



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit

Modellierung einer Festbettreaktorkaskade
für die dynamische Methanisierung von
Kuppelgasen mittels MATLAB® Simulink

Philipp Moser, BSc

Mai 2021



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 07.05.2021

Unterschrift Verfasser/in
Philipp Moser

Vorgelegt von:

Philipp Moser

m01335389

Betreuer

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

Dipl.-Ing. Philipp Wolf-Zöllner

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Erstellung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben. Ein Besonderer Dank gilt meinem Betreuer DI Philipp Wolf-Zöllner für das Teilen seines Wissens im Bereich der katalytischen Methanisierung und für die hervorragende Unterstützung. Vor allem möchte ich mich für die zahlreichen „Video Calls“ in Zeiten der Pandemie bedanken, welche immer fachlich konstruktive Ideen aber auch ein wenig Normalität in den Alltag brachten. Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Markus Lehner und dem Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes für die Bereitstellung dieser Masterarbeit.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während meiner akademischen Laufbahn. Ein großer Dank geht an meine Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und auch in schwierigen Phasen des Studiums hinter mir gestanden sind.

Kurzfassung

Modellierung einer Festbettreaktorkaskade für die dynamische Methanisierung von Kuppelgasen mittels MATLAB® Simulink

Die katalytische Methanisierung von Stahlwerksgasen unter dynamischen Bedingungen besitzt großes Potential bei der Reduzierung des internen Energiebedarfs sowie bei der Einbindung erneuerbarer Energien im integrierten Hüttenwerk. Für einen wirtschaftlichen und wettbewerbsfähigen Power-to-Gas Prozess werden die Teilschritte im Zuge des EU-Projekts i³upgrade mit einer intelligenten Regelungsstrategie modelliert und simuliert.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Modell der Methanisierungsanlage mit drei in Serie geschalteten Festbett-Reaktoren am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes mittels Matlab® Simulink erstellt, welches das reale Verhalten der Anlage abbilden soll. Als Zielgrößen wurden der Regelungsstrategie die Produktgasströme sowie die Katalysatortemperaturen der jeweiligen Reaktoren übergeben. Um eine kontinuierliche Kommunikation mit der Regelungsstrategie zu erlauben, wurden die austretenden Stoffströme mit experimentell ermittelten Versuchsumsätzen berechnet. Für eine rasche Beurteilung der thermischen Belastung der Katalysatorschüttung, wurde diese als homogen angesehen wodurch sich die Temperatur der Schüttung auf einen Wert reduziert.

Die Dynamik wurde in diesem Modell durch variierende Raumgeschwindigkeiten (GHSV) abgebildet. Das Modell wurde hinsichtlich der Gaszusammensetzungen mit Versuchsdaten validiert und konnte mit minimalen Abweichungen im einstelligen Prozentbereich an das Originalsystem angenähert werden. Die Temperaturen in der Katalysatorschüttung wurden qualitativ ausgewertet und zeigten nachvollziehbare und plausible Ergebnisse. Um die stationären Temperaturen zu validieren und um eine zusätzliche Dynamik in Form von variierenden Wasserstoffüberschüssen zu berücksichtigen, wurde ein weiteres Modell in Simulink erstellt. Dabei wurde das Modell mit Hilfe eines unbekanntem Modellparameter dem Originalsystem empirisch angenähert. Die Validierung zeigte eine Annäherung von +/- 10 °C für den ersten und +/- 15 °C für den zweiten Reaktor, wohingegen der dritte Reaktor von vielen äußeren Einflüssen abhängt und nicht validiert werden konnte. Des Weiteren konnte auch der zeitliche Temperaturverlauf mit experimentellen Versuchsdaten validiert werden.

Abstract

Modeling of a fixed-bed reactor cascade for the dynamic methanation of co-produced steel mill gases using MATLAB® Simulink

The catalytic methanation of steel mill gases under dynamic conditions has great potential in reducing internal energy requirements and integrating renewable energies into the steel mill. For an economical and competitive power-to-gas process, the sub-steps are being modeled and simulated within the EU project i³upgrade with an intelligent control strategy.

In the present thesis a model of the methanation plant with three fixed-bed reactors connected in series was created at the Chair of Process Technology and Environmental Protection using Matlab® Simulink, which is intended to represent the real behavior of the plant. The product gas stream and the catalyst temperature of each reactor were transferred to the control strategy as target variables. To allow a continuous communication with the control strategy, the outgoing gas streams of each reactor were calculated with experimentally determined H₂, CO and CO₂ turnovers. For a quick determination of the thermal load on the catalyst bed, the bed was considered to be homogeneous, reducing the temperature to one value.

The dynamics of this model were represented by varying the gas hourly space velocities (GHSV). The model was validated with respect to the gas composition with experimental data and could be approximated to the original system with minimal deviations in the single-digit percentage range. The temperatures in the catalyst bed were evaluated qualitatively and have shown comprehensible results. To validate the steady-state temperatures and to account for additional dynamics in the way of varying hydrogen excesses, another model was created in Simulink. The model was empirically approximated to the original system using an unknown model parameter. The validation has shown an approximation of +/- 10 °C for the first and +/- 15 °C for the second reactor, whereas the third reactor depends on many external influences and could not be validated. Furthermore, the temperature profile over time could also be validated with experimental data.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
2 AUFGABENSTELLUNG.....	5
2.1 Problemstellung	5
2.2 Zielsetzung	5
3 GRUNDLAGEN	6
3.1 Energieversorgung eines Stahlwerks.....	6
3.2 Energiespeicherung	8
3.3 Power-to-Gas.....	9
3.3.1 Stahlwerk als CO & CO ₂ Quelle	11
3.3.2 Elektrolyse als H ₂ Quelle.....	11
3.4 Katalytische Methanisierung	15
3.4.1 Reaktionsmechanismus.....	16
3.4.2 Katalysatoren.....	17
3.4.3 Thermodynamisches Gleichgewicht.....	17
3.4.4 Reaktorkonzepte der katalytischen Methanisierung	19
3.4.5 Konzepte der Festbett-Methanisierung	20
3.4.6 Dynamik von Festbettreaktoren	21
3.5 Thermodynamik	22
3.5.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik.....	22
3.5.2 Wärmeübertragung	23
3.5.3 Bilanzierung.....	27
4 MODELLIERUNG DER METHANISIERUNGSANLAGE.....	30
4.1 Ziel des Modells	31
4.2 Systemanalyse.....	31
4.2.1 Versuchsanlage	31
4.2.2 Reaktorkonzept.....	33
4.2.3 Versuchsablauf	34
4.3 Modellsynthese	37
4.3.1 Systemgrenzen und Annahmen	37
4.3.2 Mathematische Formulierung der Stoffbilanz	39
4.3.3 Mathematische Formulierung der Enthalpiebilanz.....	40
4.4 Implementierung in Simulink.....	48

4.4.1	Modell- und Reaktorinput.....	51
4.4.2	Modellaufbau der Reaktoren.....	56
4.4.3	Modell i ³ upgrade und Anbindung an den Dispatch Controller.....	66
5	SIMULATION UND AUSWERTUNG DES MODELLS	68
5.1	Simulation der Versuchsreihen	68
5.2	Empirische Ermittlung des unbekanntem Modellparameters	70
5.3	Auswertung und Validierung des zeitlichen Temperaturverlaufs	74
5.4	Auswertung und Validierung der Produktgase	77
5.5	Auswertung und Validierung der stationären Katalysatortemperaturen	80
6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK.....	89
7	ZUSAMMENFASSUNG	92
8	VERZEICHNISSE	94
8.1	Literatur.....	94
8.2	Abkürzungsverzeichnis	97
8.3	Symbole.....	98
8.5	Tabellen.....	100
8.6	Abbildungen.....	101
ANHANG.....	I

1 Einleitung

Messungen der Treibhausgase zeichnen einen drastischen Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre auf. Durch die Strahlungswirkung des CO₂ und anderen Treibhausgasen, wie Wasserdampf und Methan entsteht der sogenannte Treibhauseffekt, welcher auf dem Strahlungsgleichgewicht der Erde beruht. Die erwähnten Gase greifen in die Strahlungsbilanz ein, wobei die Sonnenstrahlung von diesen Gasen transmittiert wird. Im Gegensatz dazu wird die langwellige Strahlung, welche von der Erde emittiert wird, von den Gasen absorbiert. Diese Gase strahlen in alle Richtungen ab, wodurch es zu einer Erhöhung der Oberflächentemperatur kommt. Eine geringe anthropogene Verstärkung des Treibhauseffekts kann zu einer Erwärmung um mehrere Grade führen. Die Auswirkungen des Klimawandels sind weitreichend und haben unter anderem den Gletscherschwund, den Rückgang des polaren Meereises und das Abschmelzen der Eisschilde zur Folge. [1]

Die Europäische Union strebt im Zuge der Klimaziele und des „Green Deals“ die Klimaneutralität der Wirtschaft bis zum Jahr 2050 an, um den im Pariser Klimaabkommen festgesetzten Temperaturanstieg von 2 °C nicht zu überschreiten. Die mittelfristige Klima- und Energiepolitik der EU bis 2030 sieht vor, die Treibhausgase um mindestens 40 % gegenüber dem Referenzjahr 1990 zu senken. Des Weiteren soll der Anteil erneuerbarer Energien um 32 % erhöht werden sowie die Energieeffizienz um 32,5 % gesteigert werden. [2]

Neben der petrochemischen Industrie sowie der Papier- und Zementindustrie zählt die Stahlindustrie zu den größten Nutzenergieverbrauchern der Industrie. Energie und Rohstoffkosten bestimmen die Stahlherstellung, dies führt dazu, dass Energie in der Stahlindustrie ein wesentlicher Innovationstreiber ist. Durch das eingeführte Emissionshandelssystem wurde die Stahlindustrie auch monetär gezwungen den Treibhausgasausstoß zu vermindern. [3]

Europa ist weltweit der zweitgrößte Stahlproduzent mit einem Produktionsvolumen von rund 168 Millionen Tonnen. Mit 1718 kg CO₂ pro Tonne Rohstahl trägt die Stahlindustrie 5 % des gesamten CO₂-Ausstoßes in Europa. Um die Klimaziele zu erreichen, müssen die Treibhausgasemissionen vom Wirtschaftswachstum entkoppelt werden. Eine CO₂-Reduktion in der Stahlindustrie korreliert stark mit einem steigenden Verbrauch an elektrischer Energie, weshalb die Dekarbonisierung des Energiesektors eine direkte Voraussetzung ist. [4]

Der weltweite Energiebedarf stieg 2019 nur leicht an, dies ist auf einen Rückgang des globalen BIP-Wachstums im Jahr 2019 zurückzuführen. Dieser Trend wird sich vermutlich auch im Jahr 2020 aufgrund der globalen Pandemie fortsetzen. Der Rückgang im Bereich Kohle und Erdöl fiel überproportional aus, wohingegen erneuerbare Energien enorme Wachstumsraten erfuhr. [5, 6]

Im bestehenden Stromnetz müssen Verbrauch und Erzeugung von elektrischer Energie zeitgleich erfolgen, um die Netzstabilität zu gewährleisten. Der enorme Anstieg erneuerbarer Energien resultiert in einer sehr volatilen Erzeugungsstruktur, wodurch neben

Flexibilisierungsmaßnahmen auch langfristige und kurzfristige Energiespeicher unumgänglich sind. Um einen saisonalen Ausgleich an Energie sicherzustellen kann mittels der Power-to-Gas Technologie Überschussenergie aus erneuerbaren Quellen verwendet werden, um die Energie in Form von Wasserstoff, Methan oder Ähnlichem zu speichern. [7]

Diese Arbeit entstand im Zuge des i³upgrade Projekts, welches auf die Nutzung der Stahlwerksgase als Kohlenstoffquelle und die Verwertung dieser mit erneuerbarem Wasserstoff abzielt. Dies wird mit einer katalytischen Methanisierung umgesetzt, wofür es jedoch flexible Reaktorkonzepte und Regelalgorithmen benötigt, da die Stahlwerksgase in ihrer Qualität und Zusammensetzung variieren. Solche Reaktorkonzepte erfordern ein dynamisches Verhalten sowie eine aktive Temperaturregelung. Der erneuerbare Wasserstoff wird mittels Elektrolyse von Überschussenergie aus der fluktuierenden Energieerzeugung hergestellt. Wie in Abbildung 1 ersichtlich werden zur Erhöhung der Produktflexibilität in diesem Projekt sowohl Methan als auch Methanol als Kuppelprodukte im integrierten Stahlwerk erzeugt. Ebenso können fossile Brennstoffe für die Energieversorgung durch synthetisch hergestellte Produktgase substituiert werden. Durch die Nutzung der Stahlwerksgase als Kohlenstoffquelle kann der CO₂-Fußabdruck im Stahlwerk reduziert werden. [8]

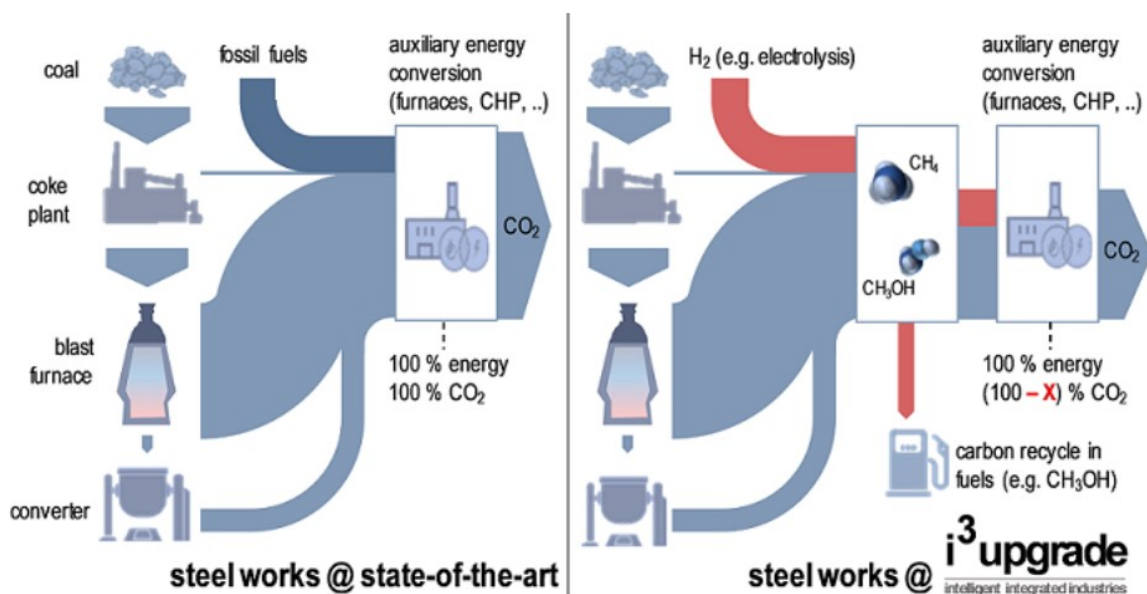


Abbildung 1: Sankey Diagramm eines Stahlwerks, Stand der Technik (links) vs. i³upgrade (rechts) [8]

2 Aufgabenstellung

2.1 Problemstellung

Integrierte Hüttenwerke zählen zu den energieintensivsten Industrien und tragen mit ihren ausgestoßenen Kuppelgasen maßgeblich zu den globalen CO₂-Emissionen bei. Um den Energiebedarf des Stahlherstellungsprozesses teilweise durch erneuerbare Quellen zu ersetzen und den CO₂-Ausstoß zu reduzieren, befasst sich das EU-Projekt i³upgrade mit der katalytischen Methanisierung unter transienten und dynamischen Bedingungen.

Am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes wird derzeit eine Methanisierungsanlage mit drei in Serie geschalteten Festbett-Reaktoren betrieben. Im Zuge des i³upgrade Projekts soll ein Modell dieser Anlage als Teil eines kompletten Power-to-Gas Modells in eine intelligente Regelungsstrategie eingebunden werden. Da der erwähnte Power-to-Gas Prozess nur bei optimalen Rahmenbedingungen wirtschaftlich und wettbewerbsfähig ist, muss der Prozess basierend auf Modellaussagen designt und optimiert werden. Die intelligente Regelungsstrategie skaliert die Modelle auf industrielle Bedingungen und übernimmt die Optimierung des Stahlwerks, der Elektrolyse und der Methanisierung. Im Bereich der Methanisierung sind an die Regelungsstrategie Simulink Modelle gekoppelt, welche das reale Verhalten der jeweiligen Anlage abbilden sollen. Da es bei Festbetschüttungen zu erhöhten Wärmeentwicklungen kommt, müssen neben den austretenden Produktstoffströmen auch Informationen über die entstehenden Katalysatortemperaturen übermittelt werden. Durch die erhaltenen Informationen des angebundenen Modells der Anlage kann die intelligente Regelungsstrategie ein optimales Betriebsfenster des Methanisierungsprozesses ermitteln. Dazu werden Entscheidungen getroffen, ob die jeweiligen Anlagen in der Lage sind die Stahlwerksgase zu verarbeiten und von welcher Anlage die beste Performance zu erwarten ist.

2.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es ein Modell der Methanisierungsanlage des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes in Simulink zu erstellen, welches das reale Verhalten der Anlage in Bezug auf Produktgasströme und Katalysatortemperaturen abbildet. Die Temperaturen der Katalysatorschüttungen sind von Bedeutung, da für den Katalysator Temperaturlimitierungen vorliegen. Des Weiteren ist eine Schnittstelle notwendig, welche eine kontinuierliche Kommunikation mit der intelligenten Regelungsstrategie erlaubt. Diese Strategie wird von einem übergeordneten Dispatch Controller umgesetzt, wobei die übergebenen Informationen dem Dispatch Controller als Entscheidungsgrundlage dienen. Um einen größeren dynamischen Bereich des Modells in Form der Raumgeschwindigkeit und des Wasserstoffüberschusses zu betrachten, soll ein zweites Modell erstellt werden, welches variierende Wasserstoffüberschüsse in Bezug auf die Katalysatortemperaturen mit gemessenen Versuchsdaten validiert.

3 Grundlagen

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund erläutert, welcher die Grundlage für die Erstellung des Simulink Modells ist. Dabei wird zu Beginn auf das Stahlwerk und die darin entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase eingegangen. Des Weiteren wird auf die Energiespeicherung und das Power-to-Gas Konzept eingegangen, ehe die theoretischen Grundlagen der katalytischen Methanisierung und des Wärmetransports behandelt werden.

3.1 Energieversorgung eines Stahlwerks

Unter einem integrierten Hüttenwerk versteht man die Verschaltung von mehreren Fertigungsstufen der Stahlherstellung an einem Standort und ist charakterisiert durch komplexe Stoff- und Energieströme. [9]

Prozessbedingt fallen bei der Produktion von Stahl in einem integrierten Hüttenwerk energie- und kohlenstoffreiche Nebenproduktgase an. Die Quellen dieser Gase sind die Koksherstellung (Koksofengas), die Herstellung von Roheisen im Hochofen (Gichtgas) und die anschließende Stahlproduktion im Konverter (Konvertergas). Diese Gase werden bis heute in Kombination mit fossilen Brennstoffen zur Deckung des Energiebedarfs des Stahlwerks genutzt. Dies führt dazu, dass Stahlwerke einen Anteil von 27 – 30 % der gesamten industriellen CO₂-Emissionen aufweisen. [10]

Stahl wird hauptsächlich über die Hochofen-Konverter-Route (Primärroute) und die Elektroofenroute (Sekundärroute) hergestellt. Unter den EU-28 Ländern entfällt dabei ein Anteil von 58,5 % auf die Primärroute und 41,5 % auf die Sekundärroute. [11]

Im Falle der Sekundärroute wird Stahlschrott durch elektrische Energie über Elektroden aufgeschmolzen. Die wichtigen Synthesegase für die Methanisierung fallen bei der Hochofenroute anfallen, wodurch der Fokus der vorliegenden Arbeit auf dieser liegt. Bei der Primärroute in einem integrierten Hüttenwerk kommt es im Hochofen zu einer Reduktion von stückigem oder gesintertem Eisenerz. Als Reduktionsmittel kommt hierbei meist Koks zum Einsatz. Durch den Hochofenprozess kommt es zur Bildung von Roheisen und Schlacke im unteren Bereich des Hochofens, welches abgestochen und von der Schlacke getrennt wird. Im Konverter wird das Roheisen unter Einblasen von Sauerstoff zu Rohstahl weiterverarbeitet. Dabei wird der Kohlenstoffgehalt gesenkt und unerwünschte Begleitelemente entfernt. Da dieser Prozess stark exotherm ist, werden zur Kühlung größere Mengen Stahlschrott beigemischt. [12]

Der Energiebedarf der Hochofen-Konverter-Route beträgt zwischen 17 - 26,9 GJ/t Warmbandstahl, wobei davon 81 – 88 % auf den Hochofen zurückzuführen ist. Der theoretische Energiebedarf im Hochofen beträgt 8 GJ/t, im Vergleich beträgt der technische Energieverbrauch jedoch 15 GJ/t. Im Bereich der Reduktionsreaktion ist man dem Minimum bereits sehr nahe. Die Abweichungen ergeben sich vor allem durch das entstehende Gichtgas. Hingegen ist der Energiebedarf für die Elektroofen-Route, mit ungefähr 3,6 – 5,9 GJ/t Warmbandstahl deutlich geringer. [3]

Das im Hochofen entstehende Gichtgas ist als Brenngas einer der Hauptenergielieferanten im Stahlwerk. Ein Großteil des eingebrachten Brennstoffs in den Hochofen verlässt diesen als unverbrauchtes Kohlenmonoxid. Abbildung 2 zeigt die derzeitige Verwertung der Nebenproduktgase in einem Stahlwerk. Gichtgas wird in den Aggregaten Winderhitzer, Sinteranlage, Walzwerk, Kokskammer und im Kraftwerk verwendet. Zur Nutzung des Gichtgases als Brennstoff muss dieses aufgrund des niedrigen spezifischen Energiegehalts und dem hohen Inertanteil angereichert werden. [13]

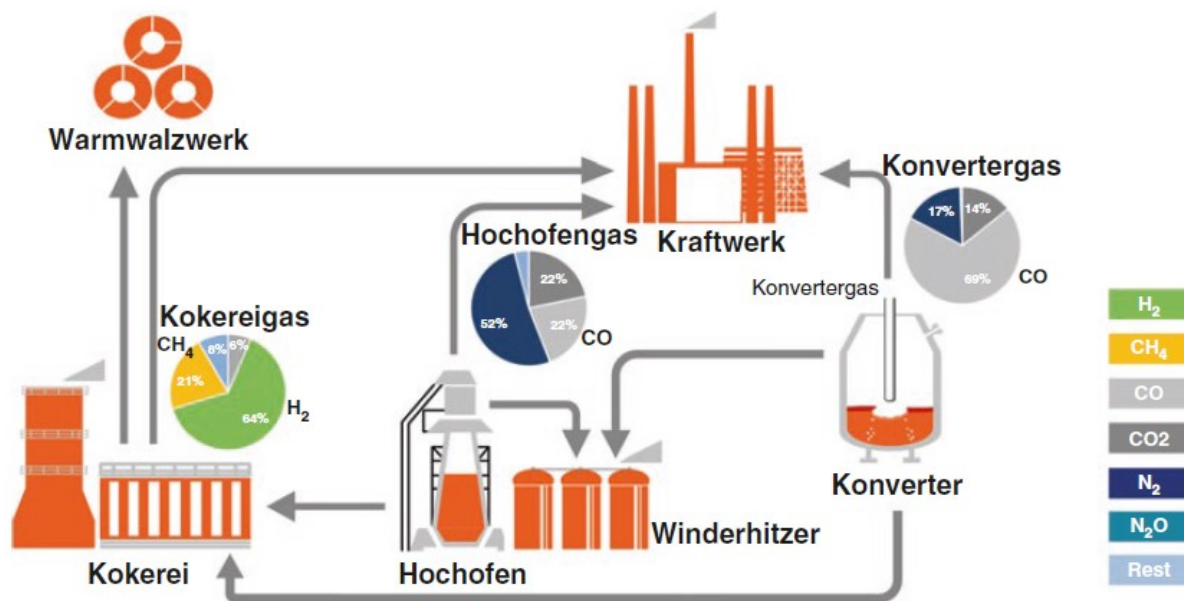


Abbildung 2: Derzeitige Kuppelgasverwertungsrouten im Stahlwerk [13]

Da im Hochofen Koks in Form von Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel fungiert, entstehen bei diesem Prozess zwangsläufig Kohlendioxidemissionen. Zur Senkung der Emissionen kristallisieren sich derzeit, neben der energetischen Optimierung der Anlagen, drei Ansätze heraus [13]:

- **Carbon Direct Avoidance (CDA):**
Hierbei geschieht eine direkte CO_2 Emissionsreduktion durch Erhöhung des Wasserstoffeinsatzes, dabei muss jedoch der Wasserstoff CO_2 -frei erzeugt werden. Wasserstoff kann dabei als Reduktionsmittel als Koksersatz dienen, aber auch als Direktreduktion ohne CO_2 Ausstoß umgesetzt werden. In Europa gilt dieser Ansatz, vor allem durch die derzeitige Preissituation, als nicht wirtschaftlich. [13]
- **Carbon Capture and Storage (CCS):**
Um den Stromverbrauch des Stahlwerks teilweise zu decken, werden rund 60 % der Prozessgase für die Erzeugung von Strom und Dampf in den Kraftwerken eingesetzt. Das im Kraftwerk entstehende CO_2 wird bei diesem Verfahren abgeschieden und in Endlagern gespeichert. Mit dem zusätzlichen Energieaufwand der CO_2 Abscheidung, geht ein geringerer Wirkungsgrad und somit eine schlechtere Energieeffizienz einher. Auch diese Technologie kann aufgrund von Investitionskosten noch nicht wirtschaftlich umgesetzt werden. [13]

- Carbon Capture and Usage (CCU):

Hierbei wird das CO₂ durch chemische Umwandlung genutzt, beispielsweise durch die Herstellung chemischer Produkte. Da die europäische Stahlindustrie bereits weitgehend energetisch optimiert ist, könnte eine weitere CO₂ Reduktion durch die sektorale Kopplung der Stahl und Chemie Branche realisiert werden. Auch hierbei ist eine zuverlässige regenerative Energiebereitstellung essenziell. [13]

Die katalytische Methanisierung, welche in dieser Arbeit behandelt wird, bezieht sich dabei auf das Verfahren Carbon Capture and Usage.

3.2 Energiespeicherung

Im bestehenden Stromnetz müssen Verbrauch und Erzeugung von elektrischer Energie zeitgleich erfolgen, um die Netzstabilität zu gewährleisten. Gelingt dies nicht, kann es zu Spannungsschwankungen im Netz und im schlimmsten Fall zum Ausfall des Stromnetzes kommen. Durch den vermehrten Ausbau erneuerbarer Energien und gleichzeitiger Abnahme der steuer- und regelbaren Kraftwerke muss neben der schwankenden Stromnachfrage auch auf ein schwankendes Stromangebot reagiert werden. Die daraus geforderten Flexibilitätsmaßnahmen richten sich an die Residuallast, welche sich aus dem Strombedarf abzüglich der Einspeisung erneuerbarer Energien ergibt. Mittels Glättung der Residuallast können Schwankungen bei Stromerzeugung und -verbrauch ausgeglichen werden. Neben erzeugungsseitigen (Abregelung von Erneuerbarer Erzeugung) und verbrauchsseitigen (Lastmanagement) Flexibilitätsmaßnahmen zählen Energiespeicher zu den wichtigsten Instrumenten, um Schwankungen auszugleichen. [7]

Die Aufgabe der Energiespeicher liegt im zeitlichen Ausgleich von Erzeugung und Nachfrage, dabei wird bei einer Netzüberdeckung eingespeichert und bei Netzunterdeckung ausgespeichert. Eine Ausnahme bilden sektorübergreifende Energiespeicher, wie Power-to-Gas, welche auch einen räumlichen Ausgleich über die Gasinfrastruktur schaffen. In Bezug auf die Ausspeicherdauer werden Energiespeicher zeitlich in Kurzzeitspeicher (Sekunden- bis Tagesspeicher) und Langzeitspeicher (Wochen-, Monats- und Saisonspeicher) eingeteilt. [7]

Grundsätzlich werden Energiespeicher jedoch nach ihrem physikalischen Wirkungsprinzip klassifiziert [14]:

- Elektrische Energiespeicherung:

Dabei werden elektrische und magnetische Felder zur kurzfristigen Speicherung von Energie genutzt. Elektrostatisch erfolgt die Speicherung meist in Doppelschichtkondensatoren, wohingegen Spulen die Energie in Form eines elektromagnetischen Feldes speichern. [14]

- Chemische Energiespeicherung:

Hierbei wird verdichtete Primär- oder Sekundärenergie in stofflichen Energieträgern gespeichert, diese können fest, flüssig oder gasförmig sein. Für Ladevorgänge kann

hier die Power-to-X Technologie eingesetzt werden. Die Entladung erfolgt über die Wandlung der chemischen Energie in mechanische und/oder elektrische Energie. [14]

- Elektrochemische Energiespeicherung:
Elektrochemische Speicher sind eine Untergruppe der chemischen Speicher, zu welchen beispielsweise Akkumulatoren zählen. Energie wird in den chemischen Verbindungen der Elektroden gespeichert, welche simultan als Energiewandler und -speicher agieren. [14]
- Mechanische Energiespeicherung:
Mechanische Speicher nutzen die potenzielle, kinetische oder Druckenergie eines gasförmigen, flüssigen oder festen Mediums zur Energiespeicherung. Dazu zählen beispielsweise Pumpspeicher, Schwungräder und Druckluftspeicher. [14]
- Thermische Energiespeicherung:
Thermische Speicher nutzen thermodynamische Prinzipien zur Speicherung von Wärme. Dabei wird zwischen sensiblen und latenten Wärmespeichern unterschieden. [14]

Druckluftspeicher und Pumpspeicherkraftwerke können eine Speicherung über einen längeren Zeitraum gewährleisten. Wenn es jedoch um den saisonalen Ausgleich erneuerbarer Energien mit entsprechender Ausspeicherleistung im Bereich von einigen TWh geht, kommen derzeit nur chemische Sekundärenergieträger in Betracht. Zu diesen zählen Wasserstoff und kohlenstoffbasierte Brennstoffe, welche mittels erneuerbarer Energie hergestellt und bei Bedarf wieder rückverstromt werden. Hierbei wird Überschussenergie aus erneuerbaren Quellen verwendet, um mittels Elektrolyse Wasserstoff herzustellen. Dieser wird in einer Synthesereaktion mit CO₂ und/oder CO zu einem Erdgassubstitut umgewandelt. Ein Vorteil liegt dabei in der Nutzung der hohen Speicher- und Transportkapazität des Erdgasnetzes. In einer Gaspipeline können Leistungen bis zu 70 GW übertragen werden, dies entspricht ungefähr der 10-fachen Leistung einer Hochspannungs-Gleichstromübertragung. Der nächste Abschnitt dieser Arbeit fokussiert sich auf die chemische Energiespeicherung mittels Power-to-Gas (P2G) Technologie. [15]

