

## Masterarbeit

# Implementierung und experimentelle Untersuchung von Festbettreaktoren für die CO- und CO<sub>2</sub>-Methanisierung

erstellt für

**Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen  
Umweltschutzes**

**Vorgelegt von:**

Harald Winkler, BSc  
m01535231

**Betreuer:**

Dipl.-Ing. Dr.mont. Philipp Biegger  
Dipl.Univ.Inz. Kem.Inz. Ana Medved  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner

Leoben, 17.05.2018

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

## **AFFIDAVIT**

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

---

Datum

---

Unterschrift

## **DANKSAGUNG**

Mein Dank gilt insbesondere meinen Betreuern Dipl.Univ.Inz. Kem.Inz. Ana Medved und Dipl.-Ing. Dr.mont. Philipp Biegger die mich während meiner Masterarbeit hervorragend unterstützt und betreut haben. Danke auch den Mitarbeitern und Kollegen im Technikum für die zahlreichen Tipps und die Hilfe mit der Laboranlage.

Meinen Studienkollegen und Freunden sage ich danke für die schöne Zeit in Leoben.

Ich bedanke mich bei meinen Eltern, Familienangehörigen und Freunden die mir während meines Studiums immer zur Seite standen.

## Kurzfassung

### **Implementierung und experimentelle Untersuchung von Festbettreaktoren für die CO- und CO<sub>2</sub>-Methanisierung**

Bei der Power-to-Gas Technologie wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Wird für die Konversion überschüssige erneuerbare Energie eingesetzt, eignet sich die Technologie zur Speicherung und Ausgleich der anfallenden Residuallasten. Der erste Schritt ist die Wasserelektrolyse, bei der H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, durch Einsatz elektrischer Energie, zerlegt wird. Ein möglicher Folgeprozess ist die chemische Methanisierung von CO oder CO<sub>2</sub>, welches mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O reagiert. Als CO<sub>2</sub>-Quellen eignen sich zum Beispiel Biogasanlagen, Chemieanlagen oder Stahlwerke und in Kombination mit einer PtG-Anlage können Synergieeffekte erzielt werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die bestehende Laboranlage zur Methanisierung des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes weiterentwickelt. Die dreistufige Anlage mit Festbettreaktoren ist durch neue Druckreaktoren und Druckbehälter, sowie einer kürzeren Rohrführung optimiert worden. Zudem wurde eine Magnetdosierpumpe zur Wasserdampfdosierung in das Eduktgas in Betrieb genommen. Um zukünftige Adaptierungen an der Anlage dokumentieren zu können, wurde ein 3D-Plan des aktuellen Aufbaues erstellt. Die abschließende Durchführung von einstufigen und dreistufigen Versuchsreihen bei verschiedenen Betriebsparametern dient zur Validierung der Anlagenweiterentwicklung. Die Versuchsergebnisse wurden ausgearbeitet und mit den alten Messdaten gegenübergestellt.

## **Abstract**

### **Implementation and experimental investigation of fixed bed reactors for CO-and CO<sub>2</sub>-methanation**

Power to gas technology converts electrical energy into chemical energy. If excess of the renewable energy is used for the conversion, the technology is suitable for storage and compensation of accumulated residual loads. The first step is the electrolysis of water, in which H<sub>2</sub>O is decomposed into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by using electrical energy. One possible follow-up process is the chemical methanation of CO or CO<sub>2</sub>, which reacts with H<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O. For example, biogas plants, chemical plants or steel mills are suitable sources of CO<sub>2</sub>. Synergy effects can be achieved in the combination with PtG-plant.

Aim of this work was a further development of the existing laboratory plant for the methanation at the Chair of Process Engineering of Industrial Environmental Protection. The three-stage fixed bed methanation plant has been optimized by new pressure reactors and pressure vessels, as well as a shorter pipe run. In addition, a magnetic metering pump for water vapour into the educt gas was put in operation. In order to follow the future adaptations on the plant, a 3D-plan of the current structure was created. Furthermore, one-stage and three-stage series of experiments with different operating parameters were carried out for a validation of the plant. The test results were elaborated and compared with measured data from the old methanation plant.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemstellung .....	4
1.2 Zielsetzung .....	4
<b>2 GRUNDLAGENTEIL.....</b>	<b>5</b>
2.1 Power-to-Gas.....	5
2.1.1 CO <sub>2</sub> - und CO-Quellen .....	6
2.1.2 Praxisbeispiel: Climeworks CO <sub>2</sub> -Abscheidung .....	6
2.1.3 Praxisbeispiel: Audi e-gas-Projekt.....	6
2.2 Wasserelektrolyse.....	7
2.2.1 Alkalische-Elektrolyse .....	9
2.2.2 Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse .....	10
2.2.3 Feststoffoxid-Elektrolyse .....	12
2.3 Methanisierung .....	13
2.4 Verfahrensrouten .....	15
2.4.1 Festbett.....	16
2.4.2 Waben .....	16
2.4.3 Wirbelschicht .....	16
2.4.4 Blasensäule .....	16
2.5 Wasserdampfdosierung .....	17
2.6 Katalysator .....	18
<b>3 LABORVERSUCHSANLAGE .....</b>	<b>19</b>
3.1 Anlagenbeschreibung .....	19
3.2 Alte Versuchsanlage .....	21
3.3 Erstellung eines 3D-Plans.....	22
3.4 Neue Versuchsanlage.....	25
3.5 Druckbehälter .....	27
3.6 Druckreaktor .....	29
3.7 Verrohrung .....	32
3.8 Gasanalytik .....	33
3.9 Prozessleitsystem .....	34
3.10 Sicherheitseinrichtungen.....	36

3.11	Verdampfersystem.....	38
3.11.1	Magnetdosierpumpe .....	38
3.11.2	Heizschlauch .....	40
<b>4</b>	<b>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>41</b>
4.1	Katalysatoraktivierung.....	41
4.2	Stand-by-Modus.....	42
4.3	Versuchsablauf .....	43
4.3.1	Startphase .....	43
4.3.2	Versuchsphase .....	43
4.3.3	Abschaltphase .....	44
4.4	Katalysatordeaktivierung.....	44
<b>5</b>	<b>VERSUCHSREIHEN.....</b>	<b>45</b>
5.1	Versuchsreihe CO+H <sub>2</sub> einstufig .....	47
5.2	Versuchsreihe CO+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> einstufig.....	49
5.3	Versuchsreihe CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> dreistufig.....	51
<b>6</b>	<b>GEGENÜBERSTELLUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE .....</b>	<b>55</b>
6.1	Vergleich CO+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> mit CO+H <sub>2</sub> .....	55
6.2	Vergleich alte und neue Druckreaktoren .....	56
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>64</b>
8.1	Literatur.....	64
8.2	Abkürzungsverzeichnis .....	66
8.3	Tabellen .....	67
8.4	Abbildungen .....	68
<b>ANHANG.....</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Die Reduktion von Treibhausgasen und der Ausbau erneuerbarer Energien sind auf internationaler und nationaler Ebene in Zielvereinbarungen verankert, wodurch eine nachhaltige Entwicklung in der Energieversorgung für künftige Generationen sichergestellt werden soll.

Länder mit einem hohen Anteil an fluktuierender Stromerzeugung, wie z.B.: Windkraft oder Photovoltaik, stehen vor der Herausforderung, dass sich Angebot und Nachfrage zeitlich nicht decken. [1] Es sind große infrastrukturelle Maßnahmen notwendig und das Energiespeichersystem muss optimiert werden, wenn der Ausbau an erneuerbaren Energien fortgesetzt wird. Dem steigenden Strombedarf kann zum Beispiel durch Effizienzsteigerungsmaßnahmen und Lastmanagement entgegengewirkt werden. [2]

Stromspeichersysteme können unter anderem in mechanische, chemische und elektrische Energiespeicher unterteilt werden. Eine weitere Klassifizierung stellt die mögliche Speicherdauer dar. Diese reicht von einigen Sekunden bis zu mehreren Monaten und hängt von der verwendeten Technologie ab. [1]

Um über einen längeren Zeitraum (Tage bis Monate) große fluktuierende Energiemengen speichern zu können, sollen folgende Parameter [1] bei der Auswahl des Systems berücksichtigt werden:

- hohe Speicherkapazität
- hohe volumetrische Energiedichte
- dezentrale Anwendungsmöglichkeit
- Speicherdauer

Die Power-to-Gas (PtG) Technologie ist eine Form der chemischen Energiespeicherung und kann diese Parameter sehr gut abdecken und wird in zwei wichtige Schritte unterteilt. Erster Schritt ist die Wasserelektrolyse, in welcher mit Hilfe von elektrischer Energie Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird. Im zweiten Schritt erfolgt die Methanisierung, bei der durch chemische Reaktionen von  $H_2$  mit CO- oder  $CO_2$ -Quellen Methan hergestellt werden kann. [1] Der direkten Verwendung von Wasserstoff in Fahrzeugen, Produktionsprozessen oder zur Rückverstromung wird mittelfristig eine wichtige Rolle in der Energiewende vorhergesagt. [3] Kurzfristig jedoch erscheint die Produktion von Methan als praktikablere Lösung. So weist Methan im Vergleich zu Wasserstoff eine dreifach höhere volumetrische Energiedichte auf (Werte für 200 bar:  $CH_4$ : 1200 kWh/m<sup>3</sup>,  $H_2$ : 400 kWh/m<sup>3</sup>). Ein großer Vorteil der Prozesskette mit Methanisierung liegt in der bestehenden Gasinfrastruktur für Transport und Speicherung, welche weiterhin verwendet werden kann. Die verschiedenen Möglichkeiten der Wiederverwertung von Methan als Treibstoff oder die Rückumwandlung in Strom durch Gas- und Dampfkraftwerken sind weitere Vorteile dieses gasförmigen chemischen Speichermediums. Im Gegenzug wirkt sich jeder zusätzliche Umwandelungsschritt nachteilig auf die Effizienz des Gesamtsystems aus. [1]



## 1.1 Problemstellung

Am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (VTiU) an der Montanuniversität Leoben wird seit einigen Jahren im Bereich Methanisierung geforscht. Im Jahr 2013 wurde im Zuge eines Forschungsprojektes eine Laboranlage entwickelt, in der drei Druckreaktoren mit Zwischenkühlung in Serie verschaltet sind. Die Errichtung und Inbetriebnahme der Anlage erfolgte im Jahr 2014. An der Anlage sind bereits umfassende Versuchsreihen mit Wabenkatalysatoren und Schüttkatalysatoren durchgeführt worden.

Das Herzstück der bestehenden Laboranlage waren sehr massive Druckreaktoren mit einem Gewicht von ca. 190 kg pro Reaktor. Aufgrund der großen Oberfläche und Masse waren die Wärmeverluste sehr hoch, was das Wärmemanagement erheblich erschwerte. Zur Zwischenkühlung waren nach jedem Reaktor Kühlwendeln angeordnet und im Anschluss wurde in den Druckbehältern das Gas wieder auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Das bestehende System mit langen Rohrleitungen und massiven Behältern erwies sich als umständlich in der Handhabung und träge im Betrieb. Bedingt durch das hohe Gewicht konnten die Druckreaktoren nur mit Hilfe eines Hallenkranes bewegt werden. Zudem war eine spezielle Montagevorrichtung notwendig um Druckreaktor und Druckbehälter fixieren zu können. Nur mit Hilfe von Spezialwerkzeug konnten die Flansche geöffnet und die notwendigen Arbeiten durchgeführt werden. Weiters war die Isolierung der Flansche und der Rohrleitungen aufgrund der hohen Prozesstemperaturen und der langen Einsatzdauer bereits poröse und erreichte keine zufriedenstellende Wärmedämmung mehr.

## 1.2 Zielsetzung

Zusammengefasst bestehen die Ziele der Masterarbeit aus Umrüstung und Inbetriebnahme der Laboranlage, sowie die experimentelle Untersuchung des neuen Reaktorsystems.

Die Umrüstung der Laboranlage umfasst sowohl die Installation von neuen Druckreaktoren, Druckbehältern, einer Wasserdampfdosierung und die Neuverrohung der Komponenten, als auch die Erstellung eines 3D-Planes zur Dokumentation des aktuellen Aufbaus. Nach Beendigung der Umbaumaßnahmen sind Dichtheitsprüfungen, Funktionstests und die Inbetriebnahme der Laboranlage vorzunehmen. In abschließenden Versuchsreihen mit den Gasmischen  $\text{CO}_2+\text{H}_2$ ,  $\text{CO}+\text{H}_2$  und  $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  werden Vergleichsdaten für die Gegenüberstellung von neuer und alter Anlagenkonfiguration generiert.

## 2 Grundlagenteil

In Kapitel 2 sind die Grundlagen der Power-to-Gas-Technologie beschrieben, wobei auf die Wasserelektrolyse, die Methanisierung, die Verfahrensrouten, die Wasserdampfdosierung und den Katalysator genauer eingegangen wird.

### 2.1 Power-to-Gas

Die Power-to-Gas Technologie (siehe Abbildung 2-1) wandelt elektrische Energie in gasförmige chemische Energie um, wo im Idealfall der Überschuss aus erneuerbaren Energieerzeugern verwendet wird. Im ersten Prozessschritt wird durch Elektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser erzeugt. Bei dem nachfolgenden Methanisierungsprozess kann über die Reaktion von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid mit Wasserstoff ein synthetisches Methan hergestellt werden. [1] Durch die abschließende Einspeisung von Methan oder Wasserstoff in das Erdgasnetz kann indirekt eine Verbindung mit dem Stromnetz hergestellt und die bestehende Infrastruktur verwendet werden. Die direkte Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz ist durch länderspezifische Regulierungen nur begrenzt möglich. [4] So darf in Österreich Wasserstoff mit  $\leq 4$  mol-% als Gasbegleitstoff im Erdgasnetz vorhanden sein. [5] Alternativ können große Wasserstoffdruckspeicher für lange Speicherzeiten verwendet werden, jedoch ist diese Speicherinfrastruktur noch nicht etabliert. [6]

Die Prozesskette, wie in der Abbildung 2-1 dargestellt, zeigt eine mögliche Ausführung mit den einzelnen Schritten und Komponenten.

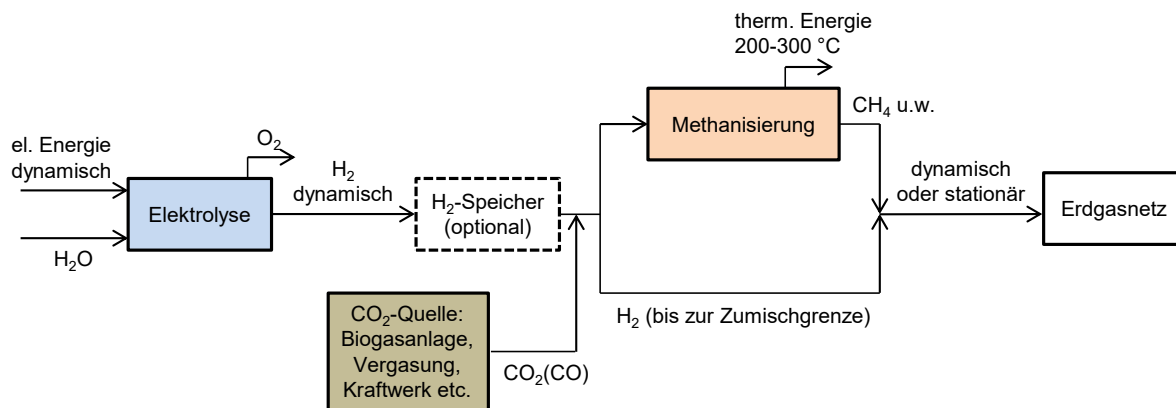


Abbildung 2-1: Prozesskette für PtG (nach [6])

Durch den Einsatz der Power-to-Gas Technologie wird der notwendige Stromnetzausbau nicht ersetzt, jedoch kann der europaweite Energietransport unterstützt werden. Entscheidend für die Standortwahl einer PtG-Anlage ist unter anderem das Vorhandensein von Stromüberschüssen aus erneuerbaren Energieerzeugern und ausreichenden CO<sub>2</sub>- oder CO-Quellen. [7]

### 2.1.1 CO<sub>2</sub>- und CO-Quellen

Als CO<sub>2</sub>- und CO-Quellen für die Herstellung von großen Volumenströmen eignen sich beispielsweise Stahlwerke oder Chemieanlagen. Der in der Elektrolyse anfallende Sauerstoff und die Abwärme können im Kraftwerk für andere Prozesse verwendet werden um so den Gesamtwirkungsgrad zu steigern. Biogasanlagen können für Anlagen mittlerer Größe als biogene CO<sub>2</sub>-Quelle dienen. [6]

Wird CO<sub>2</sub> aus der Luft verwendet, muss das CO<sub>2</sub> abgetrennt und auf die geforderte Qualität konzentriert werden. Damit ist ein hoher Energieaufwand verbunden, jedoch ist kein Transport von Kohlendioxid notwendig und die Aufstellung der Methanisierungsanlage ist unabhängig von anderen CO<sub>2</sub>-Quellen. [8]

### 2.1.2 Praxisbeispiel: Climeworks CO<sub>2</sub>-Abscheidung

Ein neuartiges Abscheideverfahren wurde von der Firma Climeworks AG entwickelt. Dabei wird Luft angesaugt und das CO<sub>2</sub> chemisch an einen Filter gebunden. Ist der Filter gesättigt, wird er auf ca. 100 °C erhitzt und das konzentrierte CO<sub>2</sub> in Gastanks zwischengespeichert. Die kohlendioxidfreie Luft wird wieder in die Atmosphäre geblasen und der Zyklus kann mehrere tausend Mal wiederholt werden. Diese neue Technologie ist als modulare Bauweise ausgeführt, voll automatisiert und kann autonom das ganze Jahr betrieben werden. [9]

### 2.1.3 Praxisbeispiel: Audi e-gas-Projekt

Eine Großanlage zur Einspeisung von synthetischem Erdgas, dem sogenannten „e-gas“, in das Gasnetz befindet sich in Werlitz und wird von der Audi AG, der EWE NETZ GmbH und der EWE ERNEUERBARE ENERGIEN GmbH betrieben. Dabei handelt es sich um eine Kombination von einer Biogasanlage mit einer Power-to-Gas Anlage, bei der die Biogasanlage als CO<sub>2</sub>-Quelle dient und die Abwärme der PtG-Anlage in der Biogasanlage verwendet werden kann. Die Nennleistung der Elektrolyse beträgt 3x2 MW, die maximale Wasserstoffproduktion 1300 Nm<sup>3</sup>/h und die maximale e-gas Produktionsrate 325 Nm<sup>3</sup>/h. Eine große Herausforderung ist die Kombination des diskontinuierlichen Betriebs der PtG-Anlage bei überschüssigem regenerativem Strom und des konstanten Wärmebedarfs der Biogasanlage. [10]

## 2.2 Wasserelektrolyse

Bei der Wasserelektrolyse wird durch eine elektrochemische Reaktion Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. [4] Wasserstoff kommt auf der Erde nur in gebundener Form (Wasser, Kohlenwasserstoffe, Mineralien) vor. Derzeit sind die Haupteinsatzgebiete von Wasserstoff in der Industrie, im Flugverkehr und als Endenergieträger. [3] In der Tabelle 1 sind die grundlegenden Eigenschaften von Wasserstoff aufgelistet.

Tabelle 1: Grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffes (nach [3])

Eigenschaft	Wert
Dichte gasförmig	0,899 kg/Nm <sup>3</sup>
Dichte flüssig	70,79 kg/m <sup>3</sup>
Schmelztemperatur	14,1 K
Siedetemperatur	21,15 K
Unterer Heizwert	3,00 kWh/Nm <sup>3</sup> (volumetrisch) 33,33 kWh/kg (gravimetrisch) 2,79 kWh/l (verflüssigt)
Oberer Heizwert	3,5 kWh/Nm <sup>3</sup>

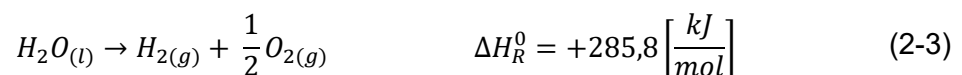
Die Gesamtreaktion der Wasserelektrolyse setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen. In der ersten Teilreaktion findet eine Reduktionsreaktion an der negativ geladenen Kathode nach der Gleichung (2-1) statt.



An der positiv geladenen Anode läuft eine Oxidationsreaktion nach der Gleichung (2-2) ab.



Mit der Gleichung (2-3) wird die Gesamtreaktion beschrieben, welche eine endotherme Reaktion darstellt.



Eine hohe Temperatur wirkt sich positiv auf die Reaktion aus und durch einen hohen Druck wird bei gleichem Energieeinsatz die Wasserstoffproduktion verringert. Effizienz, Lebensdauer und Flexibilität sind die wichtigsten Parameter für eine Elektrolysetechnologie. [4]

Für die Wasserelektrolyse sind zurzeit folgende drei Haupttechnologien verfügbar: [1]

- Alkalische-Elektrolyse (Alkaline Electrolysis Cell - AEC)
- Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis Cell - PEMEC)
- Feststoffoxid-Elektrolyse (Solid Oxide Electrolysis Cell - SOEC)

Diese Technologien unterscheiden sich durch Stromdichte, Spannung, Betriebstemperatur, verwendete Materialien für den Katalysator, Art der Elektrolyte und den pH-Wert. Während AEC und PEMEC bereits im Handel verfügbar sind, befindet sich die SOEC noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium. [1]

Für eine Wirtschaftlichkeitsrechnung sind die Faktoren Investitionskosten, Betriebsstunden und Energiekosten maßgeblich. Die Herstellung von Wasserstoff aus Strom ist dann ideal, wenn das Stromangebot die Nachfrage übersteigt. Zur Speicherung von großen Mengen Wasserstoff über einen längeren Zeitraum eignen sich Salzkavernen. Der Transport kann in flüssigem oder gasförmigem Zustand in Druckflaschen, Tanklastwägen oder Pipelines erfolgen. [3]

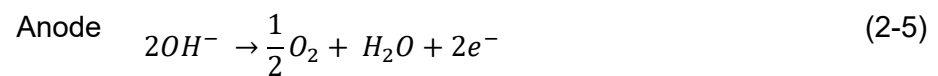
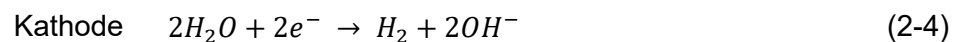
In der Tabelle 2 werden die wichtigsten Parameter der drei Wasserelektrolysetechnologien gegenübergestellt.

Tabelle 2: Parameter der Wasserelektrolysetechnologien (nach [1])

	<b>AEC</b>	<b>PEMEC</b>	<b>SOEC</b>
Elektrolyt	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	< 0,5	> 1	< 0,3
Zellspannung [V]	> 1,9	> 1,8	> 1
Temperatur [°C]	60 – 80	60 – 80	700 - 1000
Betriebsdruck [bar]	< 30	< 200	< 25

## 2.2.1 Alkalische-Elektrolyse

Bei der AEC handelt es sich um eine Niedertemperatur-Elektrolyse die aus zwei Elektroden besteht. Diese sind in eine 20-40 % Kaliumhydroxid (KOH)-Lösung eingetaucht und durch einen Separator getrennt (siehe Abbildung 2-2). Wird eine Gleichspannung angelegt, so entstehen aufgrund der Halbzellenreaktion (2-4) Wasserstoffmoleküle und Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) an der Kathode. Die  $\text{OH}^-$ -Ionen durchwandern den mikroporösen Separator und oxidieren gemäß der Halbzellenreaktion (2-5) an der Anode. Der im Produktgas enthaltene Elektrolyt wird abgetrennt und wieder zurückgeführt. Während des Betriebes wird somit keine KOH-Lösung verbraucht, lediglich Wasser muss kontinuierlich zugeführt werden. [1]



Kennwerte der AEC: [1]

- Stromdichte: 0,3-0,5 A/cm<sup>2</sup>
- Zellspannung: 1,9-2,4 V
- Betriebstemperatur: 60-80 °C
- Betriebsbereich: 20-100 % der Nennleistung

Ein überwiegender Teil der installierten Anlagen arbeitet bei Atmosphärendruck aber es sind bereits Anlagen mit einem Systemdruck von 30 bar im Einsatz. Im Labor können bis zu 120 bar erreicht werden, dadurch sind kompakte Baugrößen möglich. [3]

Nachteilig ist die lange Zeitspanne die zum Hochfahren benötigt wird, daher ist es schwierig der dynamischen Stromerzeugung zu folgen. [1] Große Volumenströme können durch Parallelschaltungen erreicht werden. [6]

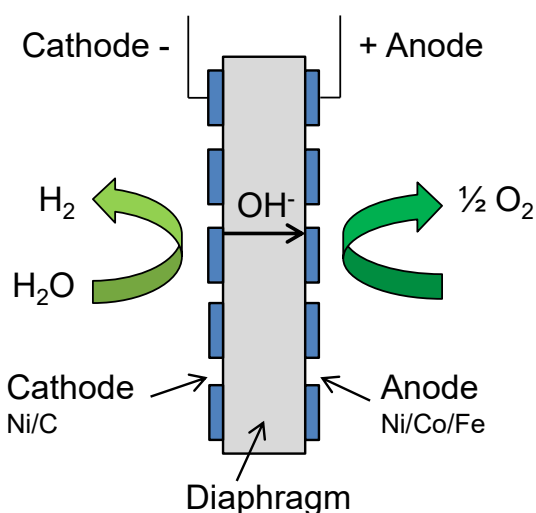


Abbildung 2-2: Schema einer AEC (nach [11])

## 2.2.2 Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse

Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEMEC) wird auch als Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse bezeichnet. Sie besteht aus einer dünnen (50–250 µm) protonenleitenden Polymerelektrolytmembran, welche eine hohe Protonenleitfähigkeit, hohe Betriebsdrücke und einen geringen Gasdurchtritt ermöglicht. [11] An der Kathode erfolgt die Wasserstoffproduktion und an der Anode die Sauerstoffproduktion. Die Elektroden werden meist direkt auf die Membran aufgebracht und die Hauptkomponente wird als MEA (Membrane Electrode Assembly) bezeichnet. Poröse Stromableiter werden auf beiden Seiten der MEA angebracht und rahmen die Halbzellen ein. Diese sind für Wasser und die Produktgase durchlässig und ermöglichen einen Stromfluss zu den Elektroden. [12]

Die Abbildung 2-3 stellt den prinzipiellen Aufbau dar und die Halbzellenreaktionen laufen nach den Gleichungen (2-6) und (2-7) ab. [1]

