # 11. . . . . 129

6.1. Größenvergleich des neugefertigten, FEM-optimierten Druckreaktors (goldgelb) mit dem im Versuchsbetrieb eingesetzten massiven Modell. . . . . 131

6.2. 3D-Ansicht der Demonstrationsanlage im Containermaßstab; © Christof Industries. . . 133

# Appendix

## A. Tabellen

Tabelle A.1.: Komponenten der Laboranlage zur Methanisierung von CO<sub>2</sub>

Bauteil	Stück	Typ	Beschreibung
Reaktor	3	Geflanschtes Rohr, Ring-Joint-Dichtung	Werkstoff: 1.4878, V <sub>i</sub> =2,22 L, p <sub>max</sub> =21 bar, T <sub>max</sub> =750 °C, für 10.000 Betriebsstunden
Behälter Gasvorwärmung	4	Geflanschtes Rohr, verschweißt	Werkstoff: 1.4878, V <sub>i</sub> =1,28 L, p <sub>max</sub> =21 bar, T <sub>max</sub> =650 °C, für 10.000 Betriebsstunden
Heizmanschette Gasvorwärmung	4	Horst MQ01042A	d <sub>i</sub> =60 mm P <sub>Heiz</sub> =1300 W, T <sub>Nenn</sub> =650 °C
Begleitheizungen	3	Horst MA07359	d <sub>i</sub> =3500 mm, P <sub>Heiz</sub> =1200 W, T <sub>Nenn</sub> =450 °C
Mischbehälter	1	Geflanschtes Rohr Graphit-Dichtung	Werkstoff: 1.4404, V <sub>i</sub> =0,75 L, p <sub>max</sub> =25 bar, T <sub>max</sub> =100 °C
Rohrleitung	-	Edelstahlrohr	Werkstoff: AISI 316L, bzw. 1.4404/1.4435, d <sub>i</sub> =4 mm, d <sub>a</sub> =6 mm
Kühlwendel (an Luft)	3	Rohrschlange	Werkstoff: 1.4878, d <sub>i</sub> =4 mm, d <sub>a</sub> =6 mm, p <sub>max</sub> =21 bar, T <sub>max</sub> =750 °C
Massflow Controller (MFC)	4	Bronkhorst F-201CV	p <sub>ein</sub> =26 bar, p <sub>aus</sub> =21 bar
Massflow Meter (MFM)	1	Bronkhorst F-111B	p <sub>ein</sub> =21 bar