3.3 Power-to-Gas

Die Technologie beruht auf der Umwandlung der elektrischen Energie in ein energiereiches Gas, wie Wasserstoff oder Methan. Abbildung 3 zeigt den Ablauf der P2G Technologie. Im ersten Schritt wird volatiler Überschussstrom aus Wind oder Photovoltaikanlagen verwendet, um in einem Elektrolyseur Wasser in seine Bestandteile, Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen. Der Sauerstoff, welcher als Nebenprodukt entsteht, kann problemlos an die Atmosphäre abgegeben oder in industriellen Produktionsprozessen genutzt werden. Wasserstoff ist bei dieser Technologie ein mögliches Endprodukt und kann sowohl teilweise in die bestehende Gasinfrastruktur beigemischt werden, als auch in einer eigenen Wasserstoffinfrastruktur transportiert und gespeichert werden. Der Wasserstoff kann als Ausgangsstoff für diverse Industriezweige und als Kraftstoff verwendet werden. Im zweiten Prozessschritt der P2G Technologie wird Wasserstoff (H₂) und Kohlendioxid (CO₂) in einer

3.3.1 Stahlwerk als CO & CO₂ Quelle

Durch die Kopplung der Stahlproduktion mit der Power-to-Gas Technologie kann die Effizienz der Prozesse erhöht werden. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erläutert fallen je nach Prozess Gicht-, Konverter- und Kokereigas an, welche Kuppelgase genannt werden und durch ihre Zusammensetzung charakterisiert sind. Bei der Stahlproduktion in einem integrierten Hüttenwerk können die anfallenden energiereichen Kuppelgase als Edukt für die Methanisierung eingesetzt werden. [9]

Vor der katalytischen Methanisierung müssen Verunreinigungen der Kuppelgase in Gasreinigungseinrichtungen entfernt werden. Vor allem Schwefelverbindungen, wie das Katalysatorgift H₂S, müssen entfernt werden, um eine Deaktivierung der Katalysatoren in Methanisierungsreaktoren zu verhindern. Des Weiteren müssen die Kuppelgase entstaubt werden, da ein zu hoher Staubgehalt zur Belegung der Katalysatoren und somit zur Hemmung der Wirkung führen. Tabelle 1 zeigt die „Best Available Technique“ Referenzzusammensetzungen der anfallenden Kuppelgase. [9]

Tabelle 1: Kuppelgaszusammensetzungen BAT [21]

[Vol.-%]	Gichtgas		Konvertergas	Kokereigas	
	Min	Max	Mittelwert	Min	Max
H ₂	1,0	8,0	4,3	36,1	61,7
CO ₂	16,0	26,0	17,2	1,0	5,4
CO	19,0	27,0	60,9	3,4	5,8
CH ₄	-	-	0,1	15,7	27,0
N ₂	44,0	58,0	15,5	1,5	6
C _n H _m	-	-	-	1,4	2,4

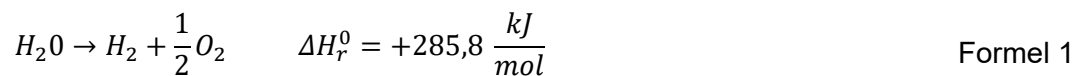
Durch die Verkokung einer Tonne Steinkohle entstehen ungefähr 750 – 800 kg Koks und 320 – 330 m³ Koksofengas. Um den für die Methanisierung notwendigen Wasserstoffgehalt des Gases zu erhalten, muss zusätzlicher Wasserstoff beigemischt werden. Die Wasserelektrolyse zur Herstellung von H₂ aus erneuerbaren Energien ist Gegenstand des nächsten Abschnitts. [3]

3.3.2 Elektrolyse als H₂ Quelle

Der Großteil der weltweiten Wasserstoffproduktion geschieht über den Reforming Prozess von fossilen Brennstoffen, lediglich 4 % sind auf die Elektrolyse zurückzuführen. Die Wasserelektrolyse spielt in der Power-to-Gas Technologie eine wesentliche Rolle, indem es die Verbindung von elektrischer und chemischer Energie darstellt, unabhängig davon ob der produzierte Wasserstoff elementar genutzt oder in anschließende chemische Reaktionen

weiterverwendet wird. Um den sehr fluktuierenden Überschussstrom aus erneuerbaren Energien der Elektrolyseanlage zuzuführen, bedarf es einem dynamischen Betrieb und einen weiten Teillastbereich mit hoher Effizienz. Weitere Anforderungen sind eine kompakte Bauweise mit hohen Energiedichten, sowie geringe Investitions- und Betriebskosten. [16]

Beim Verfahren der Elektrolyse wird Wasser mit Hilfe von elektrischer Energie, in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Die zwei Teilreaktion laufen dabei an den beiden Elektroden ab, wobei an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff entsteht. Die ablaufende Reaktion zeigt Formel 1, wobei der Ladungsausgleich durch Ionenleitung des Elektrolyten erfolgt. Um die Vermischung der Produktgase zu verhindern, kommt ein Separator zum Einsatz. [22]



Um die in Formel 1 erforderliche Standardreaktionsenthalpie aufzubringen, muss dem System thermische und/oder elektrische Energie zugeführt werden. Daraus folgt, dass die notwendige elektrische Energie mit steigender Prozesstemperatur sinkt. Ebenso beeinflusst der Druck die Elektrolyse, wenn auch nur in geringem Ausmaß. [22]

Grundsätzlich stehen drei Elektrolysetechnologien zur Verfügung: Die alkalische Elektrolyse (AEC) und die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEMEC) Elektrolyse zählen zu den Niedertemperaturverfahren, wohingegen die Feststoffoxid (SOEC) Elektrolyse dem Hochtemperaturverfahren zuzuordnen ist. [22]

Alkalische Elektrolyse:

Der alkalische Elektrolyseur ist kostengünstig und findet breite Anwendung in Power-to-Gas Projekten. Das Verfahren nutzt einen zirkulierenden Flüssigelektrolyt in Form einer Kaliumhydroxidlösung. Als Elektrodenmaterial wird meist Nickel oder eine Nickellegierung verwendet. Nachteilig ist das große Volumen des Elektrolyseurs, die Anfälligkeit des Produktgases für Verunreinigungen sowie die begrenzte dynamische Betriebsmöglichkeit. [22]

Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse:

Da diese Technologie für Power-to-Gas Projekte das größte Potential zeigt und im Zuge des i³upgrade Projekts zum Einsatz kommt, wird sie im Folgenden detaillierter vorgestellt. Zurzeit befindet sich dieses Verfahren noch in der Entwicklung und wird ausschließlich für kleine Nischenanwendungen eingesetzt. Bei der PEMEC wird ein fester Polymerelektrolyt meist aus Nafion verwendet, welches als Protonenleiter für den Ladungsausgleich fungiert. Festelektrolyte erlauben ein kompakteres Design im Vergleich zum Flüssigelektrolyten der AEC. Die PEMEC verwendet einen sauren Elektrolyten, aufgrund des wasserunterstützten Mechanismus ist die Betriebstemperatur mit maximal 80 °C begrenzt. Eine Temperaturerhöhung würde zur Degradierung der Membran führen. Unter Zugabe von Additiven, wie Zirkon- oder Titanoxid kann die Betriebstemperatur erhöht werden. Als Vorteile

sind die hohe Protonenleitfähigkeit und mechanisch und elektrochemische Stabilität zu erwähnen. Als Katalysatormaterial wird kathodenseitig meist Platin und anodenseitig Iridiumoxid (IrO_2) eingesetzt. Der Vorteil liegt in der elektrochemischen Aktivität und Stabilität, jedoch sind diese Materialien sehr selten und kostenintensiv. Die einzelnen Zellen werden seriell über Bipolarplatten zu Stacks verbunden, welche für einen optimierten Massenfluss durch die Zelle, Strömungsfeldmuster besitzen. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgt über Stromkollektoren. Abbildung 4 zeigt vereinfacht das Prinzip einer PEMEC Zelle. Das reine Wasser wird anodenseitig zugeführt und wandert entlang der Bipolarplatten und des Stromkollektors zur katalytischen Zone, wo die Oxidationsreaktion der Anode nach Formel 3 stattfindet. Die H^+ -Ionen werden durch die Membran zur Kathode transportiert, bei der sich Wasserstoff nach Formel 2 bildet. [16]

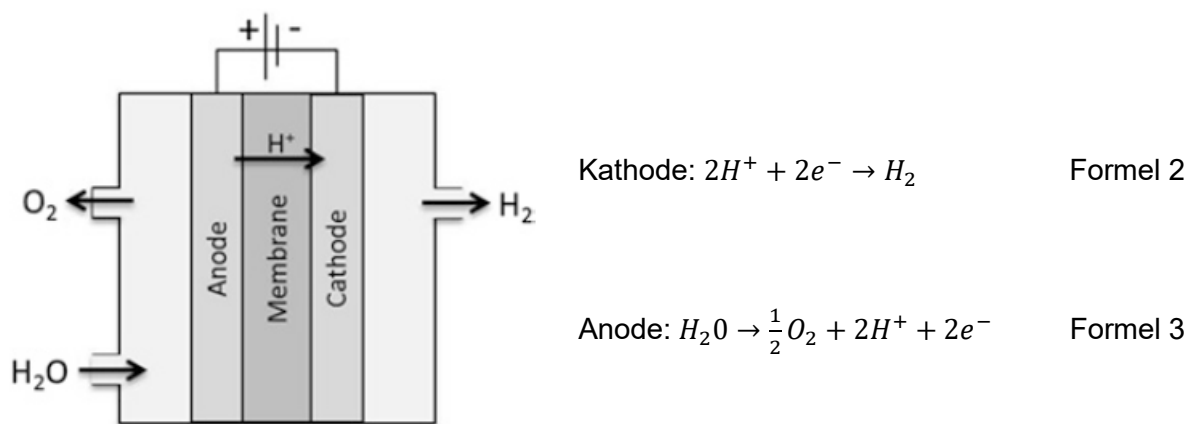


Abbildung 4: Schematisches Prinzip einer PEMEC. [16]

Beim Betrieb einer Elektrolysezelle treten elektrochemische Verluste in Form von Konzentrationsüberspannungen, ohmsche Verluste und Aktivierungsverlusten auf. Zusätzlich treten durch Diffusionsvorgänge in der Zelle Massenverluste auf. Durch die ideale Zellspannung und der elektrochemischen Verluste lässt sich eine Polarisationskurve ermitteln, welche zur Bestimmung des Spannungswirkungsgrads herangezogen werden kann. Mit der Absenkung der realen Zellspannung bei konstanter Stromdichte kann die Effizienz der Zelle erhöht werden. Die Betriebsbereichsbegrenzung erfolgt durch vorgegebene Wirkungsgradbereiche der geforderten Lebensdauer oder den Anforderungen an die Gasreinheit. Beim Betrieb mit hohen Stromdichten kommt es zu steigenden Verlusten und folglich zu einer Reduzierung des Wirkungsgrads. Auch die Spannung steigt in Folge an, was zu einer erhöhten Korrosionsgefahr und somit zu einer kürzeren Lebensdauer führt. Die Untergrenze des Betriebsbereichs wird neben dem Wirkungsgrad von der Gasreinheit an der Anode bestimmt. Bei geringen Stromdichten kommt es dabei zur Verlagerung von Wasserstoff auf die Sauerstoffseite, wodurch sich bei ausreichend hoher Konzentration ein explosionsfähiges Gemisch bilden kann. Eine Druckerhöhung fördert diese Verlagerung und führt zu einem kleineren Betriebsbereich. Die Einbringung von Platin an der Anode kann diesem Effekt durch Rekombination der Gase entgegenwirken. [23]

Zur Integration der Elektrolyse in den Power-to-Gas Prozess sind vor und nachgeschaltete Aggregate notwendig. Die Versorgung des Elektrolyseurs mit elektrischer Energie erfolgt durch eine den Anforderungen entsprechenden Leistungselektronik. Die Versorgungsleistung wird mittels Strom- und Spannungswerten und einer Gleichrichtung des Stromes angepasst. Die Leistungselektronik besteht dabei aus einer Kombination von Transformator und Gleichrichter. Die Reihenschaltung der Zellen zu einem Stack erhöht die aktive Zellfläche und somit die Leistungsaufnahme. Der Elektrolyseur ist mit zwei Wasserkreisläufen zur Versorgung und Temperierung des Stacks versehen. Die aus dem Stack austretenden Produktgase sind vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Die Wasserdampfmenge ist dabei abhängig von Druck und Temperatur. Je nach Anforderungen an die zulässige Restfeuchte kommen Gastrocknungs- und wenn nötig Adsorptionstrocknungsanlagen zum Einsatz. Im letzten Schritt muss das Produktgas, je nach weiterer Anwendung, mittels Gaskompression auf den gewünschten Druck gebracht werden. [23]

Zu den Hauptvorteilen der PEMEC zählen die hohen Stromdichten bei zugehörigen niedrigen Spannungen und eine hohe Zelleffizienz. Sie zeichnen sich durch einen flexiblen dynamischen Betrieb aus. So können ein breiter Teillastbereich sowie schnelle An- und Abfahrtszeiten realisiert werden. Durch diese Vorteile ist die PEMEC ideal für Power-to-Gas Anwendungen, indem fluktuierende erneuerbare Energien eingebunden werden können. Nachteilig sind ein schwieriges Scale-up, die hohe Komplexität sowie teure und seltene Materialien. [16]

Festoxid Elektrolyse:

Das Verfahren arbeitet mit einem überhitzten Wasserdampf im Bereich von 700 – 1000 °C. Da somit ein Teil der Reaktionsenthalpie in Form von Wärme eingebracht wird, sinkt der elektrische Energiebedarf stark. Der Elektrolyseur nutzt zum Ladungsausgleich einen Sauerstoffionen-leitenden Festelektrolyten. Der Vorteil liegt im hohen strombezogenen Wirkungsgrad, wenn äußere Wärmequellen wie Industrieabwärme, Solarthermie oder Methanisierungsanlagen, vorliegen. Der Nachteil liegt in einer hohen thermischen Materialbeanspruchung. Die Technologie befindet sich noch im Entwicklungsstadium und ist bis dato nicht für relevante Power-to-Gas Projekte einsetzbar. [22]

In nachstehender Tabelle 2 werden die wichtigsten Eigenschaften der drei Technologien zusammengefasst und gegenübergestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Elektrolyseure [16]

	AEC	PEMEC	SOEC
Ionen im Elektrolyten	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Stromdichte [A/cm ²]	<0,5	>1	<0,3
Zellspannung [V]	>1,9	>1,8	>1
Temperatur [°C]	60-80	60-80	700-1.000

Betriebsdruck [bar]	<30	<200	<25
Effizienz [%]	60-80	65-80	-
Spez. el. Energieverbrauch [kWh/Nm ³]	>4,6	>4,8	<3,2
Unterer Teillastbereich [% von Normallast]	30-40	0-10	-
Überlast [% von Normallast]	<150	<200	-
Kapazität [Nm ³ H ₂]	<760	<40	<5
Zellfläche [m ²]	<4	<0,3	<0,01

Nm³ Normkubikmeter

Durch das kompakte System, der hohen Stromdichte, der Flexibilität im dynamischen Betrieb und dem breiten Teillastbereich haben PEM Elektrolyseure großes Potential, alkalische Elektrolyseure zu verdrängen. Unabhängig von der Technologie ist die Elektrolyse wirtschaftlich kaum realisierbar, wodurch auch die verfügbare Kapazität gering ist. [16]

3.4 Katalytische Methanisierung

Den Methanisierungsprozess haben Sabatier und Senders im Jahr 1902 entdeckt und dieser wird seit mehr als 100 Jahren weiterentwickelt. Abbildung 5 zeigt den historischen Verlauf der Methanisierung. Die erste Anwendung der Methanisierung stellte die Entfernung von Kohlenmonoxid aus Synthesegasen dar, wie im Haber-Bosch Verfahren zur Herstellung von Ammoniak. Während der Ölkrisen gewann die Produktion von synthetischem Gas an Bedeutung, dabei wurde Synthesegas aus der Kohlevergasung verwendet. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde vor allem die CO-Methanisierung verfolgt. Die ersten CO₂-Methanisierungen fokussierten sich auf Eduktgase in Form von Koksofen- und Hochofengas. Durch das gesteigerte Umweltbewusstsein und den Forderungen die Treibhausgase zu minimieren, begann am Anfang des 21. Jahrhunderts die Entwicklung des Power-to-Gas Verfahrens zur Speicherung von elektrischer Energie aus fluktuierenden Quellen. Abbildung 5 zeigt die historische Entwicklung der Methanisierung und den daraus entstehenden Anwendungen. [24]

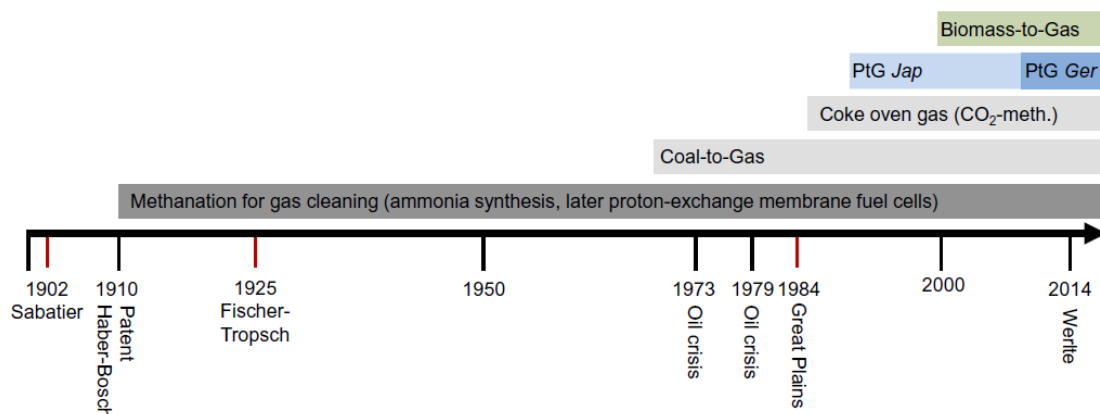
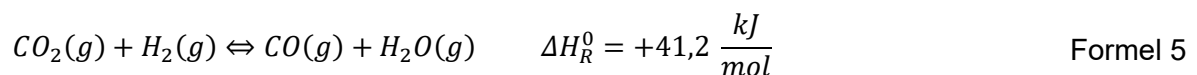
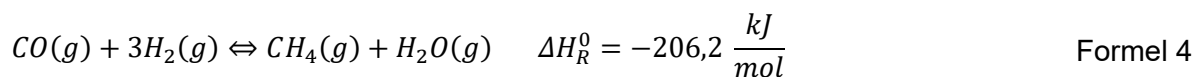


Abbildung 5: Geschichte der Methanisierung [24]

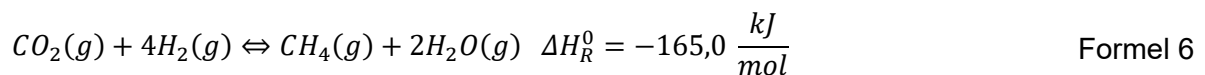
Grundsätzlich unterscheidet man zwischen biologischer und katalytischer Methanisierung. Bei der biologischen Methanisierung kommen anstatt Katalysatoren Mikroorganismen zum Einsatz, welche Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan und Wasser umsetzen. Bei dieser Art der Methanisierung können sowohl bestehende Biogasanlagen als auch externe biologische Reaktoren verwendet werden. Im Vergleich zur katalytischen Methanisierung läuft das biologische Verfahren bei deutlich geringeren Temperaturen (30 – 70 °C) ab, ebenso können nur geringere Volumenströme verarbeitet werden. Im Gegensatz dazu besteht der Vorteil in einer hohen Toleranz gegenüber Verunreinigungen. Im Projekt i³upgrade kommt die katalytische Methanisierung zum Einsatz, worauf auch der Fokus dieser Arbeit gelegt wurde. [25]

3.4.1 Reaktionsmechanismus

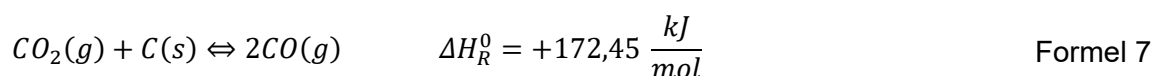
Der chemische Ablauf kann mithilfe der Sabatier Reaktion laut Formel 4 und der reversen Wassergas-Shift-Reaktion laut Formel 5 beschrieben werden. [16]



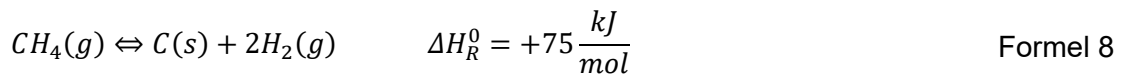
Durch die Kombination der beiden Reaktionsgleichungen kann die Reaktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff laut Formel 6 formuliert werden. Die Methanisierung von Kohlendioxid erfolgt durch die zwischenzeitliche Umwandlung zu Kohlenmonoxid. [16]



Die in Formel 4 bis Formel 6 gegebenen Reaktionsenthalpien beziehen sich auf 25 °C. Bei den erwähnten Gleichungen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Die Reaktionen von Formel 4 und Formel 6 sind stark exotherm. Beide Reaktionen, sowohl die CO- als auch die CO₂-Methanisierung, sind stark volumenreduzierend. Dabei kommt es im Falle von CO zu einer Verringerung des Volumens von 50 % und bei CO₂ zu einer Reduktion um 40 %. Neben CH₄ entstehen ebenso die Nebenprodukte Wasserdampf, Kohlenmonoxid und nicht umgesetzte Edukte. Abhängig von den Betriebsbedingungen muss aufgrund des Vorhandenseins von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid das unerwünschte Boudouard Gleichgewicht nach Formel 7, sowie die Methanspaltung nach Formel 8 berücksichtigt werden. Dabei kommt es zur Bildung von elementarem Kohlenstoff im Reaktor. [16, 26]



Die Methanspaltung ist eine endotherme Reaktion und wird bei höheren Temperaturen und niedrigen Drücken begünstigt. Wohingegen das Boudouard Gleichgewicht ein exothermer Vorgang ist und durch niedrige Temperaturen und hohen Drücken bevorzugt wird. [27]



Des Weiteren hängt die Bildung von elementarem Kohlenstoff von der Zusammensetzung des Eduktgases ab. Bei einem kohlenstoffhaltigen Eduktgas dominiert das Boudouard Gleichgewicht wohingegen ein hoher Methangehalt im Edukt die Methanspaltung bevorzugt. [27]

3.4.2 Katalysatoren

Bei der katalytischen Methanisierung werden Katalysatoren der Eisen-, Kobalt- und Nickelgruppen eingesetzt. Aus Preis-Leistungs-Gründen werden bei dieser Art der Methanisierung vor allem Nickel-Katalysatoren eingesetzt. Grundsätzlich sind Katalysatoren anfällig für sogenannte Katalysatorgifte, wie Schwermetalle, Sauerstoff oder Schwefelkomponenten. Eine weitere Limitierung des Nickel-Katalysators stellen Temperaturen unter 200 °C dar, bei der es zur Bildung von toxischem Nickeltetracarbonyl kommt. Des Weiteren kommt es bei sehr hohen Temperaturen zum Sintern des Katalysators. In der Literatur tritt dieser Vorgang in einem Temperaturbereich von 550 – 700 °C auf. [16, 17, 28]

3.4.3 Thermodynamisches Gleichgewicht

Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht, bei hohem Druck und niedriger Temperatur in Richtung der Produkte. Abbildung 6 verdeutlicht diese Gleichgewichtsverschiebung, es zeigt die Temperatur- und Druckabhängigkeiten der einzelnen Spezies der Methanisierungsreaktion bei einem stöchiometrischen Verhältnis $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass es erst bei etwa 500 °C und 1 bar und bei 600 °C und 20 bar zu einer merklichen Bildung von Kohlenmonoxid kommt. Wie auch in Abbildung 6 erkennbar ist, erhöht sich die Methankonzentration bei steigendem Druck. Dieser Effekt tritt bis 10 bar verstärkt auf und sinkt mit weiterer Zunahme ab. [27, 28]

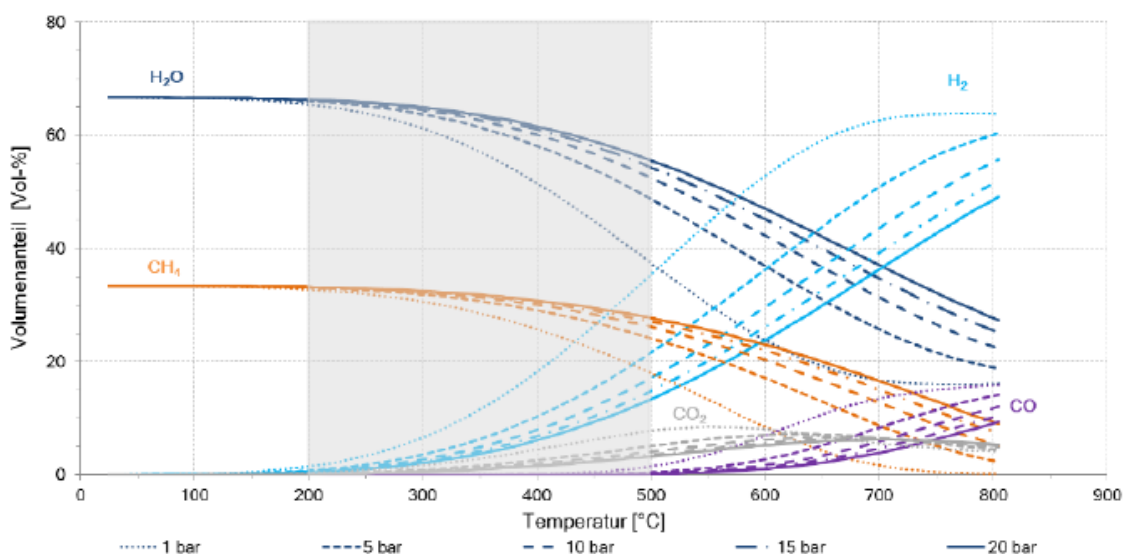


Abbildung 6: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Methanisierung [17]

Aufgrund der Temperaturuntergrenze des Nickel-Katalysators von 200 °C und dem ab ca. 500 °C beginnendem stärkeren Abfall des Methananteils, wird die Methanisierung üblicherweise in einem Temperaturfenster von 200°C – 500°C betrieben (grau markierter Bereich in Abbildung 6). [17]

Zur Beschreibung des Reaktionsprozesses der Methanisierung müssen die Begriffe Ausbeute, Selektivität und Umsatz voneinander abgegrenzt werden. Wie in Formel 9 ersichtlich, beschreibt der Umsatz X den Anteil des Reaktanten, welcher im Reaktionssystem umgesetzt wurde, enthält jedoch keine Information über das entstehende Produkt. [27]

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out}}{\dot{n}_{i,in}} \quad \text{Formel 9}$$

Hingegen gibt die Ausbeute direkt Auskunft über das Produkt, welches aus den Reaktanten gebildet wurde und bezieht sich dabei immer auf eine Produktspezies, wie in Formel 10 ersichtlich. [27]

$$Y_{ij} = \frac{\dot{n}_{i,out} - \dot{n}_{i,in}}{\dot{n}_{j,in}} \quad \text{Formel 10}$$

Wie in Formel 11 ersichtlich, kombiniert die Selektivität die erwähnten Größen Umsatz und Ausbeute und quantifiziert in welchem Ausmaß ein spezifischer Reaktant j in eine spezifische Produktspezies i umgewandelt wird. Die katalytische Methanisierung zeichnet sich im Vergleich zu anderen industriellen Prozessen durch eine hohe Selektivität aus. [27]

$$S_{ij} = \frac{\dot{n}_{i,out} - \dot{n}_{i,in}}{\dot{n}_{j,in} - \dot{n}_{j,out}} = \frac{Y_{ij}}{X_j} \quad \text{Formel 11}$$

Abbildung 7 zeigt die Temperatur- und Druckabhängigkeit des CO₂ Umsatzes (links) und der CH₄ Selektivität (rechts) im thermodynamischen Gleichgewicht bei einem stöchiometrischen Verhältnis von H₂:CO₂ = 4:1. Wie bereits nach dem Prinzip von Le Chatelier zu erwarten, kommt es bei einer Temperaturerhöhung zur Abnahme des Umsatzes. Jedoch kommt es bei weiterer Temperaturerhöhung, ab ca. 600 °C zu einem Anstieg des Umsatzes, aufgrund der Rückreaktion des Boudouard Gleichgewichts und der Wassergas-Shift Reaktion. Bis zu einer Temperatur von ungefähr 500 °C beträgt die CH₄ Selektivität 100 % und nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung ab. Durch Erhöhung des Drucks steigt der CO₂ Umsatz und die Abnahme der CH₄ Selektivität verschiebt sich in Richtung höherer Temperaturen. Außerhalb des Diagramm Bereichs, unter 200 °C betragen Umsatz und Selektivität 100 %. [26]

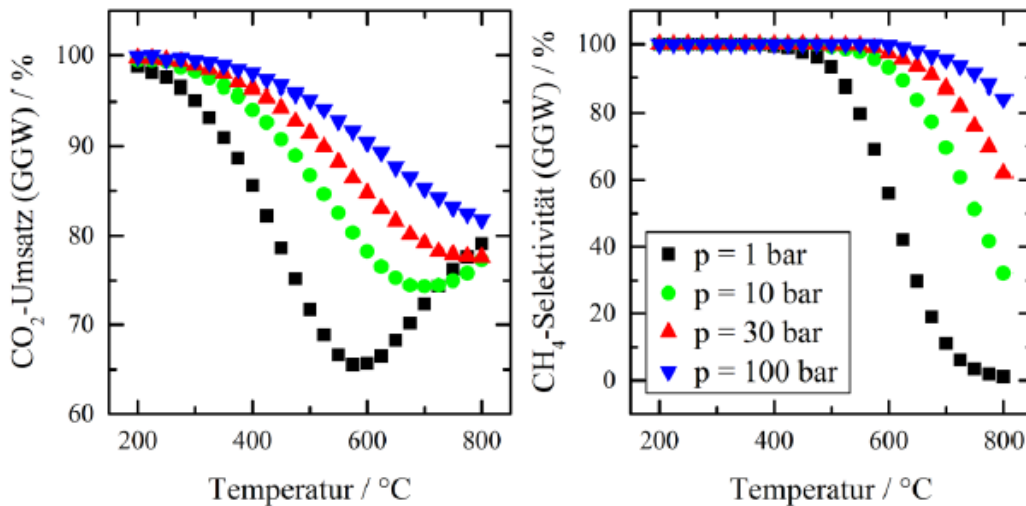


Abbildung 7: CO₂ Umsatz (links) und CH₄ Selektivität in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. [26]