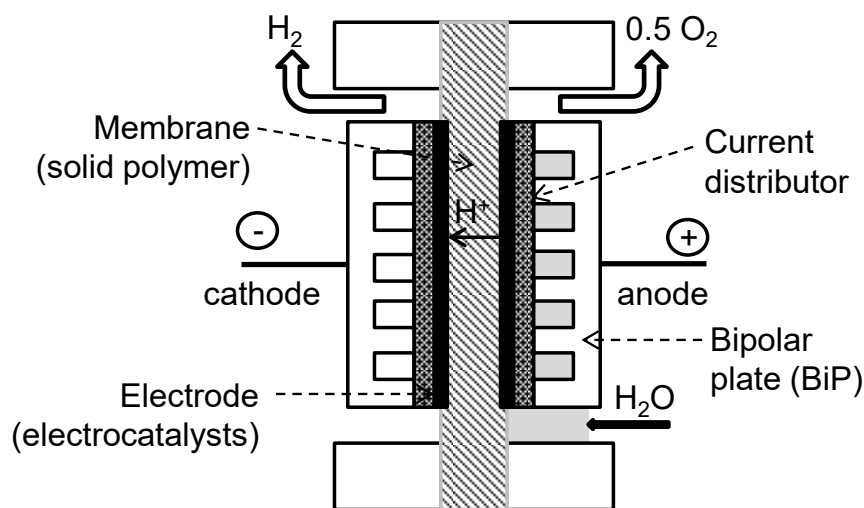
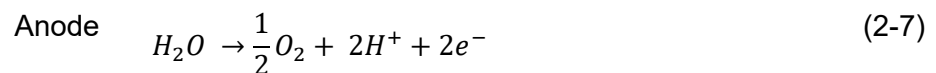
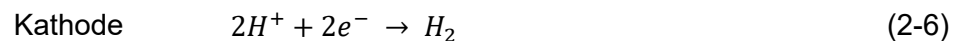


Abbildung 2-3: Aufbau einer PEM (nach [12])



Kennwerte der PEMEC: [1, 11]

- Stromdichte: 2 A/cm<sup>2</sup>
- Zellspannung: 1,6-2 V
- Betriebstemperatur: 60-80 °C
- Betriebsbereich: 0-100 % der Nennleistung

Einen sogenannten Stack bilden bis zu 60 in Serie zusammengeschaltet einzelne Zellen und durch die Verwendung von festen Polymerelektrolyten wird der Aufbau der Zelle sehr kompakt. Der Betriebsdruck liegt zwischen 30-60 bar, wobei einige Systeme mit bis zu 200 bar betrieben werden können. Auf Leistungsschwankungen wird innerhalb von 100 ms reagiert und dies ermöglicht eine dynamische Betriebsweise. [1, 11]

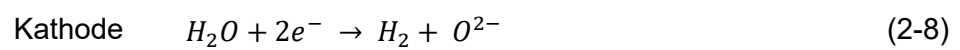
Als Praxisbeispiel für die PEMEC-Technologie ist ein modulares Elektrolysesystem von der Siemens AG zu nennen. Die Anlage eignet sich für hohe Stromdichten, kann innerhalb von Millisekunden auf den fluktuierenden Stromüberschuss reagieren und ist für den kurzfristigen Einsatz im Überlastbereich konzipiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Anlage im Stand-by Betrieb keine bestimmte Betriebstemperatur halten muss und deshalb beim Einschalten nach einem Stillstand keine Vorwärmphase notwendig ist. Der erzeugte Wasserstoff hat einen Abgabedruck von bis zu 35 bar und kann direkt oder für die Nutzung von Brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen verwendet werden. Am Standort der Voestalpine in Linz wird derzeit ein PEMEC-Elektrolyseur im Zellverbund mit einer gebündelten Leistung von 6 MW errichtet. [13]



### 2.2.3 Feststoffoxid-Elektrolyse

Die SOEC ist eine Hochtemperaturelektrolyse und hat daher Vorteile, wenn die Wärme von externen Kraftwerksprozessen oder Geothermie zur Verfügung gestellt wird. Aufgrund der hohen Temperaturen wird die endotherme Zersetzung des Wassers gefördert und ein Teil des Energiebedarfes kann durch Wärme gedeckt werden. Lange Anfahrzeiten und hohe Materialbeanspruchung stellen sich nachteilig dar, weshalb derzeit noch keine kommerziellen Anlagen in Betrieb sind. [12]

An der Kathodenseite wird das Wasser zugeführt und die Gleichungen (2-8) und (2-9) zeigen die ablaufenden Reaktionen. [1]



In der Abbildung 2-4 ist der prinzipielle Aufbau der Hochtemperaturelektrolysezelle dargestellt.

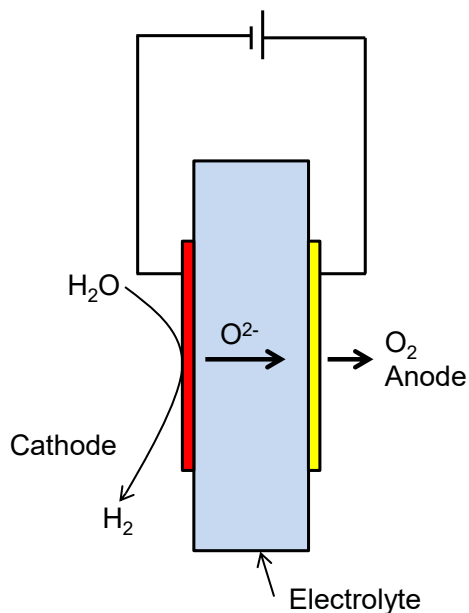


Abbildung 2-4: Aufbau einer SOEC (nach [12])

## 2.3 Methanisierung

Die Methanisierung ist der zweite Schritt der PtG-Technologie. Der chemische Methanisierungsprozess wird bereits seit Jahrzehnten zur Herstellung von Synthesegas aus Kohle oder Biomasse und zur Gasreinigung in der Industrie verwendet. [1]

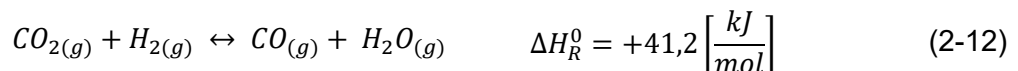
Die Gleichgewichtsreaktionen (2-10) und (2-11) zeigen die exothermen Sabatier-Reaktionsgleichungen die im Jahr 1902 entdeckt wurden. [1]



Das stöchiometrische Verhältnis für die Gleichung (2-10) beträgt bei  $H_2/CO = 3/1$  und für die Gleichung (2-11)  $H_2/CO_2 = 4/1$ .

Ist ein Reaktionssystem im Gleichgewicht und wird darauf ein Zwang ausgeübt, so reagiert das System dementsprechend, dass es den Zwang abschwächt oder vermindert. Dies wird Le-Chatelier-Prinzip genannt und gibt Auskunft über den Ablauf einer Reaktion. [14] Die Sabatier-Reaktionsgleichungen sind volumenmindernd und exotherm, weshalb sich hohe Drücke und niedrige Temperaturen positiv auf die Methanausbeute auswirken.

Die Wassergas-Shift-Reaktion (2-12) stellt die Verbindung zwischen den beiden Sabatier-Reaktionen dar. [1]



Das Boudouard-Gleichgewicht nach der Gleichung (2-13) ist eine unerwünschte endotherme Nebenreaktion, die im Reaktor festen Kohlenstoff bilden kann. [1]



Im Produktgas der Methanisierung befinden sich CO, Wasserdampf, nicht reagierte Eduktgase und die Zielkomponente  $CH_4$ . [1] Als mögliche Katalysatoren für die  $CO_2$ -Methanisierung eignen sich die Metalle der VIII-Nebengruppe des Periodensystems. Die angeordnet werden. [15]

Nickelkatalysatoren werden für die industrielle Anwendung eingesetzt, da diese in Bezug auf Preis, Selektivität und Aktivität am besten geeignet sind. Als Katalysatorgifte gelten unter anderem Schwefelverbindungen, Sauerstoff, Stickstoffverbindungen, Alkalien, Arsen und Halogenverbindungen. Bei Temperaturen unter 200-220 °C kann die Bildung von hochgiftigen Nickelcarbonylen einsetzen. [6, 16, 17]

Um die Katalysatorbelastung verschiedener Systeme bewerten zu können, kann die Raumgeschwindigkeit GHSV (Gas Hourly Space Velocity) als Vergleichsgröße verwendet werden, welche nach der Formel (2-14) berechnet wird. Der Volumenstrom (STP) des zugeführten Gases und mit einem stöchiometrischen Verhältnis  $H_2$  zu  $CO_2$  bzw.  $CO$  ist mit  $\dot{V}_{in}$  abgekürzt. Das Katalysatorvolumen ist mit  $V_K$  angegeben. [4]

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{in} \left[ \frac{Nm^3}{h} \right]}{V_K \left[ m^3 \right]} \left[ \frac{1}{h} \right] \quad (2-14)$$

## 2.4 Verfahrensrouten

Für die Methanisierungsreaktion wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Verfahren entwickelt. Die Hauptanwendungsgebiete waren die Kohle- und Biomassevergasung, welche zunehmend an Bedeutung verlieren. Zur Unterscheidung der Verfahrenskonzepte werden diese in Zweiphasen- und Dreiphasensysteme unterteilt. [6]

- 2-Phasen-System (Edukte gasförmig, Katalysator fest)
  - Festbett (FB)
  - beschichtete Waben
  - Wirbelschicht (WS)
- 3-Phasen-System (Edukte gasförmig, Wärmeträgermedium flüssig, Katalysator fest)
  - Blasensäule (BS)

In der Tabelle 3 sind von verschiedenen Herstellern die Konzepte zur Methanisierung aufgelistet.

Tabelle 3: Vertreter der unterschiedlichen Konzepte (nach [6])

Typ	Name	Entwickler	Stufen	Druck [bar]	Temp. [°C]
FB	TREMP	Haldor Topsøe	3	30	300 - 700
FB	Hicom	British Gas Corp./Lurgi	4	25 - 70	230 - 640
FB	RMP	Ralph M. Parson Co.	4 - 6	1 - 70	315 - 780
FB	Hygas	IGT	2	70	280 - 480
FB	Lurgi/Sasol	Lurgi	2	18	450
WS	Bi-Gas	Bituminous Coal Research Inc.	1	86	k.A.
WS	Comflux	Thyssengas/EBI (PSI)	1	20 - 60	400 - 500
BS	LPM	Chem. Systems	1	70	340

### 2.4.1 Festbett

Kommerziell erhältlich und am häufigsten verwendet werden die Verfahren mit Festbettreaktoren. Der Katalysator hat eine Größenordnung von Millimetern und liegt in einem Festbett vor. Die geringe mechanische Katalysatorbelastung ist ein Vorteil dieses Systems, jedoch stellt sich die mögliche Stofftransportlimitierung aufgrund der großen Partikel nachteilig dar. Schädigungen des Katalysators können auftreten, wenn sich innerhalb der Schüttung Hot Spots durch die exotherme Reaktion bilden. Um eine unzulässige Temperaturerhöhung zu vermeiden, werden in Abhängigkeit des Verfahrens, zwei bis sechs Reaktoren mit Zwischenkühlung und Kreislaufführung von Reaktionsgas verschaltet. Bei den 2-Phasen-Systemen ist immer ein gewisser Gasstrom durch den Reaktor erforderlich, da bei einer Unterbrechung, die Temperatur schnell absinkt. Damit wieder die Betriebstemperatur erreicht wird, muss Energie zugeführt werden, weshalb ein diskontinuierlicher Betrieb mit Effizienzeinbußen verbunden ist. [6]

### 2.4.2 Waben

Der Einsatz von metallischen Wabenkatalysatoren für das 2-Phasen-System ist ebenfalls eine Möglichkeit. Hierbei durchströmt das Einsatzgas die katalytisch beschichteten Waben und die Wärme kann aufgrund der erhöhten radialen Wärmeleitfähigkeit gut abgeführt werden. Es ist ein vereinfachter Reaktionsaufbau möglich, jedoch muss dies für die großtechnische Einsetzbarkeit erst nachgewiesen werden. [6]

### 2.4.3 Wirbelschicht

Beim kommerziell erhältlichen Wirbelschichtverfahren sind die Katalysatorpartikel deutlich kleiner als beim Festbett und durch das Einsatzgas werden diese fluidisiert. Damit die Partikel aufgewirbelt, aber keine aus der Reaktorzone ausgetragen werden, muss der Gasstrom exakt eingestellt werden. Eine hohe spezifische Partikeloberfläche und die gute Wärmeabfuhr aus dem Reaktor sind die Vorteile dieses Systems. Der Abrieb der Katalysatorpartikel durch die hohe mechanische Beanspruchung führt zur Zerstörung des Katalysators. [6]

### 2.4.4 Blasensäule

Auf Basis der Kohlevergasung wurde das LPM-Konzept (Liquid Phase Methanation) entwickelt, welches das einzige fertig entwickelte 3-Phasen-System ist. In einem mineralischen Öl wird der Katalysator aufgeschwemmt und gleichzeitig durch die aufsteigenden Gasblasen fluidisiert. Durch neue ionische Fluide sollen die Probleme mit der Temperaturstabilität der Öle vermindert werden. Als Vorteil des Systems erweist sich die gute Wärmekontrolle und Wärmeabfuhr. Jedoch gibt es den Nachteil, dass durch die flüssige Phase zusätzliche Stofftransportwiderstände entstehen. [6]

## 2.5 Wasserdampfdosierung

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, stellt die Boudouard-Reaktionsgleichung (2-13) eine unerwünschte Nebenreaktion dar, bei der sich fester Kohlenstoff bilden kann. Im Vergleich zur  $\text{CO}_2$  Umsetzung ist die  $\text{CO}$ -Methanisierung anfälliger für Kohlenstoffablagerungen, weshalb Maßnahmen zur Unterdrückung der Nebenreaktionen getroffen werden müssen. Durch die Zudosierung von Wasserdampf wird das  $\text{H:C:O}$ -Verhältnis so beeinflusst, dass Abscheidungen nicht zu erwarten sind.

Mit der alten Laboranlage kam es bei Versuchen zu Kohlenstoffablagerungen, wie in Abbildung 2-5 dargestellt. Welche Einflussfaktoren und Umstände zu diesen massiven Ablagerungen geführt haben, konnte bis jetzt nicht exakt festgestellt werden.



Abbildung 2-5: Alter Druckbehälter mit Inertkugelschüttung und Kohlenstoffablagerungen

Wasserdampf ist jedoch auch ein Produkt der Sabatier-Reaktionen (siehe (2-10) und (2-11)) und mit dessen Zugabe in das Eduktgas verschiebt sich nicht nur das Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion, sondern auch das der beteiligten Reaktionen.

Zudem kann eine leichte Hemmung der Methanisierung durch die Zugabe von Wasserdampf eintreten, da die Wärmeleitfähigkeit des Eduktgases erhöht wird. Dadurch wird die Bildung von Hotspots verhindert und eine Kohlenstoffablagerung und eine Deaktivierung des Katalysators vermieden. [18, 19]

## 2.6 Katalysator

Ein Katalysator erniedrigt die Aktivierungsenergie und dadurch wird das Erreichen des Gleichgewichtszustandes beschleunigt. Er beeinflusst somit die Reaktionsgeschwindigkeit, während die Thermodynamik unverändert bleibt. Durch die verminderte Aktivierungsenergie können Reaktionsstoffe, die sonst kaum miteinander reagieren würden, an der Katalysatoroberfläche umgesetzt werden. Theoretisch kann der Katalysator unendlich oft verwendet werden, da dieser während der Reaktion nicht verbraucht wird. [14] Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, gibt es jedoch zahlreiche Katalysatorgifte und Mechanismen, die den Katalysator beschädigen können.

In der Laboranlage wird ein kommerziell erhältlicher Kugelkatalysator (siehe Abbildung 2-6) verwendet. Dieser stammt von der Firma C&CS catalysts & chemical specialities (GWP mbH) mit der Produktbezeichnung Methanation Catalyst METH 134<sup>®</sup>. Es handelt sich um einen Nickel-Festbettkatalysator und der Durchmesser der Kugeln beträgt 3–6 mm. Die optimalen Betriebstemperaturen liegen zwischen 260-425 °C. Übersteigt bei anhaltendem Betrieb die Betttemperatur 510 °C, kann der Katalysator sintern und die Aktivität verlieren. Kurzfristigen Temperaturschwankungen von bis zu 700 °C kann der Katalysator standhalten. [20]



Abbildung 2-6: Katalysator METH 134<sup>®</sup>

### 3 Laborversuchsanlage

In diesem Kapitel 3 wird zu Beginn auf die Anlagenbeschreibung, die Ausführung der alten Anlage und die daraus resultierenden Probleme eingegangen. Die Erstellung des 3D-Planes, der Aufbau der neuen Laboranlage und die Hauptkomponenten werden ebenfalls erklärt.

#### 3.1 Anlagenbeschreibung

In der Abbildung 3-1 ist die Laborversuchsanlage mit den Hauptkomponenten vereinfacht dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein 2-Phasen-System mit drei in Serie geschalteten Festbettreaktoren, welche mit Hilfe eines Bypass-Systems auch einzeln betrieben werden können. Die Gasversorgung erfolgt durch die Gasflaschen welche in Gasschränken gelagert und mit Sicherheitseinrichtungen ausgestattet sind. Von den Gasschränken führen fixe Hochdruckleitungen zu den Hochdruckreglern und dort wird der gewünschte Vordruck eingestellt. Nach der Druckregelung ist die Laboranlage mit flexiblen Druckleitungen angeschlossen. Mit den Massendurchflussreglern können die Norm-Volumenströme für die Eduktgase Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff eingestellt werden.

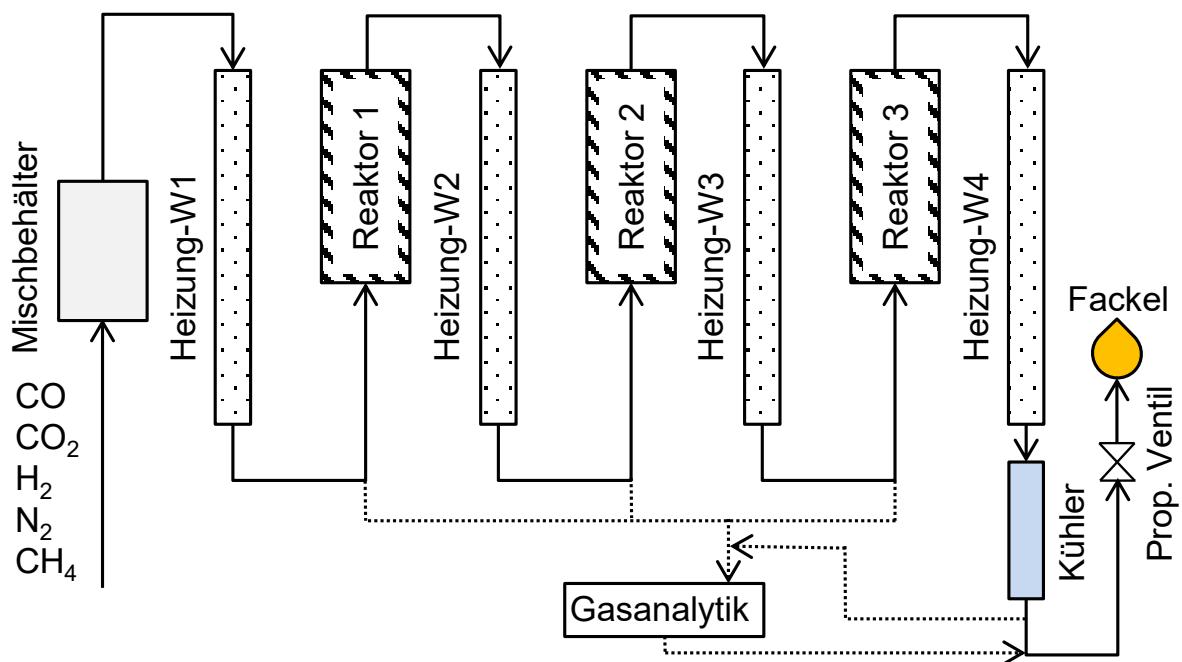


Abbildung 3-1: Fließbild der Laboranlage (vereinfacht)



Die Eduktgase werden in einem Mischbehälter homogenisiert, in den ersten Druckbehälter (W1) geleitet und erwärmt. Anschließend strömt das Gas in den ersten Druckreaktor, in welchem die chemischen Reaktionen stattfinden. Wird ein mehrstufiger Versuch durchgeführt, muss das Gas die weiteren Druckbehälter und Druckreaktoren durchströmen. Damit die gewünschte Gaseintrittstemperatur in den Druckreaktoren erreicht wird, sind Druckbehälter (W1-W4) zur Gastemperierung vorgeschaltet. Alternativ können Druckbehälter und Reaktoren per Bypass-Leitung gezielt umgangen werden. Sowohl Druckreaktoren als auch Druckbehälter sind elektrisch beheizt und die gesamte Anlage ist über ein Prozessleitsystem (PLS) gesteuert und überwacht.

Zur Regelung des gewünschten Druckes in der Anlage wird ein Proportionalventil verwendet bei dem der Öffnungsgrad zwischen 0–100 % variiert werden kann. Nach dem vierten Druckbehälter (W4) ist ein Kühler eingebaut, der den im Produktgas enthaltenen Wasserdampf kondensiert. Gasprobenahmestellen vor dem 1. Reaktor, 2. Reaktor, 3. Reaktor und nach dem 3. Reaktor ermöglichen eine lückenlose Bestimmung des Konzentrationsverlaufs entlang des Prozesses. Dabei wird das Gas über eine Sammelleitung zu einem Kondensatabscheider und einem Druckminderer zur Gasanalytik geleitet. Zwischen den einzelnen Messpunkten muss solange die Analyseleitung gespült werden (ca. 5-15 min), bis sich konstante Messwerte bei der Gasanalyse einstellen. Am Ende werden sämtliche Austrittsgase in der Fackel verbrannt und die Abgase über eine Absaugglocke abgeführt.

Diese Anlage ist für einen Gasdurchsatz (Edukt) von 0-50 NI/min und einem zulässigen Druckbereich von 1-20 bar ausgelegt. [21]

### 3.2 Alte Versuchsanlage

Bei der alten Laboranlage handelte es sich um eine dreistufige Methanisierungsanlage mit Festbettreaktoren und Zwischenkühlung. Die Anlage wurde 2013 am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes dimensioniert und geplant. Im Anschluss daran wurde die Anlage von Mitarbeitern des Lehrstuhles im Technikum errichtet und in Betrieb genommen. Seit 2014 wurden zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt und Forschungsergebnisse präsentiert. Die Abbildung 3-2 zeigt unter anderem die Anordnung der alten Druckreaktoren mit Isolierung.

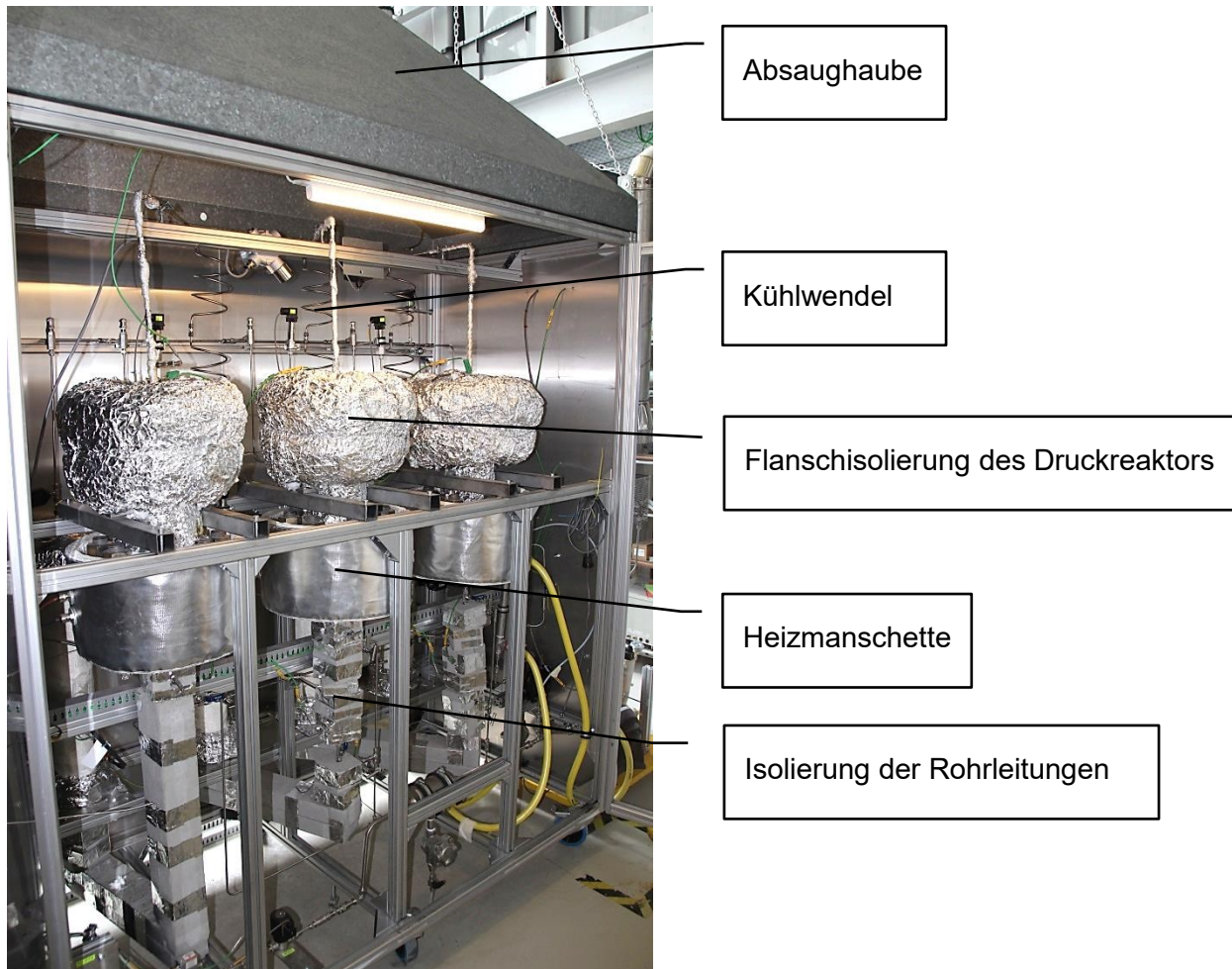


Abbildung 3-2: Alte Versuchsanlage

Das Wärmemanagement war aufgrund der großen Masse von ca. 190 kg pro Reaktor ( $d_i=94,3$  mm,  $l_i=350$  mm) und einer nicht durchgehend geschlossenen Isolierung sehr schwierig. Zwar wurde der Reaktor bzw. die untere Flanschverbindung von außen mit einer elektrischen Heizmanschette beheizt, jedoch konnten die großen Wärmeverluste nur bedingt ausgeglichen werden. Für den Ein- und Ausbau der Druckreaktoren wurde ein Hallenkran benötigt und nur auf einer eigenen Montagevorrichtung konnten die erforderlichen Arbeiten durchgeführt werden. Des Weiteren war spezielles Werkzeug notwendig um die Flanschverschraubungen zu öffnen und mit dem Drehmoment laut Herstellerangaben wieder dicht zu verschließen. Zudem waren die Rohrleitungen zwischen Druckreaktor und Druckbehälter relativ lang und deshalb die Wärmeverluste hoch.