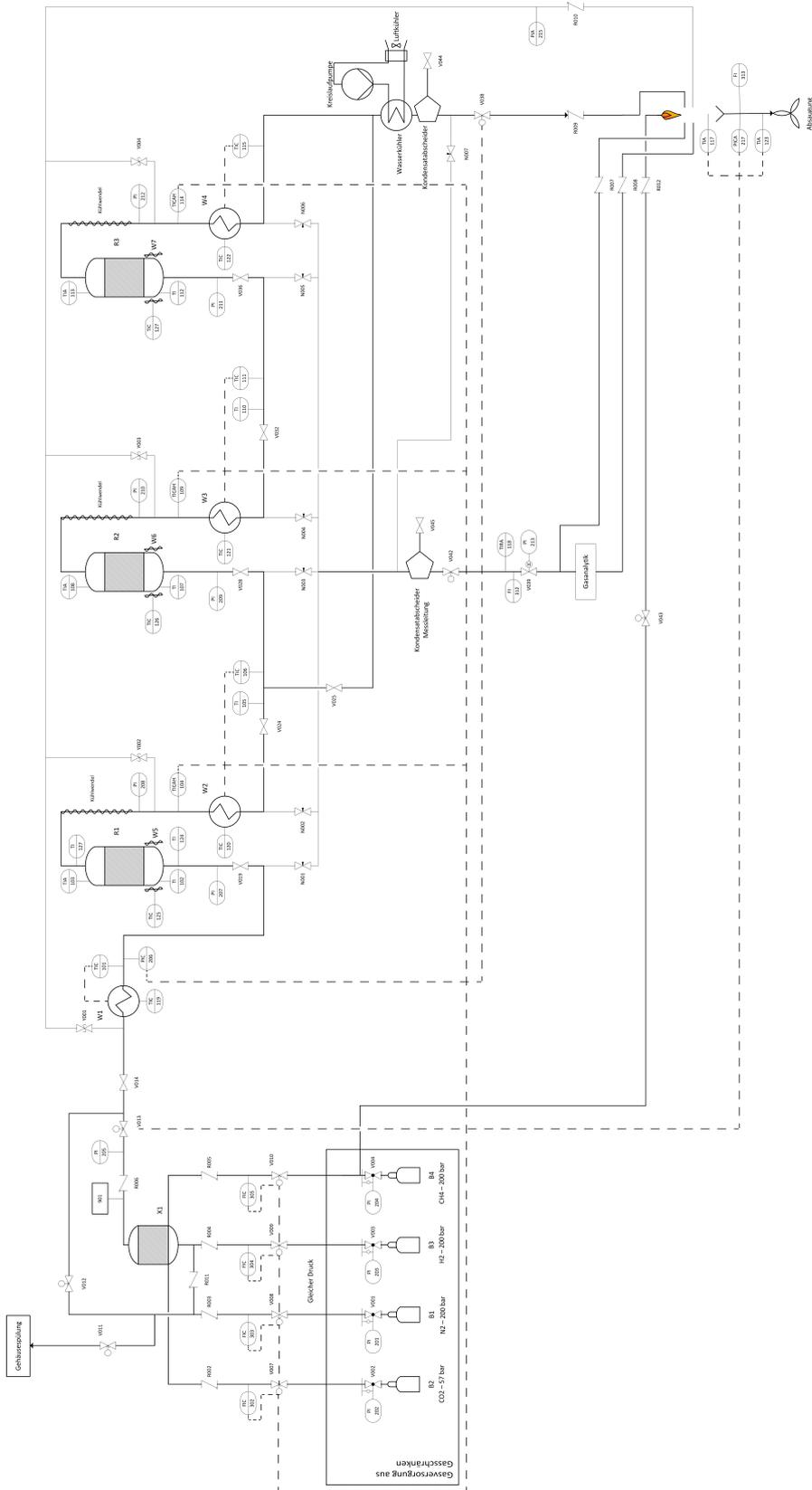
*Fortsetzung auf nächster Seite*

Tabelle A.1 – Fortsetzung der vorherigen Seite

Bauteil	Stück	Typ	Beschreibung
Magnetventil	4	Bürkert Typ 6027	Edelstahl, Nennweite 3 mm, $p_{\min}=0$ bar, $p_{\max}=30$ bar, $T_{\max}=140$ °C
Proportionalventil	1	Bürkert Typ 2875	Edelstahl, Nennweite 2 mm, $p_{\min}=0$ bar, $p_{\max}=26$ bar, $T_{\max}=90$ °C
Nadelventil	23	DK Lok V66	Edelstahl, Dichtung:Grafoil, PN: 413 bar
Rückschlagklappe	12	DK Lok VH36A	Edelstahl, Dichtung: Viton, $T_{\max}=204$ °C
In-Line-Filter	5	DK Lok V73B	Edelstahl, verschiedene Filter
Überströmventil	4	DK Lok V66	Edelstahl, $p_{\text{auslöse}}=21$ bar, $T_{\max}=250$ °C
Sicherheitseinrichtung	1	WITT RF53N	Messing, Mit Flamm Sperre, Rücktrittventil, Nachströmsperre
Kondensatableiter	2	TLV Typ SS1	Edelstahl, $p_{\text{diff}}=21$ bar, $T_{\max}=220$ °C
Wasserkühler	1	Eigenbau	Mantelkühler
Zündbrenner	1	Viessmann Universal Brenner	Mit Zündtrafo
Thermoelement	28	Typ K	Klasse 1
Druckmessumformer	10	PMR PITC-I	Edelstahl, $p_{\text{Betrieb}}=1-30$ bar, $T_{\max}=85$ °C
UEG-Sensor	1	Dalemans DAX 3F-17	Kalibriert auf H <sub>2</sub>
Gasmesszentrale	1	Dalemans Typ E	Für 1 Sensor, 3 Alarmschwellenwerte
Gasanalytik CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	1	ABB EI3000 Uras26	Infrarot Photometer
Gasanalytik H <sub>2</sub>	1	ABB EI3000 Caldos27	Wärmeleitfähigkeits- Analysator

## B. Pläne

### B.1. R&I-Schema der Laborversuchsanlage



## C. Programmcode

### Methanisierung - Versuchsanlage MU Leoben

Autoren: J. Draxler, P. Biegger

#### Dateneingabe

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

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

Meldung:: Achtung : R,T0,TS,Ptot sind in diesem file geschützt für
R = 8314 J/Kmol.K, T0 = 273.15 K, TS = 298.15 K

(*Import des Excel-Files über "Insert-->FilePath";
In Mathematica wird nur das angegebene Tabellenblatt eingelesen*)
da = Import["DATEIPFAD.xlsx", {"Data", 5}];

z = 10; (* Anzahl Proben eingeben *)
```

#### Magische Berechnung

```
j = 1;
ii = z * 2 + 6; (* Berechnung der Zeilennr (in Excel) bis
zu der berechnet werden soll (Eduktzeile letzte Probe) *)

(* Start der Schleife *)

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

```

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

```

```

Δgr0 = Δhr0 - TS * Δsr0;
(* Gleichgewichtskonstante bei TS = 298,15 K *)
K0 = Exp[- $\frac{\Delta gr0}{R/10^6 * TS}$ ];
(* Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante *)
K[TK_] :=
  Exp[Log[K0] +  $\int_{TS}^{TK} ((\Delta hr0 + Integrate[cpr, \{T, TS, TT\}]) / (R/10^6 * TT^2)) dTT$ ];
KK = K[TC + T0];
mCO2 := n0CO2 (1 - ε);
mH2 = n0H2 - n0CO2  $\left(\frac{\nu H2}{\nu CO2} \epsilon\right)$ ;
mCH4 := n0CH4 + ε * n0CO2 * Abs[ $\frac{\nu CH4}{\nu CO2}$ ];
mH2O := n0H2O + ε * Abs[ $\frac{\nu H2O}{\nu CO2}$ ] * n0CO2;

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

ExportTabelle = Flatten[Table[tabexp[k], {k, z}], 1];
(* Formatierung der Tabelle für Export *)
Export["DATEIPFAD.xlsx", ExportTabelle];
(* Export in Excel-File - Pfad und Name sind beliebig wählbar *)

```