Wenn weder Wärmeabfuhr noch Wärmezufuhr stattfindet, spricht man von einem adiabaten System. Unter der Vernachlässigung der festen Katalysatorphase als Wärmespeicher, steigt die Temperatur des in die katalytische Zone eintretenden Gasstroms aufgrund der freigesetzten Reaktionswärme an. Der Temperaturanstieg erfolgt bei hoher Reaktionskinetik rasch und verlangsamt sich bei Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht. Die adiabate Synthesetemperatur stellt die maximale Temperatur des katalytischen Systems dar. Die adiabate Synthesetemperatur für ein stöchiometrisches H₂/CO-Gemisch ist deutlich höher als für ein stöchiometrisches H₂/CO₂-Gemisch, jedoch ist der Umsatz niedriger. Der höhere Umsatz im Beisein von CO₂ ist eine Folge der Wassergas-Shift Reaktion und nicht der CO₂-Methanisierung, da die CO-Methanisierung eine bessere Thermodynamik für die Methanproduktion bietet. [27]

3.4.4 Reaktorkonzepte der katalytischen Methanisierung

Aufgrund des stark exothermen Charakters der Methanisierung und der damit einhergehenden Temperaturkontrolle können Reaktoren unterschiedlich ausgeführt sein. Grundsätzlich können die Konzepte folgendermaßen eingeteilt werden. [28]

- Festbettreaktoren bzw. Strukturierte Reaktoren
- Wirbelschichtreaktoren
- Suspensionsreaktoren (Dreiphasenreaktoren)

Bei Festbettreaktoren strömt das Fluid durch feste Katalysatorpartikel, welche zufällig im Reaktor angeordnet sind und so eine homogene Schüttung ausbilden. Eine Temperaturkontrolle ist vor allem bei diesen Reaktortypen wichtig, da sich aufgrund der stark exothermen Reaktionen Hot Spots in der Schüttung bilden, welche zum Sintern des Katalysators führen können. Ein weiterer Nachteil ist der limitierte Massentransport zwischen dem Gas und dem festen Katalysator, hingegen ist die mechanische Belastung des

Katalysators sehr gering. Eine Möglichkeit der Temperaturkontrolle ist die kaskadische Anordnung mehrerer Reaktoren mit einem möglichen Wärmemanagement zwischen den Reaktoren. [16]

Strukturierte Reaktoren sind eine komplexe Form von Festbettreaktoren, bei denen sich der Katalysator nicht in einer regellosen Schüttung im Reaktor befindet, sondern aus einer sich wiederholenden Grundstruktur aufgebaut ist. Wenn dieser als Monolith- oder Wabenreaktor ausgeführt ist, wird der Katalysator auf eine metallische oder keramische Grundstruktur aufgebracht. Daraus ergibt sich ein geringerer Druckverlust, aufgrund der laminaren Strömung. Bei metallischen Wabenkörpern kann von einem besseren Wärmetransport durch die höhere radiale Wärmekapazität ausgegangen werden. [28]

In einem Wirbelschichtreaktor werden die Katalysatorpartikel vom eintretenden Volumenstrom fluidisiert und bilden eine Wirbelschicht aus. [28] Durch die damit zusammenhängenden Turbulenzen ergibt sich ein annähernd isothermes Temperaturprofil. Solche Reaktoren bieten somit eine hohe Wärmeabgabe und eine große spezifische Oberfläche des Katalysators. Da die Katalysatorpartikel in Schwebelage gehalten werden müssen, ist der Betriebsbereich von Wirbelschichtreaktoren durch den Volumenstrom limitiert. Daher ist ein dynamischer Betrieb nur schwer zu realisieren. Ein weiterer Nachteil ist der Abrieb der Katalysatorpartikel aufgrund der Teilchenbewegungen. [16]

In Suspensions- oder Dreiphasenreaktoren zirkuliert in den Reaktoren ein flüssiges Wärmeträgermedium, indem sich die festen Katalysatorpartikel befinden. Der Wärmeträger wird von unten mit dem Gas durchströmt, dabei entsteht eine Blasenströmung. Vorteil des flüssigen Wärmeträgers ist seine hohe Wärmekapazität und somit bessere Temperaturkontrolle der Methanisierung. Herausforderungen bestehen in der Phasentrennung nach dem Reaktor und der thermischen Stabilität des Wärmeträgers. [28]

3.4.5 Konzepte der Festbett-Methanisierung

Bei den Konzepten spielt die Temperaturkontrolle eine wesentliche Rolle, da es vor allem bei Festbettreaktoren zu Hot Spots in der Katalysatorschüttung kommt. Des Weiteren ist der dynamische Betrieb durch die fluktuierende Stromproduktion Teil der Forschung. Der in den 1970er entwickelte LURGI Prozess basiert auf zwei Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung und Gasrecycling und wird beispielsweise in der Rohölraffinerie Schwechat betrieben. Eine Erweiterung stellt der TREMP Prozess dar, bei dem 3 - 4 adiabatische Reaktoren eingesetzt werden und sich auf eine Hochtemperatur-Methanisierung fokussiert. Das Konzept dieses Verfahrens zeigt Abbildung 8. Um das Gasrecycling und eine interne Reaktorkühlung zu vermeiden, wurde der RMP Prozess entwickelt, welcher aus 4 - 7 Reaktoren in Serie besteht. Die Temperaturkontrolle wird dabei durch eine gestufte Gasversorgung und einer Gaszwischenkühlung verwirklicht. Die Temperaturkontrolle wurde im ICI Prozess durch eine Wasserdampfzugabe zwischen den Reaktoren weiterentwickelt. Eine weitere Möglichkeit bieten isotherme Reaktoren, bei denen der Reaktor mit einem integrierten Wärmetauscher direkt gekühlt wird. [24]

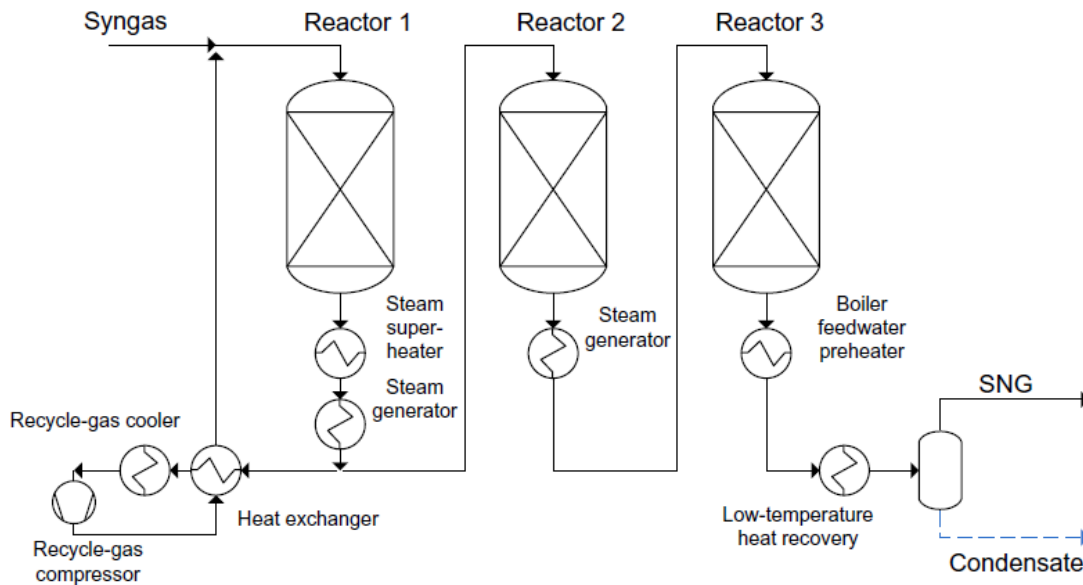


Abbildung 8: TREMP Verfahren zur katalytischen Methanisierung mit Zwischenkühlung und Gasrecycling. [24]

3.4.6 Dynamik von Festbettreaktoren

Die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene PEM-Elektrolyse ist in der Lage auf eine fluktuierende Stromproduktion von erneuerbaren Energiequellen dynamisch zu reagieren. Der vom Elektrolyseur produzierte Volumenstrom an Wasserstoff ist proportional zur Stromstärke, dadurch ergibt sich ein zeitlich variabler aber auch teilweise unterbrechender Eingangsvolumenstrom an den Reaktoren der Methanisierung. Durch eine angepasste Beimischung der zusätzlich notwendigen Eduktgase, CO oder CO₂, bleibt die Konzentration am Reaktoreingang nahezu konstant. Somit ist einzig der Gesamtvolumenstrom variabel und muss für die dynamische Methanisierung berücksichtigt werden. Eine instationäre Wasserstoffversorgung der Reaktoren kann zur Verringerung der Produktqualität sowie zur Gefährdung der Betriebssicherheit führen. Im Speziellen bei Power-to-Gas Anwendungen, bestehen Anforderung an die Gaszusammensetzung des Produktgases, hinsichtlich der weiteren Verwendung. Durch den variablen H₂ Volumenstrom besteht die Gefahr, dass der geforderte Umsatz nicht erreicht wird. Auch der Druckverlust ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und muss gegebenenfalls berücksichtigt werden. [26, 29]

Eine weitere Herausforderung der dynamisch katalytischen Methanisierung entsteht durch die Abhängigkeit der Reaktortemperatur von der Strömungsgeschwindigkeit, wodurch es zu unerwarteten Temperaturspitzen im Reaktor kommen kann. Der eintretende Volumenstrom beeinflusst den Wärmeübergang zwischen Schüttung und Reaktorwand aber auch die radiale Wärmeleitfähigkeit des Festbetts. Temperatur Hotspots unterliegen abhängig vom Volumenstrom einer axialen Wanderung. Bei großen Volumenströmen bewegt sich der Hotspot Richtung Reaktorausgang und im Gegensatz verursachen kleine Volumenströme eine Verschiebung zum Reaktoreingang. Die Temperaturänderungen sind auf die thermische Trägheit der Komponenten im Reaktor zurückzuführen. Die Schüttung des Festbettreaktors

stellt eine thermisch träge Masse mit hoher Wärmekapazität dar, in welcher es zur Akkumulation von Wärme kommt. Durch die Trägheit kommt es zu Verzögerungen im Temperaturverhalten der trägen Masse bei Fluktuationen. Im Gegensatz dazu, ist die Gasphase kaum träge und kann daher als quasistationär angesehen werden. Durch die entstehenden hohen Temperaturen kann sowohl der Reaktor geschädigt als auch der Katalysator durch Sintervorgänge deaktiviert werden. [26]

Kommt es am Reaktoreingang zu keiner Anpassung an das stöchiometrische Verhältnis, so ist neben dem Gesamtvolumenstrom auch die Konzentration variabel, wodurch die erwähnten Effekte verstärkt auftreten können. Zudem kann es bei einem zu geringen $H_2:CO_2$ Verhältnis zum Verkoken des Katalysators kommen. Unterbrechungen der Wasserstoffversorgung können An- und Abfahrvorgänge der Methanisierungsanlage erfordern. Die dadurch entstehenden Stillstandszeiten führen aufgrund von Produktionsausfällen zu hohen Kosten. Eine Möglichkeit zur Minimierung von Unterbrechungen und fluktuierender Versorgung stellen H_2 -Pufferspeicher dar, welche jedoch mit hohen Investitionskosten einher gehen. [26]

3.5 Thermodynamik

In diesem Abschnitt wird auf die grundlegende Thermodynamik von Reaktionssystemen eingegangen, sowie auf die für diese Masterarbeit geltenden Vereinfachungen.

Die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen die Energiebilanz eines Reaktors und sind somit für die Bilanzierung und Auslegung von chemischen Reaktoren von Bedeutung. Mit den erwähnten Größen lässt sich eine Vorhersage über ein zu erwartendes Temperaturprofil treffen. [30]

3.5.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Je nach Austausch von Stoff und Energie zwischen chemischen Reaktoren und dessen Umgebung über die Systemgrenzen, wird zwischen offenen, geschlossenen und abgeschlossenen Systemen unterschieden. In einem offenen System wird sowohl Stoffmenge als auch Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Hierzu zählen kontinuierlich betriebene Reaktoren, wie zum Beispiel Strömungsrohrreaktoren. Solch ein Reaktortyp wird in dieser Masterarbeit mit Simulink modelliert. Geschlossene Systeme hingegen tauschen lediglich Energie mit der Umgebung aus, hierzu zählen diskontinuierlich betriebene Reaktoren. Systeme, in denen kein Energie- und Stoffmengenaustausch stattfindet, werden als abgeschlossene Systeme bezeichnet. Adiabate diskontinuierliche Rührkesselreaktoren können annähernd als abgeschlossen bezeichnet werden. [30, 31]

Nach dem ersten Hauptsatz bleibt die Energie in einem abgeschlossenen System konstant. Hingegen ändert sich die Energie in geschlossenen und offenen Systemen in jenem Maß, wie Energie in Form von Wärme oder Arbeit über die Systemgrenze ausgetauscht wird. In offenen Systemen muss der Energiestrom, welcher mit dem Stofftransport einhergeht, berücksichtigt werden.

Für die Beschreibung ist es für diese Masterarbeit ausreichend den ersten Hauptsatz für ein geschlossenes System, wie in Formel 12, zu formulieren. [32]

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{Formel 12}$$

Die Summe der Änderungen von Wärme δQ und der Arbeit δW entspricht in einem geschlossenen System der Änderung der inneren Energie dU . Die innere Energie U beinhaltet für chemische Reaktoren die thermische und chemische Energie. Unter chemischer Energie ist jene Energie zu verstehen, welche in den chemischen Bindungen gespeichert ist. Für ideale Systeme besteht die thermische Energie aus Translation, Rotation und Schwingung. Im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen, bei denen die Verrichtung von Arbeit im Vordergrund steht, fokussieren sich chemische Reaktoren auf die Volumenänderungsarbeit. Die Betriebsweise chemischer Reaktoren ist überwiegend isobar, wodurch eine Druckerhöhung durch Volumenänderungsarbeit ausgeglichen wird. Neben der inneren Energie wird die Volumenänderungsarbeit, wie in Formel 13 beschrieben, durch die Enthalpie H berücksichtigt. [30, 32]

$$H = U + p * V \quad \text{Formel 13}$$

Die Enthalpieänderung eines Systems, bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung, hervorgerufen durch die Änderung der Temperatur um 1 K wird als stoffspezifische Größe der Wärmekapazität c_p definiert und ist in Formel 14 beschrieben. [33]

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_{p,ni} = c_p \quad \text{Formel 14}$$

Die verwendeten Wärmekapazitäten beziehen sich auf die Masse. Mit der Enthalpieänderung dH des Systems durch die reaktionsspezifische Größe der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ kann der erste Hauptsatz für ein geschlossenes System bei konstantem Druck, wie in Formel 15 beschrieben werden. [30]

$$dH = m * c_p * dT + \Delta_R H \quad \text{Formel 15}$$

Formel 15 bezieht sich hier auf einen Formelumsatz von einem Mol. Hierbei ist die Reaktionsenthalpie jene Wärmemenge, welche bei einem geschlossenen System bei konstantem Druck zu- oder abgeführt werden muss, um die Temperatur konstant zu halten. [30]

3.5.2 Wärmeübertragung

Chemische Reaktoren müssen meist geheizt oder gekühlt werden, beziehungsweise Edukte auf Reaktionstemperatur gebracht werden, weshalb Wärmeübertragungsprozesse für die chemische Reaktionstechnik wichtig sind. Die in Formel 12 auftretende Wärme Q , beschreibt einen Energietransport über die Systemgrenzen hervorgerufen durch Temperaturunterschiede. Der Wärmetransport kann dabei über Leitung, Konvektion und

Strahlung erfolgen. Die Wärmeübertragung kann entweder direkt, über die Vermischung von Fluiden mit unterschiedlicher Temperatur, oder indirekt über eine Wand zwischen wärmerem und kälterem Medium geschehen. [30]

Wärmeleitung

Die Übertragung der Wärme in einem Stoff in Richtung des Temperaturgefälles durch Schwingungen oder Stöße wird Wärmeleitung genannt und kann bei stationärer Betrachtung durch das erste Gesetz von Fourier beschrieben werden. Formel 16 veranschaulicht das Gesetz bei eindimensionaler Betrachtung. [33]

$$q = \frac{\dot{Q}}{A_w} = -\lambda * \frac{dT}{dx} \quad \text{Formel 16}$$

Die Wärmestromdichte q mit der Einheit $\left[\frac{W}{m^2}\right]$, ist der Wärmestrom \dot{Q} bezogen auf die Fläche A_w und ist dem Temperaturgradienten entgegengesetzt. Der zum Temperaturgradienten proportionale Faktor λ wird als Wärmeleitfähigkeit mit der Einheit $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ bezeichnet. Im Falle eines konstanten Wärmestroms, auch stationärer Wärmetransport genannt, durch eine gekrümmte Wand eines Rohres, kann der Wärmestrom nach Formel 17 beschrieben werden. [30]

$$\dot{Q} = \lambda * \frac{2 * \pi * l}{\ln\left(\frac{r_{w,2}}{r_{w,1}}\right)} * (T_{w,1} - T_{w,2}) \quad \text{Formel 17}$$

Weil sich die Querschnittsfläche A_w eines zylindrischen Rohres mit dem Radius r ändert, ist der Temperaturverlauf in der Wand nicht linear, sondern gekrümmt. [30]

Konvektion

Diese Form des Wärmetransports entsteht bei bewegten Fluiden. Entsteht diese Bewegung aufgrund temperaturbedingter Dichteunterschiede durch einen Auftrieb spricht man von freier Konvektion. Im Gegensatz dazu versteht man unter erzwungener Konvektion die Bewegung der Fluidelemente durch externe Kräfte und kann durch Formel 18 beschrieben werden. [33]

$$q_{konv} = \rho * c_p * T * u \quad \text{Formel 18}$$

Durch diese Bewegung entsteht ein Transport von Enthalpie und kinetischer Energie. Der konvektive Wärmetransport hängt neben den Stoffwerten des Fluids auch von der Strömungsgeschwindigkeit und möglichen Turbulenzen ab. Die konvektive Wärmestromdichte ist, wie in Formel 18 dargestellt, proportional zur Geschwindigkeit u und ist dieser gleichgerichtet. [33]

Wärmestrahlung

Strahlung bezeichnet die Wärmeübertragung durch elektromagnetische Wellen und ist somit nicht an die Masse gebunden. Die Beschreibung dieses Wärmetransports erfolgt, wie in Formel 19 ersichtlich, durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz. [30, 34]

$$q_s = \varepsilon * \sigma * T^4 \quad \text{Formel 19}$$

Die Wärmestromdichte q_s ist proportional zur vierten Potenz der absoluten Temperatur eines Körpers. Die Stefan-Boltzmann-Konstante σ ist eine Naturkonstante und beträgt $5,6696 \cdot 10^{-8}$ mit der Einheit $\frac{W}{m^2 \cdot K^4}$. Das Emissionsverhältnis ε gibt das Ausstrahlungsverhältnis eines beliebigen Körpers im Vergleich zu einem schwarzen Körper wieder, für welchen $\varepsilon = 1$ gilt. Das Emissionsverhältnis wird beispielsweise durch die Oberflächenbeschaffenheit der strahlenden Fläche beeinflusst. [30, 34]

Wärmeübergang

Im Fall der indirekten Wärmeübertragung strömen Fluide an einer Wand beidseitig turbulent. Aufgrund der Wandreibung bildet sich jedoch eine laminare Grenzschicht der Dicke δ aus, welche Prandtl'sche Grenzschicht bezeichnet wird. Die Dicke dieser Schicht ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der Viskosität des Fluids. Der Wärmetransport durch diese Grenzschicht erfolgt durch Wärmeleitung, aufgrund der parallel zur Wand verlaufenden Stromlinien. Die Grenzschichten stellen Transportwiderstände dar, woraus sich ein in Abbildung 11 ersichtlicher Temperaturverlauf ergibt. [30]

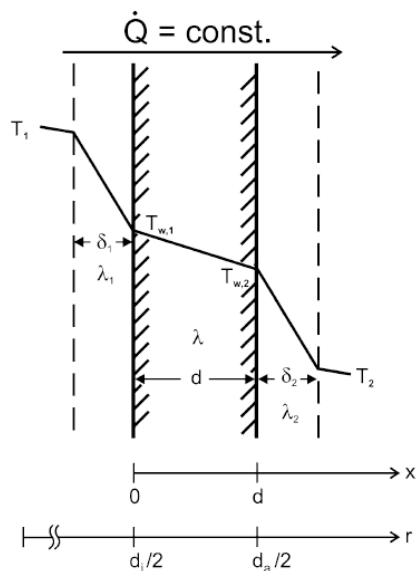


Abbildung 9: Stationärer Wärmeübergang an einer Wand [30]

Auf der Seite von Fluid 1, welches die wärmere Seite darstellt, fällt die Temperatur von T_1 innerhalb der linken Grenzschicht auf die Wandtemperatur $T_{w,1}$ ab. Analoges gilt für die

gegenüberliegende Seite. Der von Fluid 1 auf die Wand übergehende Wärmestrom kann nach Formel 20 berechnet werden. [30]

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_1}{\delta_1} * A_w * (T_1 - T_{W,1}) \quad \text{Formel 20}$$

Da sich die Grenzschichtdicke nicht direkt messen lässt, wird der Wärmeübergangskoeffizient α mit der Einheit $\left[\frac{W}{m^2 * K}\right]$, nach Formel 21 eingeführt. Formel 21 gilt wiederum analog für den gegenüberliegenden Wärmeübergang des Fluids 2 auf der rechten Seite in Abbildung 9. [30]

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{\delta_1} \quad \text{Formel 21}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient einer Rohrströmung hängt dabei vom Durchmesser d_R , der Dichte ρ , der Viskosität η , der Wärmeleitfähigkeit des Fluids λ , der Strömungsgeschwindigkeit u , der Wärmekapazität des Fluids c_p und der Länge des Rohres L ab. Der Einfluss dieser Größen lässt sich mit folgenden dimensionslosen Kenngrößen nach Formel 22 bis Formel 24 darstellen. [33]

Nußelt-Zahl:

$$Nu = \frac{\alpha * d_R}{\lambda} \quad \text{Formel 22}$$

Reynolds-Zahl:

$$Re = \frac{\rho * u * d_R}{\eta} \quad \text{Formel 23}$$

Prandtl-Zahl:

$$Pr = \frac{c_p * \eta}{\lambda} \quad \text{Formel 24}$$

Typische Prandtl-Zahlen für Gase liegen zwischen 0,5 und 1,5. Zähne Flüssigkeiten besitzen Prandtl Zahlen über 100. Eine turbulente Röhrenströmung bildet sich ungefähr bei Reynoldszahlen größer 2.300 aus. [33]

Wärmedurchgang

Der kombinierte Wärmeübergang zwischen Fluid und Wand, sowie durch eine Wand, wird als Wärmedurchgang bezeichnet. Der Wärmedurchgang kann durch Formel 25 beschrieben werden. [35]

$$\dot{Q} = k * A_w * (T_1 - T_2) \quad \text{Formel 25}$$

Wobei k der Wärmedurchgangskoeffizient mit der Einheit $\left[\frac{W}{m^2 * K}\right]$ ist. Der in Formel 26 definierte Wärmedurchgangskoeffizient bezieht sich auf eine ebene Wand. [35]

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad \text{Formel 26}$$

Die einzelnen Terme im Nenner stellen die Teilwiderstände des Wärmedurchgangs dar. Bei Wänden aus mehreren Schichten werden die von der Wärmeleitfähigkeit abhängigen Terme im Nenner summiert. Im Falle einer gekrümmten Wand eines zylindrischen Rohres ergibt sich der Wärmestrom nach Formel 27. [30]

$$\dot{Q} = \frac{\pi * L}{\frac{1}{\alpha_i * d_i} + \frac{1}{2 * \lambda} * \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right) + \frac{1}{\alpha_a * d_a}} \quad \text{Formel 27}$$

Der hier beschriebene Wärmestrom über die Länge des Rohres setzt sich aus den Wärmeübergängen an der Innenseite α_i und an der Außenseite α_a des Rohres, sowie der Wärmeleitung der Rohrwand λ zusammen. Bei der Optimierung des Wärmedurchgangs müssen Verbesserungsmaßnahmen bei den Teilprozessen mit hohen Widerständen ansetzen. [30]

3.5.3 Bilanzierung

Ziel einer Optimierung von chemischen Reaktoren ist es, die Ausbeute zu maximieren. Dies hat eine Erhöhung des Umsatzgrades und der Selektivität sowie eine Verringerung der Verweilzeit zur Folge. Weitere Ansätze zur Optimierung stellen die Produktqualität, sowie sicherheitstechnische, ökologische und wirtschaftliche Aspekte dar. Zunächst muss ein geeigneter Bilanzraum gewählt werden, bei welchem die bilanzierte Größe als ortsunabhängig angenommen werden kann. Grundsätzlich ist eine Bilanzgleichung oder auch Erhaltungsgleichung folgendermaßen definiert: „Die Akkumulation im Bilanzraum entspricht der, dem Bilanzraum zu- bzw. abgeführten Strom einer Größe plus einem etwaigen Quell- oder Senkterm für die Größe.“ Auf Basis dieser Formulierung muss die Gleichung mathematisch und physikalisch korrekt formuliert werden und konsistente Einheiten besitzen. [30]

Stoffbilanz

Um die erwähnten reaktionstechnischen Leistungsgrößen Ausbeute, Selektivität und Umsatzgrade und somit die Konzentrationen und Konzentrationsverläufe im Reaktor zu ermitteln, muss eine Stoffbilanz aufgestellt und gelöst werden. Die Stoffbilanz kann wie folgt definiert werden: „Die Akkumulation der Stoffmenge im Bilanzraum entspricht dem durch Konvektion und Diffusion zu- bzw. abgeführten Stoffstrom, sowie die durch eine chemische Reaktion gebildete oder verbrauchte Stoffmenge pro Zeiteinheit.“ Die Einheit der Stoffbilanz

ist $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$, somit muss auch jeder Teil der Bilanz diese Einheit besitzen. Die Akkumulation gibt die zeitliche Änderung der Stoffmenge im Bilanzraum wieder. Unter Konvektion versteht man in diesem Zusammenhang die Differenz der ein- und austretenden Stoffmenge pro Zeiteinheit, hervorgerufen durch die Strömung des Reaktionssystems. Selbes gilt für den An- und Abtransport aufgrund von Diffusionsvorgängen. Durch die aus der Kinetik gewonnenen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit kann der Reaktionsterm beschrieben werden, welcher in der Stoffbilanz die gebildete oder verbrauchte Stoffmenge pro Zeiteinheit durch eine chemische Reaktion darstellt. Das Konzentrationsprofil hängt auch vom Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor ab, wodurch zusätzlich die Impulsbilanz gelöst werden muss. Da die Verweilzeiten realer Reaktoren ähnlich idealer Reaktoren sind und somit der Strömungsverlauf bekannt ist, kann auf die Impulsbilanz verzichtet werden. [30]

Auf die mathematische und physikalische Formulierung der Stoffbilanz wurde in dieser Arbeit verzichtet, da die in Simulink abgebildete Methanisierungsanlage auf experimentellen Daten basiert und die Reaktionskinetik mit experimentellen Versuchsumsätzen hinreichend genau abgebildet wird. Die Vorgehensweise für die Stoffbilanz dieser Masterarbeit wird in Abschnitt 4.3.2 erläutert.

Energiebilanz

Wenn im Reaktionssystem keine Isothermie vorliegt und somit die Reaktionstemperatur nicht konstant ist, muss neben der Stoffbilanz auch die Energiebilanz gelöst werden. In dieser Bilanz müssen prinzipiell alle Energien erfasst werden. Im Gegensatz zu Verbrennungskraftanlagen muss für chemische Reaktoren die potentielle, kinetische und mechanische Energie nicht berücksichtigt werden. Für die chemische Reaktionstechnik ist es ausreichend die thermische und chemische Energie zu berücksichtigen. Dazu zählen die kumulierten und mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemengen, sowie die durch die Reaktion gebildet oder verbraucht werden. Da die Bilanz auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik beruht, wird sie technisch korrekt als Enthalpiebilanz bezeichnet. Aufgrund des meist konstanten Drucks von technischen Systemen ist damit meist eine Volumenänderungsarbeit verbunden, welche in der Enthalpie berücksichtigt ist. Die Enthalpiebilanz kann wie folgt formuliert werden: „Die Akkumulation im Bilanzraum entspricht dem durch Wärmeleitung und Konvektion zu- bzw. abgeführten Enthalpiestrom, sowie die bei einer chemischen Reaktion verbrauchte oder gebildete Enthalpie pro Zeiteinheit“. Die Einheit der Enthalpiebilanz ist $\left[\frac{\text{J}}{\text{s}}\right]$ oder [W], somit müssen auch die einzelnen Teilbeträge diese Einheit besitzen. Die Enthalpie als Zustandsgröße ist durch Druck, Temperatur und Zusammensetzung eindeutig definiert. Die zeitliche Enthalpieänderung im Bilanzraum kann durch Formel 28 beschrieben werden. [30]

$$\frac{\partial(dH)}{\partial t} = \frac{\partial(dV * \rho * c_p * T)}{\partial t} \quad \text{Formel 28}$$

Mit der massenspezifischen Wärmeleitfähigkeit, wie in Formel 14 dargestellt, lässt sich der Energiegehalt des Bilanzvolumens berechnen. Der ein- und austretende konvektive

Enthalpietransport aufgrund der Strömung des Reaktionssystems kann nach Formel 29 beschrieben werden (vgl. Konvektiver Wärmetransport Formel 18). [30]

$$(q_{konv}) = \rho * c_p * T * \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad \text{Formel 29}$$

Die konvektive Enthalpiestromdichte hängt dabei vom Vektor der Strömungsgeschwindigkeit ab. Die zeitliche Enthalpieänderung im Bilanzraum aufgrund der zu- und abgeführten Enthalpie durch Wärmeleitung kann durch Formel 30 definiert werden. [30]

$$(q_{diff}) = -\lambda * \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial T}{\partial z} \end{pmatrix} \quad \text{Formel 30}$$

Die diffusive Enthalpiestromdichte ist von dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und dem Temperaturgradienten abhängig (vgl. Fourier Gesetz Formel 16). Die entstehende oder verbrauchte Enthalpie pro Zeiteinheit durch eine chemische Reaktion kann durch Formel 31 berechnet werden. [30]

$$q_{reac} = (r * (-\Delta_R H)) * dV \quad \text{Formel 31}$$

Wobei r die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Bei schnellen und stark exo- oder endothermen Reaktionen wird der Reaktionsterm groß. [30]

Die für diese Arbeit formulierte und Vereinfachte Enthalpiebilanz wird in Abschnitt 4.3.3 veranschaulicht und beschrieben.