### 3.3 Erstellung eines 3D-Plans

Ursprünglich wurde die alte Anlage für die Auslegung und Planung in Autodesk Inventor konstruiert. Zur Erstellung des 3D-Planes der neuen Anlage wurde das Programm Solid Works 2016 verwendet, wobei teilweise die alten Komponenten importiert werden konnten.

Es wurden verschiedene Varianten für die Festlegung der neuen Positionen von Druckreaktor und Druckbehälter gezeichnet. Vorgabe war, dass die Rohrleitungen so kurz wie möglich sind und das Entnehmen von Druckreaktor und Druckbehälter einfach durchzuführen ist. Einige Konstruktionszeichnungen der Bauteile konnten von den Herstellern importiert werden und andere, wie zum Beispiel Kondensatabscheider oder Thermoelement wurden selbst auf Basis der Originalabmessungen konstruiert.

Die Abbildung 3-3 bis Abbildung 3-6 zeigen die Verrohrung, die Druckreaktoren, die Druckbehälter, den Montagerahmen und weitere wichtige Komponenten der neuen Anlage. Auf Basis der Planungen wurden die Behälterhalterungen neu konstruiert und die Bauteile an entsprechender Position montiert. Auf die Darstellungen der Fackel, der Magnetdosierpumpe und die Einhausung wie zum Beispiel die Absaughaube oder die Rück- und Seitenwand wurden in diesem 3D-Plan verzichtet.

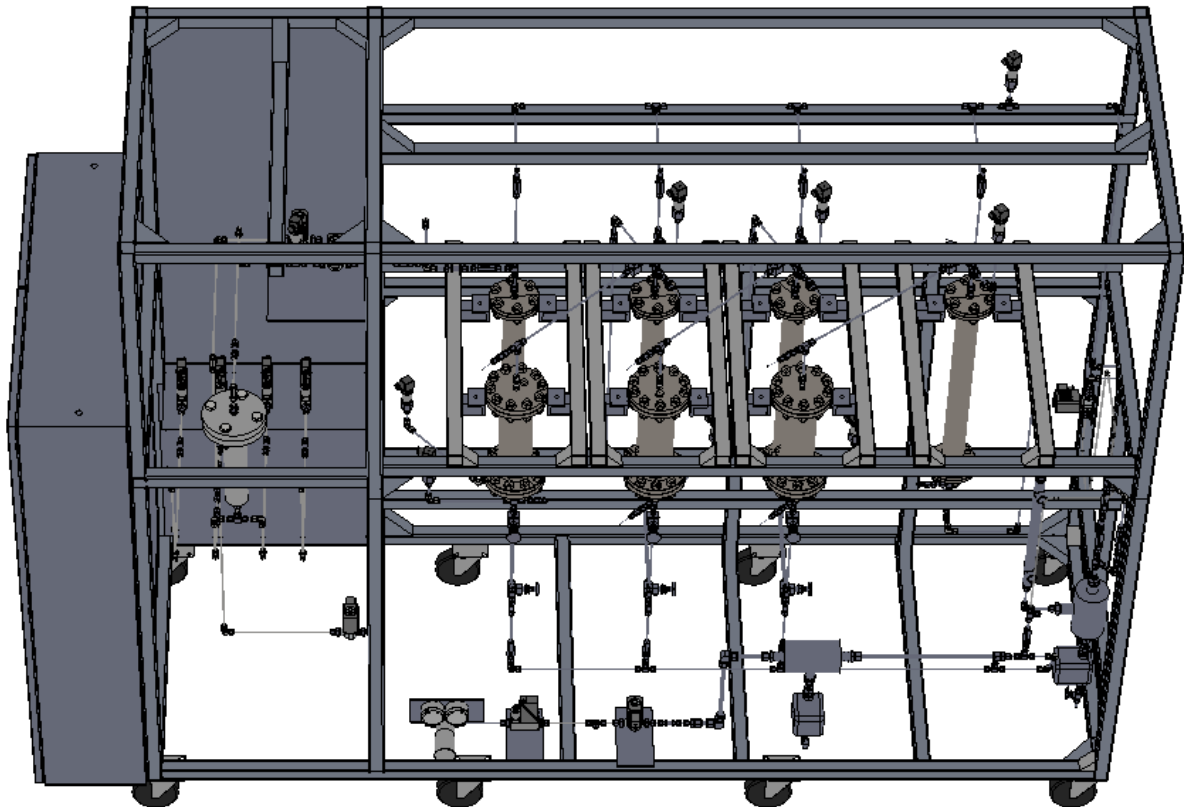


Abbildung 3-3: 3-D Ansicht

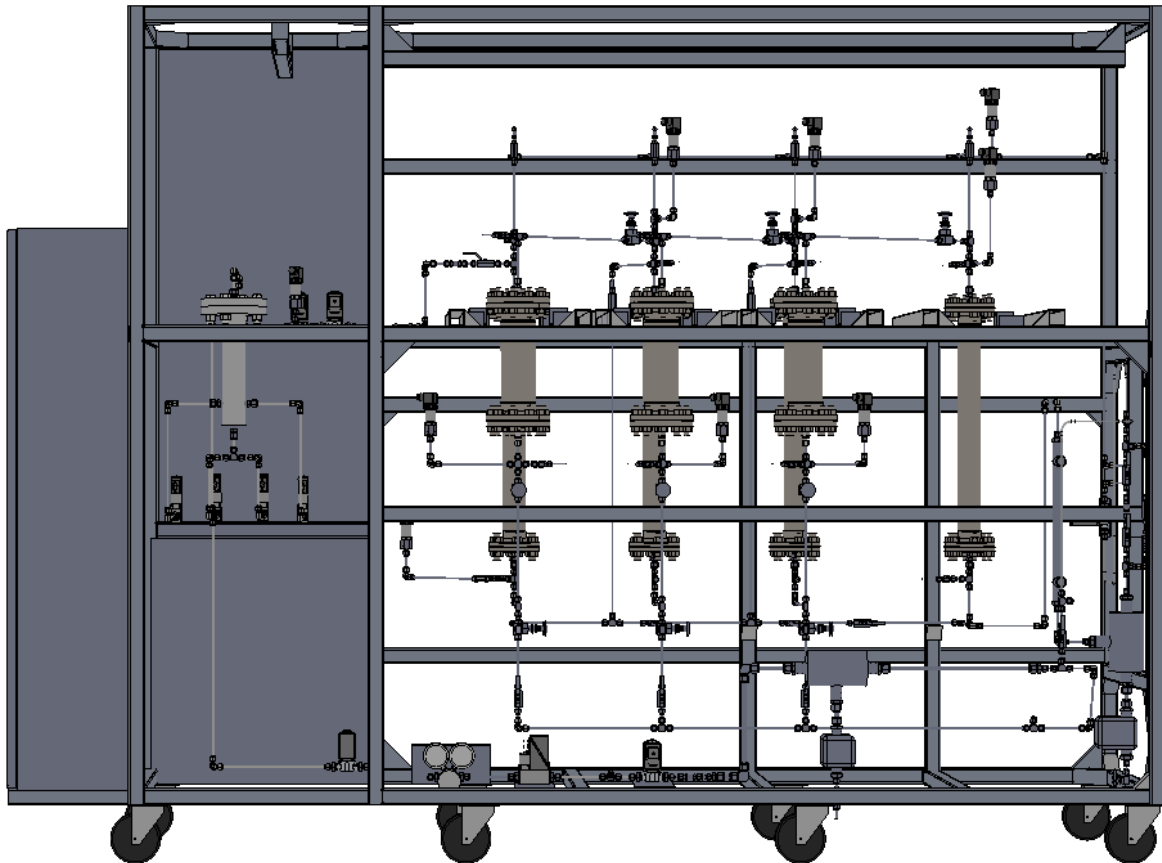


Abbildung 3-4: 3-D Vorderansicht

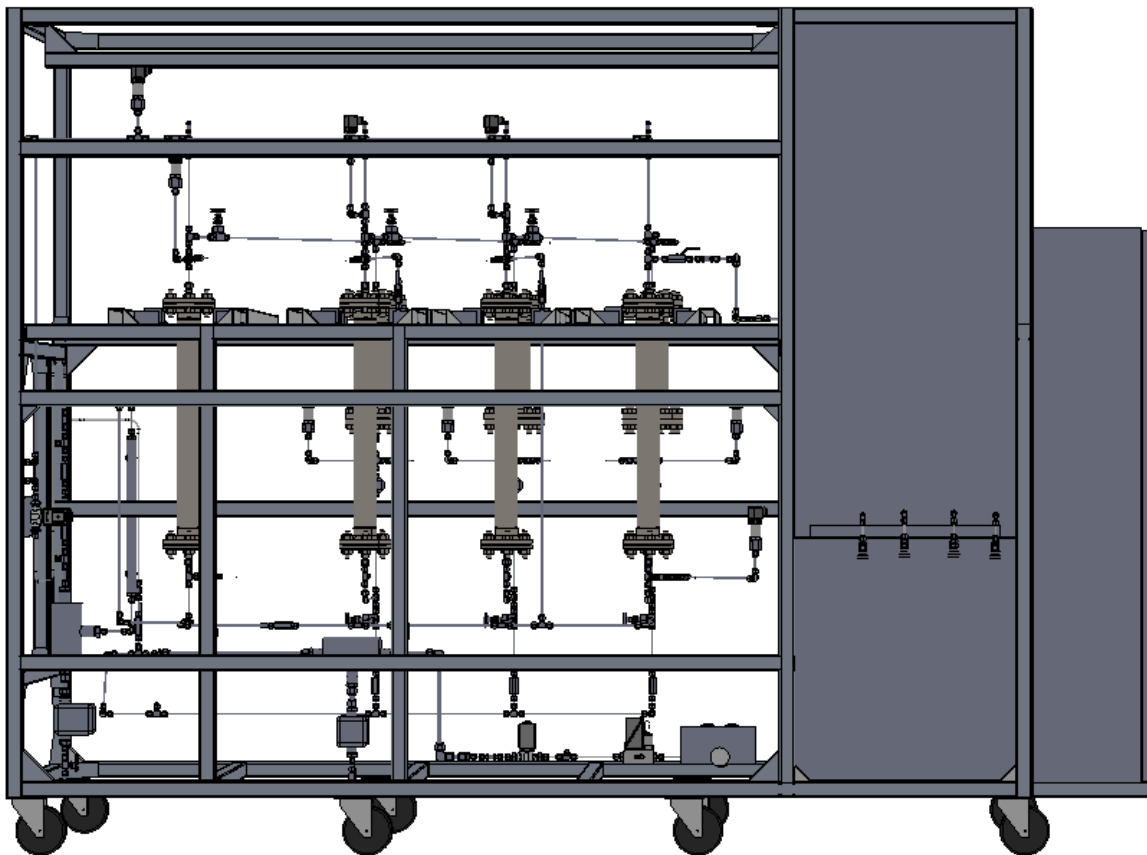


Abbildung 3-5: 3-D Rückansicht

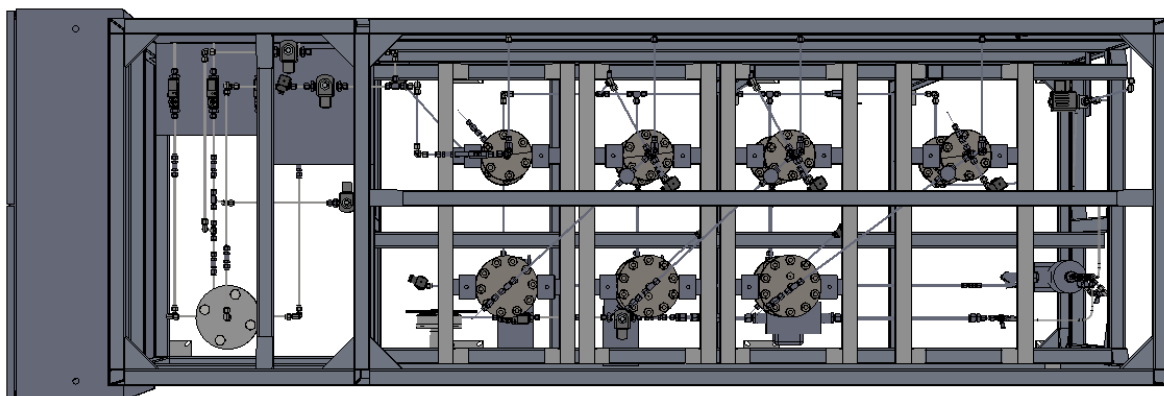


Abbildung 3-6: 3-D Draufsicht

### 3.4 Neue Versuchsanlage

Im Zuge eines neuen Forschungsprojektes zur Weiterentwicklung der Anlage sind im Jahr 2017 drei Druckreaktoren und vier Druckbehälter bei der Firma BHDT GmbH entworfen und produziert worden. Durch die neuen Bauteile ist die Handhabung wesentlich einfacher, da sie eine geringere Masse und einen kleineren Flanschdurchmesser besitzen. Die Masse der neuen Druckreaktoren beträgt ca. 12 kg pro Reaktor und die Abbildung 3-7 zeigt den Größenvergleich zwischen den alten und den neuen Druckreaktoren ( $d_i=80$  mm,  $l_i=300$  mm).

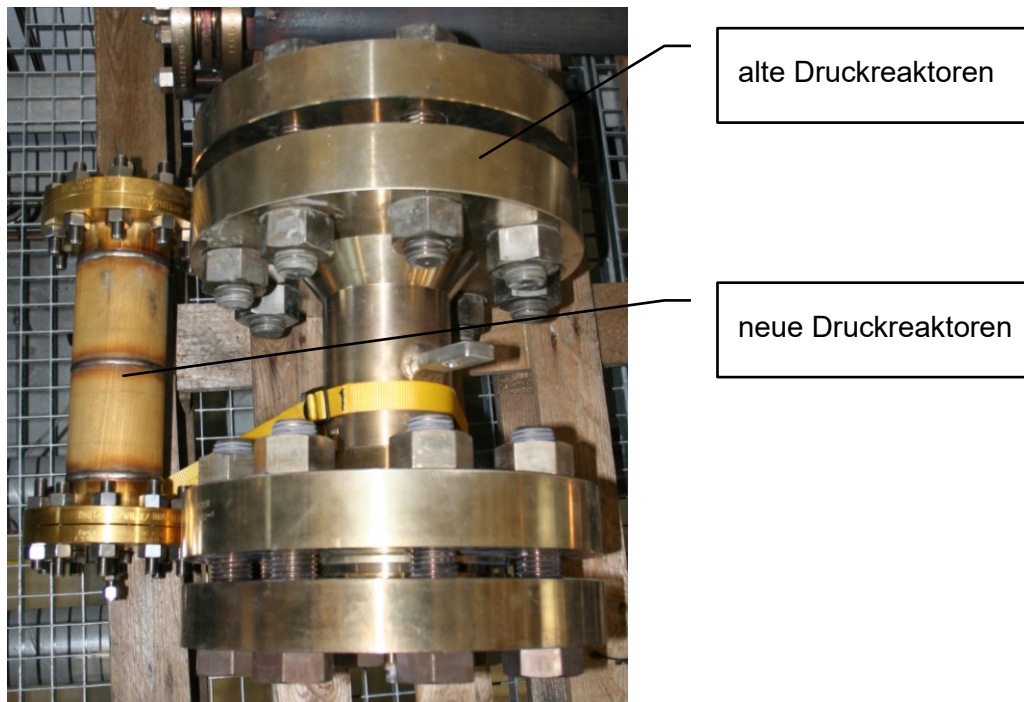


Abbildung 3-7: Größenvergleich von neuem gegenüber altem Druckreaktor

Zu Beginn dieser Masterarbeit wurden Druckreaktoren, Druckbehälter, die dafür notwendigen Halterungen, Kühlwendeln, sämtliche Thermoelemente und Drucksensoren und die Verrohrung demontiert. Die ausgebauten Druckreaktoren und Druckbehälter wurden entleert und gereinigt. Anschließend erfolgte die Montage von Druckgeräten und Messtechnik, sowie deren Verrohrung.

Abbildung 3-8 zeigt die neue Anordnung, welche eine erheblich kürzere Rohrführung zwischen den Bauteilen gewährleistet. Druckreaktoren und Druckbehälter werden mittels Laschen (Detailzeichnungen siehe Anhang C und Anhang D), die beidseitig unter dem oberen Flansch angeordnet sind, an der Aluminiumunterkonstruktion befestigt, wodurch sich der Ein- und Ausbau vereinfacht. Thermoelemente und Drucksensoren wurden wiederverwendet. Die restlichen Komponenten (Nadelventil, Kugelhahn, Verbindungsstücke) wurden auf Funktionsfähigkeit geprüft und bei Bedarf ersetzt. Druckbehälter, Druckreaktoren und der Rahmen sind mit der Erdung des Schaltschranks verbunden worden.



Abbildung 3-8: Neue Versuchsanlage

### 3.5 Druckbehälter

Um die gewünschte Eintrittstemperatur in den Druckreaktor zu erreichen, ist vor den Druckreaktoren ein Druckbehälter mit Inertkugelschüttung und einer Heizmanschette zur Aufheizung des Gases installiert. Nach dem dritten Druckreaktor ist ein zusätzlicher Druckbehälter eingebaut, um gegebenenfalls heißes Gas an andere Anlagen übergeben zu können.

Der Druckbehälter hat eine Innenlänge von 624,0 mm und einen Innendurchmesser von 54,8 mm. Detailzeichnung mit allen Abmessungen befindet sich im Anhang A. Eine Metallringdichtung (Ring-Joint-Dichtung) zwischen den Flanschen schließt den Reaktorraum gasundurchlässig ab. Die Flansche sind mit sechs Schrauben und einem Anzugsmoment von 25 Nm befestigt. Für einen Dauerbetrieb sind die maximalen Betriebsparameter 20 bar und 650 °C.

Der Innenraum ist vollständig mit einer Inertschüttung (Keramikkugeln), wie in Abbildung 3-9 dargestellt, ausgefüllt. Die verwendeten Keramikkugeln sind von der Firma RVT Process Equipment GmbH, mit einem Durchmesser von 9,5 mm und der Bezeichnung HiDur® stoneware balls. Diese sollen eine gleichmäßige Wärmeübertragung auf das durchströmende Gas sicherstellen.

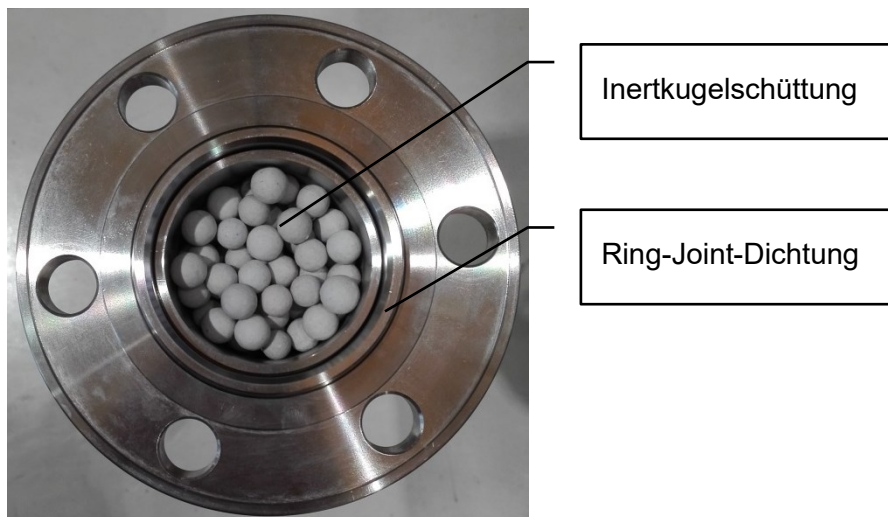


Abbildung 3-9: Druckbehälter mit Inertschüttung



Zur Beheizung des Druckbehälters werden regelbare Isolier-Heizmanschetten der Firma Horst GmbH verwendet. Die Nennspannung beträgt 230 V, die Heizleistung 1100 W und die Nenntemperatur 650 °C. In der Gesamtlänge von 600 mm ist die Manschette geschlitzt, die Isolationsstärke beträgt 30 mm und es ist ein Temperaturfühler des Typs K integriert. [22] Um die Wärmeverluste weiter zu minimieren sind die Flansche oben und unten mit Mineralwolle isoliert und mit Alufolie abgedeckt.



Flanschisolierung

Abbildung 3-10: Druckbehälter mit oberer Flanschisolierung (Druckreaktor nicht isoliert)

### 3.6 Druckreaktor

Der Druckreaktor hat eine Innenlänge von 300,0 mm, einen Innendurchmesser von 80,0 mm und somit ein Volumen von 1,51 dm<sup>3</sup>. Detailzeichnung mit allen Abmessungen befindet sich im Anhang B. Eine Metallringdichtung (Ring-Joint-Dichtung) zwischen den Flanschen schließt den Reaktorraum gasundurchlässig ab, wobei die Flansche mit zehn Schrauben und einem Anzugsmoment von 25 Nm befestigt sind. Für einen Dauerbetrieb sind die maximalen Betriebsparameter 20 bar und 650 °C. Zur Temperaturüberwachung der Behälter ragen oben und unten Thermoelemente durch die Flanschdeckel in das Reaktorinnere.

Der Schüttungsaufbau und die Positionen der Thermoelemente sind in Abbildung 3-11 dargestellt. Das Volumen des Katalysators ergibt somit 0,25 dm<sup>3</sup>.

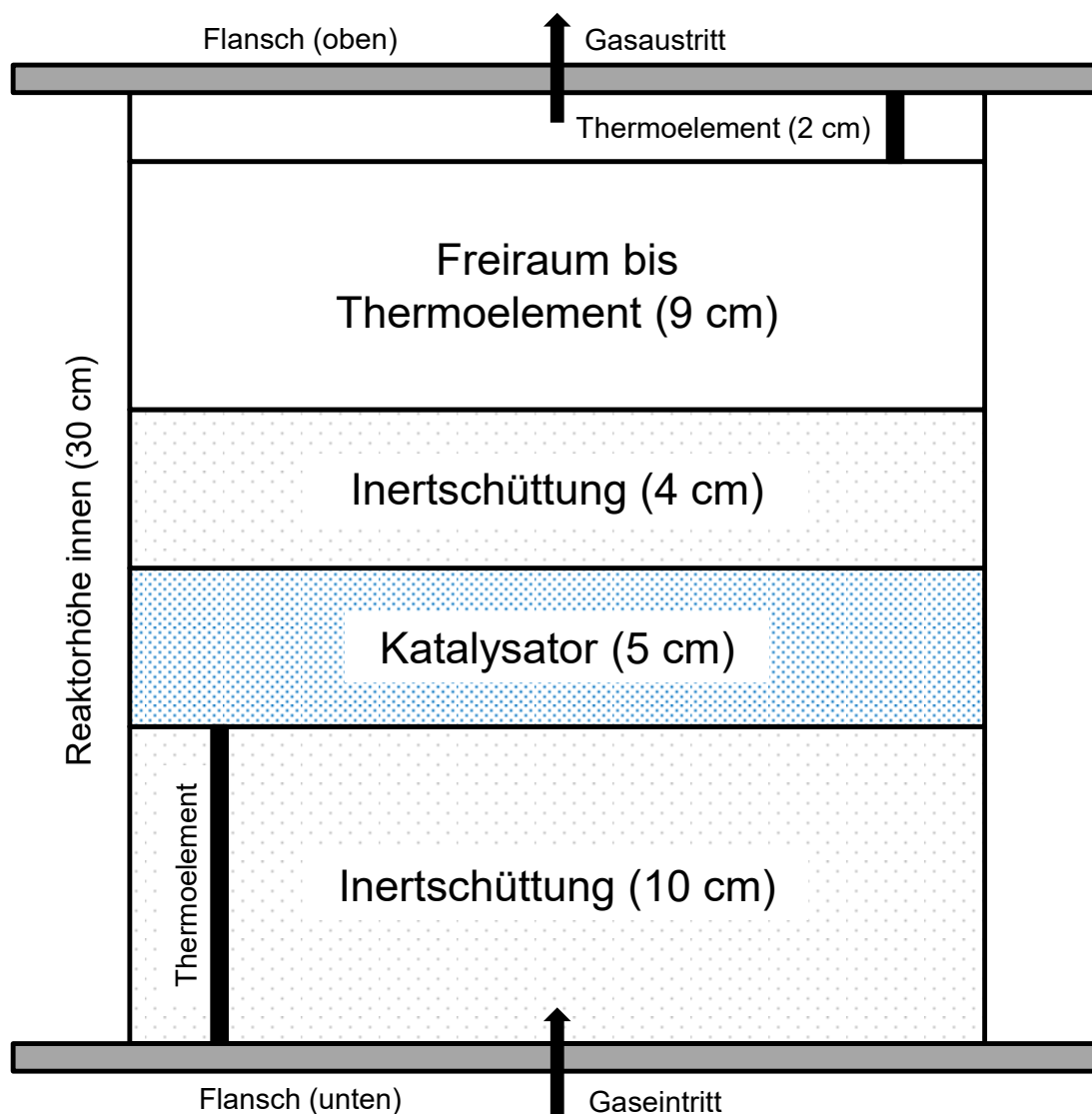


Abbildung 3-11: Aufbau der Schüttung im Reaktor

Mit zwei regelbaren Heizbändern aus Edelstahl (siehe Abbildung 3 4) der Firma Hennlich GmbH & Co KG erfolgt die Beheizung der Druckreaktoren. Jedes Heizband hat eine Leistung von 600 W und eine Betriebsspannung von 230 V. Der Innendurchmesser beträgt 89 mm und die Länge 70 mm. Am unteren Heizband ist zusätzlich ein Fühlerhalter mit Thermofühler installiert. [23]

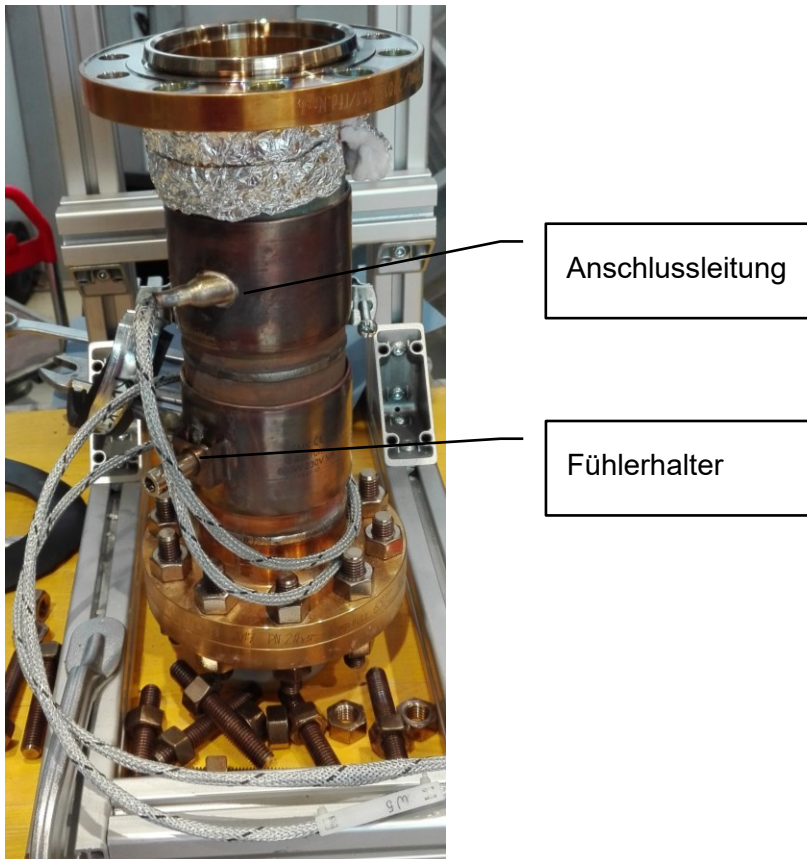


Abbildung 3-12: Druckreaktor mit Düsenheizbändern auf der Montagevorrichtung

Zur Reaktorisolierung werden zweiteilige Isoliermanschetten der Firma Hennlich GmbH & Co KG verwendet, welche spezifisch an die Druckreaktoren angepasst sind und deren maximale Einsatztemperatur 600 °C beträgt. [23]

Die Abbildung 3-13 zeigt den Druckreaktor vollständig isoliert und angeschlossen.

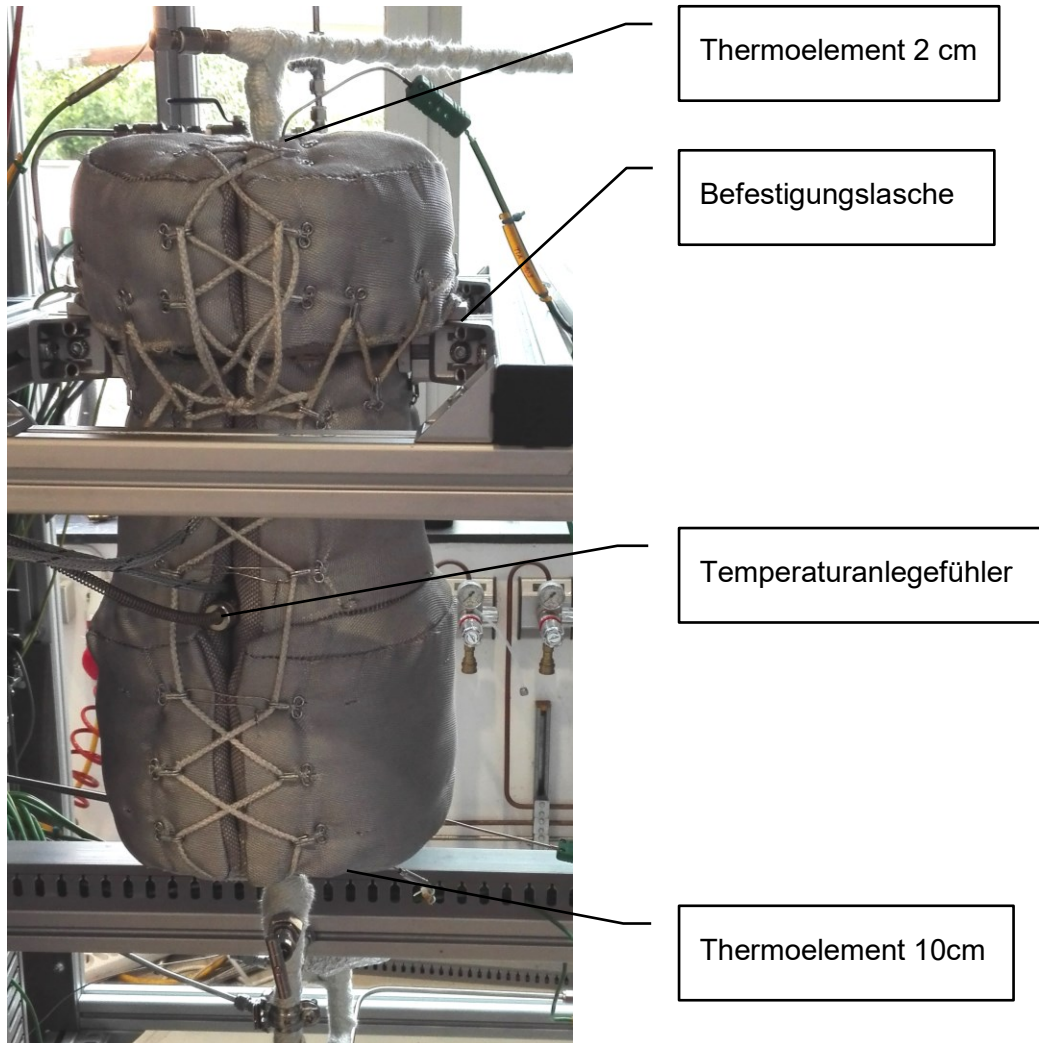


Abbildung 3-13: Druckreaktor isoliert und angeschlossen

### 3.7 Verrohrung

Alle Komponenten sind mit Rohrleitungen 6x1 mm aus dem Werkstoff 1.4404/1.4435, AISI 316L verbunden. Es wurde auf eine kurze Leitungsführung geachtet und die Bedienbarkeit der Absperreinrichtungen ist gegeben. Verspannungen bei der Verrohrung sind jedenfalls zu vermeiden, da es ansonsten zu Undichtheiten bei den Klemmringverschraubungen kommen kann. Am Ende der Arbeiten sind Dichtheitsprüfungen mit verschiedenen Druckstufen durchgeführt worden.

Mit Bypass-Leitungen können die Druckreaktoren, welche in Serie verschaltet sind, umfahren werden. Die Abbildung 3-14 zeigt einen Ausschnitt aus dem R&I-Fließschema mit Druckreaktoren (R1, R2, R3), Druckbehältern (W1, W2, W3, W4) und Absperreinrichtungen. Das gesamte Fließschema befindet sich im Anhang E. Die Verbindungsleitungen zwischen den Druckreaktoren und Druckbehältern sind mit Isolierwolle und teilweise zusätzlich mit Isolierschalen isoliert worden um die Wärmeverluste gering zu halten.

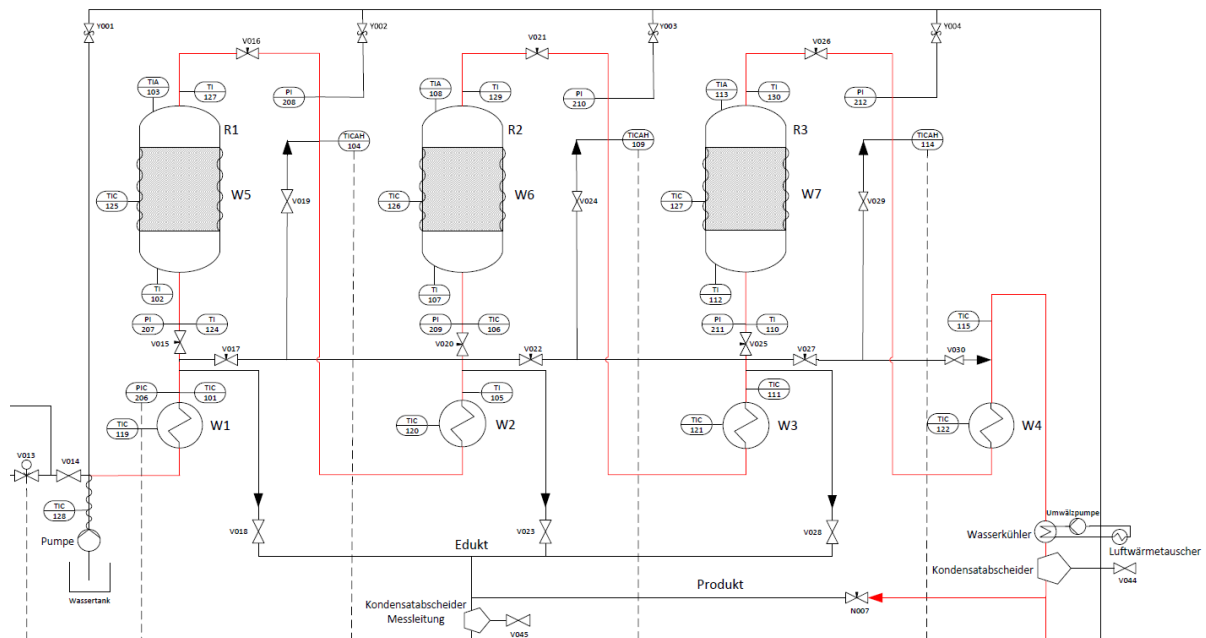


Abbildung 3-14: Ausschnitt aus dem R&I-Fließschema (VTiU)

Als Temperaturfühler werden Thermoelemente des Typs K verwendet und die Druckmessung erfolgt mittels Druckmessumformer des Typs PIT-C der Firma PMR HandelsgmbH. Außerdem sind zwei Kondensatabscheider in der Anlage integriert, welche verhindern sollen, dass Wasser in die Fackel und in die Gasanalytik strömt.

### 3.8 Gasanalytik

Über Kugelhähne werden die Gasentnahmestellen vor den Druckreaktoren und nach dem dritten Druckreaktor geöffnet bzw. geschlossen. Durch eine eigene Rohrleitung strömt das Gas zur Gasanalytik, welche in einem Schrank eingebaut ist. Vor dem Eintritt des Gases in die Gasanalytik wird über einen Druckminderer das Gas auf den für die Analytik notwendigen Atmosphärendruck entspannt. Mit dem Gaskühler der Firma M&C TechGroup Germany GmbH (ECM) wird das Gas auf 4 °C abgekühlt, das Kondensat abgeschieden und gewogen. Danach strömt es über einen Gasfilter zum Infrarot-Photometer und Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma ABB (EL3020). Während das Infrarot-Photometer (Uras26) CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO misst, kann über den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Caldos27) die Konzentration an H<sub>2</sub> ermittelt werden. Vor einer Versuchsreihe wird mit Hilfe von Prüfgasen die Gasanalytik kalibriert. Abbildung 3-15 zeigt den Schrank für die Gasanalytik und die Komponenten. Nach der Gasanalytik wird das Gas zur Fackel geleitet, verbrannt und die entstehenden Abgase abgesaugt.

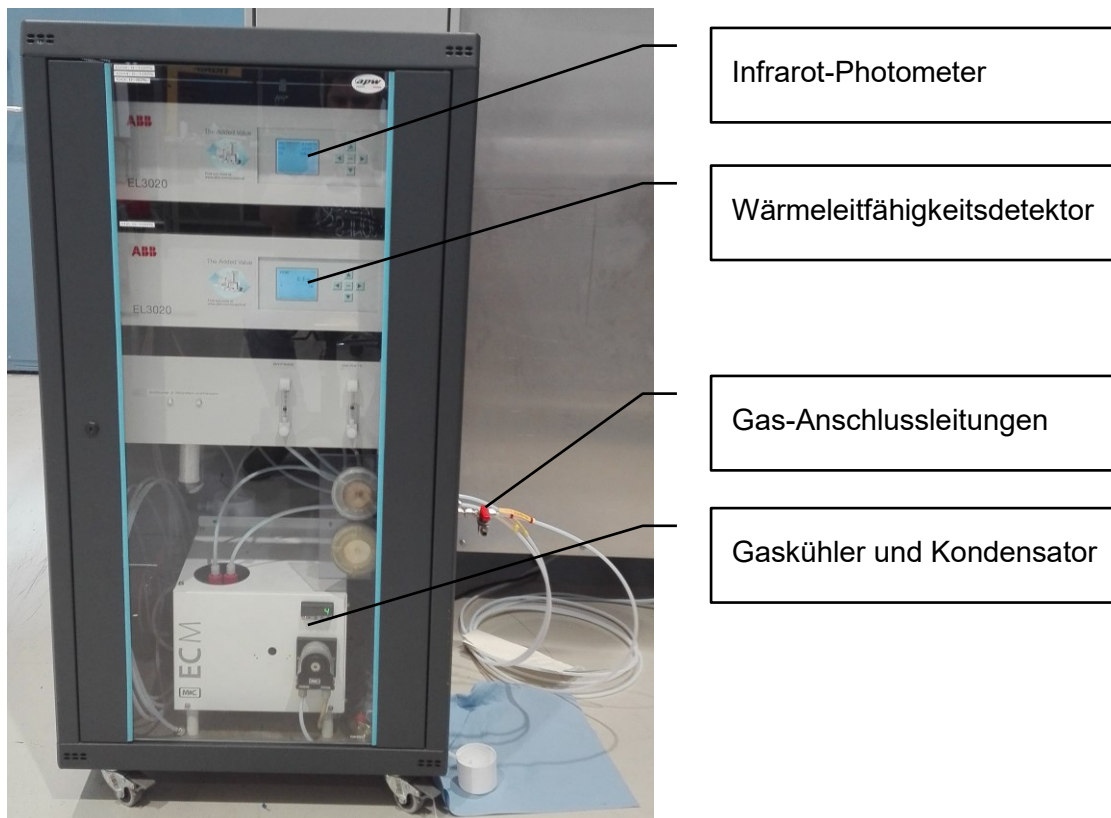


Abbildung 3-15: Schrank für die Gasanalytik

### 3.9 Prozessleitsystem

Für Betrieb und Steuerung der Laboranlage wird ein Prozessleitsystem (PLS) verwendet. Die Bedienungsoberfläche wurde mit dem Programmierungstool Lookout erstellt. In Abbildung 3-16 ist der Arbeitsplatz zur Anlagensteuerung mit auf zwei Monitore aufgeteilte Bedienungsoberfläche, zu sehen. Im Eingabefenster (Abbildung 3-17) können die Volumenströme, der Druck, die Temperaturen von Heizmanschetten und Heizschlauch, die Durchflussmenge der Magnetdosierpumpe, die Fackel und die Ventile gesteuert werden. Das Ausgabefenster (Abbildung 3-18) zeigt schematisch den Prozess mit den einzelnen Komponenten und die aktuellen Temperaturen, Drücke, Durchflussmengen und die Gaszusammensetzungen. Mit Hilfe des Datenloggers können alle erfassten Werte (Durchflussmenge, Temperatur, Druck, Gasanalyse) während eines Versuches gespeichert werden. Eine detaillierte Dokumentation des Prozessleitsystems der Versuchsanlage ist im Zuge einer Bachelorarbeit erstellt worden. [24]

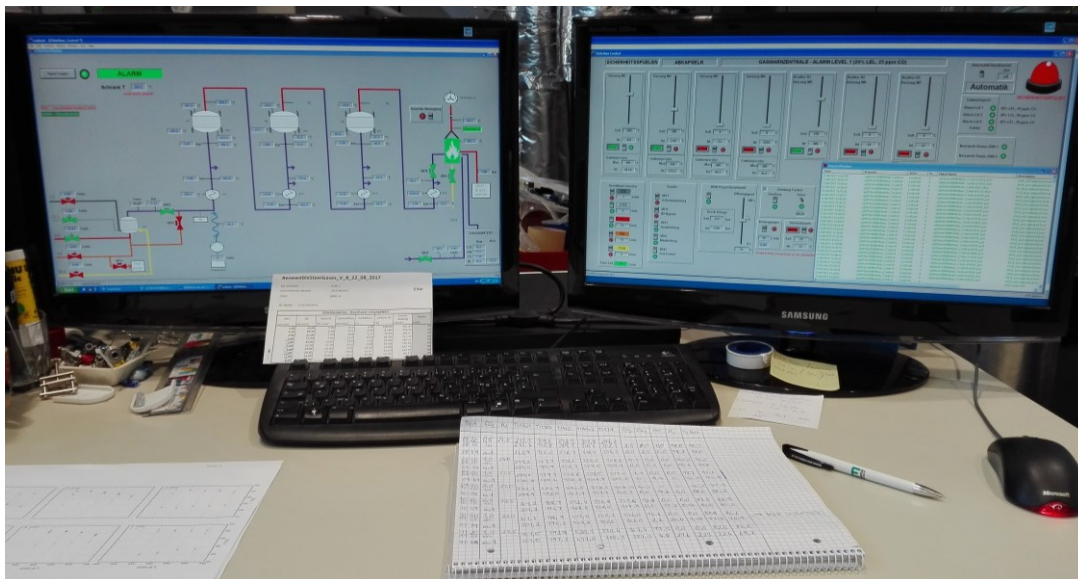


Abbildung 3-16: Monitore zur Anlagensteuerung und Überwachung

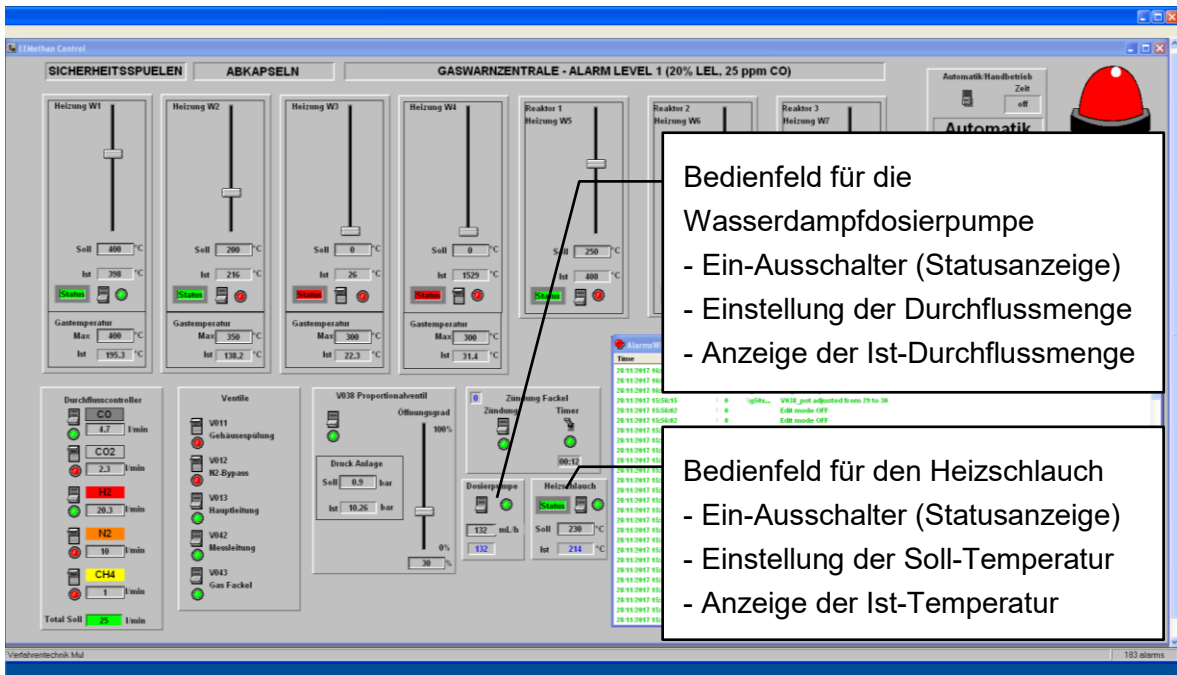


Abbildung 3-17: Eingabefenster

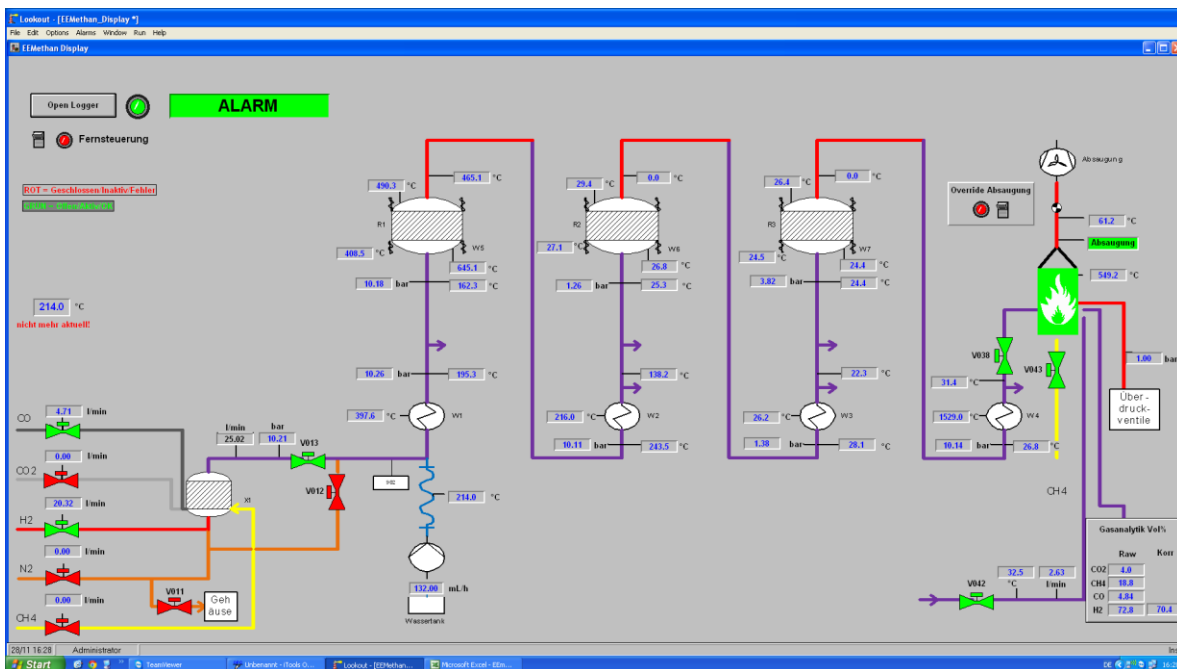


Abbildung 3-18: Ausgabefenster



### 3.10 Sicherheitseinrichtungen

Auf der Vorderseite der Laboranlage befinden sich zwei transparente PVC-Türen, um eine gute Zugangsmöglichkeit zu den Komponenten und eine visuelle Überwachung zu ermöglichen. Auf der linken und rechten Seite, sowie auf der Rückseite der Anlage sind Abdeckungen aus Stahlblech angebracht. Eine Abzugshaube, die plan auf der Oberseite des Konstruktionsrahmens aufliegt schließt die Anlage ab und somit ist die gesamte Laboranlage eingehaust. Über die Abluftanlage des Technikums wird permanent Unterdruck in der Anlage gehalten.

Als Sicherheitseinrichtung ist eine Gaswarnzentrale der Firma Dalemans Gas Detection installiert. Im oberen Bereich der Anlage sind die Detektoren DAX 420 und D 420 angebracht und auf der Außenseite des Schaltschranks eine Alarmzentrale Octoplus montiert. Der DAX 420 (Abbildung 3-19) überwacht die unteren Explosionsgrenzen von brennbaren Gasen. Mit Hilfe des D 420 (Abbildung 3-20) wird die Kohlenstoffmonoxid-Konzentration gemessen.



Abbildung 3-19: DAX 420



Abbildung 3-20: D 420

Wird einer der vorgegebenen Grenzwerte überschritten, aktivieren sich automatisch folgende Sicherheitsmaßnahmen: Die Gaszufuhr wird unterbrochen, die Einhausung und die Verrohrung mit Stickstoff gespült bis die Werte wieder unterschritten sind. Gleichzeitig werden im PLS Alarmfenster aktiviert und die Warnlichthupe am Schaltschrank aktiviert.

Sämtliche Austrittsgase werden über eine Fackel, die sich an der Außenseite der Einhausung befindet, geleitet und verbrannt. Abbildung 3-21 zeigt die Fackel inklusive der Absaugglocke zur zentralen Abluftanlage des Technikums. Zur Aufrechterhaltung der Flamme wird Methan verwendet und ein Thermoelement überwacht die Flammentemperatur. Bei einer Fehlfunktion wird dies in Lookout angezeigt und automatische Sicherheitsmaßnahmen getroffen. [24]



Abbildung 3-21: Fackel

Während des Betriebs muss bei der Bedienung der Kugelhähne und bei anderen Tätigkeiten an der Anlage immer eine Schutzbrille getragen werden. Wird ein Versuch mit Kohlenstoffmonoxid durchgeführt, ist zusätzlich ein Handwarngerät GX-2009 der Firma Riken Keiki Co.,Ltd. Mitzuführen.

Eine Überwachung und Bedienung der Laboranlage ist per Fernsteuerung möglich. Ist diese Funktion aktiv, wird eine Warnleuchte (siehe Abbildung 3-22) am Schaltschrank eingeschaltet um andere Labormitarbeiter darauf hinzuweisen.



Abbildung 3-22: Schaltschrank mit Gaswarnzentrale, Notausschalter und Warnleuchten

## 3.11 Verdampfersystem

Für die Wasserdampferzeugung gibt es eine Reihe kommerziell erhältlicher Produkte, jedoch sind diese bei den hohen benötigten Druckstufen kostenintensiv. Daher wurde eine einfache und kostengünstige Lösung in Form einer Kombination aus Magnetdosierpumpe und Heizschlauch realisiert.

### 3.11.1 Magnetdosierpumpe

Vor dem Umbau wurden noch keine Versuche mit der Zudosierung von Wasserdampf durchgeführt, weshalb keine Vergleichsdaten vorliegen. Die Pumpe wurde nach den Herstellerrichtlinien angeschlossen und eine Inbetriebnahme durchgeführt. Zu Beginn musste mit Hilfe von Testläufen die exakte Wasserdampfmenge ermittelt werden, indem die dosierte Wassermenge gravimetrisch überprüft wurde. Nach der Auswertung konnte der Mengenbereich im Lookout festgelegt werden. Die Vorgabe des Volumenstroms erfolgt über das Programm in der Einheit [ml/h].

In Tabelle 4 sind die technischen Daten der verwendeten Magnetdosierpumpe aufgelistet. Es handelt sich um eine mikroprozessorgesteuerte Pumpe der Baureihe gamma/X der Firma ProMinent GmbH.