4 Modellierung der Methanisierungsanlage

In diesem Kapitel wird auf die in Simulink abzubildende Methanisierungsanlage des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben, sowie auf die Erstellung des Modells in Simulink, näher eingegangen.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Modellierung der Methanisierungsanlage wurde mittels Matlab® Simulink durchgeführt, welches eine grafische Entwicklungsumgebung ist und die Modellierung und Simulation von dynamischen Systemen mittels Signalflüssen ermöglicht. Damit wird das reale Modell grafisch mit Funktionsblöcken nachgebildet. Mit dem so entstehenden Blockschaltbild werden die zugrundeliegenden Gleichungen implementiert, wodurch Simulink als Tool gleichungsorientiert ist. Parameter und Anfangswerte lassen sich sowohl direkt in den Blöcken, aber auch indirekt über den Matlab Workspace vorgeben. Auch Ergebnisse können direkt in Simulink oder indirekt über Matlab dargestellt werden. Die Darstellung in Matlab bietet den Vorteil der weiteren Datenverarbeitung. [36]

Um das Verhalten eines Systems abzubilden, kann das Verhalten nachgeahmt oder die Systemstruktur nachgebildet werden, damit das gewünschte Verhalten erzeugt wird. Ersteres kommt zum Einsatz, wenn lediglich das gleiche Verhalten gezeigt werden soll. Dieser Ansatz formuliert das Originalsystem als Black-Box, bei dem die Wirkungsstruktur im inneren der Black-Box nicht von Interesse ist. Der zweite Ansatz besteht darin die Systemstruktur im Modell für den erforderliche Modellzweck nachzubilden, sodass es in Bezug auf den Zweck das gleiche Verhalten wie das Originalsystem zeigt. Dabei muss die Wirkungsweise des Originalsystems für die relevanten Bereiche bekannt sein. Oft wird eine Mischform der beiden Ansätze angewendet, dabei wird die Wirkungsweise teilweise ermittelt, sodass sich ein qualitativ korrektes Verhalten einstellt. Durch Anpassung der unbekanntem Modellparameter wird numerisch versucht, das Modellverhalten dem beobachteten Verhalten des Originalsystems möglichst genau anzunähern, um empirische Gültigkeit zu erreichen. Für diese Mischform müssen sowohl Messungen vorliegen, sowie die Wirkungszusammenhänge in den Grundzügen bekannt sein. [37]

Durch die in einem Modell erstellte Nachbildung eines dynamischen Prozesses sollen Erkenntnisse erlangt werden, welche auf die Realität übertragen werden können. Um die Tiefe der Modellierung zu bestimmen, müssen zunächst Zielvorstellungen definiert werden. Unter Modellierung versteht man die Erarbeitung eines Modells auf Basis von experimentellen oder theoretischen Analysen des Originalsystems, um das Verhalten in den gewünschten Bereichen anzunähern. Auf Grundlage der physikalischen Vorgänge wird das zu untersuchende Originalsystem, wenn möglich in Teilsysteme gegliedert. Die Modellierung beginnt mit einer experimentellen Systemanalyse, welches das System aufgrund seines Verhaltens beurteilt. Voraussetzung für die Analyse sind Messungen am realen System, welche auch den Geltungsbereich des Modells darstellen. Ohne zusätzliche Annahmen ist eine Ausweitung auf andere Bereiche oder Systeme nicht möglich. Beim Modellaufbau wird zunächst ein Konzept mit den wichtigsten Eigenschaften des Modells und der Systemgrenzen festgelegt, sowie Annahmen formuliert und die prinzipiellen Zusammenhänge skizziert und

formal spezifiziert. Das mathematisch formulierte Modell wird anschließend in eine Simulationssoftware implementiert, im Falle dieser Arbeit ist dies Matlab® Simulink. Nun muss verifiziert werden, ob die Ergebnisse und das Modellverhalten plausibel sind. Weiters muss das Modellverhalten mit dem Verhalten des Originalsystems verglichen und validiert werden. Um die Gültigkeit überprüfen zu können müssen Messungen des realen Systems vorhanden sein. [38]

4.1 Ziel des Modells

Ziel des Modells ist es, die Methanisierungsanlage auf der Grundlage von historischen Experimenten mathematisch zu modellieren, um eine schnelle Abschätzung der Performance der Anlage, in Bezug auf Umsatz und Produktgasqualität zu erhalten.

Wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben, treten bei der katalytisch unterstützten Methanisierung hohe Temperaturen auf, welche Sintervorgänge im Katalysator auslösen können. Wohingegen durch die Bildung von toxischem Nickel-tetracarbonyl ebenfalls Limitierungen des Katalysators bei niedrigen Temperaturen vorliegen. Aufgrund dieser Temperaturlimitierungen des Katalysators ist ein weiteres Ziel der Modellierung die Ermittlung der Temperaturentwicklung innerhalb der Katalysatorschüttung. [28]

Im Zuge des Projekts i³upgrade soll das erstellte Modell innerhalb der intelligenten Regelungsstrategie mit einem übergeordneten Dispatch Controller kommunizieren, welcher dem Modell relevante Betriebsparameter und Sollwerte vorgibt. Neben dem erstellten Modell für diese Arbeit, ist auch ein Modell eines Methanisierungsreaktors der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen vom Lehrstuhl Energieverfahrenstechnik angebunden. Der Dispatch Controller ermittelt durch die Analyse des Stahlwerks und des Strommarktes die optimierten Betriebsparameter. Die ermittelten Katalysatortemperaturen während der Methanisierungsreaktion sollen dem Dispatch Controller dienen, um zu entscheiden welche Anlage in der Lage ist die Stahlwerksgase zu verarbeiten, ohne den Katalysator zu schädigen. Des Weiteren sollen die Modelle dem Dispatch Controller als Entscheidungshilfe dienen, von welcher Anlage die bessere Performance zu erwarten ist.

4.2 Systemanalyse

Die theoretische Systemanalyse, bei welcher es um das qualitative Verständnis der physikalischen Vorgänge geht, wurde bereits in Abschnitt 3.4 und 3.5 behandelt. Dieser Abschnitt fokussiert sich auf die experimentelle Systemanalyse, welche das Verhalten des Originalsystems vermitteln soll, um darauf aufbauend ein Modell zu erstellen. Dieser Abschnitt beinhaltet eine Beschreibung der gesamten Anlage und des Reaktorkonzepts sowie eine Erläuterung des Versuchsablaufs.

4.2.1 Versuchsanlage

Die Laboranlage, bestehend aus drei in Serie geschalteten Festbettkatalysatoren für eine mehrstufige Methanisierung, dient der Untersuchung einer lastflexiblen Methanisierung bei

wechselnden Versuchsbedingungen. Eine Einhausung der Anlage mit permanenter Absaugung sorgt für einen ständigen Unterdruck. Abbildung 10 zeigt das vereinfachte Fließschema dieser Laboranlage. Ein detailliertes R&I-Schema mit den wichtigsten Komponenten und Messeinrichtungen wird in Abbildung 48 im Anhang angeführt. [17]

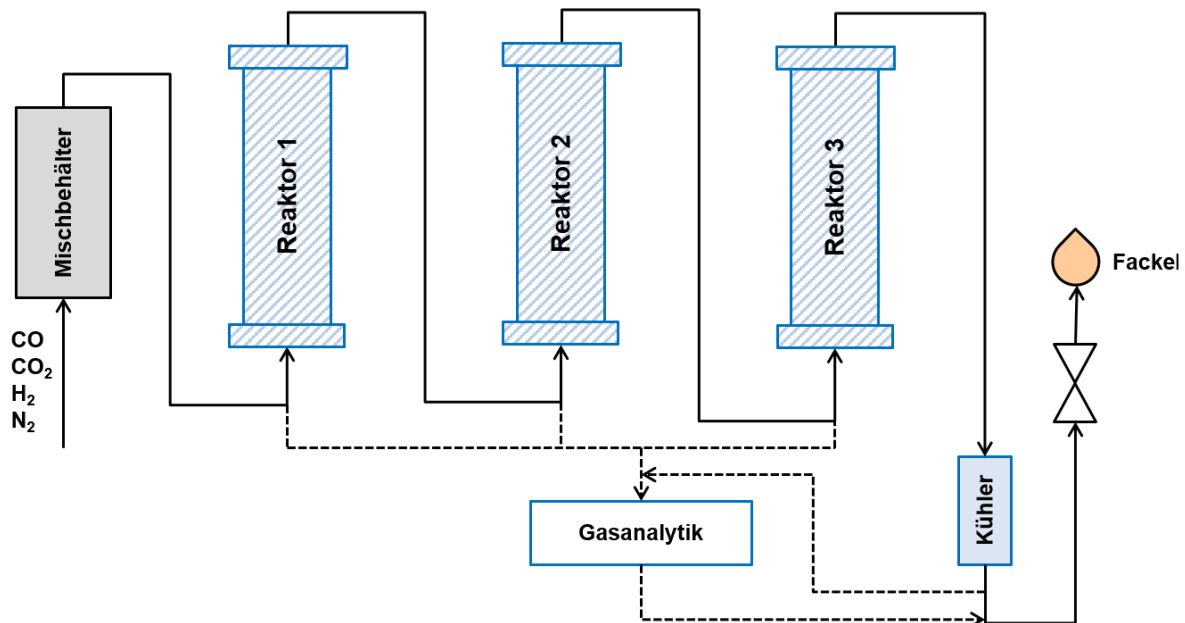


Abbildung 10: Vereinfachtes Fließbild der Methanisierungsanlage in Anlehnung an [39]

Die Anlage ist mit einem Bypass-System ausgestattet, wodurch die Reaktoren auch einzeln betrieben werden können. Versorgt wird die Anlage mittels Gasflaschen. Mit Massendurchflussregler werden die Normvolumenströme der Eduktgase eingestellt. Die eintretenden Gasströme Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff werden vor dem Eintreten in den ersten Reaktor in einem Mischbehälter homogenisiert und anschließend in einem Druckbehälter erwärmt. Solch ein Druckbehälter befindet sich vor jedem Reaktor sowie nach dem dritten Reaktor, um eventuell heißes Gas an weitere Anlagen zu übergeben. Die Druckbehälter sind beheizt und mit einer Inertkugelschüttung gefüllt, um eine ausreichende Wärmeübertragung an das Gas zu gewährleisten. Das Eduktgas strömt nun durch die Festbettreaktorkaskade, in welcher die Methanisierungsreaktionen stattfinden. Die Druckregelung der Anlage geschieht über ein Proportionalventil, welches vor der Fackel eingebaut ist. Bevor das Produktgas in einer Fackel verbrannt wird, gelangt es in eine Kühlung und Kondensatabscheidung. Über Gasentnahmestellen zwischen den Reaktoren kann der Konzentrationsverlauf über den gesamten Prozess bestimmt werden. Gas, welches über eine Sammelleitung der Gasanalytik zugeführt wird, durchläuft davor einen Kondensatabscheider und Druckminderer, welcher das Gas auf Atmosphärendruck entspannt. Bei der Verbrennung der Produktgase sowie der Gase aus der Gasanalytik über die Fackel werden die Abgase über eine Absaugung abgeführt. Die Steuerung der Anlage wird über ein Prozessleitsystem mit der

Software Lookout™ realisiert. Ausgelegt ist die Methanisierungsanlage für Gasdurchsätze von 0 - 50 NL/min und Druckbereiche von 1 - 20 bar. [39, 40]

4.2.2 Reaktorkonzept

Die drei in der Anlage verbauten Festbett-Druckreaktoren sind aus 1.4878 Edelstahl (X8CrNiTi18-10), welche für die Anwendung in einer Wasserstoffatmosphäre gut geeignet sind. Die Reaktoren sind für einen Betriebsdruck von 21 bar (absolut) und einer Temperatur von 750 °C ausgelegt. Abbildung 11 zeigt einen verbauten Reaktor mit isolierter Gaszuleitung, Multithermoelement und elektrischem Heizpanel. [17]

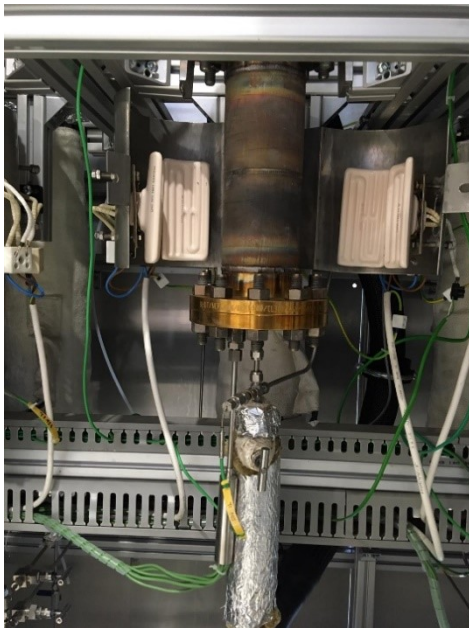


Abbildung 11: Festbett-Druckreaktor [41]



Abbildung 12: Kommerzieller Schüttkatalysator [17]

Der in Abbildung 12 gezeigte kugelförmige Katalysator wird in loser Schüttung in den Reaktor eingebracht. Dieser besteht aus Al_2O_3 Kugeln und ist mit Nickel beschichtet. Laut Betriebsanleitung ist der Einsatz von Gasen mit einem Anteil größer als 2 - 3 Vol.-% CO wegen der starken Wärmeentwicklung zu vermeiden. Dies fordert eine genaue Überwachung der Katalysatortemperatur. Um die Bildung von toxischem Nickeltetracarbonyl zu verhindern, wurden alle Reaktoren mit Heizpanelen versehen, welche eine Katalysatortemperatur über 200°C gewährleisten. [42]

Abbildung 13 zeigt den schematischen Aufbau eines aktuellen Reaktors der Konfiguration B mit einem von unten in den Reaktor ragenden Multithermoelements. Da für das Simulink Modell der Anlage auch Experimente herangezogen wurden, welche mit der Reaktorkonfiguration A durchgeführt worden sind, werden hier beide Konfigurationen gegenübergestellt. Bei beiden Reaktorkonfigurationen handelt es sich um denselben Reaktor, der Unterschied liegt in der Ausführung der Schüttung, der Temperaturmessung und der

Isolierung. Während die Reaktoren in Konfiguration A noch isoliert wurden, ist die Isolierung bei den Konfiguration B Reaktoren entfernt worden. Abbildung 14 veranschaulicht das Reaktor-Setup der Konfiguration A. Bei dieser Konfiguration ist der Reaktor über der Katalysatorschüttung nicht komplett mit Inertmaterial gefüllt. Des Weiteren wurden bei diesem Setup nur zwei Temperaturen, am unteren Ende der Katalysatorschüttung und kurz vor Reaktoraustritt, gemessen. Das Multithermoelement in Konfiguration B misst 5 Temperaturen in der Katalysatorschüttung, sowie jeweils eine Temperatur knapp über und unter der Katalysatorschüttung. Somit kann ein axiales Temperaturprofil ermittelt werden. Der Reaktor weist einen Innendurchmesser von 80 mm und eine Wandstärke von 5 mm auf. Mit der Höhe der Katalysatorschüttung von 50 mm ergibt sich ein Volumen der Katalysatorschüttung von 0,25 Liter. [17, 41]

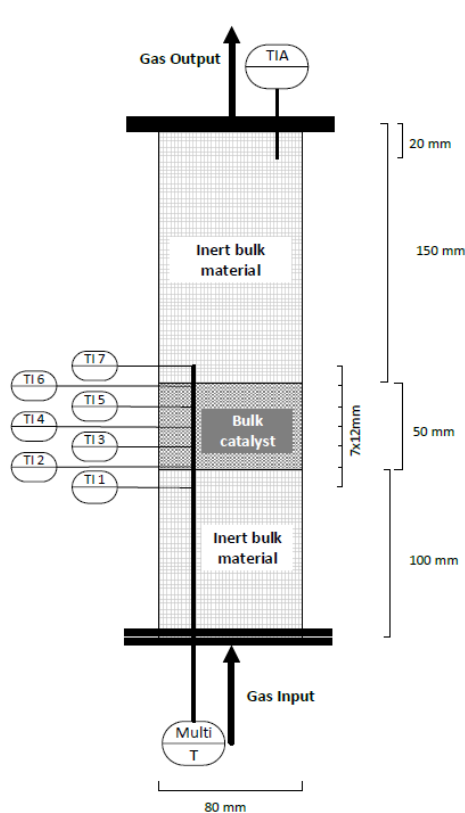


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Reaktors der Konfiguration B [41]

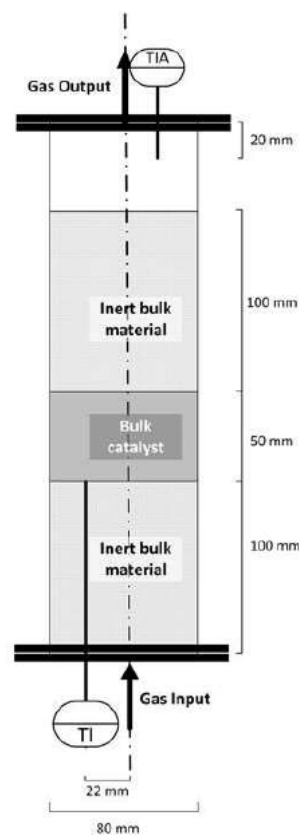


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Reaktors der Konfiguration A [41]

4.2.3 Versuchsablauf

Der Betrieb der Versuchsanlage für die katalytisch unterstützte Methanisierung gliedert sich in die Phasen Hochfahren, Methanisieren und Abfahren. Um den in inaktiver oxidischer Form vorliegenden Katalysator zu aktivieren, wird dieser in einer Wasserstoff- oder Kohlenmonoxidatmosphäre bei ungefähr 300 – 350 °C über einen Zeitraum von vier Stunden reduziert. Vor und nach dem Aktivierungsprozess wird die Anlage mit Stickstoff gespült, um sicherzustellen, dass sich keine anderen Gase in der Anlage befinden. Der

Deaktivierungsprozess ist eine stark exotherme Reaktion mit Luftsauerstoff. Durch die hohe Wärmefreisetzung muss die Katalysatortemperatur während des Deaktivierungsprozesses überwacht und der Sauerstoff anfangs stark mit Stickstoff verdünnt werden. Die Konzentration des Sauerstoffs wird anschließend in Intervallen erhöht, bis die vollständige Deaktivierung bei 100 % Sauerstoff über einen Zeitraum von vier Stunden stattfindet. Aufgrund der langen Aufheizzeiten der Anlage, wird diese über kürzere oder längere Zeiten in einer Stand-By-Phase gehalten. Dabei herrscht in der Anlage eine Stickstoffatmosphäre und alle Heizungssysteme sind aktiv. Um den Eintritt von Luftsauerstoff in die Anlage zu verhindern, wird diese im Stand-By-Betrieb stets auf einem leichten Überdruck gehalten. Dieser Betrieb ermöglicht einen raschen Start des Versuchsbetriebs und hält die thermische Belastung für Material und Katalysator gering. [17, 29, 39]

Hochfahren

Aufgrund der stark exothermen Reaktionen der Methanisierung, vor allem im ersten Reaktor, muss die Anlage vor der eigentlichen Versuchsdurchführung in Stufen hochgefahren werden, um die thermische Beanspruchung des Katalysators und des Reaktormaterials zu minimieren. In der Nähe stöchiometrischer $\frac{H_2}{CO_x}$ -Verhältnisse kommt es zu hohen Wärmefreisetzungen, wodurch der Hochfahrprozess bei hohen Wasserstoffüberschüssen beginnt und kontinuierlich abgesenkt wird, um die Wärmefreisetzungsraten und somit die Temperaturanstiege in den Reaktoren zu kontrollieren. Der Prozess des Hochfahrens gliedert sich in drei Stufen zu jeweils 30 Minuten, in denen mit höherem Wasserstoffüberschuss methanisiert wird. Tabelle 3 zeigt die unterschiedlichen Zusammensetzungen, sowie den Wasserstoffüberschuss des Eduktgases während der einzelnen Phasen des Hochfahrens bei der Methanisierung von Kuppelgasen. Der Hochfahrprozess wird mit einem konstanten Volumenstrom von $8,9 \left[\frac{l}{min} \right]$ durchgeführt. Die Zusammensetzungen des Hochfahrens wurden aus gemessenen Versuchsdaten ermittelt. [29]

Tabelle 3: Zusammensetzung und Wasserstoffüberschuss des Eduktgases während des Hochfahrprozesses

	Phase 1: 0-30 min	Phase 2: 30-60 min	Phase 3: 60-90 min
H₂	78,56 Vol.-%	73,75 Vol.-%	71,91 Vol.-%
N₂	12,35 Vol.-%	12,29 Vol.-%	12,36 Vol.-%
CO	8,98 Vol.-%	11,17 Vol.-%	12,36 Vol.-%
CO₂	0,11 Vol.-%	2,79 Vol.-%	3,37 Vol.-%
H₂/CO_x	2,868	1,651	1,422

Vor dem Anfahren wird die Anlage mit Stickstoff gespült wobei alle Heizelemente aktiv sind. Während dem Hochfahrprozess wird die Anlage bei Atmosphärendruck betrieben und am Ende der letzten Phase wird der Druck auf den gewünschten Versuchsdruck eingestellt. Da

während des Hochfahrens das Eduktgas, mit den in Tabelle 3 erwähnten hohen Wasserstoffüberschüssen methanisiert wird, kann das Eduktgas bereits im ersten Reaktor vollständig umgesetzt werden. Im zweiten und dritten Reaktor kommt es somit während dem kompletten Hochfahrprozess zu keiner exothermen Reaktion. Die Heizpanele des zweiten und dritten Reaktors bleiben während der gesamten Versuchsdurchführung aktiv, hingegen wird das Heizpanel des ersten Reaktors kurz nach dem Start des ersten Hochfahrstschritts abgeschaltet und weggeklappt. [40]

Methanisierungs- und Versuchsbetrieb

Die vorliegende Masterarbeit und die Erstellung des Simulink Modells fokussiert sich auf einen Anlagendruck von 4 bar, welcher über das Proportionalitätsventil vor der Fackel geregelt wird. Nach dem Hochfahrprozess liegt die Temperatur im Katalysator des ersten Reaktors bei ungefähr 400 °C, wohingegen die Katalysatortemperatur des zweiten und dritten Reaktors bei 300 °C liegt. Über die Massendurchflussregler werden der Anlage die angestrebten Eingangszusammensetzungen und Volumenströme aufgegeben. Diese werden über das Prozessleitsystem angesteuert. Die im Zuge des i³upgrade Projekts zu methanisierenden Stahlwerksgase sind Gichtgas, Tiegelgas und ein Gasmisch mit vorgegebener Zusammensetzung. Die im Rahmen des Projektes vorgegebenen Zusammensetzungen können aus Tabelle 4 entnommen werden. [40]

Tabelle 4: Zusammensetzung der unterschiedlichen Stahlwerksgase [43]

Vol.-%	Gichtgas	Tiegelgas	Mix Gas
N ₂	48,27	27,59	42,45
CO ₂	23,05	20,01	20,85
CO	24,93	51,83	25,51
CH ₄	0,00	0,00	2,68
H ₂	3,72	0,57	8,51

Beim lastflexiblen Methanisierungsbetrieb muss darauf geachtet werden, dass sich für alle angefahrenen Versuchspunkte eine Stationarität der Temperaturen und der Methanausbeute einstellt, um valide Ergebnisse zu erhalten. Für die Messung der Gaszusammensetzung, welches durch entsprechende Verschaltung nach jedem Reaktor möglich ist, werden dem Gasstrom $2,6 \left[\frac{l}{min} \right]$ entnommen und der Gasanalytik zugeführt. Auch bei der Gasanalytik ist auf eine stationäre Einstellung der Messergebnisse zu achten. Die Messung eines Versuchspunkts benötigt ungefähr 30 Minuten. Nach Einstellung der Stationarität und nach Abschluss aller Messungen kann der nächste Versuchspunkt angefahren werden. Für die Abbildung der Methanisierungsanlage als Simulink Modell, werden historische Experimente mit den Reaktorkonfigurationen A und B herangezogen, um sowohl eine Variation der Raumgeschwindigkeit (GHSV) als auch des Wasserstoffüberschusses $\left(\frac{H_2}{CO_x} \right)$ abzubilden. Die beiden erwähnten Parameter werden in Abschnitt 4.3.1 im Zuge der Modellsynthese erläutert. [29]

Herunterfahren

Beim Abfahren wird der Anlage durch die Massendurchflussregler reiner Stickstoff zugeführt. Zusätzlich werden alle Heizungselemente aktiviert, um eine rasche Abkühlung des Katalysators und des Reaktormaterials zu vermeiden. Um den Katalysator weiter zu schonen, wird in Zukunft in einer dem Hochfahren ähnlichen Prozedur heruntergefahren. [40]

4.3 Modellsynthese

In diesem Abschnitt werden die Systemgrenzen definiert, Annahmen und Vereinfachungen getroffen und die prinzipiellen Zusammenhänge mathematisch formuliert. Auf dieser Grundlage wird das Modell in Matlab® Simulink implementiert.

4.3.1 Systemgrenzen und Annahmen

Das in Abschnitt 4.2 erläuterte Originalsystem, mit der aus drei Festbettreaktoren bestehenden und in Serie geschalteten Reaktorkaskade, kann pro Reaktor in drei Teilsysteme untergliedert werden. Dabei hängen die einzelnen Reaktoren von den austretenden Stoffströmen des vorherigen Reaktors ab und sind somit von der Methanisierungsreaktion bzw. den Stoffumsätzen des vorigen Reaktors abhängig. Der erste Reaktor hängt in diesem Fall nur vom Eduktgasstrom ab, für welchen je nach Anwendungsfall unterschiedliche Restriktionen gelten. In Tabelle 4 wurden bereits die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Gastypen aufgelistet. Da es sich bei der Versuchsanlage um eine lastflexible Methanisierung handelt, können die Eingangszusammensetzungen in Form des Wasserstoffüberschusses $\left(\frac{H_2}{CO_x}\right)$, sowie der in den ersten Reaktor eintretende Volumenstrom, als Raumgeschwindigkeit (GHSV) ausgedrückt, variieren. Die Raumgeschwindigkeit ist nach Formel 32 als Gasvolumenstrom in $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ pro Katalysatorvolumen in $[m^3]$ definiert und besitzt somit die Einheit $\left[\frac{1}{h}\right]$. [29]

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{gas,in}}{V_{Kat}} \quad \text{Formel 32}$$

Die Raumgeschwindigkeit gibt Aufschluss über die Verweilzeit der Edukte im Bereich der Katalysatorschüttung. Der Wasserstoffüberschuss berechnet sich unter Berücksichtigung der eintretenden Molenströme und der Reaktionsstöchiometrie nach Formel 33.

$$\frac{H_2}{CO_x} = \frac{\dot{n}_{H_2,in}}{3 * \dot{n}_{CO,in} + 4 * \dot{n}_{CO_2,in}} \quad \text{Formel 33}$$

Der Wasserstoffüberschuss gibt unter anderem Aufschluss über die Eduktgasqualität. Da das verwendete Gicht- und Tiegelgas, sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlendioxid enthält, muss dies in Formel 33 berücksichtigt werden.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden aufgrund von vorhandenen Versuchsdaten, zwei leicht unterschiedliche Modelle erstellt. Eines zum Zwecke des i³upgrade Projektes sowie ein weiteres, um die Ergebnisqualität der Reaktorkaskade zu verbessern. Tabelle 5 zeigt die Begrenzungen der variablen Inputparameter für die erstellten Modelle.

Tabelle 5: Restriktionen der Inputparameter [43]

	GHSV [1/h]	H ₂ /CO _x [-]
Modell Reaktorkaskade (i ³ upgrade)	2000-6000	1,035 – 1,045
Modell Reaktorkaskade	4000-5000	1,000 – 1,010

Um die Variation der Raumgeschwindigkeit abbilden zu können, werden sowohl Versuche mit der Konfiguration A als auch der Konfiguration B für die i³upgrade Modellerstellung herangezogen. Durch das unterschiedliche Reaktorsetup sowie unterschiedlicher Versuchsbedingungen von Konfiguration A und B, werden bei der Betrachtung von nur einer Konfiguration konsistentere Ergebnisse vermutet. Des Weiteren wurden bei der Versuchskampagne der Konfiguration B (Modell Reaktorkaskade) bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 und 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ eine Vielzahl an Versuchspunkten mit unterschiedlichen Wasserstoffüberschüssen angefahren. [40]

Um die jeweiligen Inputstoffströme für den zweiten und dritten Reaktor zu erhalten, müssen nun die aus dem Reaktor austretenden Stoffströme bekannt sein. Für die in Abschnitt 3.5.3 beschriebene Stoffbilanz wurde bereits erwähnt, dass für die Modellierung der Anlage Vereinfachungen getroffen werden können. Da mit einer Vielzahl an Versuchen die Reaktionsumsätze der einzelnen Reaktoren bei gegebenen Randbedingungen ermittelt wurden, können die einzelnen Reaktoren als Black-Box betrachtet werden. Dabei können die Outputstoffströme durch die Versuchumsätze und Inputstoffströme hinreichend genau ermittelt werden. Durch diesen Ansatz kann die Komplexität des Systems erheblich verringert werden, da auf eine Berechnung der Reaktionskinetik und das Lösen komplexer Differentialgleichungen verzichtet werden kann. Das Modell fokussiert sich damit auf die entstehenden Stoffmengen und den daraus resultierenden Reaktionsenthalpiemengen und nicht auf die Freisetzungsraten, wodurch eine kurze Berechnungsdauer sichergestellt wird. Diese ist vor allem bei dem Modell für das i³upgrade Projekt notwendig, um eine kontinuierliche Kommunikation zwischen Simulink Modell und der Regelungsstrategie zu gewährleisten. Mit diesem Ansatz kann die Simulationszeit auf wenige Sekunden begrenzt werden, wodurch der Datentransfer zwischen Dispatch Controller und Simulink Modell in kurzen Zeitschritten erfolgen kann.

Die Enthalpiebilanz baut auf der Stoffbilanz auf, da sich die mit der Stoffmenge einhergehende Reaktionsenthalpie in der Enthalpiebilanz wiederfindet. Bei Betrachtung der Enthalpiebilanz wird die Katalysatorschüttung als Bilanzraum betrachtet, da sich die ablaufenden chemischen

Reaktionen ausschließlich auf diesen Raum beschränken. Der Reaktor wird dabei als Grey-Box betrachtet, bei dem zwar die Wirkungsweise in der Katalysatorschüttung vernachlässigt wird, jedoch das Verhalten in der darüber- und darunterliegenden Inertschüttung aus Keramikugeln berücksichtigt. Die zuvor erwähnte Menge der Reaktionsenthalpie verteilt sich somit gleichmäßig auf die Katalysatorschüttung, wodurch dieser als homogen betrachtet werden kann. Das hat zur Folge, dass sich der Bilanzraum auf eine einzige Temperatur reduziert. Im Originalsystem tritt zwar auch ein axiales und radiales Temperaturprofil auf, für eine schnelle Abschätzung der Temperatur und der Ermittlung des qualitativen Verhaltens ist diese Annahme jedoch akzeptabel. Wärmeübertragungsvorgänge in Schüttungen sind sehr komplex, wodurch sich auch bei der Ermittlung der Katalysatortemperatur längere Simulationszeiten ergeben würden. In diesem Modell wird der transportierte Wärmestrom durch die Inertschüttung und über die Reaktorwand mittels Nußeltbeziehung in Relation gesetzt. Durch die Variation eines unbekanntes Modellparameters, der effektiven Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung, wird versucht das qualitativ korrekte Verhalten auch numerisch weitestgehend anzunähern, um empirische Gültigkeit zu erreichen.

In den erstellten Modellen werden alle Stoffeigenschaften, wie Dichte, Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit des Gases als temperaturunabhängig betrachtet. Eine Ausnahme stellt die Wärmekapazität dar, bei der die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wird, da diese einen erheblichen Beitrag zur Energiebilanz leistet. Die Berechnung der ein- und austretenden Stoffströme beziehen sich auf Normbedingungen, welche bei einer Temperatur von 273,15 K und einem Druck von einer Atmosphäre liegen. Bei Berechnung der Enthalpiebilanz müssen die Normbedingungen wieder auf die realen Bedingungen rückgerechnet werden. Umrechnungen erfolgen im Modell über das ideale Gasgesetz.