Tabelle 4: Technische Daten der Magnetdosierpumpe [25]

Typ	GMXA2504SST10000UA10300DE	
Elektrischer Anschluss	100 – 230 V	50/60 Hz
	30 W	0,3 – 0,12 A
Max. Dosierleistung	3,8 l/h	25 bar
Anschlussgröße	6 x 1 mm	

Abbildung 3-23 zeigt die Anordnung der Magnetdosierpumpe, die Verlegung und die Anschlussposition des Heizschlauches.

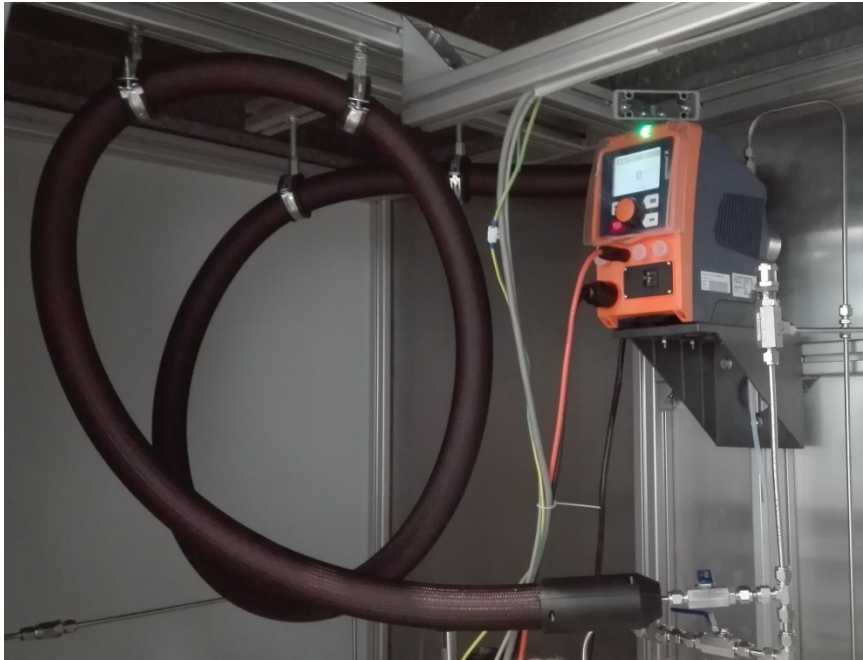


Abbildung 3-23: Magnetdosierpumpe und Heizschlauch

Wird bei einer Versuchsreihe Wasserdampf verwendet, muss in der Startphase der Heizschlauch mit  $N_2$  gespült werden, damit eventuell vorhandenes Wasser oder Luft aus dem Schlauch entfernt wird. Dabei wird entgegen der Flussrichtung der Heizschlauch bis zur Magnetdosierpumpe gespült und dort über eine Entleerungsleitung das anfallende Wasser in einen dafür vorgesehenen Behälter abgeleitet.

In Abhängigkeit des Druckes für den Versuch, können verschiedene Druckstufen bei der Magnetdosierpumpe vorgegeben werden, welche 4, 7, 10 und 25 bar sind. [25]

Ist die Anlage vollständig gespült, wird die Magnetdosierpumpe gestartet, die gewünschte Durchflussmenge, die Druckstufe und die Temperatur des Heizschlauches mittels PLS vorgegeben.

### 3.11.2 Heizschlauch

Innerhalb des Heizschlauchs wird das dosierte flüssige Wasser verdampft und überhitzt. Zur Anwendung kommt ein Heizschlauch der Firma Hillesheim GmbH und die Verlegung des Schlauches ist nach Herstellervorgaben durchgeführt worden. Über das PLS kann die Soll-Temperatur eingestellt werden. Wichtige Technische Daten sind in Tabelle 5 aufgelistet und der Aufbau in Abbildung 3-24 dargestellt.

Tabelle 5: Technische Daten des Heizschlauches [26]

Serie	H 800
Betriebstemperatur	250 °C
Nennspannung	230 V AC/DC
Nennleistung	100 W/m
Druckschlauchart	T5
Betriebsdruck (bei 20 – 50 °C)	100 bar
Mindestbiegeradius	80 mm
Beheizung	Heizleiter, Aufbau nach DIN, feuchtigkeitsgeschützt mit Schutzgeflecht
Thermische Isolation	wärmestabilisierter, geschlossenporiger- Silikonschaum bis 250 °C
Temperatursensor	NiCr-Ni Typ K
Dimension	DN 4 mm

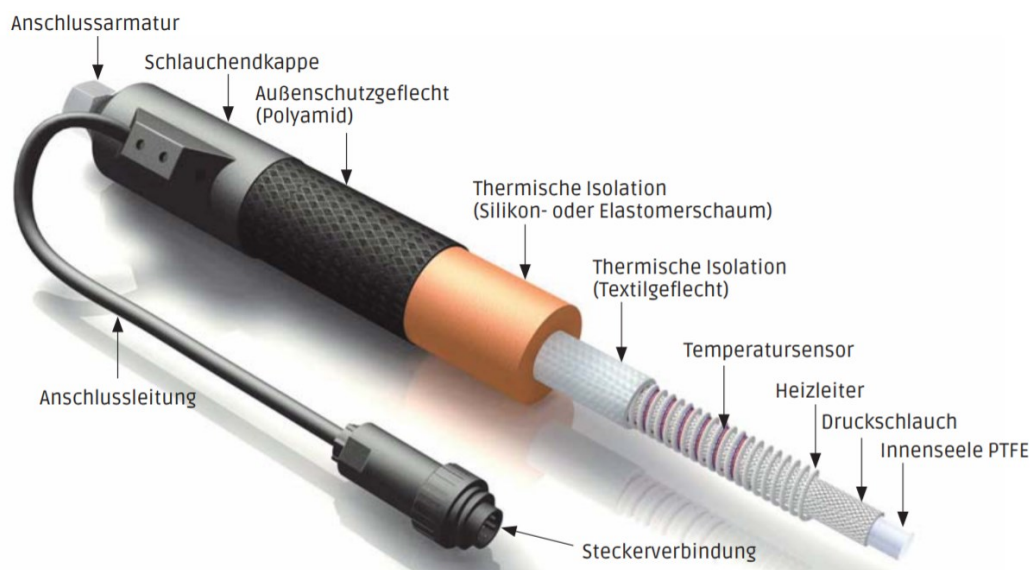


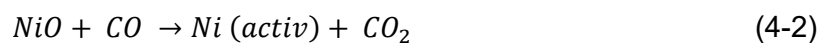
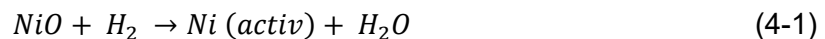
Abbildung 3-24: Aufbau des Heizschlauches [26]

## 4 Versuchsdurchführung

Für die Versuchsvorbereitung und -durchführung müssen mehrere Schritte ausgeführt werden. Diese sind in diesem Kapitel beschrieben und im Anschluss wird auf die Versuchsreihen genauer eingegangen.

### 4.1 Katalysatoraktivierung

Der Katalysator liegt nach der Herstellung in einer inaktiven oxidischen Form vor und muss erst durch Reduktion aktiviert werden. Wie in den Gleichungen (4-1) und (4-2) angeführt, kann die Nickelreduktion durch zwei verschiedene reduzierende Prozessgase erfolgen. [20]



Diese Reaktionen sind nicht stark exotherm und der Reduktionsprozess verursacht keine signifikante Temperaturerhöhung im Katalysatorbett. Um eine höchstmögliche Aktivität des Katalysators zu erreichen ist eine Mindesttemperatur von 315 °C einzuhalten. Mit steigendem Wasseranteil im Reduktionsgas sinkt die Aktivität. Befindet sich mehr als 3 mol-% Wasser im Gas, sollte das Gas nicht für die Aktivierung verwendet werden. [20]

Die Katalysatoraktivierung selbst läuft nach folgendem Prozess ab. Bevor die eigentliche Aktivierung gestartet werden kann, muss die gesamte Anlage mit Stickstoff (N<sub>2</sub>) gespült werden, um zu verhindern, dass sich noch Sauerstoff oder andere Gase im System befinden. Mit Hilfe der Düsenheizbänder wird das Bettmaterial auf über 345 °C geheizt wobei der Temperaturanstieg nicht größer als 65 °C pro Stunde sein darf. [20] Bei der Laboranlage wird für die Aktivierung des Katalysators das Prozessgas Wasserstoff verwendet.

Startwerte (für Aktivierung des ersten Druckreaktors):

- N<sub>2</sub> = 9 NI/min, H<sub>2</sub> = 1 NI/min
- W1 = 400 °C, W2 = 200 °C, W5 = 300 °C

In 5 min Schritten wird N<sub>2</sub> um 0,5 NI/min reduziert und H<sub>2</sub> um 0,5 NI/min erhöht bis am Ende N<sub>2</sub> = 0 NI/min und H<sub>2</sub> = 10 NI/min erreicht werden. Wie in Abbildung 4-1 dargestellt, wird nach 80 min die Anlage für 4 h mit Wasserstoff beaufschlagt und nach Abschluss dieses Prozesses ist der Katalysator aktiv. Abschließend wird die Anlage mit N<sub>2</sub> = 5 NI/min für 15 min gespült damit verbleibendes Reduktionsgas vollständig entfernt wird.

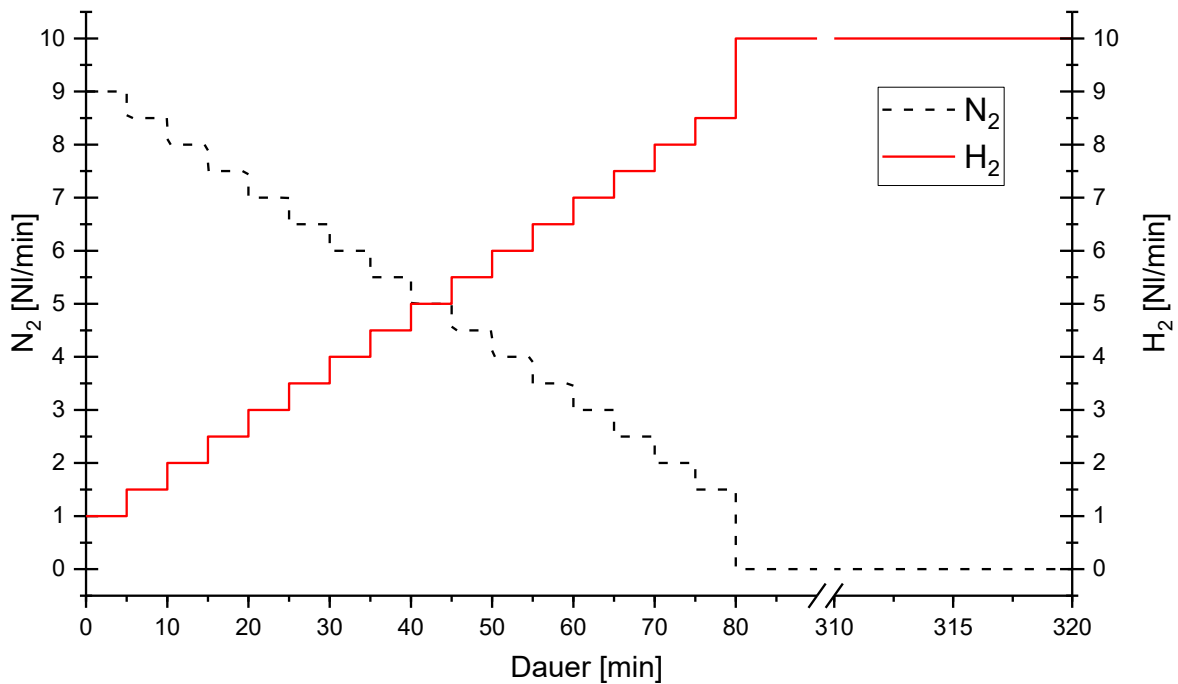


Abbildung 4-1: Katalysatoraktivierung

## 4.2 Stand-by-Modus

Zwischen der Katalysatoraktivierung und den Versuchsreihen muss der Katalysator aktiv gehalten werden, dafür ist es notwendig, das Heizsystem im permanenten Betrieb zu halten. Die Anlage wird im sogenannten Stand-by-Modus betrieben, bei dem mit Stickstoff ein Überdruck von ca. 2 bar eingestellt wird. Eine lange Startphase der Gasanalytik von 2 h und die jeweils erforderliche Kalibrierung, erfordern den Dauerbetrieb der Gasanalytik.

Soll-Temperaturen für die Beheizung der Anlage, wenn alle drei Druckreaktoren aktiv sind:

- Düsenheizbänder für die Druckreaktoren = 250 °C
- Heizmanschetten für die ersten drei Druckbehälter = 400 °C
- Heizmanschette für den letzten Druckbehälter = 200 °C

## 4.3 Versuchsaufbau

Bei der Durchführung von Versuchen kann der Ablauf in drei Phasen unterteilt werden.

### 4.3.1 Startphase

Aus dem Stand-by-Modus wird die Laboranlage in die Startphase übergeführt. Dazu werden alle notwendigen Gasflaschen manuell geöffnet, die Flaschendrucke kontrolliert und die gewünschten Drücke bei den Gas-Hochdruckreglern eingestellt.

Die gesamte Anlage wird mit folgenden Einstellungen mit Stickstoff gespült:

- $N_2 = 5 \text{ NI/min}$ , Dauer = 30 min
- $N_2 = 10 \text{ NI/min}$ , Dauer = 30 min
- $N_2 = 15 \text{ NI/min}$ , Dauer = 30 min

### 4.3.2 Versuchsphase

Je nach den Anforderungen der Versuchsreihe, werden der Anlagendruck und die Volumenströme der verwendeten Gase eingestellt und schrittweise verändert. Zusätzlich zur Aufzeichnung mittels Datenlogger werden in einer Versuchsdokumentation, nach jeder Änderung der Zusammensetzung des Eduktgases, die wichtigsten Werte mitgeschrieben. Die Beheizung von Druckreaktor und Druckbehälter wird durch Vorgabe des Temperatursollwertes konstant gehalten.

Zu Beginn eines Versuches wird mit  $H_2$ -Überschuss gestartet und anschließend schrittweise auf die stöchiometrische Zusammensetzung angenähert. Werden mehrere Versuche hintereinander gefahren, kann die Reihenfolge variieren um größere Temperaturschwankungen zu vermeiden. Einschließlich der Start- und Abschaltphase dauern die Versuche zwischen 6 und 14 Stunden.



### 4.3.3 Abschaltphase

Nach Versuchsende werden die Massendurchflussregler mittels PLS geschlossen und die gesamte Laboranlage mit Stickstoff gespült.

- $N_2 = 5 \text{ NI/min}$ , Dauer = 10 min
- $N_2 = 10 \text{ NI/min}$ , Dauer = 10 min
- $N_2 = 15 \text{ NI/min}$ , Dauer = 10 min

Die Gasflaschen und die Gas-Hochdruckregler werden geschlossen. Anschließend wird der Reihe nach über die einzelnen Magnetventile die Gaszufuhr der Eduktgase wieder geöffnet und so lange gespült bis die Leitung vom Gas-Hochdruckregler bis zur Anlage entleert ist. Die Anlage wird auf Handbetrieb umgeschaltet und die Methanzufuhr zur Fackel geschlossen. Der Temperaturfühler der Fackel wird abgeschlossen, die Zündung und der Timer über das PLS deaktiviert. Abschließend wird die Anlage wieder auf den Automatikbetrieb geschaltet.

## 4.4 Katalysatordeaktivierung

Nach Abschluss einer Versuchsreihe und längerem Anlagenstillstand oder wenn Umbaumaßnahmen an der Anlage durchzuführen sind, muss der Katalysator deaktiviert und somit in einen sicheren Zustand überführt werden.

Startwerte (für Aktivierung des ersten Druckreaktors):

- $N_2 = 9 \text{ NI/min}$ , Druckluft = 1 NI/min
- $W1 = 400 \text{ °C}$ ,  $W2 = 200 \text{ °C}$ ,  $W5 = 300 \text{ °C}$

Es ist die gleiche Vorgehensweise wie bei der Aktivierung mit dem Unterschied, dass anstatt Wasserstoff nun Druckluft verwendet wird. Am Ende der schrittweisen Änderung der Volumenströme wird die Anlage 4 h mit Druckluft beaufschlagt und dadurch der Katalysator deaktiviert. Im Anschluss wird die Beheizung von Druckreaktor und Druckbehälter ausgeschaltet und die Anlage mit  $N_2 = 5 \text{ NI/min}$  für 15 min gespült.

## 5 Versuchsreihen

Im Zuge dieser Masterarbeit sind verschiedene Versuchsreihen mit ein bis drei Reaktorstufen durchgeführt worden. Das Druckniveau, die Raumgeschwindigkeit und die Eduktgaszusammensetzung sind an den jeweiligen Versuch angepasst. Tabelle 6 zeigt eine Aufstellung der durchgeführten Versuche mit den verwendeten Eduktgasen.

Tabelle 6: Versuchsreihen

Reaktorstufen	Druck	Eduktgas
R1	1; 5; 10; bar	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>
R1	1; 5; 10; bar	CO + H <sub>2</sub>
R1	1; 5; 10; bar	CO + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
R1 + R2 + R3	1; 5; 7,5; 10; 15 bar	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>

In Abhängigkeit der Reaktorstufen und Betriebsdrücken sind die Versuche mit unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, wie in Tabelle 7 dargestellt, durchgeführt worden.

Tabelle 7: Aufstellung von Reaktorstufen, Betriebsdrücken und Raumgeschwindigkeiten

Reaktorstufen	Druck	GHSV
R1	1 bar	2000, 4000 h <sup>-1</sup>
	5 bar	2000, 4000, 6000 h <sup>-1</sup>
	10 bar	2000, 4000, 6000 h <sup>-1</sup>
R1 + R2 + R3	1 bar	2000, 3000, 4000 h <sup>-1</sup>
	5 bar	2000, 3000, 4000, 5000, 6000 h <sup>-1</sup>
	7,5 bar	2000, 3000, 4000, 5000, 6000 h <sup>-1</sup>
	10 bar	2000, 3000, 4000, 5000, 6000 h <sup>-1</sup>
	15 bar	3000, 4000, 5000, 6000 h <sup>-1</sup>

Versuche mit 1 bar Betriebsdruck wurden nicht mit GHSV = 6000 h<sup>-1</sup> durchgeführt, da der Druckanstieg aufgrund der hohen Gasmenge und die damit verbundene Strömungsgeschwindigkeit zu hoch ist, um die Bedingungen konstant zu halten.

Eine Raumgeschwindigkeit von 2000 h<sup>-1</sup> ist bei einem Versuch von 15 bar, bedingt durch die Druckregelung über das Proportionalventil, nicht realisierbar.

Bei der Versuchsauswertung konnte festgestellt werden, dass die Methanausbeute bei einem leichten  $H_2$ -Überschuss von ca. 10 % am höchsten ist, weshalb für die nachfolgenden Diagramme jene Messpunkte (10 % Überschuss) gewählt worden sind. Das bedeutet ein Verhältnis bei Kohlendioxid von  $H_2/CO_2 = 4,4$  und bei Kohlenmonoxid von  $H_2/CO = 3,3$ .

Für die Darstellung des Temperaturverlaufes im Druckreaktor ist die mittlere Reaktortemperatur aus dem oberen (TIA103) und unteren (TI102) Thermoelement berechnet worden. In der Abbildung 5-1 sind die Positionen der Thermoelemente TI102 und TIA103 des ersten Druckreaktors dargestellt. Analog wurden die Werte für die weiteren Druckreaktoren berechnet.

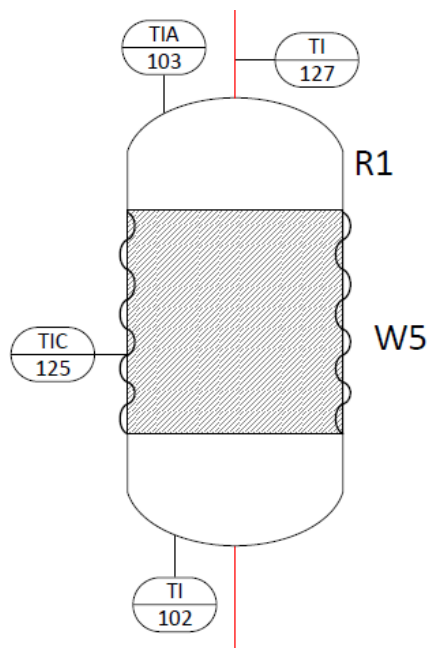


Abbildung 5-1: Messtechnik am ersten Druckreaktor (VTiU)

## 5.1 Versuchsreihe CO+H<sub>2</sub> einstufig

Die Versuchsreihe CO+H<sub>2</sub> ist mit einem Druckreaktor bei 1 bar, 5 bar, 10 bar und Raumgeschwindigkeiten von 2000 h<sup>-1</sup>, 4000 h<sup>-1</sup> und 6000 h<sup>-1</sup> durchgeführt worden. In der Abbildung 5-2 sind der CH<sub>4</sub>-Konzentrationsverlauf des trockenen Produktgases (Primärachse) und die mittlere Reaktortemperatur (Sekundärachse) in Abhängigkeit von Druck und Raumgeschwindigkeit dargestellt.

Bei einem Druck von 1 bar werden die vergleichsweise niedrigsten Methankonzentrationen erzielt, wobei eine Verdoppelung der Raumgeschwindigkeit von 2000 auf 4000 h<sup>-1</sup> zu einer Halbierung des Methangehaltes führt. Durch Erhöhung des Betriebsdruckes auf 5 bar verbessern sich die Ergebnisse signifikant. So kann bei GHSV = 2000 h<sup>-1</sup> der Methananteil von 39,2 auf 55,8 Vol-% gesteigert werden. Auch bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 h<sup>-1</sup> ist eine Erhöhung der CH<sub>4</sub>-Konzentration um das ~1,4-fache zu erkennen. Während die Unterschiede zwischen 1 und 5 bar deutlich sichtbar sind, ist bei einer Druckerhöhung auf 10 bar nur eine geringfügige Steigerung erkennbar.

Zusätzlich zum Verlauf der Gaskonzentrationen ist in Abbildung 5-2 auch die mittlere Reaktortemperatur bei den jeweiligen Bedingungen dargestellt. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit (kürzere Verweilzeit) und damit verbundener Steigerung der Gasmenge, erhöht sich trotz geringer Methankonzentrationen im Produkt die absolute Menge an umgesetztem Gas. Entsprechend dem Reaktionsumsatz wird mehr Reaktionswärme freigesetzt, weshalb die mittlere Reaktortemperatur mit steigender Raumgeschwindigkeit zunimmt. Analog führt eine Druckerhöhung zu einer günstigeren Lage des chemischen Gleichgewichts, wodurch ebenfalls Reaktionsumsatz und Reaktortemperatur ansteigen. Dabei ist zu beachten, dass sich hohe Temperaturen grundsätzlich negativ auf die exothermen Reaktionen auswirken, was in einer Hemmung bzw. Limitierung des Reaktionsumsatzes resultiert.

In der vorliegenden Versuchsreihe, konnte trotz einstufiger Reaktionsführung ein maximaler  $\text{CH}_4$ -Gehalt von 56,8 Vol-% (bei GHSV=2000  $\text{h}^{-1}$ ,  $p=10$  bar,  $T=448$  °C) erzielt werden.

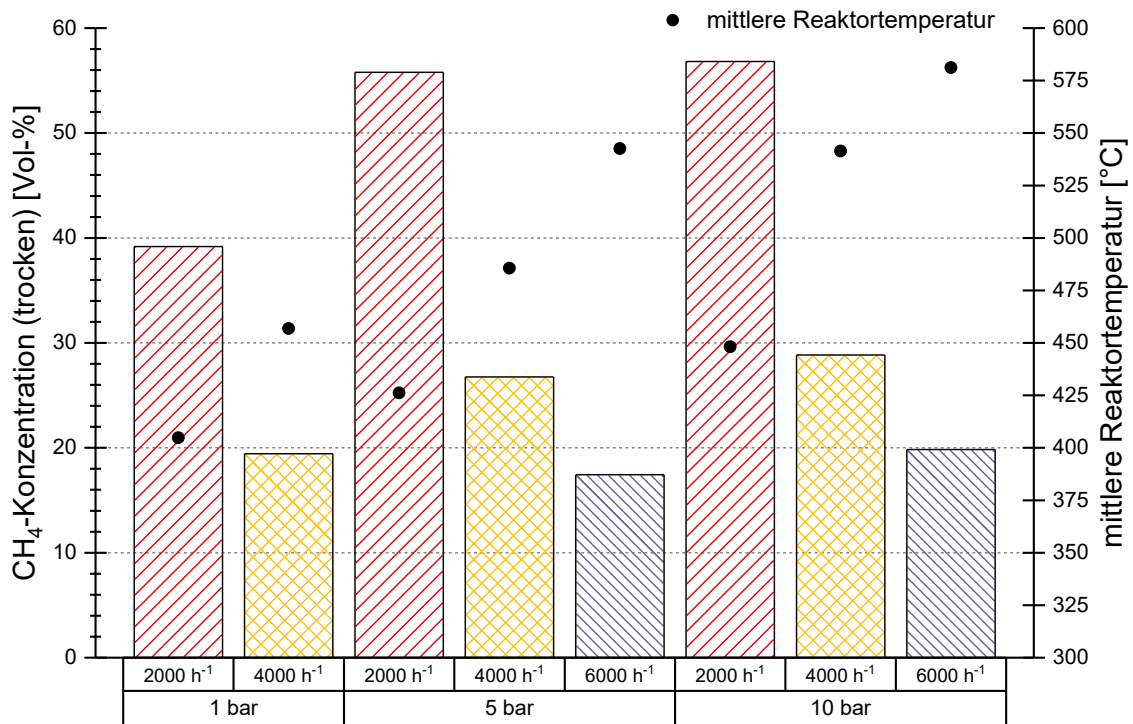


Abbildung 5-2:  $\text{CO}+\text{H}_2$  einstufig, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas:  $\text{H}_2/\text{CO} = 3,3$

## 5.2 Versuchsreihe CO+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> einstufig

Die Magnetdosierpumpe wurde erstmals bei dieser einstufigen Versuchsreihe verwendet und in der Tabelle 8 sind die festgelegten Parameter für die Versuche aufgelistet.

Tabelle 8: Vorgaben für Wasserdampfdosierung

Raumgeschwindigkeit	Volumenstrom Wasserdampf	Temperatur Heizschlauch
2000 h <sup>-1</sup>	48 ml/h	150 °C bei 1 bar
		180 °C bei 5 bar
		220 °C bei 10 bar
4000 h <sup>-1</sup>	90 ml/h	150 °C bei 1 bar
		180 °C bei 5 bar
		220 °C bei 10 bar
6000 h <sup>-1</sup>	132 ml/h	180 °C bei 5 bar
		220 °C bei 10 bar

Der Volumenstrom des Wasserdampfes beträgt 10 % des Gesamtvolumenstromes der Eduktgase. Damit eine vollständige Verdampfung des Wassers ermöglicht und anschließende Kondensation des Dampfes verhindert wird, ist die Temperatur des Heizschlauches um ca. 50 °C über der Siedetemperatur festgelegt. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5-3 die Temperatur des Heizschlauches und die Siedetemperatur in Abhängigkeit des Betriebsdruckes dargestellt.

Bei dieser Versuchsreihe ist die Darstellung der Auswertung gleich wie in Kapitel 5.1 gewählt. Mit der Wasserdampfdosierung kann eine ähnliche Tendenz für die Steigerung der Methankonzentration und der mittleren Reaktortemperatur bei zunehmendem Betriebsdruck aufgezeigt werden.

Abbildung 5-4 zeigt, dass bei 10 bar und GHSV = 2000 h<sup>-1</sup> die höchste Methankonzentration von 48,7 Vol-% erreicht wird. Bei diesen Betriebsbedingungen beträgt die mittlere Reaktortemperatur 449 °C. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Methanausbeute mit und ohne Wasserdampfdosierung erfolgt in Kapitel 6.1.

Wie in Kapitel 2.5 erwähnt, stellte die Kohlenstoffablagerung bei der alten Versuchsanlage ein Problem dar. Nach den Versuchsreihen mit den neuen Druckbehältern und Druckreaktoren konnte keine Kohlenstoffablagerung nachgewiesen werden. Die genauen Wechselwirkungen zwischen der Zudosierung von Wasserdampf, den Kohlenstoffablagerungen und der Methanausbeute müssen in weiteren Versuchen ermittelt werden.

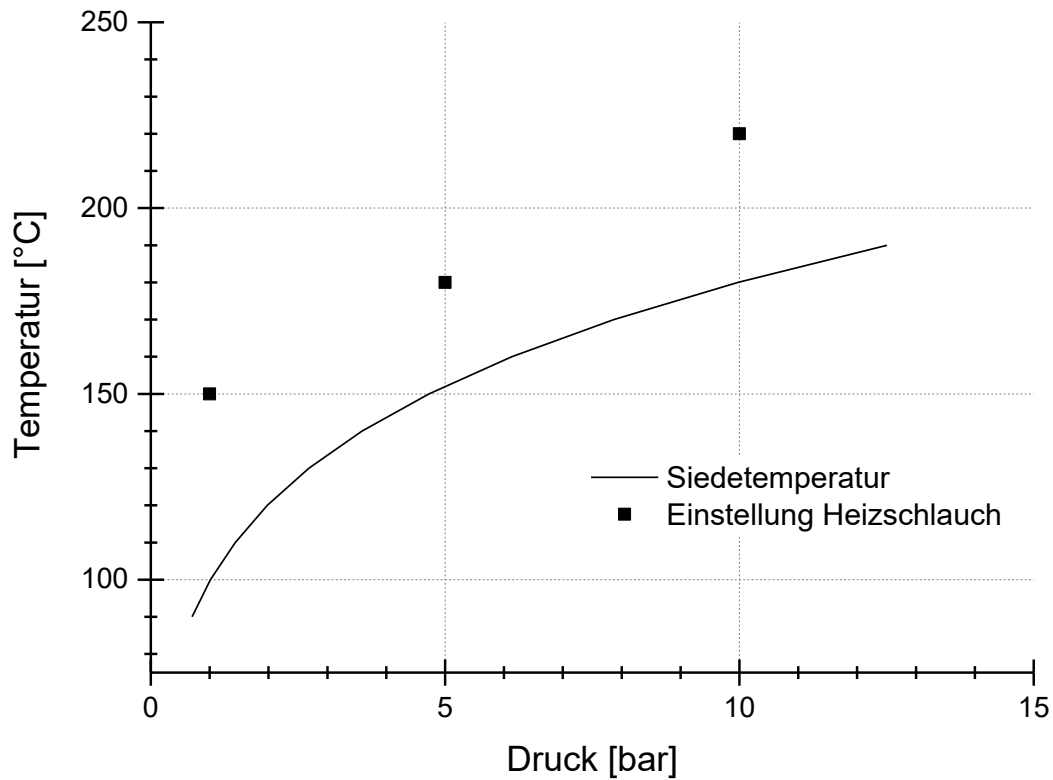


Abbildung 5-3: Temperatur des Heizschlauches und Siedetemperatur

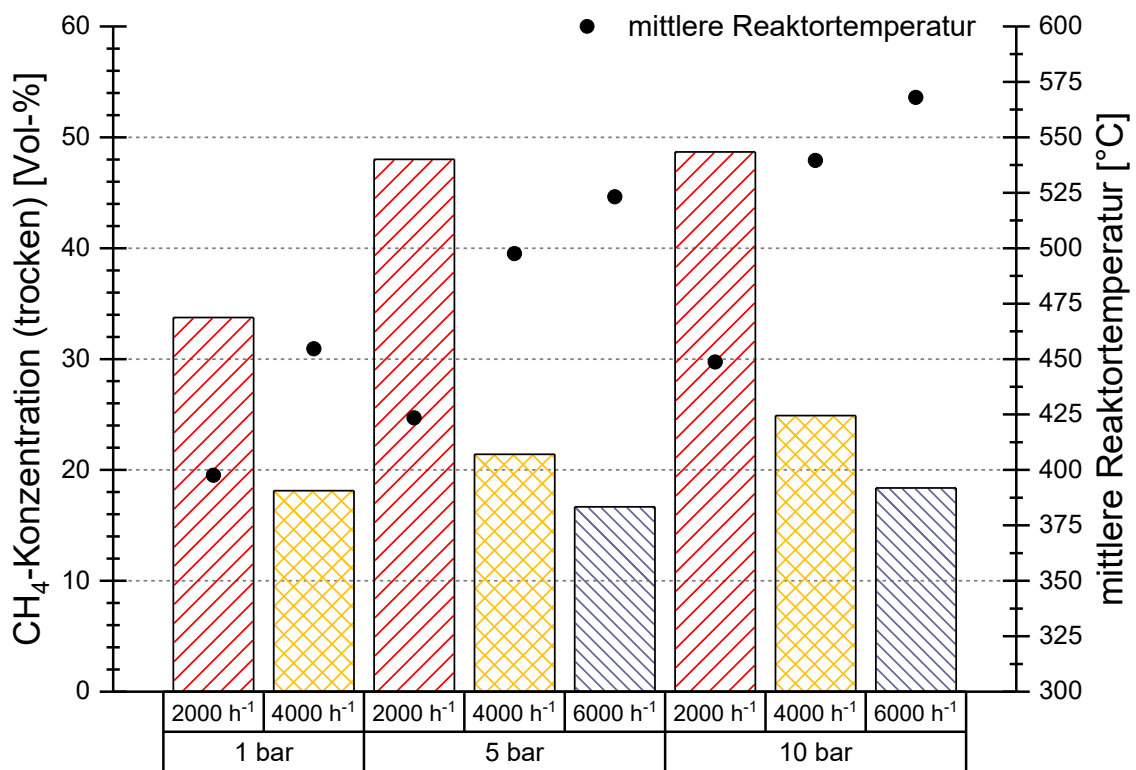


Abbildung 5-4: CO+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> einstufig, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO = 3,3

### 5.3 Versuchsreihe CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> dreistufig

Bei dieser Versuchsreihe werden alle drei Druckreaktoren in Serie mit 1, 5, 7,5, 10, 15 bar und Raumgeschwindigkeiten von 2000 h<sup>-1</sup> bis 6000 h<sup>-1</sup> betrieben.

Abbildung 5-5 zeigt den Methankonzentrationsverlauf für 1 bar, bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten und für jede Reaktorstufe. Aufgrund der längeren Verweilzeit, bei einer Raumgeschwindigkeit von 2000 h<sup>-1</sup>, ist bei allen Reaktorstufen dort die Methankonzentration am höchsten. Nach der dritten Reaktorstufe wird 67,9 Vol-% als die maximale CH<sub>4</sub>-Konzentration erreicht und die mittlere Reaktortemperatur beträgt für diesen Betriebspunkt 272 °C. Weiters ist zu erkennen, dass die Temperatur im ersten Druckreaktor deutlich höher ist als im zweiten und dritten Druckreaktor, was dem höchsten CO<sub>2</sub>-Umsatz in der ersten Stufe geschuldet ist. Insgesamt lässt sich ableiten, dass durch die mehrstufige Prozessführung die Nachteile der drucklosen Methanisierung teilweise kompensiert werden.

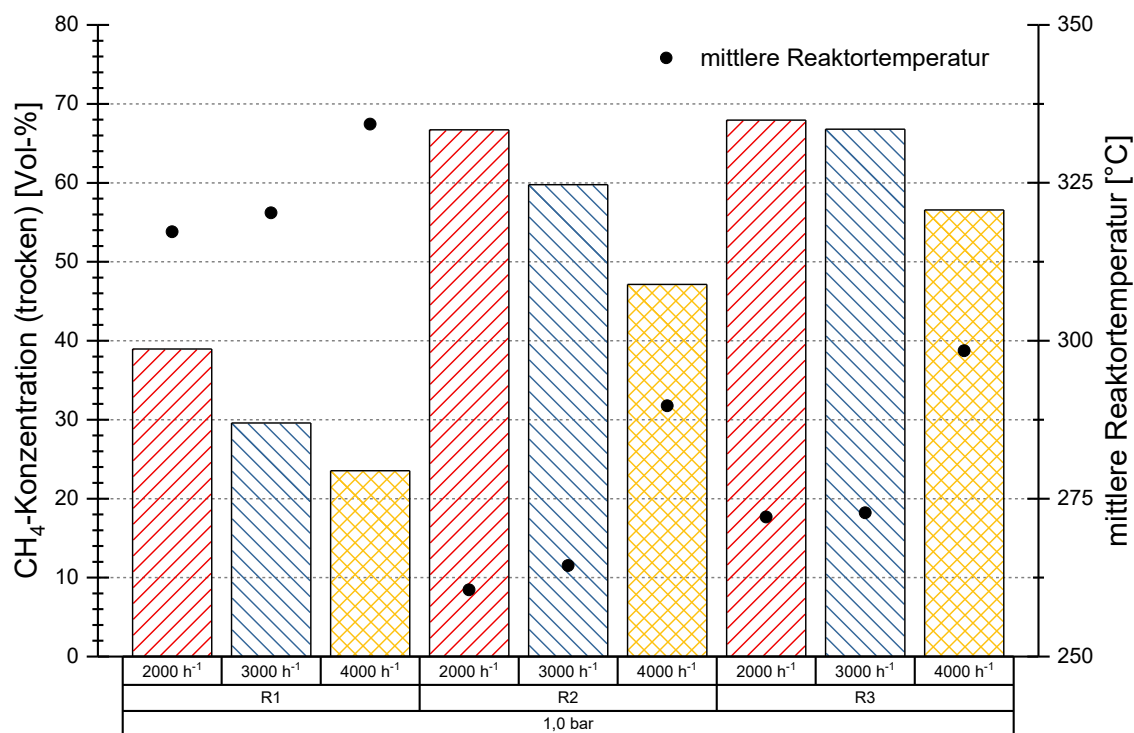


Abbildung 5-5: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> dreistufig, 1 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

In Abbildung 5-6 ist die Versuchsreihe mit Betriebsdruck von 5 bar dargestellt. Der Verlauf der Ergebnisse zeigt das bekannte Verhalten, wobei druckbedingt höhere Methankonzentrationen erreicht werden, als beim 1 bar-Versuch. Bei GHSV = 2000 h<sup>-1</sup> wird nach dem zweiten Druckreaktor die höchste CH<sub>4</sub>-Konzentration von 75,3 Vol-% erzielt. Wie die Abbildung 5-6 zeigt, ist die mittlere Reaktortemperatur dort am geringsten und beträgt 292 °C.



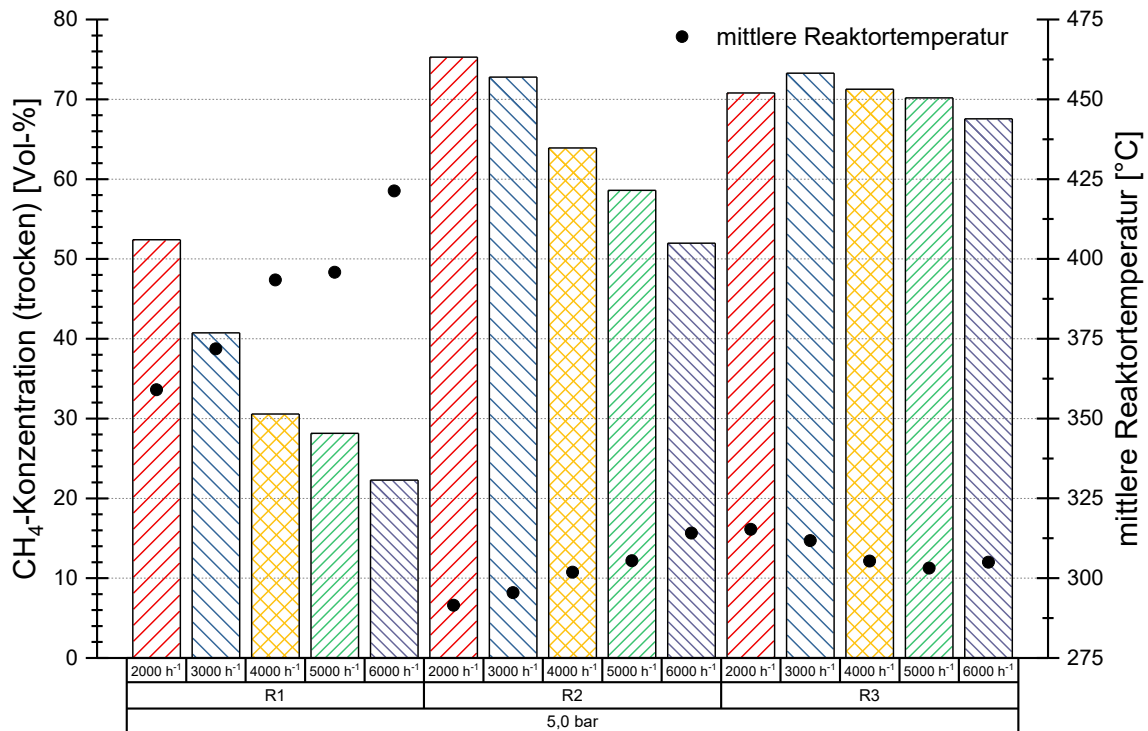


Abbildung 5-6: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> dreistufig, 5 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse für 7,5 bar (Abbildung 5-7) und 10 bar (Abbildung 5-8) dargestellt. Im Vergleich zum 5 bar Versuch ist in beiden Fällen ein Zuwachs der Methankonzentration zu erkennen, wobei der Unterschied zwischen 7,5 und 10 bar unbedeutend ausfällt. So konnte nach der zweiten Reaktorstufe bei 7,5 bar (GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>) eine maximale Methankonzentration von 76,2 Vol-% und eine mittlere Reaktortemperatur von 291 °C erreicht werden.

Der Versuch mit 10 bar (Abbildung 5-8) zeigt, dass die höchste Methankonzentration von 76,8 Vol-% nach der dritten Reaktorstufe und bei einer Raumgeschwindigkeit von 3000 h<sup>-1</sup> erzielt wird. Eine mittlere Reaktortemperatur von 312 °C kann für diesen Betriebspunkt aus der Abbildung 5-8 abgelesen werden.

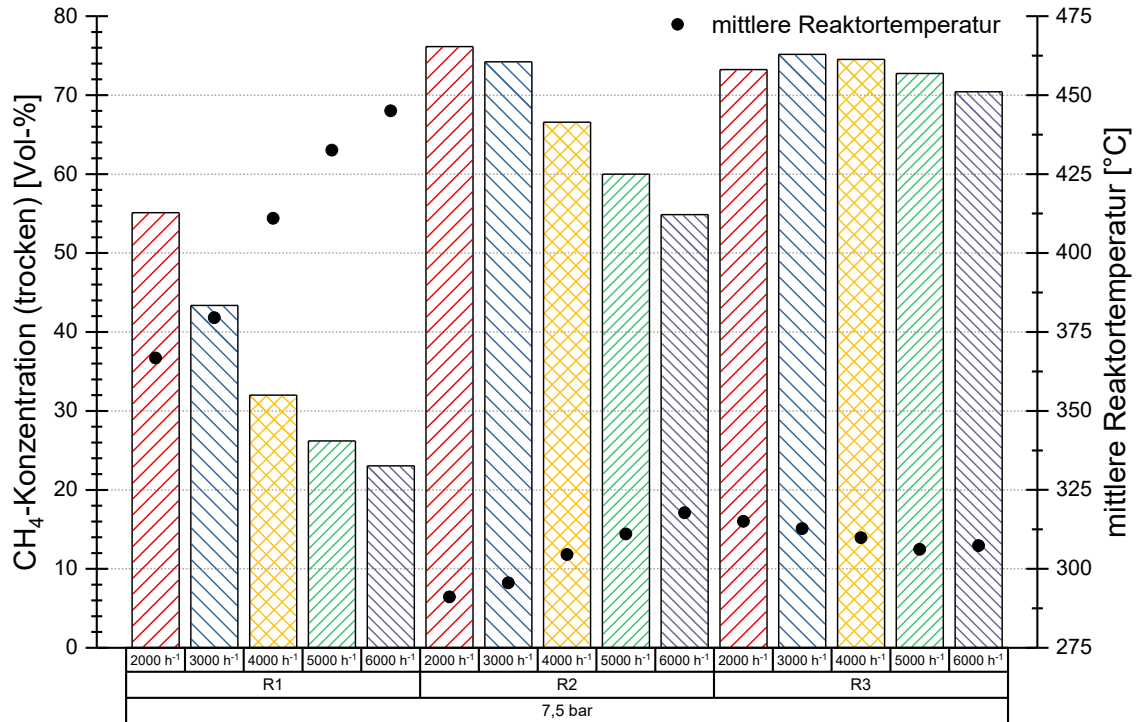


Abbildung 5-7: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> dreistufig, 7,5 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

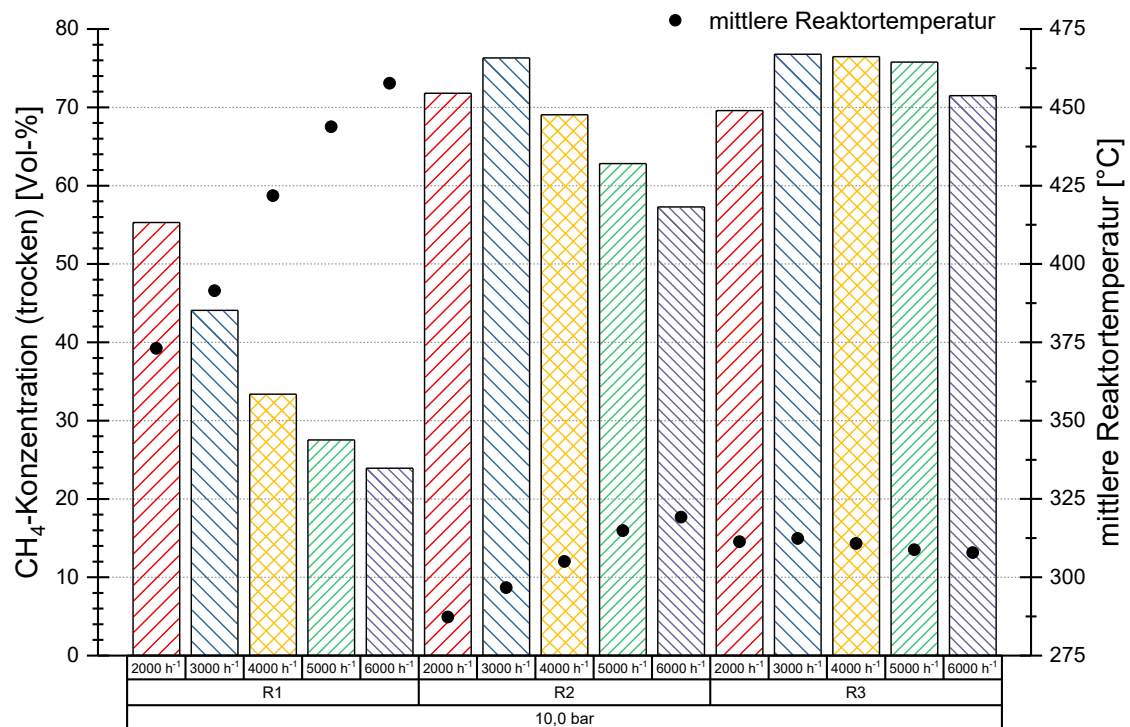


Abbildung 5-8: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> dreistufig, 10 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

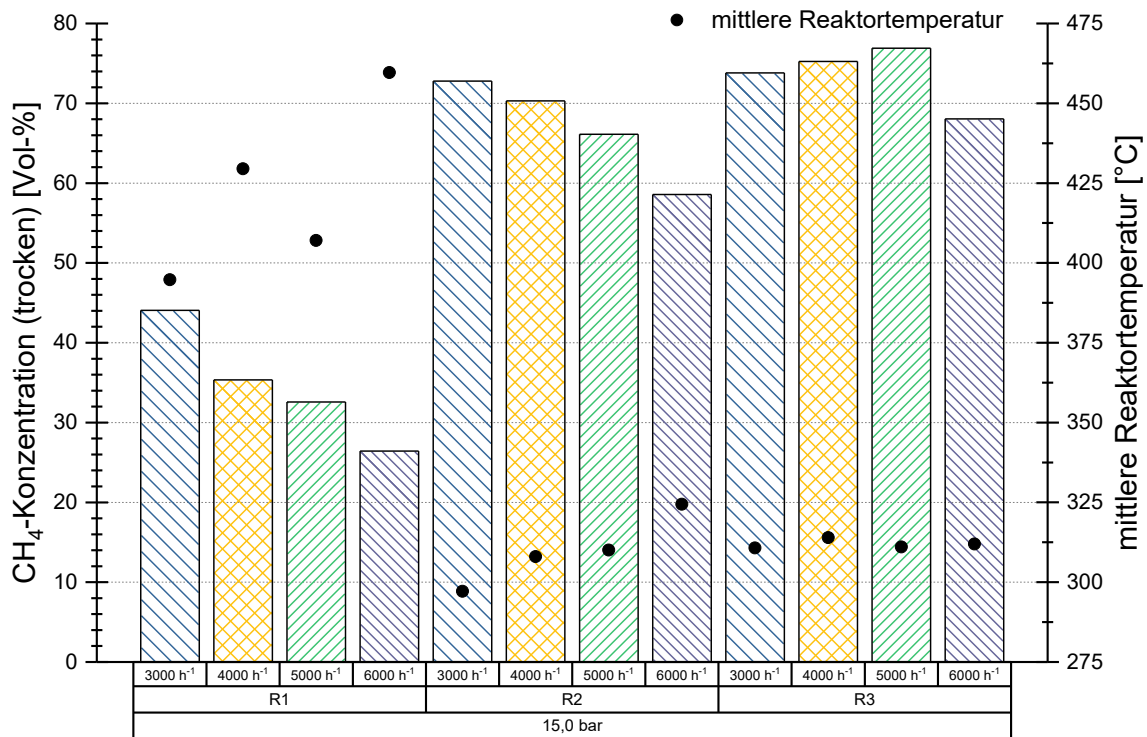


Abbildung 5-9: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> dreistufig, 15 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

Beim Versuch mit dem höchsten Betriebsdruck von 15 bar zeigt die Abbildung 5-9, dass sich nach der dritten Reaktorstufe und bei GHSV = 5000 h<sup>-1</sup> eine maximale Methanausbeute von 76,9 Vol-% einstellt. Für diesen Betriebspunkt ergibt sich eine mittlere Reaktortemperatur von 311 °C. Der zuvor diskutierte Trend wird fortgesetzt, wobei für Raumgeschwindigkeiten von 3000 und 4000 h<sup>-1</sup> sogar geringfügige Einbußen des Methangehalts auftreten. Dies ist vor allem auf das Betriebsverhalten der Laboranlage zurückzuführen, denn die hohe Trägheit des Systems, bedingt durch längere Verweilzeiten, sowie die erschwerte Druckregelung beeinträchtigen die Versuchsdurchführung.

Aus Abbildung 5-5, Abbildung 5-6, Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 ist zu erkennen, dass nach der zweiten Reaktorstufe die mittlere Reaktortemperatur bei einer Raumgeschwindigkeit von 2000 h<sup>-1</sup> am geringsten ist. In der Abbildung 5-9 zeigt sich dieser Betriebszustand bei GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>.

## 6 Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse

In Kapitel 6 werden die Versuchsreihen mit und ohne Wasserdampfdosierung, sowie die dreistufige Versuchsreihe mit den alten und neuen Druckreaktoren gegenübergestellt.

### 6.1 Vergleich $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ mit $\text{CO}+\text{H}_2$

Ein Vergleich der Methanausbeute zwischen den Versuchen mit Wasserdampfdosierung und ohne Wasserdampfdosierung ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Unabhängig von Betriebsdruck und Raumgeschwindigkeit ist die Methanausbeute bei dem Versuch mit Wasserdampfdosierung geringer. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da wie in Kapitel 2.3 erläutert, ist Wasserdampf ein Nebenprodukt der Methanisierung.

Bei  $\text{GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$  ist die Differenz der Methankonzentration am höchsten und nimmt mit steigender Raumgeschwindigkeit wieder ab. Die mittleren Reaktortemperaturen sind annähernd gleich, lediglich bei der Raumgeschwindigkeit von  $6000 \text{ h}^{-1}$  ist eine größere Abweichung zu erkennen.