Die nächsten beiden Abschnitte befassen sich mit der mathematischen Formulierung der Systemanalyse. Hierbei wird die theoretische Systemanalyse von Abschnitt 3.4 und 3.5, aufgrund der experimentellen Systemanalyse und den daraus resultierenden Annahmen, vereinfacht.

4.3.2 Mathematische Formulierung der Stoffbilanz

Wie bereits erwähnt ist es für die Anforderungen dieses Modells ausreichend die Stoffbilanz auf Basis historischer Versuchsdaten darzustellen. Die für dieses Modell vereinfachte Stoffbilanz konzentriert sich auf die ein- und austretenden Stoffströme. Aus den eintretenden Stoffströmen und Versuchsumsätzen kann auf die entstehenden Stoffmengen durch die Reaktionen geschlossen werden. Auf dieser Grundlage kann für die anschließende Enthalpiebilanz, die Reaktionsenthalpie vereinfacht ermittelt werden. Auch der Effekt der Volumenminderung, welcher ebenfalls für die Enthalpiebilanz relevant ist, kann durch die Versuchsumsätze berücksichtigt werden. Somit kann auf die Lösung komplexer Differentialgleichungen zur Bestimmung der ortsabhängigen Konzentrationsverläufe und der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten verzichtet werden. Bilanziert wird bei der Stoffbilanz in der Einheit $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$. Der Reaktor wird hierbei als Black-Box betrachtet, bei dem der gesamte Reaktor den Bilanzraum darstellt. Durch Verknüpfung der Inputmolenströme mit den

Stoffumsätzen aus historischen Experimenten können die Outputmolenströme ermittelt werden. Analog können die Bilanzgrenzen der beiden anderen Reaktoren gezogen werden, mit der Berücksichtigung, dass der Outputmolenstrom dem Inputmolenstrom des folgenden Reaktors entspricht.

$$\dot{n}_{H_2,out} = (1 - X_{H_2}) * \dot{n}_{H_2,in} \quad \text{Formel 34}$$

$$\dot{n}_{CO,out} = (1 - X_{CO}) * \dot{n}_{CO,in} \quad \text{Formel 35}$$

$$\dot{n}_{CO_2,out} = (1 - X_{CO_2}) * \dot{n}_{CO_2,in} \quad \text{Formel 36}$$

$$\dot{n}_{N_2,out} = \dot{n}_{N_2,in} \quad \text{Formel 37}$$

$$\dot{n}_{CH_4,out} = \dot{n}_{CH_4,in} + (X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,in} + X_{CO} * \dot{n}_{CO,in}) \quad \text{Formel 38}$$

$$\dot{n}_{H_2O,out} = \dot{n}_{H_2O,in} + (2X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,in} + X_{CO} * \dot{n}_{CO,in}) \quad \text{Formel 39}$$

Für die Berechnung der austretenden Molenströme, nach Formel 34 bis Formel 37, werden die Wasserstoff- (X_{H_2}), Kohlenmonoxid- (X_{CO}) und Kohlendioxidumsätze (X_{CO_2}) benötigt. Die austretenden Molenströme von H_2 , CO und CO_2 können direkt über die jeweiligen Umsätze berechnet werden. Da N_2 im System ein vollkommen inertes Verhalten besitzt und somit nicht an den Reaktionen teilnimmt, kann der ein- und austretende Molenstrom gleichgesetzt werden. Für die austretenden und bei den Reaktionen entstehenden Molenströme CH_4 und H_2O müssen die Reaktionsgleichungen aus Abschnitt 3.4.1, sowie dessen Stöchiometrie berücksichtigt werden. Die ein- und austretenden Volumenströme können aus den Molenströmen über das ideale Gasgesetz, nach Formel 40, berechnet werden.

$$\dot{V} = \frac{\dot{n} * R * T}{p} \quad \text{Formel 40}$$

Auf Grundlage der Molen- und Volumenströme kann nun die Enthalpiebilanz aufgestellt werden, welche im folgenden Abschnitt mathematisch formuliert wird.

4.3.3 Mathematische Formulierung der Enthalpiebilanz

Im Folgenden wird die in Abschnitt 3.5.3 beschriebene Energiebilanz auf eine für dieses Modell und deren Annahmen passende Form vereinfacht. Abbildung 15 zeigt einen Reaktor, als sogenannte Grey-Box betrachtet, mit der Katalysatorschüttung als Bilanzraum. Hierbei werden zwar die physikalischen Vorgänge im Katalysator nicht im Detail betrachtet, jedoch sehr wohl Wärmetransportvorgänge durch die darunter- und darüberliegende Inertschüttung (schattierte Bereiche in Abbildung 15). Die Katalysatorschüttung wird als homogen angesehen, wodurch sich eine einheitliche Temperatur dieser ergibt. Weiters zeigt Abbildung 15 alle ein- und austretenden Enthalpieströme. Zu diesen zählt die akkumulierte Wärme durch den Stofftransport, die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme und die durch die Reaktion

entstehende Wärme. Die freiwerdende Enthalpie durch die Reaktion wird über die Differenz des Heizwertes der ein- und austretenden Stoffe berücksichtigt (grüne Pfeile). Die Ansammlung der Wärme im Bilanzraum wird über die sensible Wärme der Stoffströme beschrieben (orange Pfeile). Der Wärmestrom in Verbindung mit der Kühlung des Reaktors, teilt sich in einen radialen Anteil durch die Reaktorwand und einen axialen Anteil durch die Inertschüttung (blaue Pfeile). Die Heizleistung des Panels wird durch die Reaktorwandtemperatur und den dadurch hervorgerufenen Wärmestrom in Richtung Katalysatorschüttung berücksichtigt (rote Pfeile).

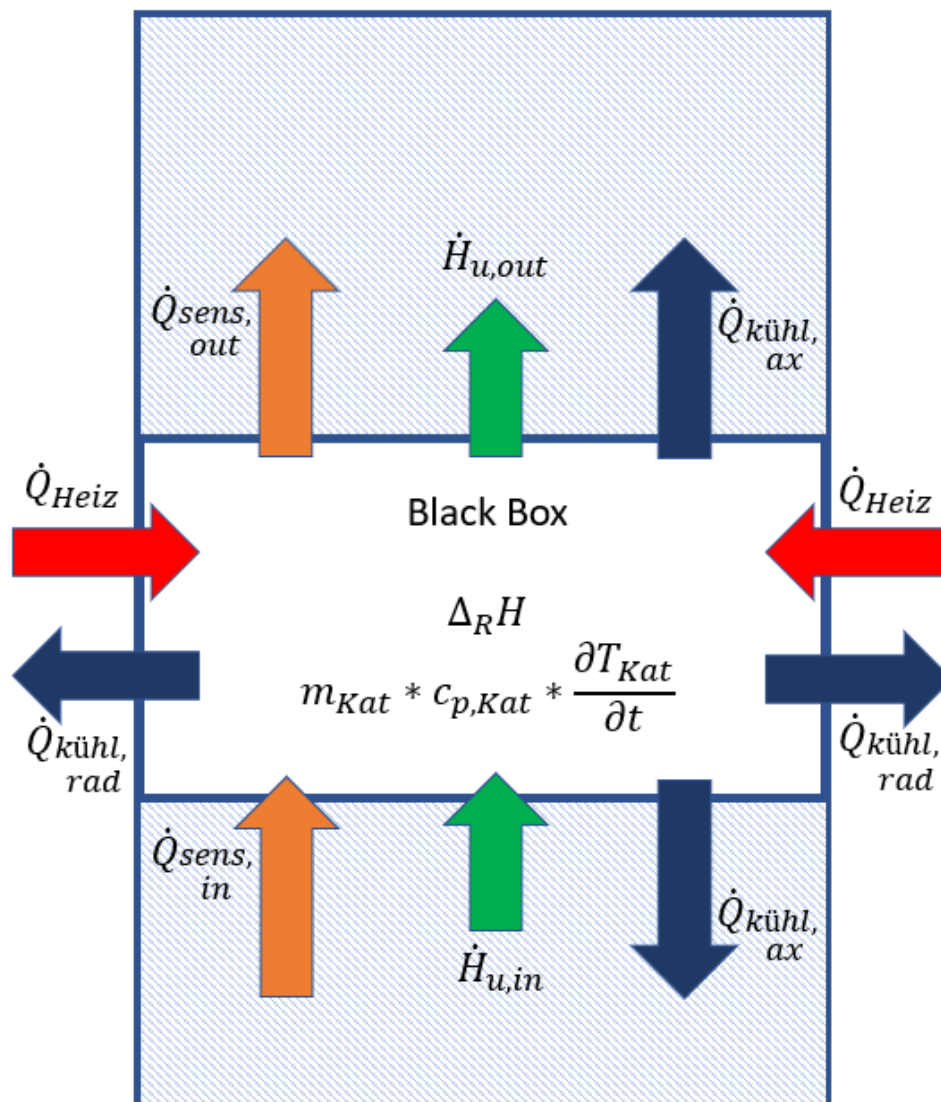


Abbildung 15: Systemgrenzen der Enthalpiebilanz mit allen Energieströmen in Anlehnung an [44]

Die Bilanzgleichung, welche sich durch die Enthalpieströme in Abbildung 15 ergibt, kann nach Formel 41 dargestellt werden. Bilanziert wird hierbei in der Einheit $\left[\frac{J}{s}\right]$ oder $[W]$.

$$\dot{Q}_{sens,in} + \dot{H}_{u,in} + \dot{Q}_{Heiz} = \dot{Q}_{sens,out} + \dot{H}_{u,out} + m_{Kat} * c_{p,Kat} * \frac{\partial T_{Kat}}{\partial t} \quad \text{Formel 41}$$

Der Überschuss oder das Defizit an Enthalpie im Bilanzraum verursacht eine Temperaturänderung der Katalysatorschüttung mit konstanter Wärmekapazität und Masse. Durch Umformung und Integration nach der Zeit ergibt sich nach Formel 42 für die Temperatur des Katalysators folgender Zusammenhang.

$$T_{Kat,t} = T_{Kat,t-1} + \frac{\dot{Q}_{sens,in} + \dot{H}_{u,in} + \dot{Q}_{Heiz} - \dot{Q}_{sens,out} + \dot{H}_{u,out}}{m_{Kat} * c_{p,Kat}} * (t - t_{-1}) \quad \text{Formel 42}$$

Im ersten Schritt soll die Enthalpiebilanz ein qualitativ richtiges Verhalten im Vergleich zum Originalsystems zeigen. Mit der Variation des unbekanntem Modellparameters, der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung, wird das Modell dem Originalsystem auch numerisch weitestgehend angenähert. Diese empirische Annäherung wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert. Im Folgenden werden die einzelnen Terme der Enthalpiebilanz im Detail betrachtet.

Reaktionsenthalpie

Die durch die Methanisierungsreaktion entstehende Enthalpie wird in diesem Modell über den chemischen Energiegehalt der beteiligten Stoffe bestimmt. Auf Grundlage der ein- und austretenden Stoffströme, wie sie in Abschnitt 4.3.2 berechnet wurden, können die durch die Reaktionen entstehenden Stoffströme ermittelt werden. Mit der Verknüpfung der Stoffströme mit dem unteren Heizwert der Stoffe, kann die entstehende Enthalpie pro Zeiteinheit ermittelt werden. Die Reaktionsenthalpie ist nun die Differenz der ein- und austretenden chemischen Energiegehalte der Stoffströme und lässt sich mit Formel 43 berechnen.

$$\Delta_R H = \dot{H}_{u,in} - \dot{H}_{u,out} \quad \text{Formel 43}$$

Die ein- und austretenden Heizwerte berechnen sich unter Berücksichtigung der austretenden Stoffströme aus der Stoffbilanz nach Formel 44 und Formel 45. Der in den Gleichungen verwendete Heizwert bezieht sich auf ein Mol des Stoffes und besitzt die Einheit $\left[\frac{J}{mol}\right]$. Mit der Multiplikation des Stoffstrom in $\left[\frac{mol}{s}\right]$ ergibt sich die Einheit $\left[\frac{J}{s}\right]$, welche für die Bilanzierung der Enthalpie notwendig ist.

$$\dot{H}_{u,in} = \dot{n}_{CH_4,in} * H_{u,CH_4,molar} + \dot{n}_{CO,in} * H_{u,CO,molar} + \dot{n}_{H_2,in} * H_{u,H_2,molar} \quad \text{Formel 44}$$

$$\dot{H}_{u,out} = \dot{n}_{CH_4,out} * H_{u,CH_4,molar} + \dot{n}_{CO,out} * H_{u,CO,molar} + \dot{n}_{H_2,out} * H_{u,H_2,molar} \quad \text{Formel 45}$$

Die Stoffe H₂O, N₂ und CO₂ besitzen keinen Heizwert und können somit in der Berechnung der Reaktionsenthalpie vernachlässigt werden.

Sensible Wärme

Die mit dem Stofftransport einhergehende Energie wird als sensible Wärme bezeichnet. Auch dieser Term der Enthalpiebilanz beruht auf den berechneten Stoffströmen der Stoffbilanz. Die Differenz, der in Abbildung 15 dargestellten orangen Pfeile können nach Formel 46 definiert werden. Diese Differenz ist die akkumulierte sensible Wärmemenge im Bilanzraum und trägt je nach Vorzeichen zur Erwärmung oder Abkühlung des Katalysators bei.

$$\Delta \dot{Q}_{sens} = \dot{Q}_{sens,in} - \dot{Q}_{sens,out} \quad \text{Formel 46}$$

Die ein- und austretenden Wärmeströme sind über die massenspezifischen Wärmekapazitäten in der Einheit $\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$, der Temperatur der Stoffe in [K], sowie den Massenstrom mit der Einheit $\left[\frac{kg}{s}\right]$ definiert und sind in Formel 47 und Formel 48 dargestellt. Somit ergibt sich für den sensiblen Wärmestrom die konsistente Einheit $\left[\frac{J}{s}\right]$.

$$\dot{Q}_{in} = \dot{m}_{in} * T_{in} * \sum c_{p,i,in} \quad \text{Formel 47}$$

$$\dot{Q}_{out} = \dot{m}_{out} * T_{out} * \sum c_{p,i,out} \quad \text{Formel 48}$$

Bei der Bilanzierung der sensiblen Wärmeströme gilt die Massenerhaltung, wodurch der ein- und austretende Massenstrom gleich groß ist. Der Normvolumenstrom, welcher mit dem idealen Gasgesetz und den Stoffströmen berechnet wurde (siehe Formel 40), muss nun auf die realen Reaktorbedingungen mit Formel 49 umgerechnet werden.

$$\dot{V}_{real} = \dot{V}_{norm} \frac{p_{norm} * T_{real}}{p_{real} * T_{norm}} \quad \text{Formel 49}$$

Der Massenstrom in $\left[\frac{kg}{s}\right]$, der durch den Reaktor strömt wird nach Formel 50 ermittelt, wobei M die molare Masse in der Einheit $\left[\frac{kg}{mol}\right]$ ist.

$$\dot{m} = \dot{V}_{real} * M * \rho_{molar} \quad \text{Formel 50}$$

Um die korrekte Einheit für den Massenstrom und somit auch der Enthalpiebilanz zu erhalten, muss in Formel 50 die molare Dichte in $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$, welche nach dem idealen Gasgesetz nach Formel 51 berechnet wird, eingesetzt werden.

$$\rho_{molar} = \frac{p_{real}}{R * T_{real}} \quad \text{Formel 51}$$

In Formel 51 stellt R die universelle Gaskonstante mit $8,314 \left[\frac{J}{mol * K} \right]$ dar. Die Ein- und Austrittstemperaturen der Gase werden anhand experimenteller Versuchsdaten gemittelt und jeweils als konstant betrachtet. Die abgeschätzten Ein- und Austrittstemperaturen der Reaktoren sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Gastemperaturen beim Ein- und Austritt des jeweiligen Reaktors

[°C]	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
T _{in}	30	80	80
T _{out}	140	120	120

Aufgrund der Änderung der Stoffmenge durch die Methanisierungsreaktion verändert sich auch die stoffspezifische Wärmekapazität und somit die akkumulierte Wärmemenge im Bilanzraum. Einen weiteren Einfluss auf diese Wärmemenge hat die Temperaturdifferenz zwischen Gaseintritt und Gasaustritt. Da die massenspezifischen Wärmekapazitäten temperaturabhängig und zum Teil auch druckabhängig sind, wurden sie im Modell als Tabelle hinterlegt, dies wird bei der anschließenden Implementierung genauer betrachtet.

Kühlleistung

Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme, welche nicht mit dem Stofftransport einhergeht, teilt sich, wie in Abbildung 15 dargestellt und in Formel 52 definiert, in einen axialen und radialen Anteil. Dies gilt analog für jeden der drei Reaktoren.

$$\dot{Q}_{Kühl} = \dot{Q}_{rad} + \dot{Q}_{ax} \quad \text{Formel 52}$$

Bei Betrachtung der Katalysatorschüttung als Bilanzraum ist der radiale Wärmestrom jener, welcher durch die Reaktorwand transportiert wird, hingegen geschieht der Transport in axiale Richtung durch die Inertschüttungen. Die Wärmetransportvorgänge innerhalb der Katalysatorschüttung, wodurch sich radiale und axiale Temperaturprofile innerhalb des Katalysators ergeben würden, werden im Rahmen dieser Masterarbeit nicht betrachtet. Die Vorgänge in Schüttungen sind sehr komplex und von einer Vielzahl an Parametern abhängig. Des Weiteren wurde auf den Einfluss der Wärmestrahlung verzichtet. Die betrachteten Transportvorgänge beziehen sich auf die Wärmeleitung und Konvektion. Um qualitativ korrekte Ergebnisse zu erzielen, wurden die Wärmetransportvorgänge durch die Inertschüttungen mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit als Modellparameter berücksichtigt. In axiale Richtung geschieht der Wärmetransport in diesem Modell ausschließlich durch Wärmeleitung, wohingegen in radialer Richtung auch ein konvektiver Anteil berücksichtigt wird. Somit ergibt sich für dieses Modell ein qualitativer axialer und radialer Temperaturverlauf,

wie in Abbildung 16 dargestellt. Im Zuge der Auswertung in Kapitel 5, wird die effektive Wärmeleitfähigkeit als Modellparameter variiert, um das Verhalten an das Originalsystem anzunähern, wodurch das Modell empirische Gültigkeit erlangt. Der axiale Wärmestrom lässt sich mit Hilfe des Gesetzes von Fourier in Formel 16 darstellen und wird somit als reiner Wärmeleitungsterm mit einem effektiven Wärmeleitungskoeffizienten in der Einheit $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ dargestellt. Dieser unbekannte Koeffizient ist von vielen Einflussfaktoren abhängig und wurde nicht mit Hilfe von Experimenten ermittelt. Wie bereits erwähnt dient dieser dazu das Modell an das Verhalten des Originalsystems anzunähern. Formel 53 verdeutlicht, dass sich der axiale Anteil in einen Wärmestrom durch die über und unter dem Katalysator liegende Inertschüttung aus Keramikkkugeln aufteilt.

$$\dot{Q}_{ax} = \frac{\lambda_{eff}}{h_o} * A * (T_{Kat} - T_{out}) + \frac{\lambda_{eff}}{h_u} * A * (T_{Kat} - T_{in}) \quad \text{Formel 53}$$

Die axialen Wärmeströme werden durch die Temperaturdifferenz zwischen Katalysator und der Inertschüttungstemperatur am Reaktor Ein- bzw. Austritt verursacht. Dabei wurde angenommen, dass diese Temperaturen der Ein- bzw. Austrittstemperaturen der Reaktionsgase entsprechen. Des Weiteren hängt der axiale Wärmestrom von der Schichtdicke der Inertschüttung h_u & h_o in [m] ab. Der Wärmestrom bezieht sich dabei auf die Querschnittsfläche des Reaktors A in [m²]. Somit ist die für die Enthalpiebilanz geforderte Einheit $\left[\frac{J}{s}\right]$ gegeben. Das sich aus Formel 53 ergebende lineare axiale Temperaturprofil ist qualitativ in Abbildung 16 dargestellt.

Der radiale Wärmestrom, welcher in Formel 54 dargestellt ist, besteht aus einem Wärmeübergang zwischen Katalysatorschüttung und Reaktorinnenwand, sowie einem Wärmeleitungsteil durch die Reaktorwand. Im Vergleich zu Formel 27, dem Wärmedurchgang durch eine Rohrwand nach [30], fehlt der Term des Wärmeübergangs von Reaktoraußenwand zur umgebenden Luft. Dies wurde aus dem Grund gewählt, weil experimentelle Messdaten der Reaktorwandtemperatur vorlagen und die Lufttemperatur durch viele äußere Einflussfaktoren Schwankungen unterliegt. Aus den betrachteten Versuchsdaten ging hervor, dass die gemessene Reaktorwandtemperatur kaum variiert. Somit wird der radiale Wärmestrom durch die Temperaturdifferenz zwischen Katalysator und Reaktoraußenwand hervorgerufen. Wie im Falle der Heizleistung noch beschrieben wird, kann dieser Wärmestrom bidirektional sein. Der radiale Wärmestrom bezieht sich dabei auf die Reaktormantelfläche im Bereich des Katalysators mit der Höhe h_{Kat} in [m]. Der Wärmeübergang zwischen Schüttung und Innenwand, wird mit dem Wärmeübergangskoeffizienten α in $\left[\frac{W}{m^2 \cdot K}\right]$ beschrieben. Der Term der Wärmeleitung wird mit dem bekannten Wärmeleitungskoeffizienten von Stahl in $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ beschrieben, wobei die gekrümmte Rohrwand mit dem natürlichen Logarithmus berücksichtigt wird.

$$\dot{Q}_{rad} = \frac{h_{Kat} * \pi * (T_{Kat} - T_{Wand})}{\frac{1}{\alpha_{WS} * d_i} + \frac{1}{2 * \lambda_{Stahl}} * \ln\left(\frac{d_i}{d_a}\right)} \quad \text{Formel 54}$$

Somit ergibt sich auch für diesen Teil der Kühlleistung die Einheit $\left[\frac{J}{s}\right]$. Das sich daraus ergebende radiale Temperaturprofil im Bereich der Reaktorwand, setzt sich aus einem näherungsweise linearen Verlauf durch die Reaktorwand und einem gekrümmten Verlauf zwischen Reaktorinnenwand und Schüttung zusammen. Dabei steigt die Temperatur im Übergangsbereich stark an und bleibt dann konstant. In Abbildung 16 ist neben dem axialen auch das radiale Temperaturprofil qualitativ veranschaulicht.

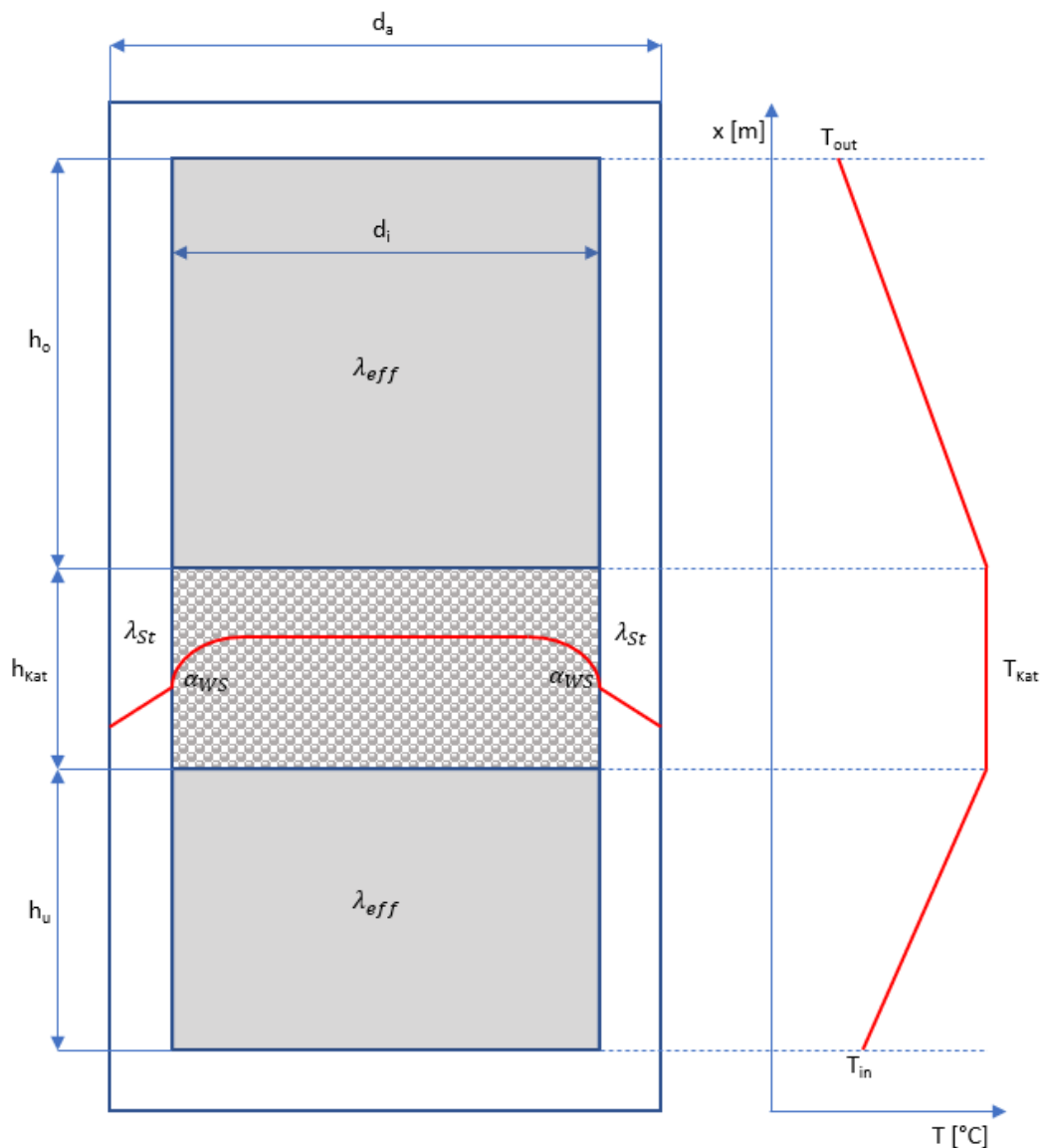


Abbildung 16: Radiales (links) & axiales (rechts) qualitatives Temperaturprofil eines Reaktors in Anlehnung an Temperaturprofile aus [33]

Wie in Formel 53 und Formel 54 ersichtlich, existieren zwei unbekannte Parameter α_{ws} & λ_{eff} . Um nun das Modell der Reaktorkaskade numerisch anzunähern, wird der axiale und radiale Wärmestrom mittels der Nußeltbeziehung von Nilles aus [28] in Relation gestellt. Formel 55 definiert die Beziehung wie folgt: [28]

$$Nu = \left(1,3 + \frac{5 * d_{part}}{d_i}\right) * \frac{\lambda_{eff}}{\lambda_{fluid}} + 0,19 * Re^{0,75} * Pr^{\frac{1}{3}} \quad \text{Formel 55}$$

Die damit errechnete dimensionslose Nußeltzahl ist nun neben dem unbekanntem Modellparameter, der effektiven Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung λ_{eff} in $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$, abhängig von dem Durchmesser der Keramikugeln in der Inertschüttung d_{part} in $[m]$ und dem Reaktorinnendurchmesser d_i in $[m]$. Des Weiteren ist diese von der Wärmeleitfähigkeit des strömenden Gases λ_{fluid} in $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$, sowie der dimensionslosen Reynolds- und Prandtlzahl abhängig. Mit der Definition der dimensionslosen Kennzahlen nach Formel 22 bis Formel 24, kann der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Reaktorinnenwand und Schüttung als Funktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit ausgedrückt werden. Die charakteristische Länge der Nußelt- und Reynoldszahl ist der Inertkugeldurchmesser. Die in der Reynoldszahl benötigte Strömungsgeschwindigkeit in $\left[\frac{m}{s}\right]$ ist in Formel 56 definiert, als Volumenstrom in $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ durch den Reaktorquerschnitt in $[m^2]$. [28]

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{4 * \dot{V}}{d_i^2 * \pi} \quad \text{Formel 56}$$

Durch Umformung und Einsetzen der erwähnten Gleichungen, ergibt sich für den Wärmeübergangskoeffizienten der Zusammenhang nach Formel 57. Für die Beschreibung der dimensionslosen Kennzahlen werden die spezifischen Stoffeigenschaften Dichte in $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$, dynamische Viskosität in $[Pa \cdot s]$ und massenspezifische Wärmekapazität in $\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$ des strömenden Reaktionsgases benötigt. [28]

$$\alpha_{ws} = \frac{\lambda_{eff}}{d_{part}} * \left(1,3 + \frac{5 * d_{part}}{d_i}\right) + 0,19 * \frac{\lambda_{fluid}}{d_{part}} * \left(\frac{u * \rho_{fluid} * d_{part}}{\eta_{fluid}}\right)^{0,75} * \left(\frac{c_{p,fluid} * \eta_{fluid}}{\lambda_{fluid}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Formel 57}$$

Somit hängt der Wärmestrom nur mehr von der effektiven Wärmeleitfähigkeit in der Inertschüttung ab und kann im weiteren Verlauf der Arbeit angepasst werden, sodass das Modell empirische Gültigkeit erlangt. [28]

Heizleistung

Hierbei herrschen die gleichen Vorgänge wie zuvor bei der Kühlleistung erwähnt. Der Unterschied liegt lediglich an einer erhöhten Temperatur der Reaktoraußenwand, welche sich

durch den Betrieb des Heizpanels ergibt. Beim Betrieb der Heizungselemente stellt sich eine Reaktoraußenwandtemperatur von ungefähr 310 °C ein. Im Falle der modellierten Methanisierungsanlage ist das Heizpanel des ersten Reaktors nur für ungefähr 10 Minuten während des ersten Hochfahrstages aktiv und wird danach deaktiviert und weggeklappt. Die Heizung des ersten Reaktors bleibt während des gesamten Prozesses deaktiviert. Lediglich beim Herunterfahren der Anlage wird diese wieder aktiviert, um eine zu rasche Abkühlung des Katalysators und des Reaktormaterials zu vermeiden. Die Heizpaneele des zweiten und dritten Reaktors bleiben während des gesamten Prozesses aktiviert, da der Großteil der Eduktgase bereits im ersten Reaktor methanisiert werden und in diesen Reaktoren kaum Reaktionsenthalpie frei wird. Die erhöhte Reaktoraußenwandtemperatur führt zu einer verminderten radialen Wärmeabfuhr oder im Falle des dritten Reaktors, aufgrund der niedrigen Reaktionsenthalpie, sogar zur Umkehr des Wärmestroms. Bei Umkehr des Wärmestroms für den Fall, dass die äußere Reaktorwandtemperatur größer als die Katalysatortemperatur ist, ergibt sich ein, in Abbildung 17 dargestelltes, umgedrehtes radiales Temperaturprofil. [40]

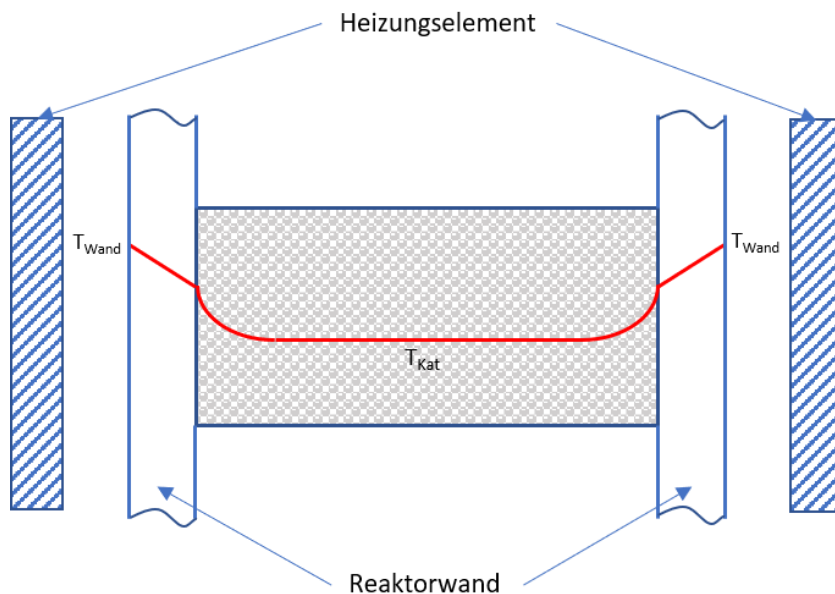


Abbildung 17: Radiales Temperaturprofil, wenn $T_{Wand} > T_{Kat}$. in Anlehnung an Temperaturprofile aus [33]

Die Vereinfachungen und Annahmen sowie die mathematischen Formulierungen der Modellsynthese werden im folgenden Abschnitt in Matlab® Simulink implementiert und beschrieben.