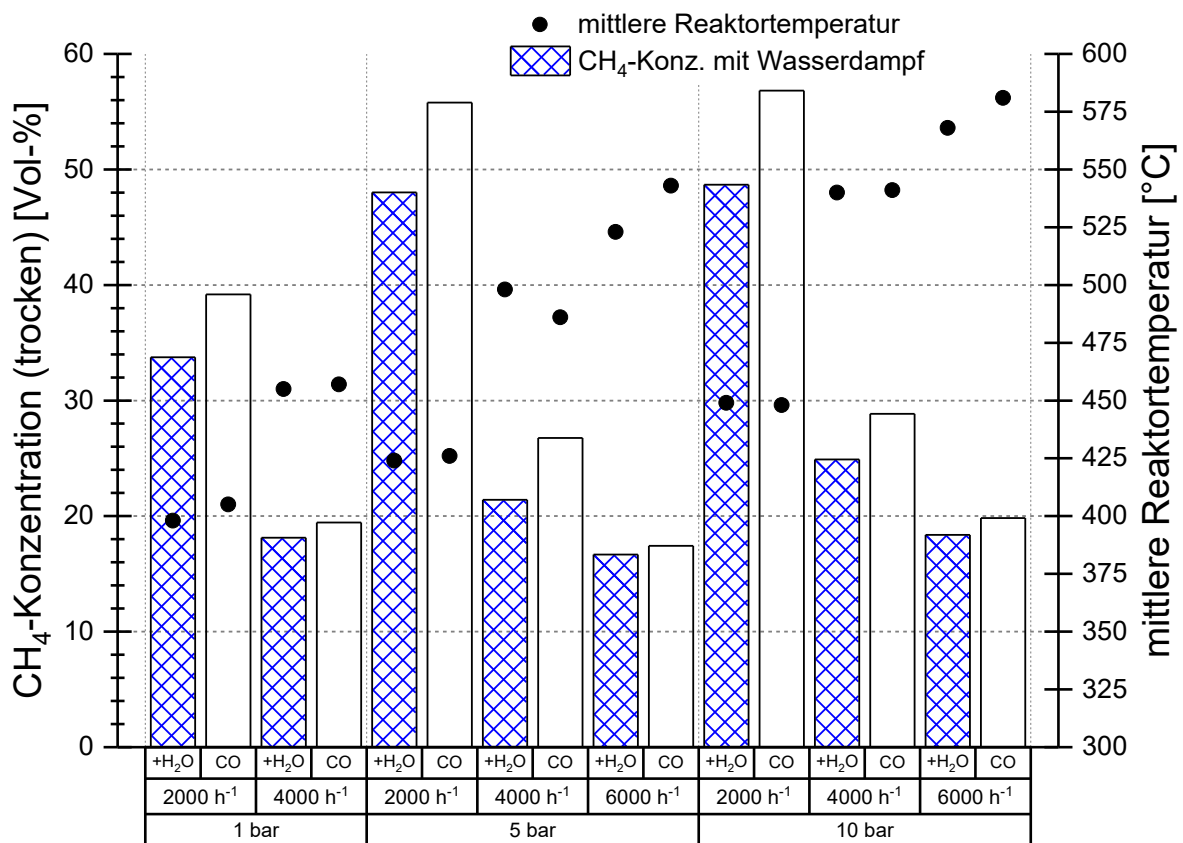


Abbildung 6-1: Vergleich  $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  mit  $\text{CO}+\text{H}_2$ , einstufig, Eduktgas:  $\text{H}_2/\text{CO} = 3,3$

## 6.2 Vergleich alte und neue Druckreaktoren

Wie in Kapitel 3 detailliert beschrieben, gibt es große Unterschiede im Gewicht der Druckreaktoren und in der Rohrleitungslänge zwischen der alten und neuen Anlage. Deshalb ist das Wärmemanagement unterschiedlich und die Auswirkungen von der Weiterentwicklung der Anlage mit den neuen Komponenten werden in diesem Kapitel behandelt.

Damit die Messergebnisse der alten Druckreaktoren mit den neuen verglichen werden können, sind die Betriebsparameter ident. Die Betriebsdrücke, die Raumgeschwindigkeiten und das Katalysatorvolumen sind bei der neuen Versuchsreihe gleich definiert worden.

Messwerte der Versuchsreihe mit den alten Druckreaktoren sind aus früheren Publikationen entnommen und vom Lehrstuhl zur Verfügung gestellt worden. [27]

In den nachfolgenden Abbildungen sind die mittleren Reaktortemperaturen und die trockene  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen der alten und neuen Druckreaktoren für jede Reaktorstufe in Abhängigkeit des Betriebsdruckes und der Raumgeschwindigkeit dargestellt. Bei allen Betriebsdrücken und Druckstufen zeigt sich, dass die  $\text{CH}_4$ -Konzentration bei den alten Druckreaktoren höher ist als bei den neuen. Da die chemischen Reaktionen exotherm ablaufen, wirken sich niedrige Reaktortemperaturen positiv auf die Methanausbeute aus. Durch die große Masse und Oberfläche der alten Reaktoren war der Wärmeverlust größer und deshalb die mittlere Reaktortemperatur niedriger als bei den neuen Druckreaktoren.

Betrachtet man die erste Reaktorstufe in Abbildung 6-2 so offenbaren sich große Differenzen in der Methanausbeute, speziell bei geringen Raumgeschwindigkeiten bzw. bei höheren Drücken. Mit steigendem Betriebsdruck, steigt die mittlere Reaktortemperatur und die Differenz zwischen dem alten und neuen Druckreaktor. Nachdem im ersten Reaktor der Hauptumsatz stattfindet wirkt sich die Reaktortemperatur am stärksten auf die Methankonzentration aus.

Die Abbildung 6-3 zeigt nach der zweiten Reaktorstufe eine höhere Temperaturdifferenz zwischen den alten und neuen Druckreaktoren. Aufgrund der hohen Wärmeverluste der alten Konfiguration und der geringeren freiwerdenden Reaktionswärme stellen sich Temperaturen im Bereich von 195 bis 250 °C ein. Im Vergleich dazu tritt bei den kleineren Druckgeräten ein verminderter Wärmeverlust auf, was höhere mittlere Reaktortemperaturen nach sich zieht. Erneut ist ein deutlicher Unterschied im Methangehalt festzustellen.

Wie schon in der zweiten Reaktorstufe, zeigt sich auch in der dritten eine deutliche Temperaturdifferenz zwischen den Bauformen, was wieder auf die Wärmeverluste zurückzuführen ist. Am Ende der dreistufigen Methanisierung (Abbildung 6-4) ist ein Konzentrationsunterschied in der Größenordnung von 10 Vol-% vorhanden, wobei dieser unabhängig von dem Betriebsdruck und der Raumgeschwindigkeit auftritt.

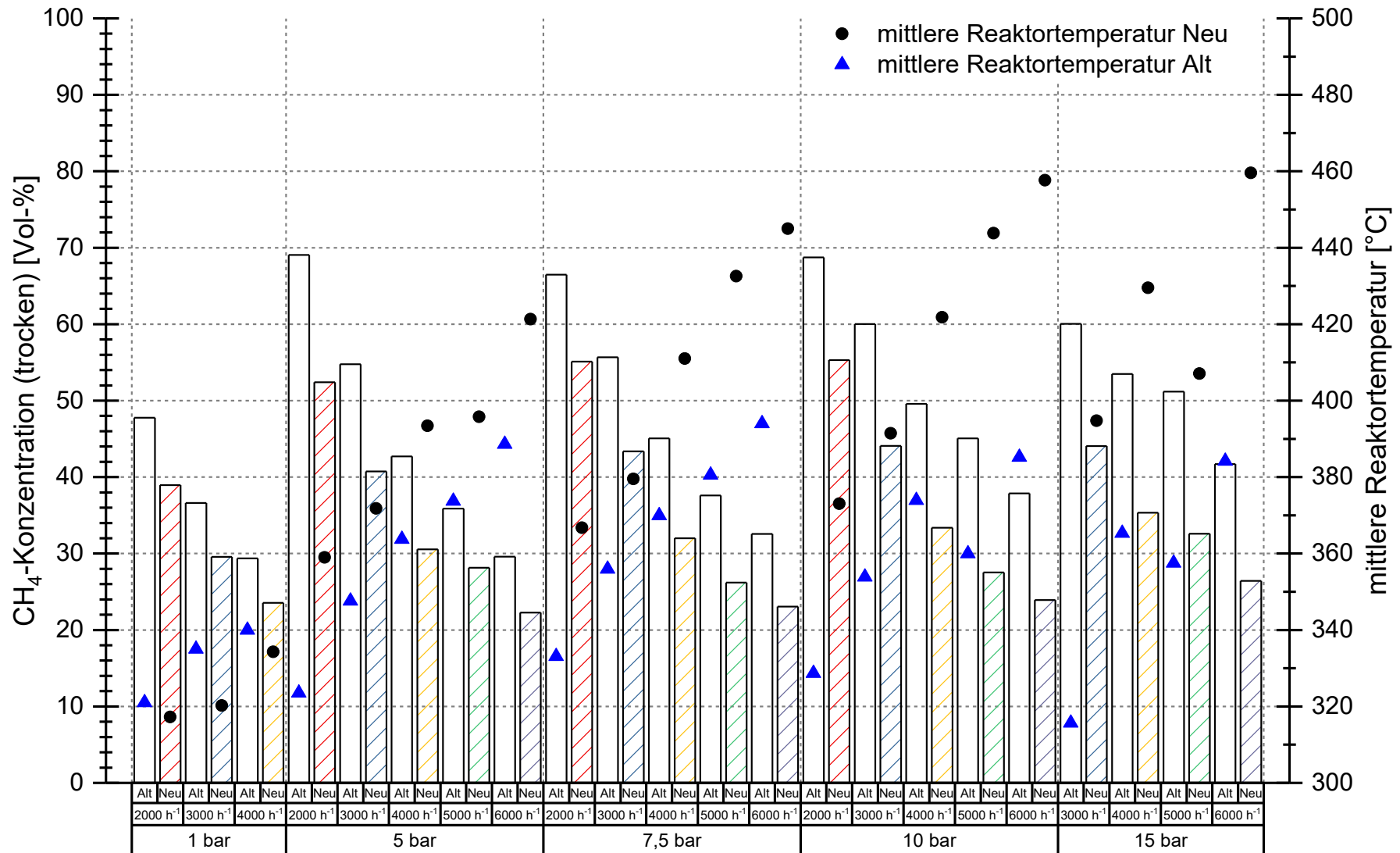


Abbildung 6-2: Vergleich Alt-Neu, nach der ersten Reaktorstufe, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

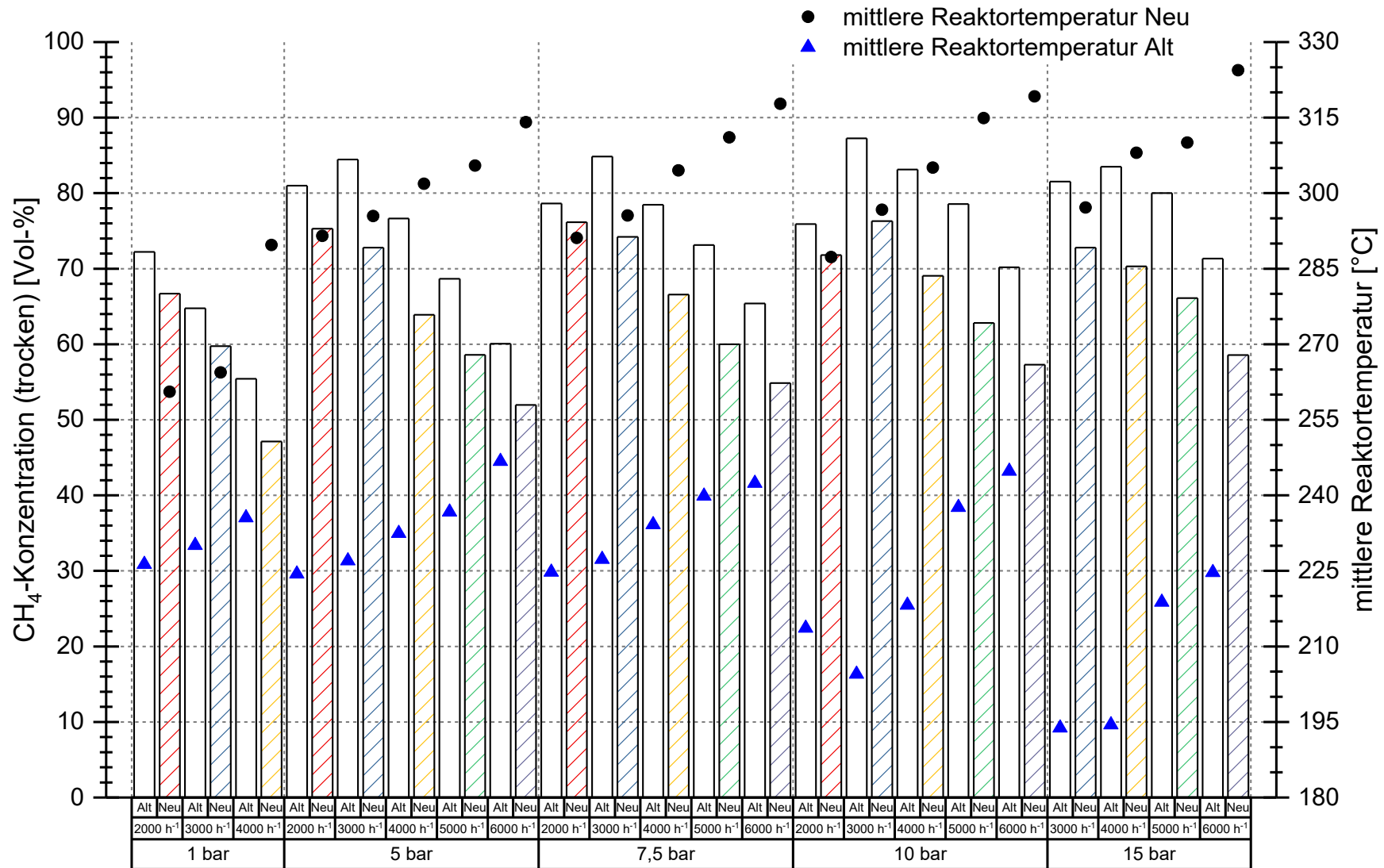


Abbildung 6-3: Vergleich Alt-Neu, nach der zweiten Reaktorstufe, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4

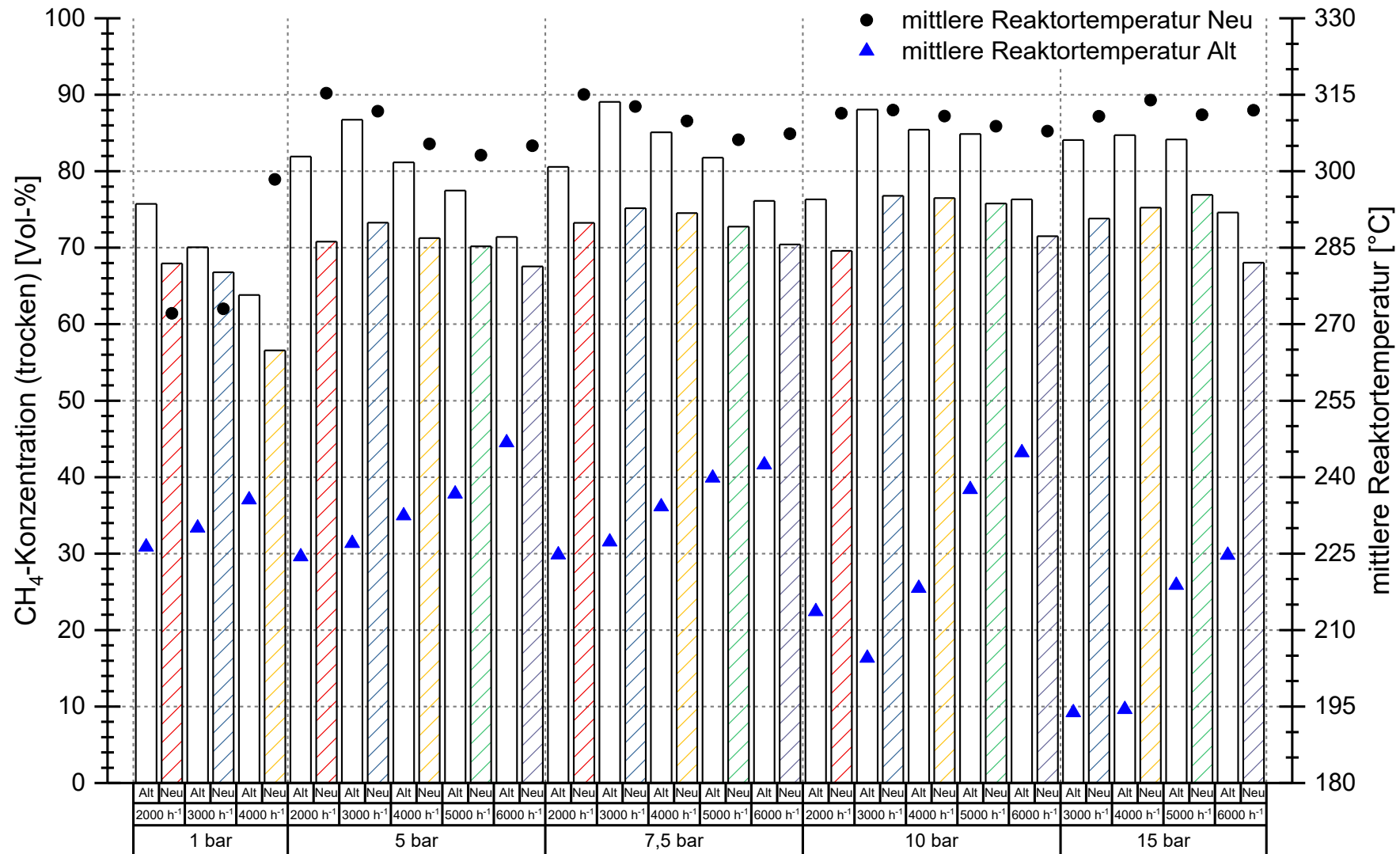


Abbildung 6-4: Vergleich Alt-Neu, nach der dritten Reaktorstufe, Eduktgas: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4,4



Aufgrund der großen Datenmenge und Anzahl an Versuchsergebnissen werden im Detail die Betriebspunkte mit geringer Methanausbeute (1 bar) und einer hohen Ausbeute (10 bar) analysiert.

In Abbildung 6-5 wird der Betriebspunkt bei 1 bar und einer Raumgeschwindigkeit von  $4000 \text{ h}^{-1}$  für alle drei Reaktorstufen betrachtet. Wie zu erwarten, ist bei diesen Parametern nur ein geringer Gehalt möglich, jedoch kann bei den alten und neuen Druckreaktoren die steigende  $\text{CH}_4$ -Konzentration mit zunehmender Reaktorstufe beobachtet werden. Nach der dritten Reaktorstufe wird mit den alten Druckreaktoren eine Methankonzentration von 63,8 Vol-% und eine mittlere Reaktortemperatur bis zu  $236 \text{ °C}$  erreicht. Mit den neuen Druckreaktoren werden Werte von 56,6 Vol-% und  $298 \text{ °C}$  erzielt. Im ersten und zweiten Druckreaktor sind die mittleren Reaktortemperaturen annähernd gleich, aber im dritten ist eine größere Abweichung vorhanden.

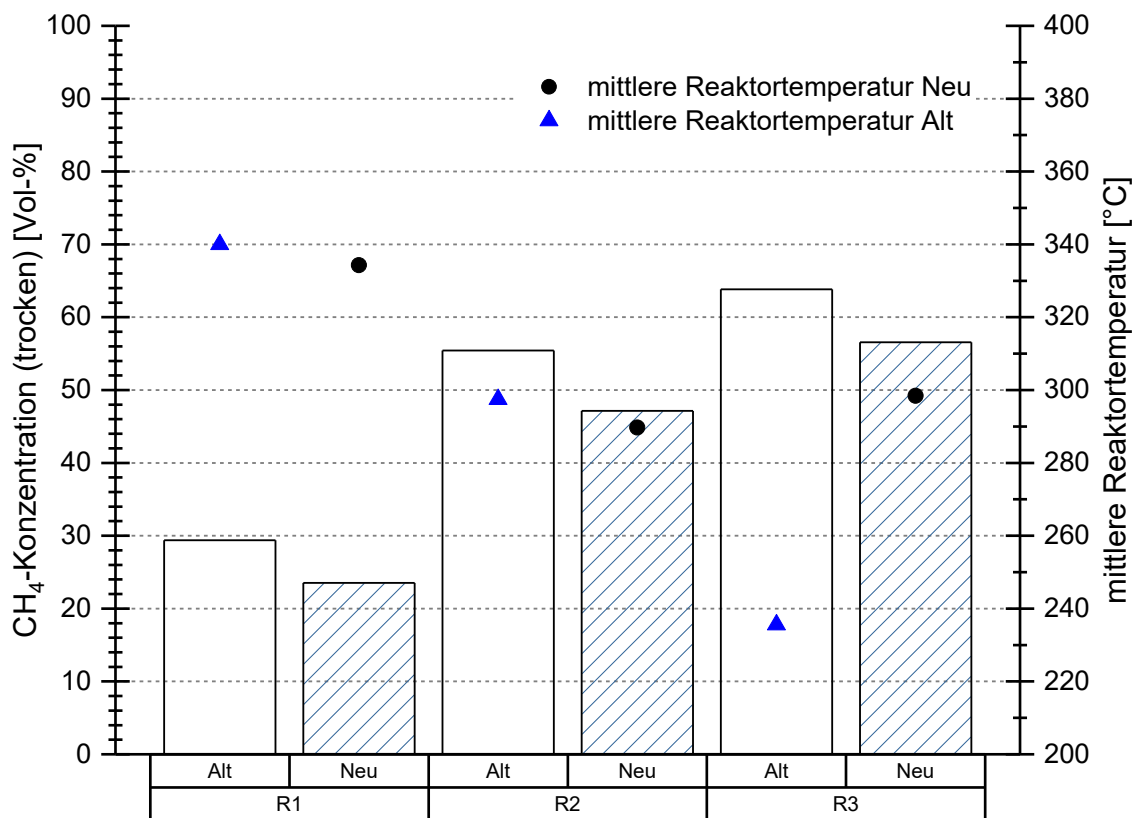


Abbildung 6-5: Vergleich Alt-Neu, dreistufig, 1 bar,  $4000 \text{ h}^{-1}$ , Eduktgas:  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4,4$

Mit einem Betriebsdruck von 10 bar und  $GHSV = 3000 \text{ h}^{-1}$  können hohe  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen erreicht werden. Die Abbildung 6-6 zeigt eine Steigerung der Methanausbeute von der ersten zur zweiten Reaktorstufe, jedoch bleibt die Konzentration bei der zweiten und dritten Stufe annähernd gleich. Nach dem dies für beide Reaktorkonfigurationen auftritt ist abzuleiten, dass das grundsätzliche Betriebsverhalten übereinstimmt. Sowohl alter, als auch neuer Druckreaktor, reagieren analog auf Raumgeschwindigkeit und Druck, wobei der Reaktionsumsatz von den Temperaturen bestimmt wird.

Bei dem alten Druckreaktor wird nach der dritten Reaktorstufe eine Methanausbeute von 88,1 Vol-% und eine mittlere Reaktortemperatur von 205 °C erreicht. Eine  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen von 76,8 Vol-% und eine Temperatur bis zu 312 °C werden mit den neuen Druckreaktoren erzielt.

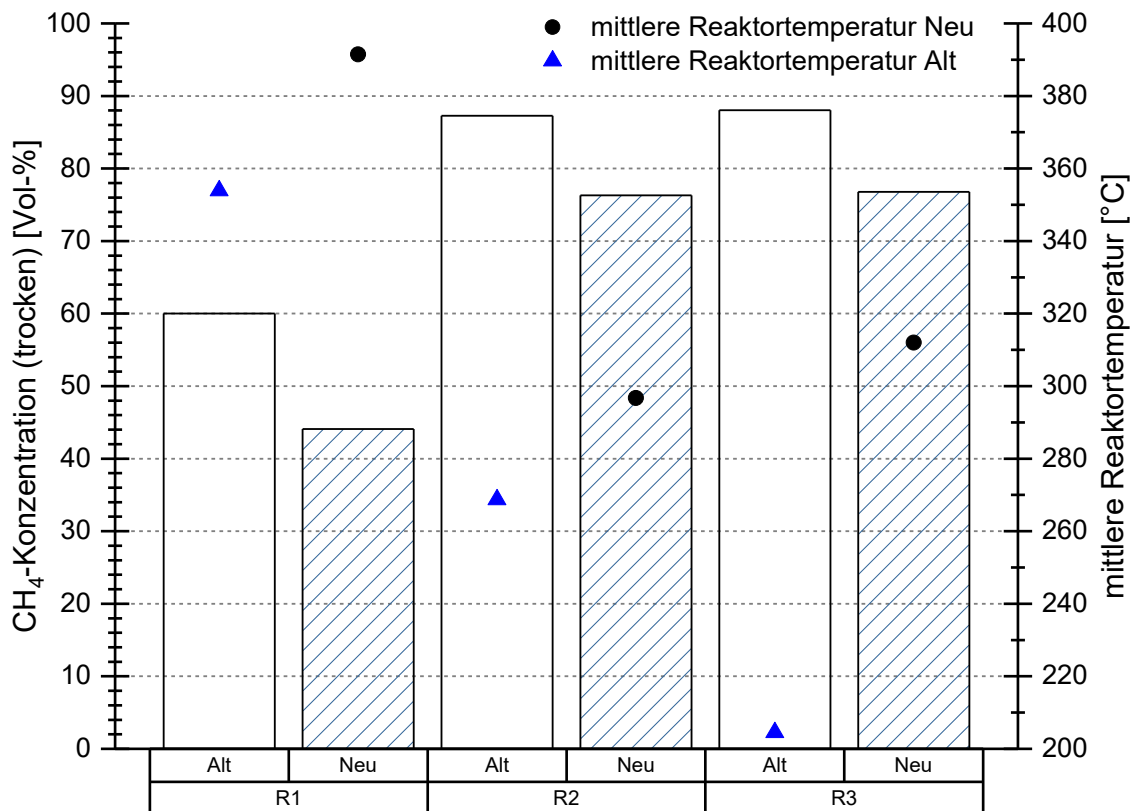


Abbildung 6-6: Vergleich Alt-Neu, dreistufig, 10 bar,  $3000 \text{ h}^{-1}$ , Eduktgas:  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4,4$

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Masterarbeit wurden der Umbau der bestehenden Laborversuchsanlage, die Implementierung von neuen Druckreaktoren und Druckbehältern sowie die Inbetriebnahme durchgeführt. Die Erstellung eines 3D-Plans der neuen Anlage und die Inbetriebnahme der Magnetdosierpumpe zur Wasserdampfdosierung waren ebenfalls Teil dieser Arbeit. Abschließend erfolgte eine experimentelle Untersuchung der Festbettreaktoren zur CO- und CO<sub>2</sub>-Methanisierung in verschiedenen Versuchsreihen.

Damit mit der Implementierung der neuen Druckreaktoren und Druckbehälter begonnen werden konnte, mussten zu Beginn die alten Komponenten ausgebaut werden. Mit Hilfe des Hallenkrans wurden die schweren Druckreaktoren entfernt, die Druckbehälter, die Kühlwendeln und die Verrohrung ebenfalls vollständig demontiert. Durch eine neue Anordnung der Bauteile konnte eine kürzere Rohrführung zwischen Druckreaktoren und Druckbehältern erreicht werden. Nach Abschluss der Arbeiten sind Dichtheitsprüfungen durchgeführt und die neue Anlage in Betrieb genommen worden.

Die Versuche sind einstufig, dreistufig, mit verschiedenen Zusammensetzungen des Eduktgases, verschiedenen Betriebsdrücken und Raumgeschwindigkeiten durchgeführt worden. Für die Methanisierung kam ein kommerziell erhältlicher Nickel-Festbettkatalysator in Kugelform zur Anwendung. Eine Zudosierung von Wasserdampf in das Eduktgas wurde erstmals an dieser Laboranlage experimentell durchgeführt. Aufgrund von höheren Kosten für kommerziell verfügbare Verdampfer, ist eine Magnetdosierpumpe für die Wasserdampfdosierung installiert worden.

Bei der einstufigen Versuchsreihe konnte festgestellt werden, dass bei hohen Betriebsdrücken und Raumgeschwindigkeit von 2000 h<sup>-1</sup> die CH<sub>4</sub>-Konzentration am höchsten ist. Eine höhere Raumgeschwindigkeit hat höhere Reaktortemperaturen und kürzere Verweilzeiten aufgrund der höheren Gasmenge zur Folge und mindert die Methanausbeute.

Versuche mit der Zudosierung von Wasserdampf in das Eduktgas, bei verschiedenen Betriebsdrücken und Raumgeschwindigkeiten wurden durchgeführt. Ein Vergleich der Methanausbeute mit und ohne Wasserdampfdosierung zeigt, dass die Ausbeute bei den Versuchen mit Wasserdampf geringer ist. Da Wasserdampf ein Nebenprodukt der Methanisierung ist, war dieses Ergebnis zu erwarten.

Eine Kohlenstoffablagerung in den Bauteilen konnte im Gegensatz zur alten Versuchsanlage, nach den Versuchsreihen nicht festgestellt werden.

Der Vergleich zwischen den alten und neuen Druckreaktoren zeigt eine niedrigere Methankonzentration bei den neuen Druckreaktoren, da die mittleren Reaktortemperaturen höher sind. Dieses Verhalten war durchaus zu erwarten, weil die Masse der neuen Druckreaktoren (12 kg pro Reaktor) viel geringer ist als die der alten (190 kg pro Reaktor) und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen entsprechend geringer ausfällt. Deshalb sind die Wärmeverluste bei der neuen Anlage niedriger und die hohen mittleren Reaktortemperaturen wirken sich negativ auf die exothermen Reaktionen aus. Die erheblichen Verbesserungen der Handhabung und des Größenverhältnisses wiegen jedoch die Einbußen im Reaktionsumsatz auf.

Damit eine genaue Überprüfung des Volumenstromes des Wasserdampfes möglich ist, ist ein geeigneter Durchflussmesser notwendig. Aus Kostengründen konnte dieser noch nicht implementiert werden.

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit stellt die Anschlussleitung für die Düsenheizbänder der Druckreaktoren dar. Diese sollten parallel zum Temperaturfühler ausgeführt werden, um das Abknicken der Leitung zu vermeiden und die Isolierung kann dadurch besser an den Druckreaktor angelegt werden. Für ein einheitliches Beheizungs- und Isoliersystem wäre es von Vorteil, wenn auch die Druckbehälter mittels Düsenheizbänder und Isolierschalen ausgestattet werden.

Zudem sind Verbesserungen im Bereich der Temperaturerfassung in den Druckreaktoren noch möglich. Der Einsatz von Multithermometern würde die detaillierte Erfassung des Temperaturprofils innerhalb der Reaktoren ermöglichen. Durch Integration von Kühlwendeln im Reaktorraum kann die Temperaturführung aktiv gesteuert werden, was für einen dynamischen Betrieb der Anlage unbedingt notwendig wäre. Um diese Änderungsmaßnahmen durchführen zu können, müssen die Druckreaktordeckel neu konstruiert und die Isolierschalen angepasst werden.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Literatur

- [1] Lehner, M., Tichler, R. und Steinmüller, H., Power-to-Gas: Technology and Business Models, Springer International Publishing, Cham, 2014.
- [2] Kurzweil, P. und Dietlmeier, O., Elektrochemische Speicher, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015.
- [3] Töpler, J. und Lehmann, J., Wasserstoff und Brennstoffzelle, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2014.
- [4] Götz, M., J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr et al., Renewable Power-to-Gas, Renewable Energy 85.(2016), 1371–1390.
- [5] Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach, 2001, Erdgas in Österreich Gasbeschaffenheit - G 31, Regeln der ÖVGW, Wien, Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach, Mai 2001.
- [6] Bajohr, S., M. Götz, F. Graf und F. Ortloff, Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur, gwf-Gas Erdgas.(2011).
- [7] Trost, T., S. Horn, M. Jentsch und M. Sterner, Erneuerbares Methan: Analyse der CO<sub>2</sub>-Potenziale für Power-to-Gas Anlagen in Deutschland: Erneuerbare Energien im Gasnetz speichern, Zeitschrift für Energiewirtschaft 36.(2012), 3, 173–190.
- [8] Schiebahn, S., T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar und D. Stolten, Power to gas, International journal of hydrogen energy 40.(2015), 12, 4285–4294.
- [9] Climeworks AG, Climeworks CO<sub>2</sub> Capture Plant, <http://www.climeworks.com/our-technology/>, abgerufen am 28. März 2018.
- [10] Kurt, O., T. Götze und J. A. Schönrock, Das e-gas-Projekt am Biogasanlagenstandort in Werlte, [https://www.di-verlag.de/media/content/gwf-GE/gwf\\_Gas\\_5\\_14/gwf-GE\\_05\\_2014\\_FB\\_Kurt.pdf?xaf26a=7841c984ef837209544e](https://www.di-verlag.de/media/content/gwf-GE/gwf_Gas_5_14/gwf-GE_05_2014_FB_Kurt.pdf?xaf26a=7841c984ef837209544e), abgerufen am 20. März 2018.
- [11] Carmo, M., D. L. Fritz, J. Mergel und D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, International journal of hydrogen energy 2013.(2013), 38, 4901–4934.
- [12] Smolinka, T., Günther, M. und Garcke, J., Redaktionsstand: 2010, „Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien“ Kurzfassung des Abschlussberichts, NOW-Studie, Redaktionsstand: 22.12.2010. [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), 27.02.2018.
- [13] Siemens AG, „Grüner“ Wasserstoff bietet viele Perspektiven für eine nachhaltige Zukunft, <https://w5.siemens.com/web/at/de/corporate/portal/Presse/Presseinformationen/Presse/Dokumente/hintergrundinfo-siemens-pem-elektrolyse.pdf>, abgerufen am 08. Februar 2018.
- [14] Bannwarth, H., Kremer, B. P. und Schulz, A., Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2013.

- [15] Ghaib, K., K. Nitz und F.-Z. Ben-Fares, Katalytische Methanisierung von Kohlenstoffdioxid, Chemie Ingenieur Technik 88.(2016), 10, 1435–1443.
- [16] Rönsch, S. und A. Ortwein, Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen, Chemie Ingenieur Technik 83.(2011), 8, 1200–1208.
- [17] Dace, E., J. Rusanova, J. Gusca und D. Blumberga, Selecting a Catalyst for Methanation Process, [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), abgerufen am 26. März 2018.
- [18] Kienberger, Thomas (Ed.), 2010, Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen Dissertation, Zugl.: Dissertation an der Technischen Universität Graz, Institut für Wärmetechnik, Düsseldorf, VDI-Verlag (Fortschritt-Berichte VDI Reihe 6, Energietechnik, 595).
- [19] Rönsch, S., J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre et al., Review on methanation – From fundamentals to current projects, Fuel 166.(2016), 276–296.
- [20] C&CS catalysts & chemical specialties a division of GWP mbH, 2013, Technical Information / Specification Methanation Catalyst METH134® (C13-4-04), 85604 Zorneding / Munich / Germany, 2013, 21.05.2013.
- [21] Felder, A. H., Detailplanung eines Laborversuchsstandes zur katalytischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>, Masterarbeit, Montanuniversität, Leoben, 2013.
- [22] Horst GmbH, 2013, Angebot Heizmanschette Behälterheizung, 25.02.2013.
- [23] Hennlich GmbH & Co KG, 2017, Angebot Heizmanschette Druckreaktor, 08.06.2017.
- [24] Binderbauer, P. J., Dokumentation des Prozessleitsystems der Versuchsanlage zur chemischen Methanisierung, Bachelorarbeit, Montanuniversität, Leoben, 2017.
- [25] ProMinent GmbH, Betriebsanleitung Magnetdosierpumpe, <https://www.prominent.at/resources/OperatingInstructions/German/15026/984587-BA-G-069-04-17-DE-Niederdruckpumpe-gamma-X-DE.pdf>, abgerufen am 24. Oktober 2017.
- [26] Hillesheim GmbH, Hauptkatalog, <https://www.hillesheim-gmbh.de/de/bibliothek/Hillesheim-Hauptkatalog-2014-deutsch.pdf?m=1499677476>, abgerufen am 25. Oktober 2017.
- [27] Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz (Ed.), 2017, Forum Econogy 2016 8.816 Tage Zeit zur Veränderung. o. Univ.-Prof. Dr. Friedrich Schneider, Dipl.-Ing. Dr. Horst Steinmüller. Forum Econogy 2016. Linz, 22.09.2016, Johannes Kepler Universität Linz. 23 volumes, Linz, Trauner Verlag+Buchservice GmbH (Schriftenreihe des Energieinstitutes an der Johannes Kepler Universität Linz, 23).

## 8.2 Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
AC/DC	Wechselspannung / Gleichspannung
bar	Bar
CH <sub>4</sub>	Methan
cm <sup>2</sup>	Quadratcentimeter
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Cr	Chrom
dm <sup>3</sup>	Kubikdezimeter
GHSV	Gas hourly space velocity (Raumgeschwindigkeit)
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Wasserdampf
Hz	Hertz
K	Kelvin
Kg	Kilogramm
kWh	Kilowattstunde
l/h	Liter pro Stunde
ms	Millisekunde
MW	Megawatt
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Ni	Nickel
NiO	Nickelmonoxid
NI/min	Normliter pro Minute
Nm	Newtonmeter
Nm <sup>3</sup>	Normkubikmeter
PLS	Prozessleitsystem
PtG	Power-to-Gas
PVC	Polyvinylchlorid
R&I-Fließschema	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
STP	Standard Temperature and Pressure
V	Volt
W	Watt
W/m	Watt pro Meter
µm	Mikrometer
°C	Grad Celsius
$\Delta H_R^0$	Standardreaktionsenthalpie
3D-Plan	dreidimensionaler Plan

### 8.3 Tabellen

Tabelle 1: Grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffes (nach [3]).....	7
Tabelle 2: Parameter der Wasserelektrolysetechnologien (nach [1]) .....	8
Tabelle 3: Vertreter der unterschiedlichen Konzepte (nach [6]) .....	15
Tabelle 4: Technische Daten der Magnetdosierpumpe [25].....	38
Tabelle 5: Technische Daten des Heizschlauches [26].....	40
Tabelle 6: Versuchsreihen .....	45
Tabelle 7: Aufstellung von Reaktorstufen, Betriebsdrücken und Raumgeschwindigkeiten....	45
Tabelle 8: Vorgaben für Wasserdampfdosierung.....	49



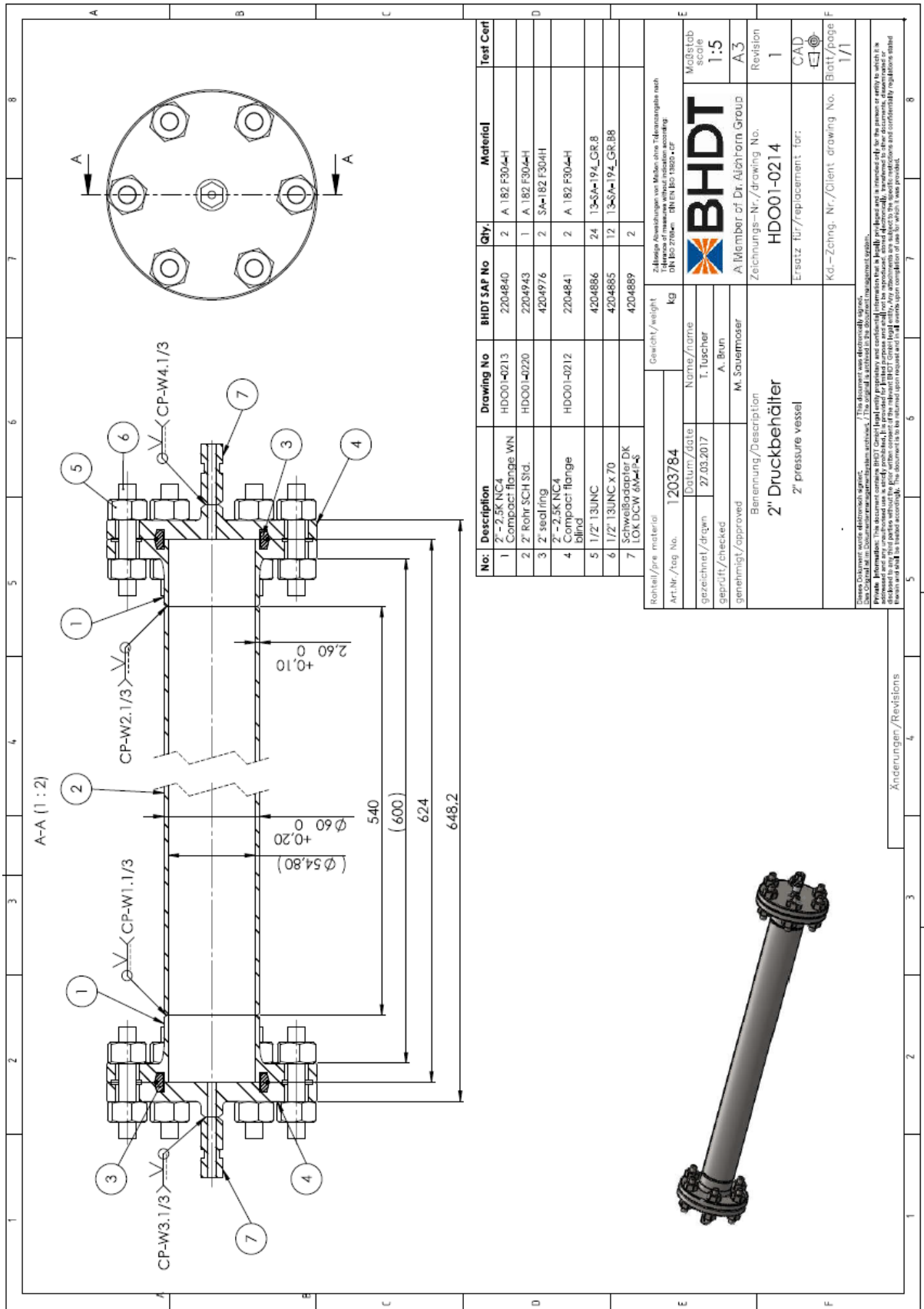
## 8.4 Abbildungen

Abbildung 2-1: Prozesskette für PtG (nach [6]).....	5
Abbildung 2-2: Schema einer AEC (nach [11]) .....	9
Abbildung 2-3: Aufbau einer PEM (nach [12]).....	10
Abbildung 2-4: Aufbau einer SOEC (nach [12]) .....	12
Abbildung 2-5: Alter Druckbehälter mit Inertkugelschüttung und Kohlenstoffablagerungen ..	17
Abbildung 2-6: Katalysator METH 134® .....	18
Abbildung 3-1: Fließbild der Laboranlage (vereinfacht) .....	19
Abbildung 3-2: Alte Versuchsanlage.....	21
Abbildung 3-3: 3-D Ansicht.....	23
Abbildung 3-4: 3-D Vorderansicht.....	23
Abbildung 3-5: 3-D Rückansicht .....	24
Abbildung 3-6: 3-D Draufsicht.....	24
Abbildung 3-7: Größenvergleich von neuem gegenüber altem Druckreaktor .....	25
Abbildung 3-8: Neue Versuchsanlage .....	26
Abbildung 3-9: Druckbehälter mit Inertschüttung .....	27
Abbildung 3-10: Druckbehälter mit oberer Flanschisolierung (Druckreaktor nicht isoliert).....	28
Abbildung 3-11: Aufbau der Schüttung im Reaktor .....	29
Abbildung 3-12: Druckreaktor mit Düsenheizbändern auf der Montagevorrichtung.....	30
Abbildung 3-13: Druckreaktor isoliert und angeschlossen .....	31
Abbildung 3-14: Ausschnitt aus dem R&I-Fließschema (VTiU).....	32
Abbildung 3-15: Schrank für die Gasanalytik .....	33
Abbildung 3-16: Monitore zur Anlagensteuerung und Überwachung .....	34
Abbildung 3-17: Eingabefenster .....	35
Abbildung 3-18: Ausgabefenster .....	35
Abbildung 3-19: DAX 420 .....	36
Abbildung 3-20: D 420.....	36
Abbildung 3-21: Fackel.....	37
Abbildung 3-22: Schaltschrank mit Gaswarnzentrale, Notausschalter und Warnleuchten.....	37
Abbildung 3-23: Magnetdosierpumpe und Heizschlauch .....	39
Abbildung 3-24: Aufbau des Heizschlauches [26].....	40

Abbildung 4-1: Katalysatoraktivierung .....	42
Abbildung 5-1: Messtechnik am ersten Druckreaktor (VTiU) .....	46
Abbildung 5-2: CO+H <sub>2</sub> einstufig, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO = 3,3.....	48
Abbildung 5-3: Temperatur des Heizschlauches und Siedetemperatur.....	50
Abbildung 5-4: CO+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> einstufig, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO = 3,3 .....	50
Abbildung 5-5: CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> dreistufig, 1 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4.....	51
Abbildung 5-6: CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> dreistufig, 5 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4.....	52
Abbildung 5-7: CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> dreistufig, 7,5 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4.....	53
Abbildung 5-8: CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> dreistufig, 10 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4.....	53
Abbildung 5-9: CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> dreistufig, 15 bar, Methankonzentration und Temperaturverlauf, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4.....	54
Abbildung 6-1: Vergleich CO+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> mit CO+H <sub>2</sub> , einstufig, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO = 3,3 .....	55
Abbildung 6-2: Vergleich Alt-Neu, nach der ersten Reaktorstufe, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4 ...	57
Abbildung 6-3: Vergleich Alt-Neu, nach der zweiten Reaktorstufe, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4 .	58
Abbildung 6-4: Vergleich Alt-Neu, nach der dritten Reaktorstufe, Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4 ...	59
Abbildung 6-5: Vergleich Alt-Neu, dreistufig, 1 bar, 4000 h <sup>-1</sup> , Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4.....	60
Abbildung 6-6: Vergleich Alt-Neu, dreistufig, 10 bar, 3000 h <sup>-1</sup> , Eduktgas: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4,4 .....	61

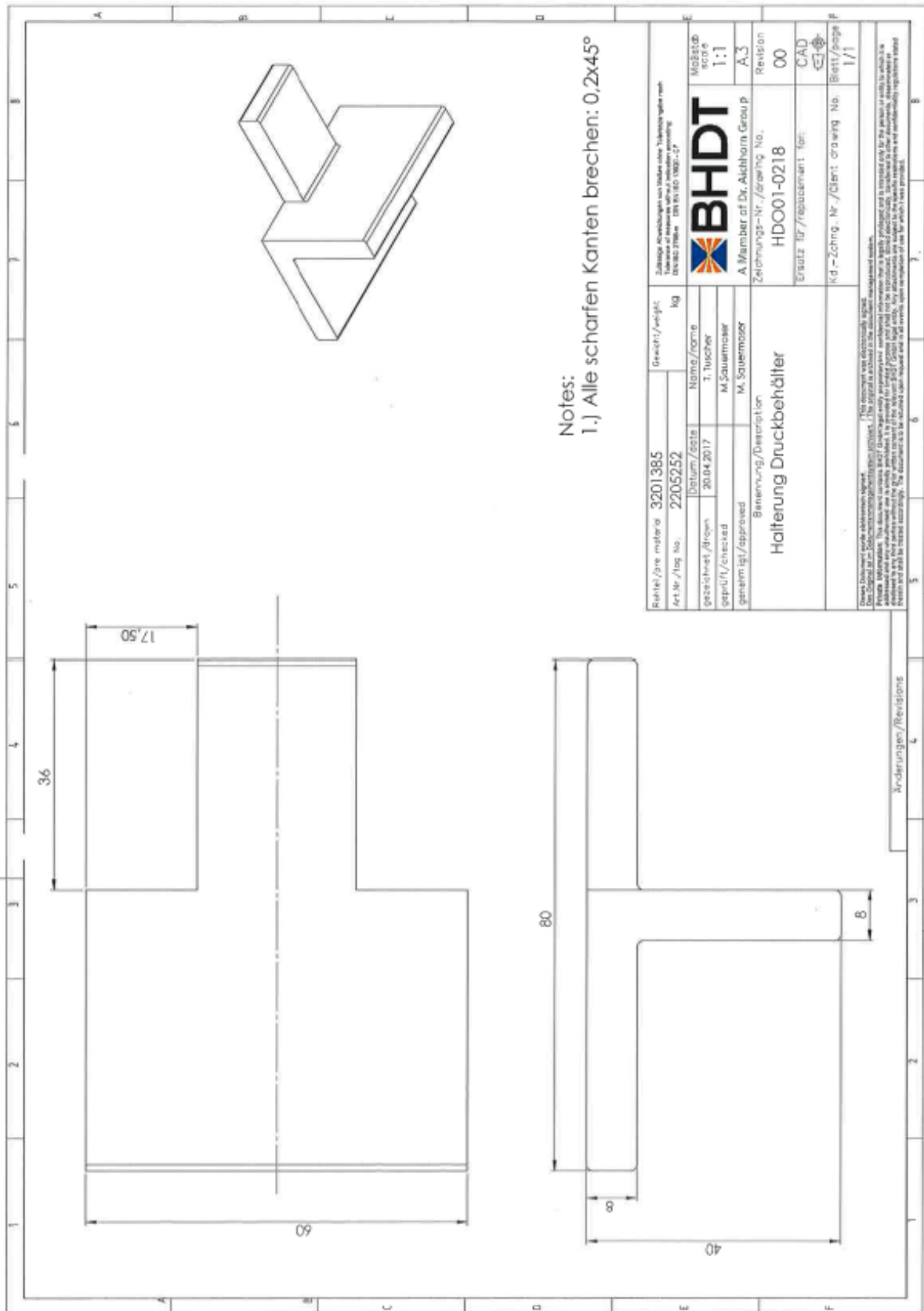
# Anhang

## Anhang A: Druckbehälter-Detailzeichnung (BHDT GmbH)

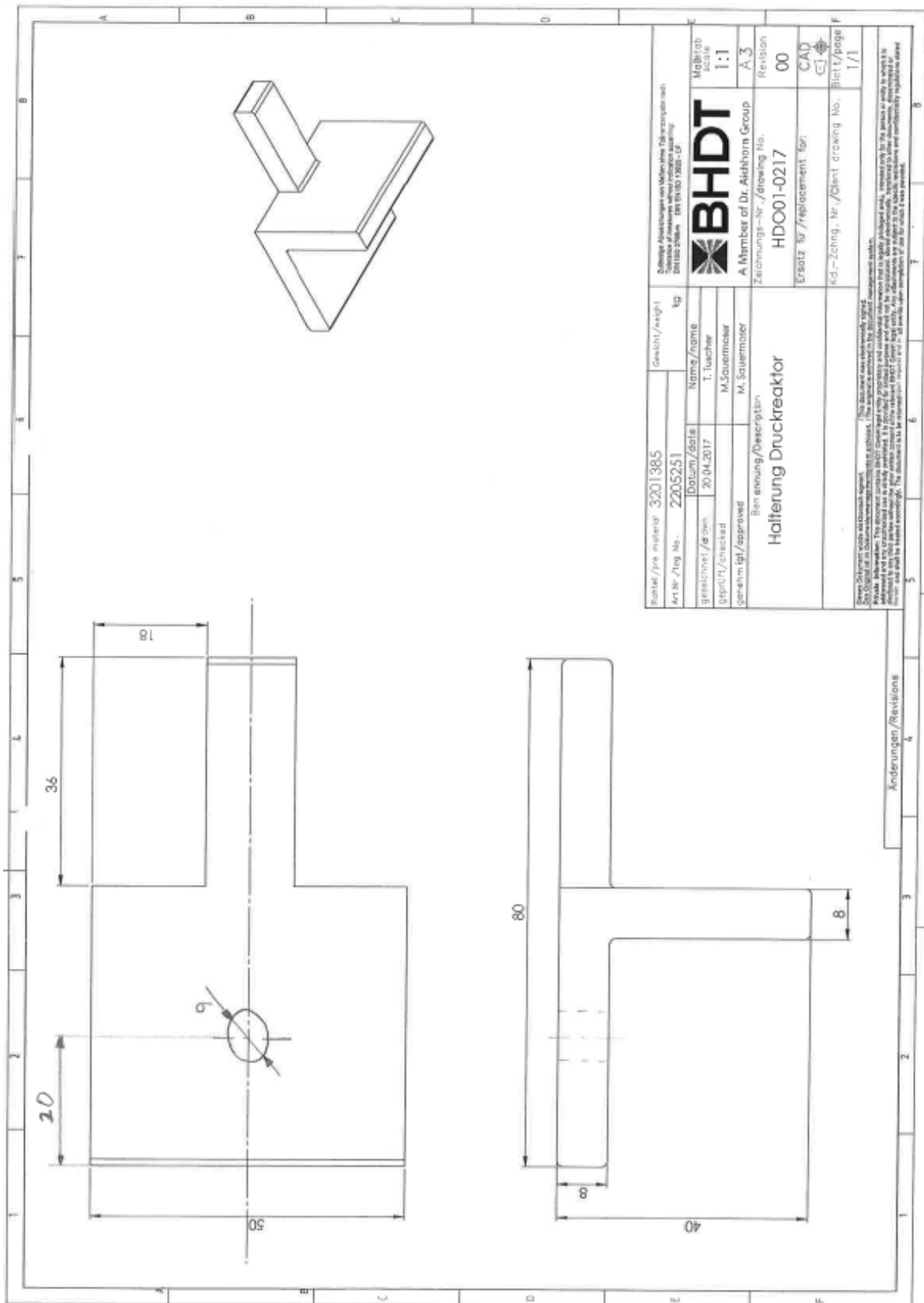




Anhang C: Lasche für Druckbehälter-Detailzeichnung (BHDT GmbH)



Anhang D: Lasche für Druckreaktor-Detailzeichnung (BHDT GmbH)



Anhang E: R&I-Fließschema (VTiU)