4.4 Implementierung in Simulink

Ausgehend von dem Matlab® Simulink Modell von Wayas [44], eines gekühlten Methanisierungsreaktors des Lehrstuhls EVT der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen, Deutschland, wurde in dieser Masterarbeit ein Modell in Matlab® Simulink für die Methanisierungsanlage mit drei in Serie geschalteten Festbettreaktoren am Lehrstuhl VTiU an der Montanuniversität Leoben erstellt. Je nach Anwendungsgebiet gibt es eine Vielzahl an

Simulationsprogrammen. Dabei wird zwischen Programmen unterschieden, welchen bereits Datenbanken sowie physikalische und mathematische Gleichungen hinterlegt wurden und jenen welche universell einsetzbar sind, wobei die mathematischen und physikalischen Beziehungen in dem Modell beschrieben werden müssen. Des Weiteren werden die Modelle in zeitliche und/oder räumliche Dimensionen gegliedert. Für die Erstellung dieses Modells wurde das Programm Simulink von Matlab verwendet, wobei die mathematischen Formulierungen mittels Signal- und Blockschaltbild implementiert werden müssen. Dabei ist das Programm so aufgebaut, dass mathematische Operatoren mit Eingangs- und Ausgangssignalen verbunden werden, um ein Modell zu erstellen. Simulink eignet sich sehr gut für die Lösung zeitabhängiger Probleme. [44]

Das Modell soll das instationäre Temperaturverhalten des Katalysators sowie die Mengen der durch die Methanisierungsreaktionen entstehenden Produkte abbilden. Simuliert wird dieses Modell mit variabler Schrittweite, hingegen wird das Modell für das i³upgrade Projekt aufgrund anderer Anforderungen mit einer fixen Schrittweite von 60 Sekunden diskret simuliert. Abbildung 18 zeigt das erstellte Modell der Methanisierungsanlage in Matlab® Simulink. In diesem Abschnitt wird nun auf die Erstellung der einzelnen Blöcke auf Grundlage der im vorigen Abschnitt dargestellten mathematischen Formulierungen eingegangen. Das Modell zeigt die drei Festbett-Druckreaktoren und ist als System von ineinander verschachtelten Subsystemen aufgebaut. Dadurch kann die geforderte Modelltiefe in einem übersichtlichen Modell dargestellt werden. Bei diesem übergeordneten Modell sind die Abhängigkeiten zum jeweiligen Reaktor davor visualisiert, wobei der Output des vorangegangenen dem Input des folgenden Reaktors entspricht. Der Eingangsstoffstrom für den ersten Reaktor wird im Block „Input“ bereitgestellt und wird im Zuge des Modells noch erläutert. Aus dem letzten Reaktor tritt nach allen Methanisierungsstufen der erhaltene Produktgasstrom aus. Wie bereits in der Stoffbilanz erwähnt, werden die Stoffströme in $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$ bilanziert und auch im Zuge dieses Modells in dieser Einheit modelliert. Vor und nach jedem Reaktor werden die sich aus den Stoffströmen ergebenden Zusammensetzungen dargestellt. Zusätzlich werden die Katalysatortemperaturen der drei Festbettreaktoren, sowie der austretende Molenstrom aus dem dritten Reaktor visualisiert. Um die in den Reaktoren ablaufenden Berechnungen zu ermöglichen, müssen den Reaktoren ebenso die Versuchsumsätze übermittelt werden. Diese Umsätze hängen vom Wasserstoffüberschuss $\frac{H_2}{CO_x}$ und der Raumgeschwindigkeit GHSV ab und sind in Abbildung 18 jene drei Subsystemblöcke, welche sich über den Reaktoren befinden. Die Implementierung der experimentellen Versuchsumsätze in das Modell wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Zielgrößen Molenstrom CH₄ und H₂ sowie die Katalysatortemperaturen werden zusätzlich als Array in den Matlab Workspace exportiert. Dies dient der Kommunikation mit dem Dispatch Controller des i³upgrade Modells. Dem Modell bzw. den einzelnen Reaktoren müssen nun die Eingangszusammensetzungen sowie die Versuchsumsätze übergeben werden. Diese Inputs werden im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

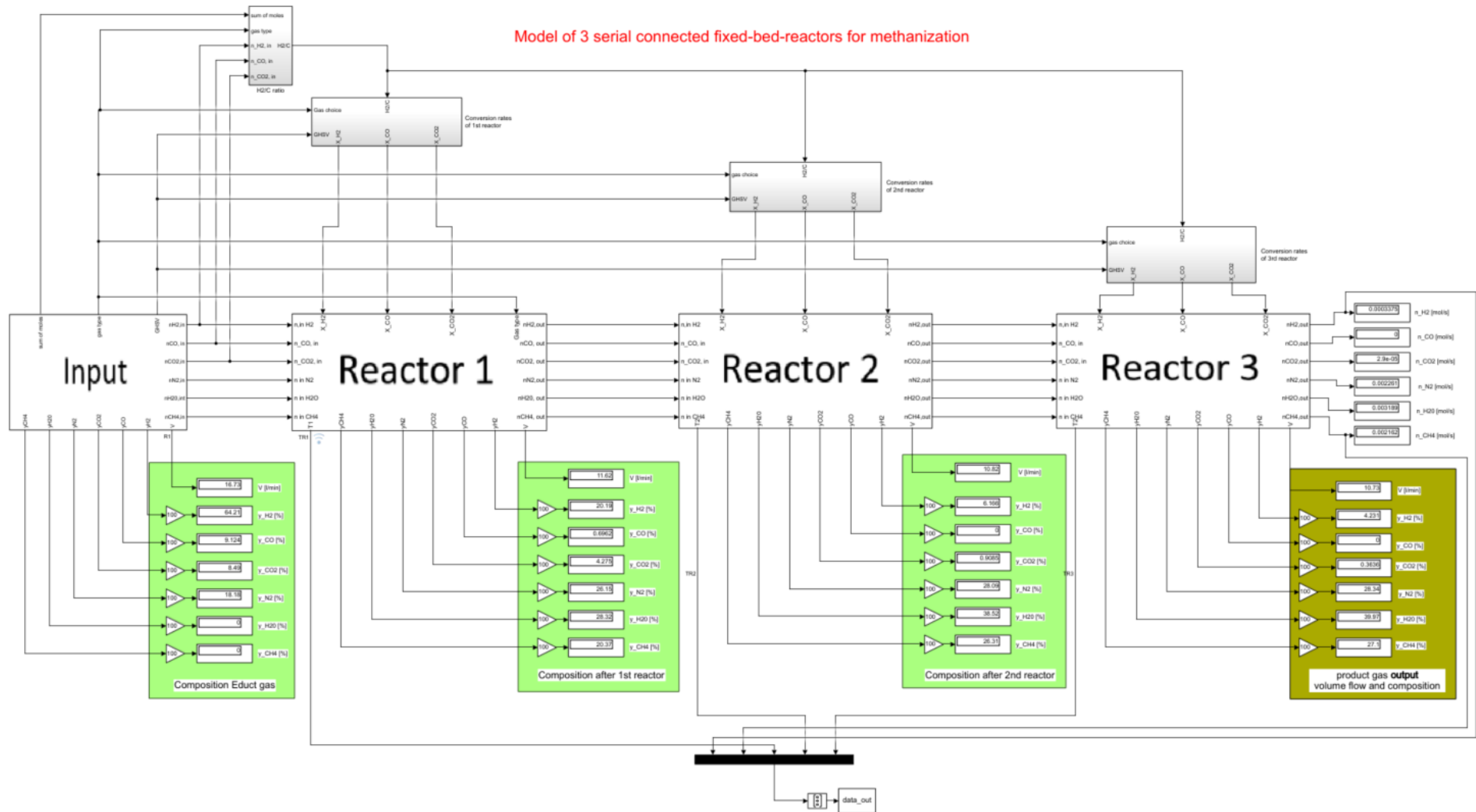


Abbildung 18: Übergeordnetes Modell der Methanisierungsanlage mit den drei in Serie geschalteten Reaktoren

4.4.1 Modell- und Reaktorinput

Die in den ersten Reaktor für die Methanisierung eintretenden Molenströme H_2 , CO , CO_2 , N_2 und CH_4 werden dem Modell als Matrix aus dem Matlab Workspace in $\left[\frac{mol}{s}\right]$ übergeben. Der Molenstrom von H_2O ist stets null, da es sich um trockenes Eduktgas handelt. Der Molenstrom CH_4 ist im Fall von Gichtgas und Tiegelgas ebenfalls null. Die einzelnen Stoffströme müssen dabei den Zusammensetzungen nach Tabelle 4 entsprechen, dabei ist zu beachten, dass ein allfälliger Wasserstoffüberschuss sowie die zu simulierende Raumgeschwindigkeit bereits in der Matrix zu berücksichtigen ist. Das Modell in Simulink greift auf eine 6x1 Matrix im Matlab Workspace zu, wobei die Zeilen der Matrix dem Molenstrom des jeweiligen Inputstoffes entsprechen. Abbildung 49 im Anhang zeigt das Matlab Skript mit den Inputparametern für das Simulink Modell, welche die Inputmatrix mit den Molenströmen beinhaltet. Abbildung 19 zeigt das Subsystem für die Generierung der Inputvolumenströme für den ersten Reaktor. Dabei wird auf der linken Seite auf die jeweilige Zeile der Matrix im Workspace zugegriffen und den Stoffen zugewiesen.

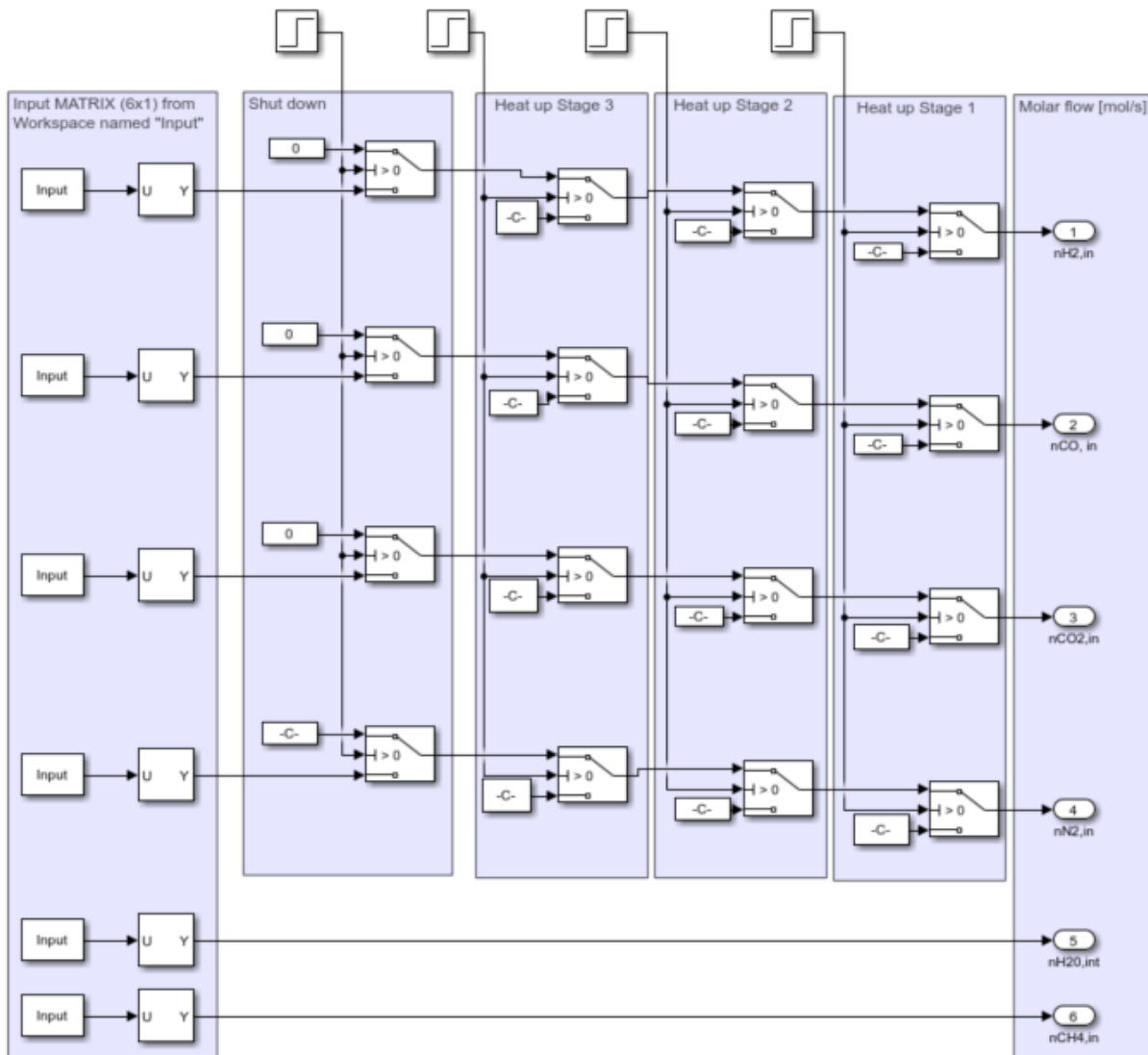


Abbildung 19: Eingangsmolenströme der Stoffe für den ersten Reaktor

Der Zugriff auf diese Matrix geschieht nach 90 Minuten, davor werden dem Modell fixe Molenströme der einzelnen Stoffe für den Hochfahrvorgang in Abbildung 19 gekennzeichnet mit „Heat-up Stage 1 - 3“, zugewiesen. Die Dauer der Methanisierung ist im Modell mit 85 Minuten implementiert, kann aber über die Simulationszeit in Simulink geändert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Simulationszeit für die Erreichung stationärer Ergebnisse ausreichend ist. Nach dem Methanisierungsvorgang wird dem Modell wiederum ein fixer Molenstrom für den Abfahrprozess übergeben. Hierbei wird die Anlage mit $8,9 \left[\frac{l}{min} \right]$ Stickstoff gespült. Alle Molenströme beziehen sich auf Normbedingungen.

Wie bereits erwähnt startet das Modell mit einer aus drei Phasen bestehenden Hochfahrprozedur, um die Katalysatortemperatur kontrolliert zu erhöhen. Die einzelnen Phasen dauern jeweils 30 Minuten und sind im Modell auch zeitlich gesteuert, wobei der Eingangsvolumenstrom während des gesamten Anfahrprozesses $8,9 \left[\frac{l}{min} \right]$ beträgt. In Phase 1 wird mit hohem Wasserstoffüberschuss methanisiert, womit auch eine geringere Reaktionsenthalpie einhergeht. Im Verlauf der weiteren Phasen wird der Wasserstoffgehalt stufenweise abgesenkt und somit der Katalysator durch eine schrittweise Erhöhung der Reaktionsenthalpie erwärmt. Tabelle 7 zeigt die Stoffmolenströme und die Gaszusammensetzung während des Hochfahrprozesses.

Tabelle 7: Stoffströme und Zusammensetzungen des gestuften Anfahrprozesses

Input	Phase 1 (0 - 30 min)		Phase 2 (30 - 60 min)		Phase 3 (60 - 90 min)	
	n_i [mol/s]	y_i [%]	n_i [mol/s]	y_i [%]	n_i [mol/s]	y_i [%]
H ₂	5,20E-03	78,54	4,89E-03	73,82	4,76E-03	71,91
N ₂	8,18E-04	12,36	8,14E-04	12,30	8,22E-04	12,42
CO	5,95E-04	8,99	7,40E-04	11,18	8,22E-04	12,42
CO ₂	7,44E-06	0,11	1,78E-04	2,70	2,16E-04	3,26
Summe	6,62E-03	100,00	6,62E-03	100,00	6,62E-03	100,00

Der für die Festbettreaktoren nötige Umsatz ist von der Raumgeschwindigkeit (GHSV), dem Wasserstoffüberschuss $\left(\frac{H_2}{CO_x} \right)$ und dem Gastyp abhängig. Diese müssen somit aus den Eingangsstoffströmen abgeleitet werden. Abbildung 20 zeigt die Simulink Routine zur Bestimmung des Gastyps aus dem eintretenden Stoffstrom. Als Beurteilungsgrundlage dient der Methan-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt, welche durch die eintretenden Stoffströme ermittelt wurden. Je nach Zusammensetzung wird dem Eingangstrom ein fixer Wert zwischen 1 und 7 zugewiesen. Wobei sich die Zahlen 1 - 3 auf die Art des zu methanisierenden Gases beziehen, 4 - 6 den Gasen für die einzelnen Hochfahrstritte entsprechen und 7 für den reinen Stickstoff für das Herunterfahren der Anlage steht.

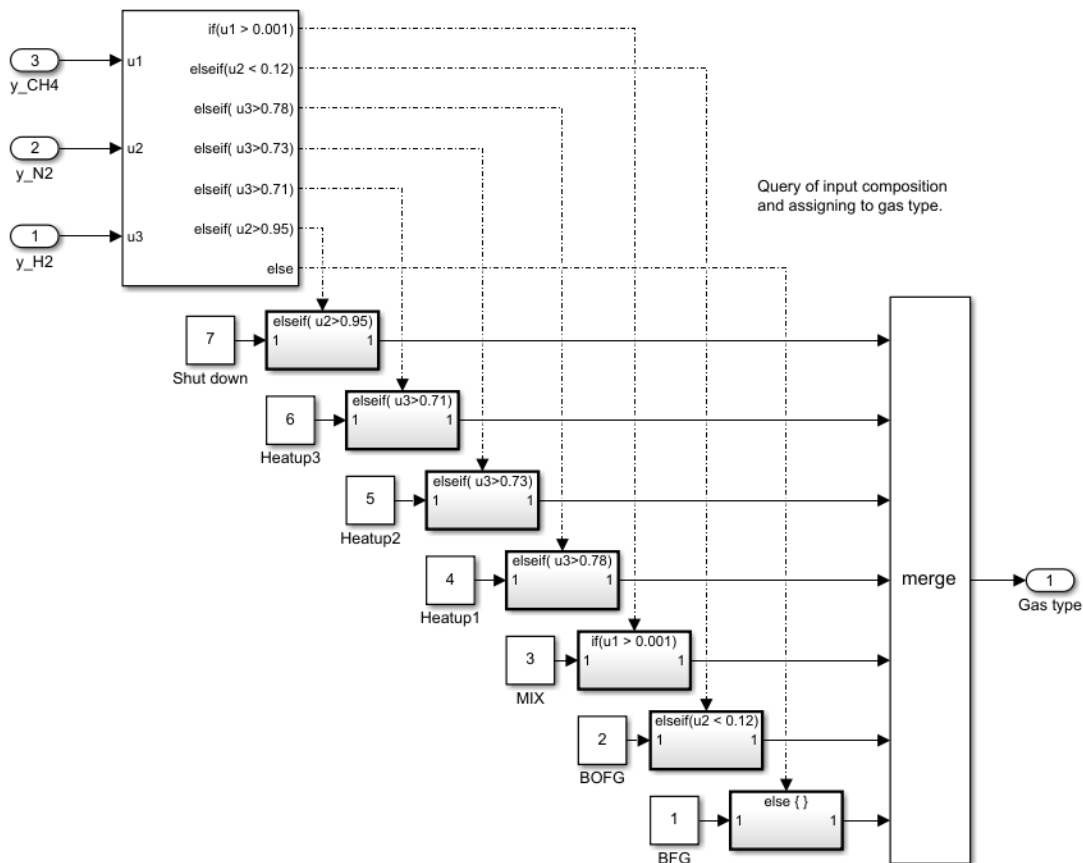


Abbildung 20: Bestimmung des Gastyps des eintretenden Stoffstroms

Im Subsystem von Abbildung 21 wird aus dem summierten Eingangsmolenstrom über das ideale Gasgesetz zunächst der Volumenstrom berechnet. Mit diesem wird nach Formel 32 die Raumgeschwindigkeit (GHSV) ermittelt und überprüft, ob sich diese in den Grenzwerten nach Tabelle 5 bewegt. Können diese nicht eingehalten werden, wird die Simulation mit einer Fehlermeldung abgebrochen.

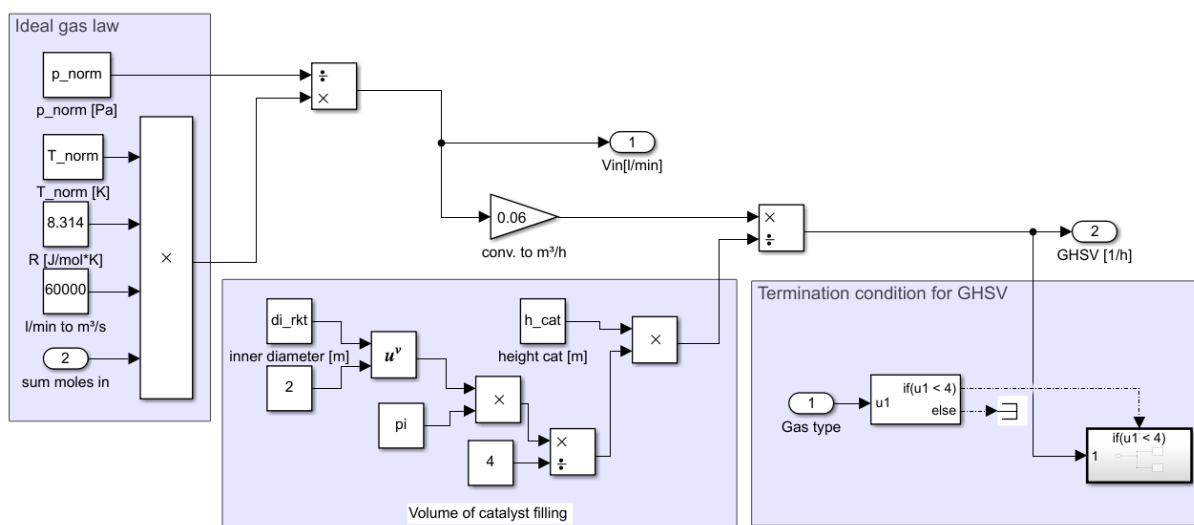


Abbildung 21: GHSV Berechnung und Überprüfung des Abbruchkriteriums

Für die Ermittlung des korrekten Versuchsumsatzes ist nun noch der Wasserstoffüberschuss ($\frac{H_2}{CO_x}$) von Bedeutung. Dieser wird nach Formel 33 berechnet und ist als Blockschaltbild in Abbildung 22 dargestellt. Zusätzlich werden auch in diesem Block die nach Tabelle 5 definierten Grenzwerte für das $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnisses überprüft. Auch in diesem Fall wird die Simulation bei Verletzung der Grenzwerte mit einer Fehlermeldung abgebrochen.

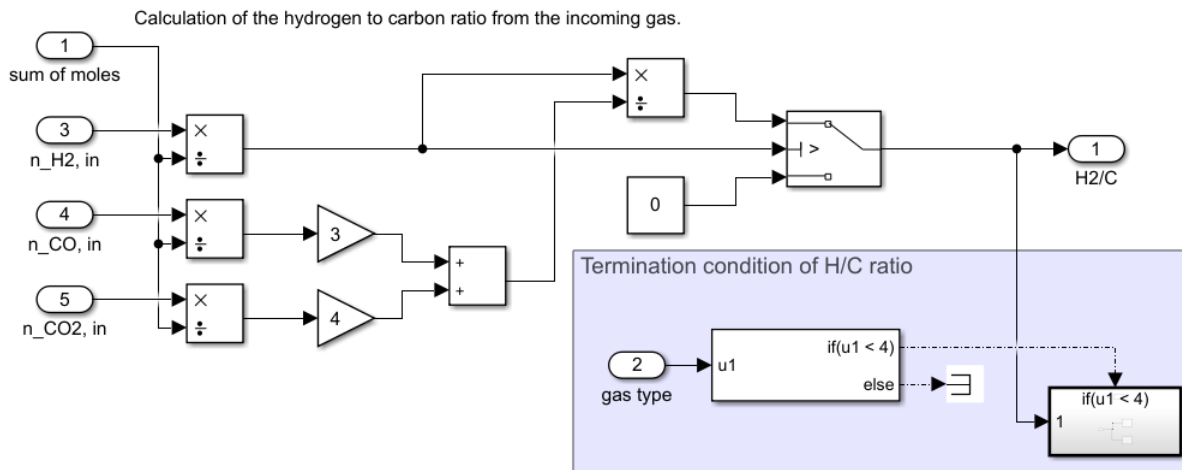


Abbildung 22: Berechnung und Überprüfung des Abbruchkriteriums von $\frac{H_2}{CO_x}$

Wie bereits erwähnt, müssen die Reaktionsumsätze von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bekannt sein, um die Stoffbilanz und auch die Enthalpiebilanz zu lösen. Aus diesem Grund wurden diese als Tabellen in Simulink hinterlegt. Mit Hilfe des GHSV und dem $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnis werden diese von Simulink linear interpoliert, falls sich ein Eingangsdatensatz zwischen den ermittelten Umsätzen befindet. Im linken Bereich des Subsystems in Abbildung 23 befinden sich die Umsatztabellen für Gichtgas und Tiegelgas, wodurch sich je nach Gastyp andere Umsätze ergeben. Sollte ein Gasgemisch (Gastyp 3) aufgegeben werden, wird die Umsatztable des Gichtgases herangezogen, da für diesen Typ keine experimentellen Daten vorlagen, jedoch das Methanisierungsverhalten mit jenem von Gichtgas verglichen werden kann. Dem Inputgas mit den Gastypen 4 - 6, welche die Hochfahrsschritte darstellen, werden fixe Umsätze übergeben, welche experimentell ermittelt wurden. Gastyp 7 (Herunterfahren) wird der Wert 0 zugewiesen, da hierbei die Reaktoren ausschließlich mit Stickstoff gespült werden. Bevor die jeweiligen Umsätze an die Festbettreaktoren übergeben werden, wird sichergestellt das sich dieser Wert zwischen 0 und 1 befindet.

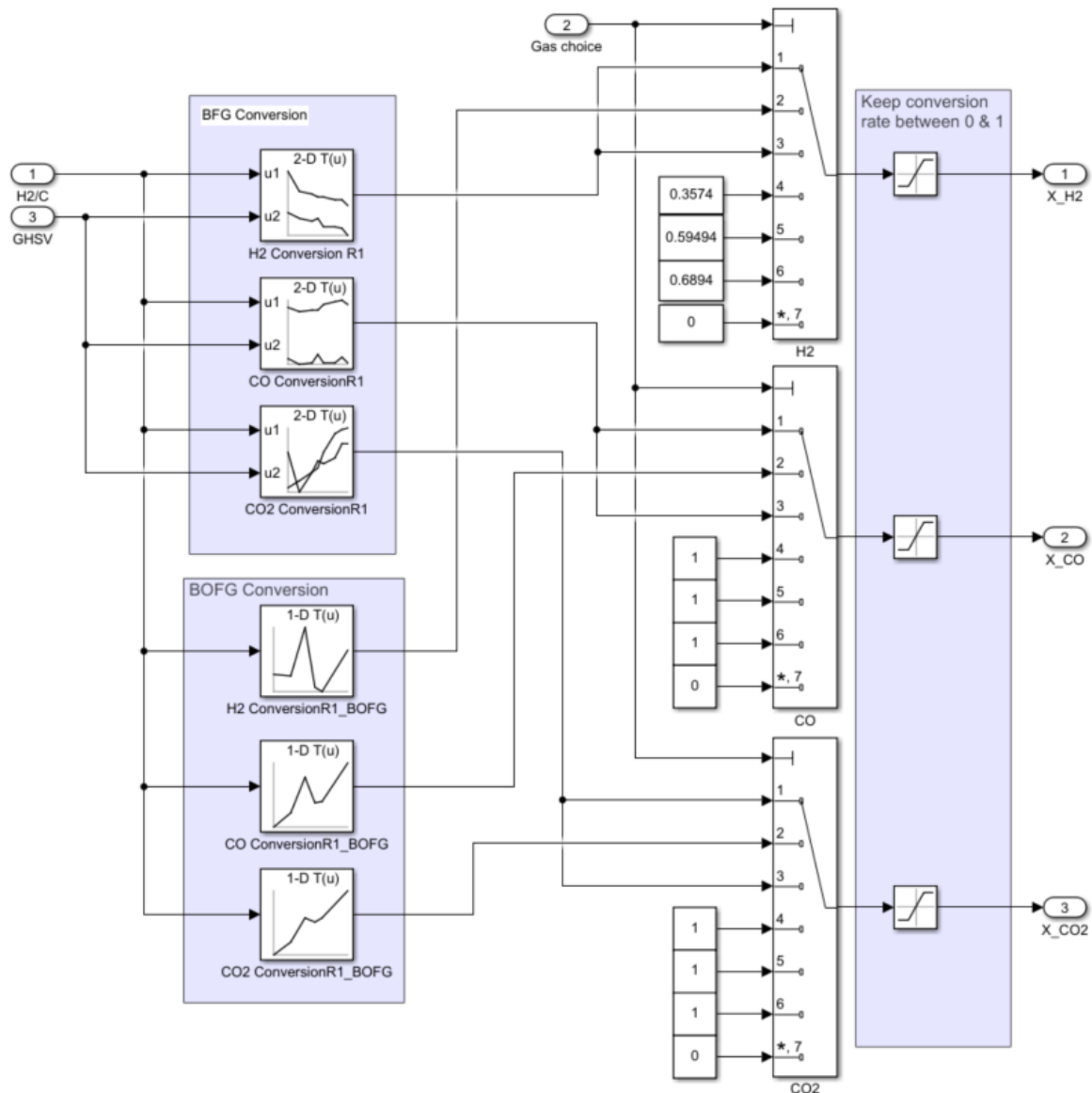


Abbildung 23: Subsystem mit den hinterlegten Tabellen der Versuchsumsätze.

Der Block für die Zuweisung der Versuchsumsätze ist analog für jeden der drei Reaktoren gleich, weswegen die Simulink Logik in dieser Arbeit nur anhand von Reaktor 1 erläutert wird. Abbildung 24 zeigt exemplarisch den Block des Wasserstoffumsatzes des ersten Reaktors bei der Methanisierung für Gichtgas. Die Umsatztable zeigt in den Spalten die Wasserstoffumsätze bei den jeweiligen GHSV Werten. In den Zeilen finden sich die unterschiedlichen Umsätze bei Variation des $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnisses. Abbildung 25 zeigt die aus der Tabelle visualisierten Umsätze. Dabei ist zu erkennen, dass der H_2 -Umsatz im stöchiometrischen Punkt am größten ist und mit steigendem Wasserstoffüberschuss abnimmt. Des Weiteren führt eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit zu einer Verringerung des H_2 -Umsatzes. Auch die Umsatztabellen sind für jeden Reaktor, aber auch für die Stoffe CO und CO_2 vom Aufbau ident. Die Umsatzwerte für das Modell der Reaktorkaskade ergeben sich aus den Versuchen mit der Konfiguration B, wohingegen die Umsatzwerte für das i^3 upgrade Modell der Reaktorkaskade aus Versuchen der Konfiguration A und B stammen.

Viewing "n-D Lookup Table" block data [T(,,:)]:

Breakpoints	Column	(1)	(2)
Row		4000	5000
(1)	1	0.82094762	0.7560281
(2)	1.02	0.78814163	0.747262788
(3)	1.04	0.78377234	0.742731311
(4)	1.05	0.780217781	0.746317975
(5)	1.06	0.77939492	0.734069995
(6)	1.08	0.776879871	0.733
(7)	1.09	0.775386093	0.73219487
(8)	1.1	0.766565491	0.72

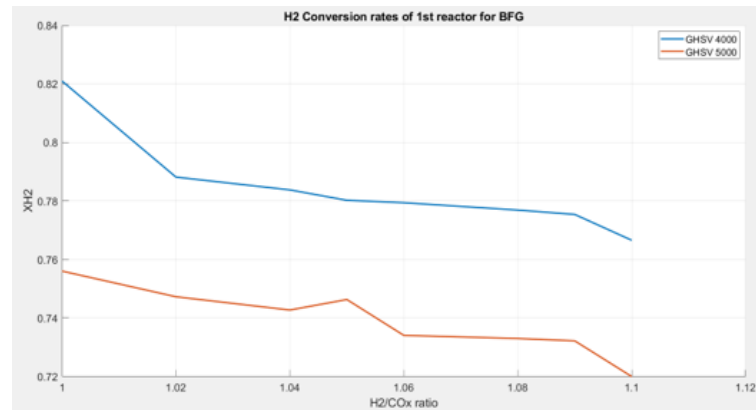


Abbildung 24: Umsatztable
R1, H₂, GG

Abbildung 25: Visualisierung der hinterlegten Umsätze
R1, H₂, GG

Aufgrund der unterschiedlichen Grenzwerte der Modelle in Tabelle 5 sind die Umsatztabellen des i³upgrade Modells mit weiteren Raumgeschwindigkeiten erweitert. Einen Überblick über alle aus den Konfiguration A & B Versuchen ermittelten Umsätzen sind im Anhang in Tabelle 14 und Tabelle 15 angeführt. Im nächsten Abschnitt wird die Berechnung der Stoff- und Enthalpiebilanz anhand eines Reaktors in Simulink veranschaulicht.

4.4.2 Modellaufbau der Reaktoren

Dieser Abschnitt fokussiert sich auf die Implementierung der mathematischen Formulierungen von Abschnitt 4.3 als Blockschaltbild in Simulink. Dabei wird der erste Reaktor aus dem übergeordneten Modell in Abbildung 18 detailliert betrachtet. Abbildung 26 zeigt das Blockschaltbild für die Berechnung der Katalysatortemperatur sowie der austretenden Molenströme. Wie bereits erwähnt benötigt jeder Reaktor den molaren Eingangsstrom des jeweiligen Stoffs und die jeweilige Versuchsumsätze. Diese Eingangssignale treten in den mittleren violett markierten Block der Stoffbilanz in Abbildung 26 ein, in welchem die austretenden Molenströme berechnet werden. Vor und nach diesem Subsystem werden anhand der Stoffströme die Zusammensetzungen der ein- bzw. austretenden Gase ermittelt. Die Stoffströme bilden die Grundlage für die Berechnung der einzelnen Terme der Enthalpiebilanz. Jeder Term stellt hierbei einen eigenen Subsystem-Block im Reaktor dar. Die orangen Blöcke bilden den mit dem Stofftransport einhergehenden Wärmestrom ab. Im grünen Block wird die freigesetzte Reaktionsenthalpie berechnet. Für den blauen Block, der Kühlleistung, sind zusätzliche stoffspezifische Eigenschaften notwendig, welche im weißen Block definiert werden. Mit den Ergebnissen aus den jeweiligen Blöcken, wird im roten Block die Enthalpiebilanz gelöst und die Katalysatortemperatur ermittelt.

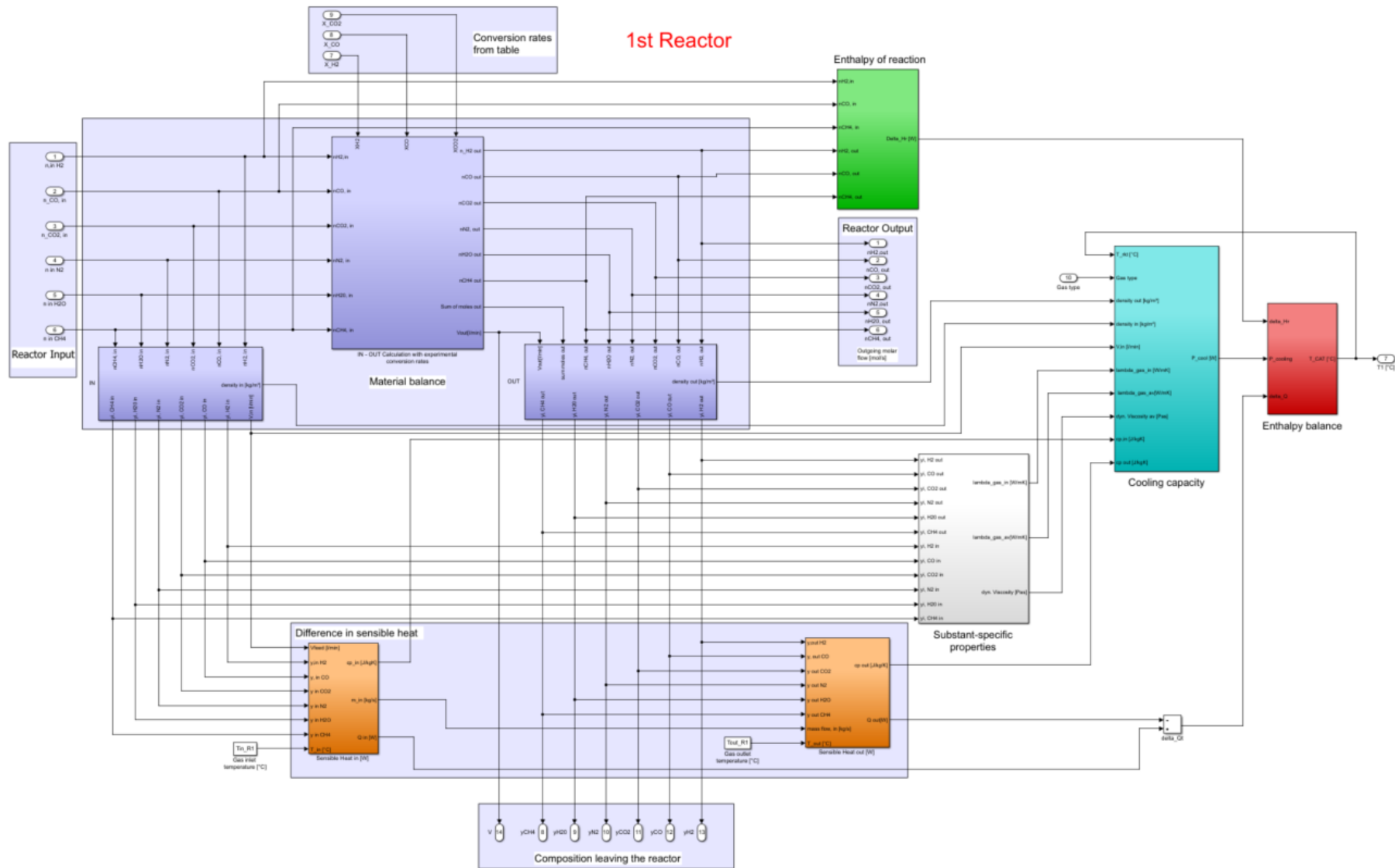


Abbildung 26: Simulink Subsystem des ersten Festbett-Reaktors

In diesem Abschnitt werden nun die einzelnen Blöcke der Enthalpie- und Stoffbilanz im Detail betrachtet und die mathematischen Formulierungen in Simulink implementiert. Abbildung 27 veranschaulicht den Block zur Berechnung der austretenden Molenströme mit Hilfe der eintretenden Molenströme und der Versuchsumsätze aus Abschnitt 4.4.1. Hierbei wurden Formel 34 bis Formel 39 mit folgendem Blockschaltbild visualisiert. Mit Berücksichtigung der Stöchiometrie und der Versuchsumsätze wird für jeden eintretenden Molenstrom in $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$ der austretende Molenstrom ebenfalls in $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right]$ berechnet.

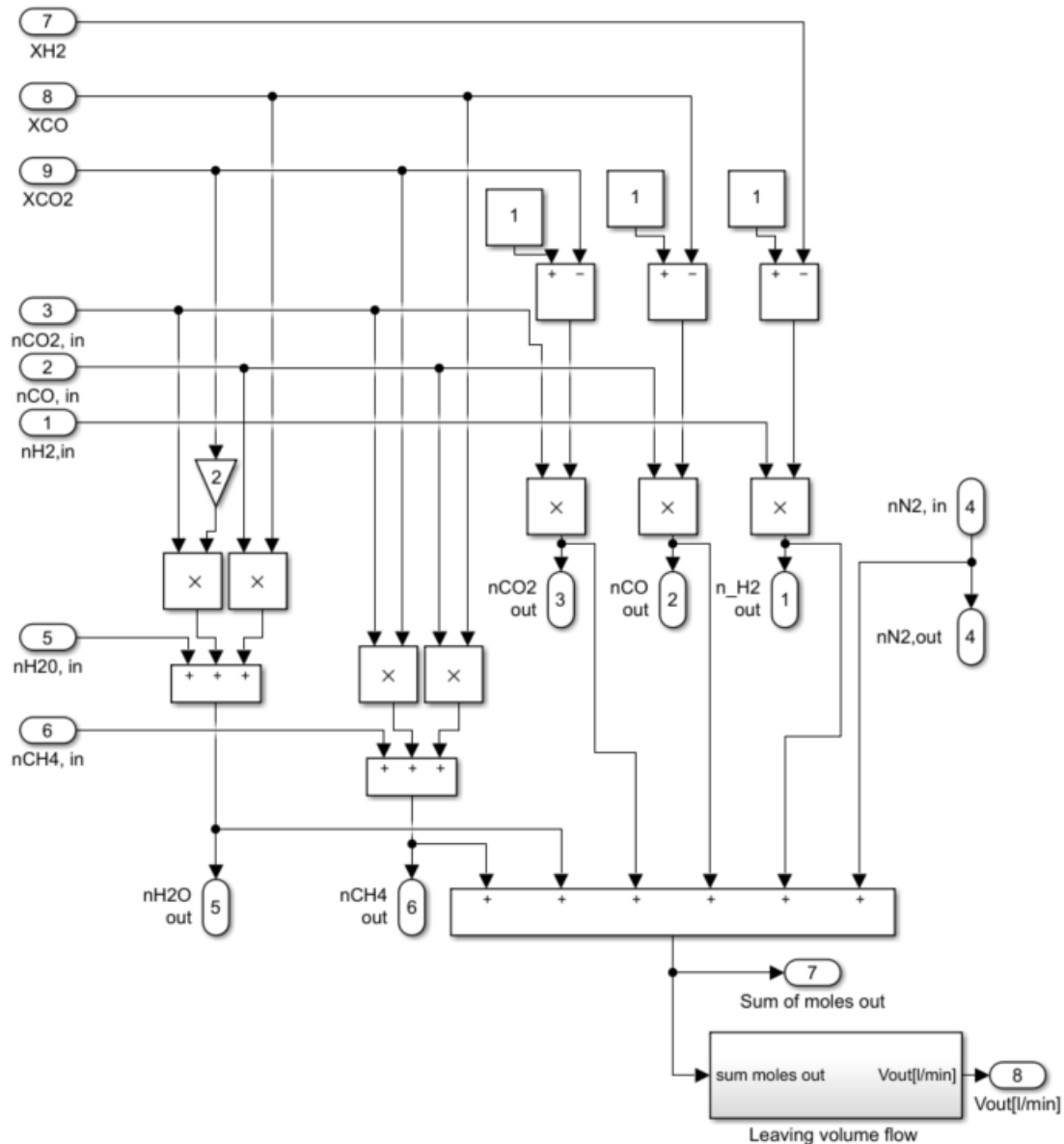


Abbildung 27: Blockschaltbild der Stoffbilanz

Wie bereits erwähnt, ändert sich der N_2 -Molenstrom (Port 4) zwischen Eingang und Ausgang, aufgrund des inerten Verhaltens während der Methanisierung nicht. Am unteren Ende des Blocks wurde anhand des summierten Molenstroms der austretende Volumenstrom in $\left[\frac{\text{l}}{\text{min}}\right]$,

mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet. Die nachfolgenden Subsysteme beziehen sich auf die Terme der Enthalpiebilanz. Für viele Berechnungen werden stoffspezifische Eigenschaften benötigt, welche in Tabelle 8 aufgelistet sind.

Tabelle 8: Stoffeigenschaften der beteiligten Stoffe [33, 45]

Stoff	$M_i \left[\frac{kg}{mol} \right]$	$H_{u,i} \left[\frac{J}{kg} \right]$	$\lambda_{fluid} \left[\frac{W}{m * K} \right]$	$\eta_{fluid} [Pa * s]$
H ₂	2,016E-03	119,972E06	0,215	0,104E-04
CO	2,801E-02	10,103E06	0,030	0,209E-04
CO ₂	4,401E-02	-	0,023	0,184E-04
N ₂	2,801E-02	-	0,031	0,211E-04
H ₂ O	1,802E-02	-	0,024	0,124E-04
CH ₄	1,604E-02	50,013E06	0,045	0,135E-04

Die Wärmeleitfähigkeiten der strömenden Stoffe λ_{fluid} und die dynamischen Viskositäten η_{fluid} beziehen sich auf niedrige Drücke und eine Temperatur von 100 °C und stammen von [33]. Die unteren Heizwerte $H_{u,i}$ wurden von [45] herangezogen.

Die Dichte des strömenden Fluids in $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$ ist abhängig von der Gaszusammensetzung und somit von der molaren Masse in $\left[\frac{kg}{mol} \right]$ und des Stoffstroms in $\left[\frac{mol}{s} \right]$, sowie vom Volumenstrom in $\left[\frac{m^3}{s} \right]$. Somit kann die Dichte nach Formel 58 wie folgt definiert werden.

$$\rho_{fluid} = \frac{\sum M_i * \dot{n}_i}{\dot{V}} \quad \text{Formel 58}$$

Anders als die Stoffeigenschaften in Tabelle 8, wird bei der massenspezifischen und isobaren Wärmekapazität die Temperaturabhängigkeit nach [33] berücksichtigt. Die Veranschaulichung dieser erfolgt im Block der sensiblen Wärme.

Abbildung 28 zeigt die Berechnung der Reaktionsenthalpie über den chemischen Energiegehalt der Stoffe CH₄, CO und H₂ als Blockschaltbild. Wie bereits erwähnt kann diese Vereinfachung getroffen werden, da nur die Menge der freiwerdenden Enthalpie und nicht deren Freisetzungsrate von Interesse ist. Die Stoffe CO₂, N₂, H₂O besitzen keinen Heizwert und sind somit für diese Betrachtung nicht relevant. Für die Berechnungen wurde der untere Heizwert herangezogen, da alle Stoffe in der Gasphase vorliegen und es zu keiner Kondensation des im Produktgas enthaltenen Wassers kommt. Die freiwerdende Enthalpie durch die Methanisierungsreaktion ist bei dieser Betrachtung die Differenz des chemischen Energiegehalts zwischen ein- und austretenden Stoffen. Die für dieses Modell verwendeten molaren Massen, sowie die massenspezifischen unteren Heizwerte sind in Tabelle 8 aufgelistet. Da sich der untere Heizwert auf die Masse bezieht, müssen die eintretenden

Molenströme mit der molaren Masse multipliziert werden, um die für die Enthalpiebilanz nötige Einheit $\left[\frac{J}{s}\right]$ zu erhalten.

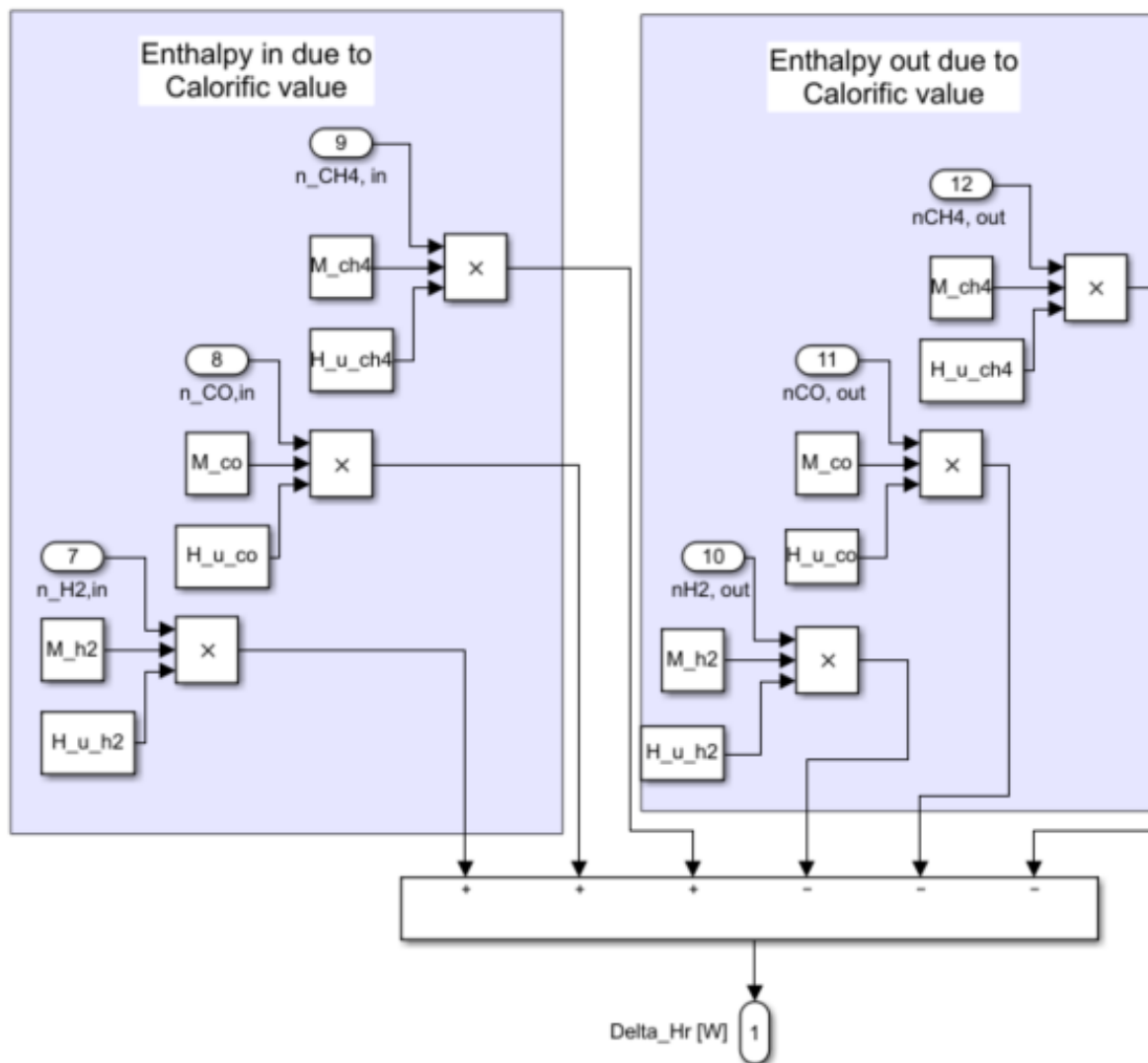


Abbildung 28: Blockschaltbild zur Ermittlung der entstehenden Reaktionsenthalpie

Die akkumulierte Enthalpie im Bilanzraum ergibt sich aus der Differenz der ein- und austretenden Wärmeströme, welche an den Stofftransport gebunden ist. Abbildung 29 zeigt den Wärmeeintrag in den Reaktor aufgrund des Stoffstroms. Analoges Blockschaltbild gilt für den Wärmeaustrag aus dem Reaktor mit den jeweiligen austretenden Molenströmen. Für die Berechnungen nach Formel 46 bis Formel 51 dient der Volumenstrom aus dem Subsystem in Abbildung 27 sowie die Gaszusammensetzung. Für die Berechnung des Massenstroms wurden die molaren Massen aus Tabelle 8 verwendet und aufsummiert. Aufgrund der Massenerhaltung kann auf die erneute Berechnung des Massenstroms im analogen Subsystem für den Wärmeaustrag verzichtet werden. Die nötigen Gaseintrits- und Gasaustrittstemperaturen wurden dem Block mit den Werten aus Tabelle 6 als konstanter Block übergeben und von $[\text{°C}]$ in $[\text{K}]$ umgerechnet. Wie bereits erwähnt wurden die Wärmekapazitäten, aufgrund der Temperatur- und Druckabhängigkeit, in Simulink als Tabelle

hinterlegt. Dies hat den Hintergrund, dass sich bei versuchsbedingten Änderungen der Eingangs- und Ausgangstemperaturen, die Wärmekapazität dementsprechend anpasst. Die Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe sind im Matlab Workspace als Inputparameter für das Modell hinterlegt, der zugehörige Auszug aus dem Matlab Skript befindet sich in Abbildung 50 im Anhang. Simulink greift auf diese Variablen direkt zu und bindet diese als Tabellen im Modell ein. Die hinterlegten Wärmekapazitäten besitzen die Einheit $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$ und müssen bei Bedarf umgerechnet werden. Dabei ist zu erwähnen, dass die Wärmekapazitäten aller Stoffe temperaturabhängig, aber nur jene von CO_2 , N_2 und H_2O auch druckabhängig sind.

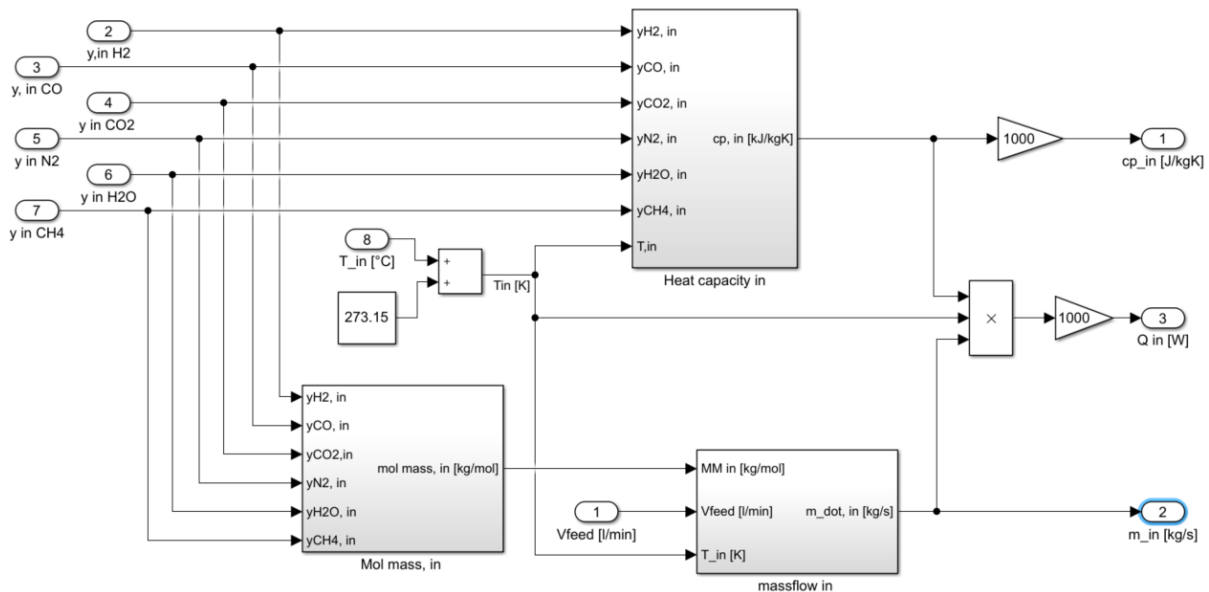


Abbildung 29: Blockschaltbild der eintretenden sensiblen Wärme

Abbildung 30 zeigt die Ermittlung der Wärmekapazitätsanteile nach Gaszusammensetzung und anschließender Summierung zu einer Wärmekapazität für das eintretende Gas. Die Bestimmung der Wärmekapazität des austretenden Gases geschieht analog, jedoch mit den Zusammensetzungen der jeweiligen Produkte bzw. Zwischenprodukte und der Gasaustrittstemperatur. Hierbei interpoliert Simulink auf Grundlage des Drucks und der Gastemperatur innerhalb der hinterlegten Tabellen linear.

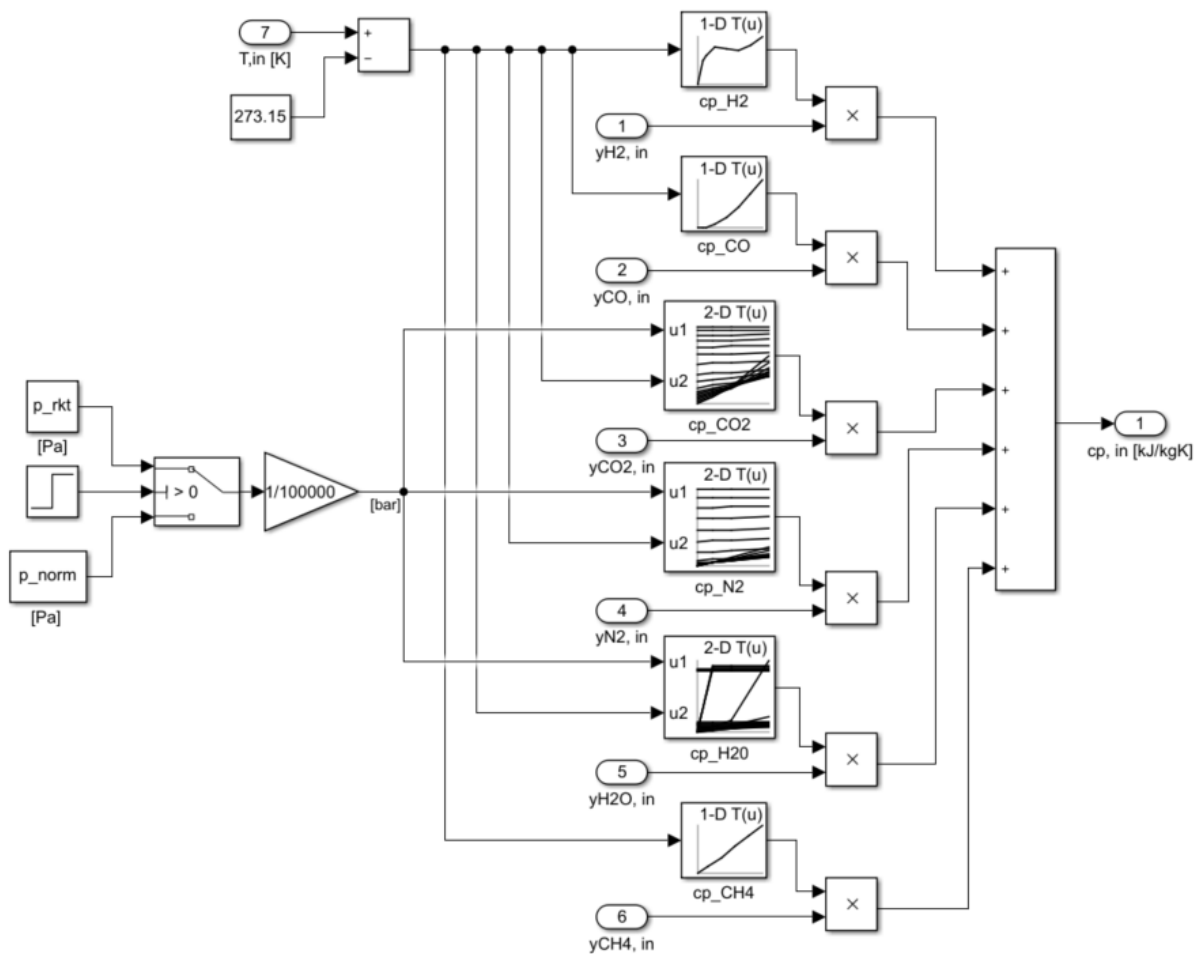


Abbildung 30: Blockschaltbild zur Ermittlung der Wärmekapazität

Als letzter Term der Enthalpiebilanz wird die ausgetauschte Wärme mit der Umgebung, welche nicht mit dem Stofftransport einhergeht, in Simulink implementiert. Abbildung 31 zeigt den radialen Wärmestrom durch die Reaktorwand, sowie die beiden axialen Wärmeströme durch die Inertschüttung als Simulink Block. Tabelle 9 zeigt die benötigten Parameter zur Berechnung der Kühlleistung. Des Weiteren muss die Höhe der oberen Inertschüttung mit 0,15 m und die Höhe der Unteren mit 0,1 m berücksichtigt werden.

Tabelle 9: Inputparameter zur Berechnung der Kühlleistung

Reaktorinnendurchmesser	d_i	0,08 m
Reaktoraußendurchmesser	d_a	0,09 m
Höhe der Katalysatorschüttung	h_{cat}	0,05 m
Wärmeleitfähigkeit Stahl	λ_{Stahl}	17 W/mK

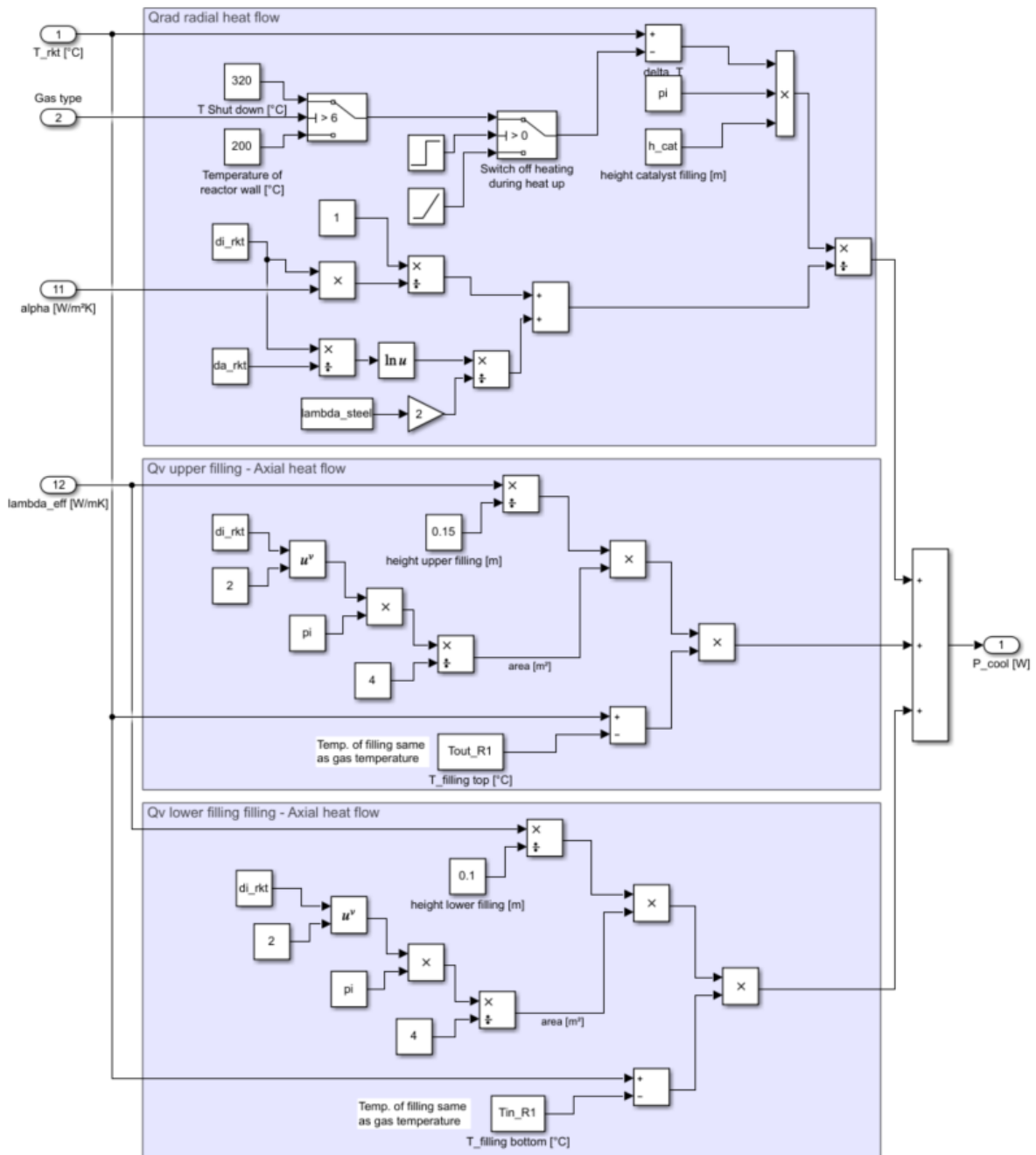


Abbildung 31: Subsystem der Kühlleistung

Wie bereits erwähnt wird die Heizleistung über die äußere Reaktorwandtemperatur berücksichtigt, somit wird die Wandtemperatur bei aktivierter Heizung auf 320 °C festgelegt und im Fall der Deaktivierung auf 200 °C reduziert. Diese Werte stammen aus gemittelten experimentellen Aufzeichnungen. Die Temperaturen der Inertschüttung am Reaktoreintritt und Reaktorausritt wurden den Gastemperaturen gleichgesetzt und besitzen die in Tabelle 6 angeführten Werte. Die Kühlleistung für Reaktor 2 und 3 wurde in Simulink gleich implementiert, mit dem Unterschied eines permanenten Betriebs der Heizung. Für die Berechnung der Wärmeströme müssen der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Reaktorwand und Schüttung sowie die effektive Wärmeleitfähigkeit durch die Inertschüttung ermittelt werden. Diese sind in Abbildung 32 dargestellt.

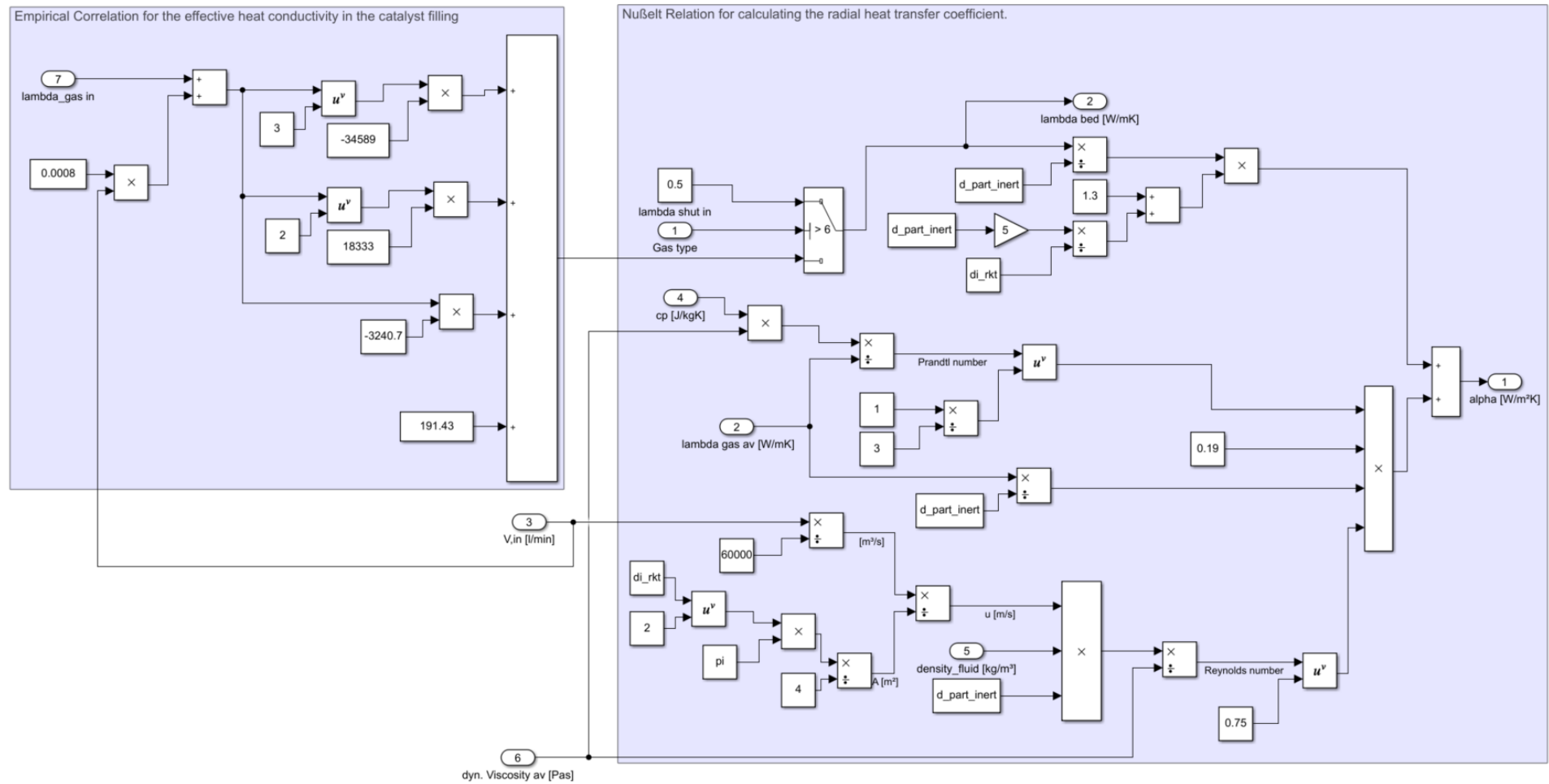


Abbildung 32: Simulink Block zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten und der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung

Um das Modell empirisch anzunähern, muss der Wärmeübergangskoeffizient als Funktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit über die Nußeltbeziehung nach Formel 57 ausgedrückt werden. Dadurch kann die unbekannte effektive Wärmeleitfähigkeit der Inertschüttung über eine empirische Korrelation angepasst werden und so das Modell optimiert werden. Der linke Block in Abbildung 32 zeigt die empirische Korrelation, welche in Abschnitt 5.2 ermittelt wird. Für die Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten ist die Gasdichte nach dem idealen Gasgesetz, die dynamische Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des Gases nach Tabelle 8, die gemittelte Wärmekapazität des Gases nach Abbildung 30, sowie der Reaktorinnendurchmesser und der Partikeldurchmesser der Keramikugeln der Inertschüttung ($d_{\text{part}} = 0,0095 \text{ m}$) erforderlich.

Mit den erläuterten Blöcken, welche die Terme der Enthalpiebilanz darstellen, kann diese nach Formel 41 gelöst werden. Abbildung 33 zeigt die Enthalpiebilanz in Form des Blockschaltbildes in Simulink. Dabei wird die akkumulierte Enthalpie in der Katalysatorschüttung ermittelt und damit die Erwärmung oder Abkühlung der Katalysatorschüttung nach Formel 42 berechnet. Der erhaltene Temperaturverlauf in [K] wird anschließend, zur Vereinfachung der Auswertung, in °C umgerechnet. Für die Berechnung ist die Masse des Katalysators mit 0,471 kg und die Wärmekapazität der Katalysatorschüttung mit $775 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$ im Workspace definiert. [42]

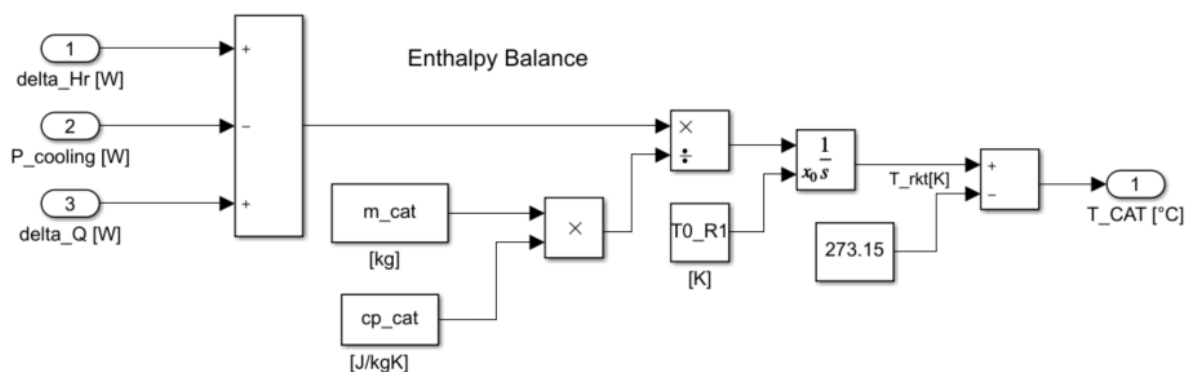


Abbildung 33: Lösung der Enthalpiebilanz in Simulink

Der Verlauf der Katalysatortemperaturen von Reaktor 2 und 3 lassen sich mit analogem Blockschaltbild ermitteln. Die Starttemperaturen beziehen sich auf den Beginn des ersten Hochfahrsschrittes und sind mit 300 °C als Inputparameter im Matlab Workspace festgelegt.

Die Auswertung des Temperaturverlaufs sowie die Temperaturen bei der Simulation von unterschiedlichen $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnissen und der Variation des GHSV wird in Kapitel 5 durchgeführt. Zuvor werden die Unterschiede der erstellten Simulink Modelle für das i³upgrade Projekt und jenes der Reaktorkaskade gegenübergestellt, sowie die Modellanbindung zum Dispatch Controller erläutert.

4.4.3 Modell i³upgrade und Anbindung an den Dispatch Controller

Das Hauptziel des i³upgrade Projekts ist die dynamische Methanisierung in integrierten Stahlwerken mit ausgeprägter Regelung, um den neu entstehenden volatilen Märkten, vor allem im Strombereich und den CO₂ Emissionszertifikaten, gerecht zu werden. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Strommarkt und Stahlwerk, welche im Zuge einer intelligenten Regelungsstrategie von einem zentralen Dispatch Controller koordiniert werden und so eine datenbasierte Optimierungsroutine durchführt. [8, 29]

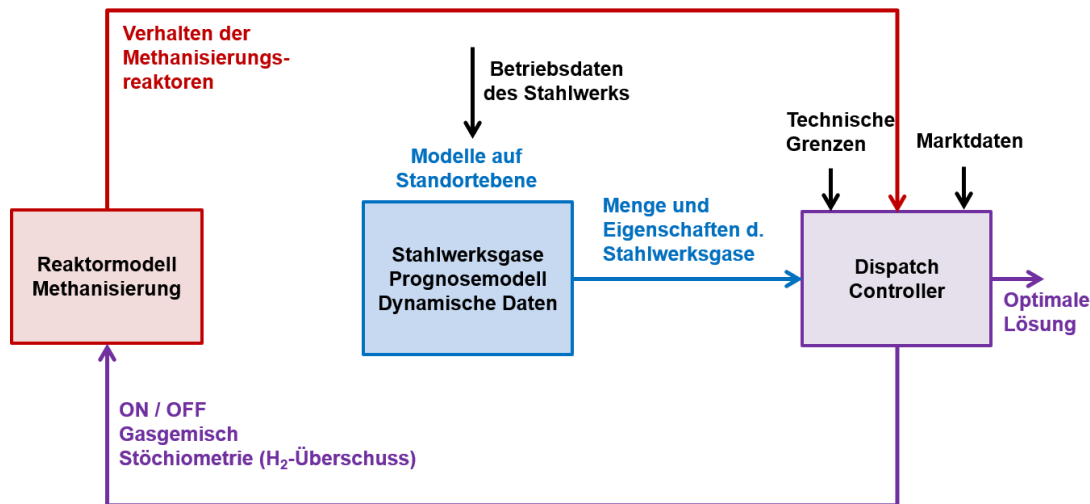


Abbildung 34: Optimierungsroutine des Dispatch Controllers in Anlehnung an [43]

Abbildung 34 zeigt die Interaktion der Systeme untereinander. Der Dispatch Controller ermittelt durch Algorithmen den optimierten Betrieb der dynamischen Methanisierung mit Fokus auf Kosten und CO₂ Emissionen. Des Weiteren berücksichtigt die Steuerung die industriellen Grenzbedingungen im Stahlwerk, wie beispielsweise die Stahlwerksgasmengen und Qualität. Durch die Regelungsstrategie stellt der Dispatch Controller den Modellen relevante Betriebsparameter und Sollwerte zur Verfügung. Im Gegenzug liefern die Simulationsmodelle wichtige Betriebsparameter an den Dispatch Controller, wie zum Beispiel die produzierte Menge an Methan und die Temperatur der Reaktoren. Durch geeignete Regelung soll ein möglichst schneller instationärer Betrieb realisiert werden. [8, 29]

Der Aufbau des Modells für das Projekt i³upgrade ist gleich, wie das in Abschnitt 4.4 dargestellte Simulink Modell. Der Unterschied des Modells liegt darin, dass in Bezug auf die Kühlleistung der Modellparameter nicht variiert wird, sondern als konstant angenommen wird. Dabei liegt die effektive Wärmeleitfähigkeit von Gichtgas bei $0,49 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$ und von Tiegelgas bei $0,39 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$. Die Berechnungsroutine für die Lösung der Stoff- und Enthalpiebilanz bleibt unverändert. Ein weiterer Unterschied liegt im Betriebsbereich der Modelle nach Tabelle 5, wodurch sich unterschiedliche Abbruchbedingungen bei der Überprüfung der Inputparameter ergeben. Während sich das Modell für das i³upgrade Projekt auf die Variation des GHSV fokussiert, bildet das Modell der Reaktorkaskade die Variation des $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnisses ab. Somit

ergeben sich modellbedingte Unterschiede durch die Abbruchkriterien bei der Überprüfung der Inputdaten. Wie bereits erwähnt enthalten die Umsatztabelle des i³upgrade Modells, Versuchsumsätze der Reaktorkonfiguration A und B, um eine geforderte Bandbreite des GHSV zu erhalten. Das Modell beinhaltet des Weiteren nur den Methanisierungsvorgang, somit ist dieses vor und nach der Methanisierung in einem heißen Stand-By Zustand. Aus diesem kann sofort methanisiert werden, ohne die Anlage im erwähnten Hochfahrprozess auf Temperatur zu bringen. Ein weiterer Unterschied liegt in der Simulationsführung, wobei es sich bei diesem Modell um eine diskrete Simulation mit einer Schrittweite von 60 Sekunden handelt. Das Ergebnis ist somit kein zeitlicher Temperaturverlauf, sondern ein diskreter Temperaturwert. Bei stetiger Wiederholung der Simulation entsteht jedoch ein sich erweiternder Temperaturverlauf, da der erhaltene Temperaturwert bei der nächsten Simulation als Startwert dient. Die sich wiederholenden Simulationen in Simulink und die Übergabe der Start und Endwerte der Temperaturen werden direkt über eine Matlab Routine ausgeführt. Das dafür notwendige Matlab Skript ist in Abbildung 51 dem Anhang beigelegt.

Nach der Analyse der äußeren Rahmenbedingungen durch den Dispatch Controller (DC), skaliert dieser die zu methanisierenden Gase auf den in Tabelle 5 festgelegten GHSV Bereich. Der DC schreibt die skalierten molaren Stoffströme, sowie ein Ein-/Aus Signal in eine Datenbank. Matlab greift auf diesen Eintrag zu und übergibt diesen an das Simulink Modell. Des Weiteren werden die Starttemperaturen des heißen Stand-By Zustands des Modells festgelegt. Mittels einer Schleife (siehe Abbildung 51 im Anhang) wird die Simulation des Modells in Simulink alle 60 Sekunden ausgeführt. Die Simulationsschrittweite in Simulink ist ebenfalls auf 60 Sekunden festgelegt, wodurch sich genau ein Datenpunkt ergibt. Der Temperaturwert wird alle 60 Sekunden in eine sich erweiternde Liste in Matlab exportiert, wodurch sich ein Temperaturverlauf der Katalysatorschüttungen ergibt. Zugleich wird der berechnete Temperaturwert der Katalysatorschüttung innerhalb der Schleife als neuer Startwert festgesetzt. Neben dem hier erwähnten Modell ist zusätzlich das Simulink Modell des EVT der FAU in Erlangen von [44] an den DC angebunden und durchläuft dieselbe Routine. Der DC greift auf die exportierten Ergebnisse zu und entscheidet welches der Modelle für die Methanisierung des entsprechenden Gases besser bzw. lukrativer ist. Zusätzlich überprüft der DC auf Grundlage der Temperatur, ob eine Methanisierung, ohne den Katalysator zu schädigen möglich ist.

5 Simulation und Auswertung des Modells

In diesem Kapitel werden die beiden erstellten Simulink Modelle in Kapitel 4 mit den Eingangsvolumenströmen aus den Versuchsreihen simuliert. Um das Modell in Bezug auf die Katalysatortemperatur anzunähern, wird ein empirisch ermittelter Parameter in Kombination mit der Auswertung der stationären Temperaturen der einzelnen Versuche variiert. Nach der Simulation werden die Ergebnisse ausgewertet und mit Versuchsergebnissen validiert. Zur Auswertung der Stoffbilanz werden die simulierten Gaszusammensetzungen mit den gemessenen Zusammensetzungen der Gasanalytik aus den Versuchsreihen verglichen. Bei der Auswertung der Enthalpiebilanz wird sowohl der zeitliche Temperaturverlauf als auch die sich bei der Methanisierung einstellenden stationären Temperaturen betrachtet und verglichen.

5.1 Simulation der Versuchsreihen

In diesem Abschnitt werden die Versuche mit den Grenzwerten in Tabelle 5 simuliert, mit dem Ziel die Temperaturen an die in den Versuchen gemessenen Temperaturen anzunähern. Zugleich soll neben der Anpassung der stationären Temperaturen der einzelnen Versuche, auch der Temperaturverlauf des Versuchsablaufs qualitativ übereinstimmen. Des Weiteren sollen die simulierten Produkt- und Zwischenproduktstoffströme sowie die Gaszusammensetzungen mit den Versuchsdaten abgeglichen und überprüft werden. Für die Validierung des Modells wurde dieses mit den in Tabelle 10 dargestellten Volumenströmen, mit Berücksichtigung der Grenzwerte für das Modell zum Zweck dieser Arbeit, simuliert. Dabei wird zwischen Simulationen mit Gichtgas (GG) und Tiegelgas (TG) unterschieden. [40]

Tabelle 10: Input Volumenströme für das Simulink Modell

Type	$GHSV \left[\frac{1}{h} \right]$	$\frac{H_2}{CO_x} [-]$	$V_{in,H_2} \left[\frac{l}{min} \right]$	$V_{in,CO} \left[\frac{l}{min} \right]$	$V_{in,CO_2} \left[\frac{l}{min} \right]$	$V_{in,N_2} \left[\frac{l}{min} \right]$
GG	4000	1,00	10,59	1,59	1,46	3,06
GG	4000	1,02	10,59	1,577	1,42	3,04
GG	4000	1,04	10,64	1,526	1,42	3,04
GG	4000	1,05	10,74	1,526	1,42	2,99
GG	4000	1,06	10,74	1,526	1,394	2,94
GG	4000	1,08	10,79	1,48	1,394	2,94
GG	4000	1,09	10,89	1,48	1,394	2,89
GG	4000	1,10	10,99	1,48	1,394	2,89
TG	4000	1,00	11,75	2,59	1,00	1,38
TG	4000	1,02	11,81	2,55	0,98	1,36
TG	4000	1,04	11,88	2,52	0,97	1,34
TG	4000	1,05	11,92	2,5	0,96	1,34
TG	4000	1,06	11,95	2,49	0,95	1,33

TG	4000	1,09	12,04	2,43	0,93	1,29
GG	5000	1,00	13,26	1,98	1,83	3,83
GG	5000	1,02	13,36	1,96	1,81	3,78
GG	5000	1,04	13,45	1,93	1,78	3,74
GG	5000	1,05	13,49	1,92	1,77	3,72
GG	5000	1,06	13,55	1,92	1,76	3,69
GG	5000	1,09	13,68	1,88	1,73	3,62

Bei den verwendeten Eingangsvolumenströmen in Tabelle 10 handelt es sich um Versuchsreihen der Reaktorkonfiguration B. Für das i³upgrade Modell gelten die Volumenströme aus Tabelle 11 und beziehen sich auf die Reaktorkonfigurationen A und B. Diese Versuchsreihe kann aufgrund der beiden unterschiedlichen Konfigurationen nicht hinreichend genau validiert werden, da die Versuchsergebnisse der beiden Konfigurationen nur bedingt vergleichbar sind. Vor allem in Konfiguration A, bei welcher noch keine Multithermoelemente durchgängig in allen drei Reaktoren vorhanden waren, können die Katalysatortemperaturen nicht validiert werden. Bei dem Modell für das i³upgrade Projekt lag der Fokus auf einem qualitativ richtigen Verhalten. [40]

Tabelle 11: Input Volumenströme für das i³upgrade Modell

Type	$GHSV \left[\frac{1}{h} \right]$	$\frac{H_2}{CO_x} [-]$	$V_{in,H_2} \left[\frac{l}{min} \right]$	$V_{in,CO} \left[\frac{l}{min} \right]$	$V_{in,CO_2} \left[\frac{l}{min} \right]$	$V_{in,N_2} \left[\frac{l}{min} \right]$
GG	2000	1,04	5,49	0,7138	0,7813	1,59
GG	3000	1,04	8,22	1,18	1,091	2,285
GG	4000	1,04	10,74	1,55	1,42	2,99
GG	5000	1,04	13,45	1,93	1,78	3,74
GG	6000	1,04	16,171	2,321	2,146	4,495
TG	3000	1,04	8,938	1,891	0,73	1,007
TG	4000	1,04	11,88	2,52	0,97	1,34
TG	5000	1,04	14,897	3,152	1,217	1,678
TG	6000	1,04	17,876	3,783	1,46	2,014

Die Volumenströme wurden aus Gründen der Übersicht in $\left[\frac{l}{min} \right]$ dargestellt. Diese werden direkt in Matlab in Molenströme umgerechnet und mittels Inputmatrix dem Modell übergeben. Da jeder Inputdatensatz in Simulink separat simuliert werden muss, wurde diese Routine über Matlab automatisiert. Das zugehörige Matlab Skript für die Automatisierungsroutine befindet sich im Anhang. Dabei wurde die Auswertung von Tabelle 10 automatisiert, da mit diesen Eingangsvolumenströmen das Modell durch den unbekanntem Modellparameter angenähert wurde und somit viele Simulationsdurchläufe nötig waren. Bei der Automatisierungsroutine

handelt es sich um eine Schleife, welche bei jedem Durchlauf die jeweilige Zeile der Inputmatrix einliest, die Simulation in Simulink startet und die simulierten Katalysatortemperaturen der einzelnen Reaktoren wieder an Matlab übergibt. Die Matrix der simulierten Temperaturen wurde anschließend in eine Excel Tabelle exportiert, um die simulierten Ergebnisse mit jenen der Versuche zu vergleichen. Diese Routine wurde ebenfalls für die Ergebnisse der Gaszusammensetzung durchgeführt.

5.2 Empirische Ermittlung des unbekanntem Modellparameters

Die Reaktoren wurde in dieser Masterarbeit in Bezug auf die Enthalpiebilanz als sogenannte Grey-Box definiert, wobei die Wärmetransportvorgänge in der Inertschüttung oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung berücksichtigt wurden. Mit dieser Betrachtung und mit der mathematischen Formulierung der Kühlleistung aus Abschnitt 4.3.3 hängen die Simulationsergebnisse nur noch von einem unbekanntem Parameter ab. Dieser unbekannt Parameter ist die effektive Wärmeleitung durch die Inertschüttung und kann im weiteren Verlauf optimiert werden, um eine empirische Gültigkeit des Modells zu erhalten. Um die Korrelation der effektiven Wärmeleitung aufzustellen müssen zunächst die benötigten Wärmeleitfähigkeiten, welche für die korrekten Katalysatortemperaturen notwendig sind, ermittelt werden. Dazu werden die in den Versuchen gemessenen Temperaturen an der Stelle TI 5 nach Abbildung 13 herangezogen. Im Anschluss wurde mittels der Inputvolumenströme aus Tabelle 10 die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und die Differenz der sensiblen Wärme ΔQ_{sens} simuliert. Tabelle 12 stellt die benötigten Enthalpien und die gemessenen Versuchstemperaturen für die empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit gegenüber.

Tabelle 12: Enthalpien und Katalysatortemperaturen zur Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit

GHSV [1/h]	H/C	Type	Reaktor 1				Reaktor 2				Reaktor 3			
			ΔQ_{sens} [W]	$\Delta_R H$ [W]	Q_{ab} [W]	T_{kat} [°C]	ΔQ_{sens} [W]	$\Delta_R H$ [W]	Q_{ab} [W]	T_{kat} [°C]	ΔQ_{sens} [W]	$\Delta_R H$ [W]	Q_{ab} [W]	T_{kat} [°C]
HF1			-26,1	145,1	119,0	380,0	-16,6	0,0	-16,6	300,0	-15,1	0,0	-15,1	300,0
HF2			23,0	176,5	199,5	380,0	-9,5	0,0	-9,5	300,0	-8,2	0,0	-8,2	300,0
HF3			49,0	197,0	246,0	400,0	-5,4	0,0	-5,4	300,0	-4,3	0,0	-4,3	300,0
4000	1	GG	150,8	403,1	553,9	520,0	49,1	18,1	67,2	365,0	19,9	0,8	20,6	264,1
4000	1,02	GG	151,4	423,0	574,4	522,0	66,3	26,3	92,7	338,6	2,0	2,1	4,0	288,4
4000	1,04	GG	146,0	416,2	562,2	521,1	68,4	34,1	102,5	337,9	-0,4	2,7	2,2	290,9
4000	1,05	GG	143,5	415,1	558,6	521,4	68,3	35,5	103,8	338,7	0,5	3,3	3,8	301,1
4000	1,06	GG	141,5	401,4	542,9	520,9	64,7	30,4	95,1	338,7	-1,5	2,5	1,0	315,4
4000	1,08	GG	139,9	389,6	529,5	518,9	61,0	34,3	95,3	344,7	-7,4	2,7	-4,7	322,1
4000	1,09	GG	138,3	392,0	530,3	520,2	60,0	31,1	91,0	356,1	-12,0	0,5	-11,5	326,4
4000	1,1	GG	134,2	390,4	524,6	526,1	60,6	35,5	96,0	364,8	-13,6	0,0	-13,6	328,4
4000	1	TG	87,9	463,9	551,8	618,0	64,0	46,8	110,8	398,0	15,9	5,2	21,1	276,8
4000	1,02	TG	86,5	462,1	548,6	617,0	61,6	48,0	109,5	400,0	20,1	25,6	45,8	306,5
4000	1,04	TG	94,6	461,3	555,9	609,0	67,5	42,2	109,7	405,1	-0,3	4,9	4,6	303,1
4000	1,05	TG	83,3	455,0	538,3	616,3	56,1	45,2	101,3	392,5	5,7	4,9	10,6	266,4
4000	1,06	TG	82,1	454,3	536,4	615,5	56,3	45,5	101,8	389,4	3,0	2,4	5,3	272,8
4000	1,09	TG	87,6	461,9	549,5	605,5	52,4	39,3	91,7	391,1	-11,3	1,8	-9,4	291,5
5000	1	GG	149,6	451,8	601,4	572,7	36,4	53,2	89,6	407,9	13,9	12,8	26,8	349,9
5000	1,02	GG	142,2	452,5	594,7	578,7	30,2	48,8	79,0	357,9	1,6	67,2	68,8	286,9
5000	1,04	GG	137,5	453,6	591,1	578,6	26,9	45,1	71,9	349,2	-7,0	7,8	0,8	259,1
5000	1,05	GG	138,7	452,3	591,0	576,9	26,0	47,5	73,4	340,3	-9,1	4,9	-4,2	339,5
5000	1,06	GG	130,8	447,9	578,7	580,0	22,0	49,0	71,0	367,3	-6,9	9,8	2,9	302,8
5000	1,09	GG	126,7	447,6	574,3	579,7	31,8	50,4	82,2	371,8	-19,6	12,1	-7,5	292,6
Shut down		N2	-21,5	0,0	-21,5	300,0	-7,8	0,0	-7,8	300,0	-7,3	0,0	-7,3	300,0

Die durch den axialen und radialen Wärmetransport abzutransportierende Wärme Q_{ab} ergibt sich aus der Summe von ΔQ_{sens} und $\Delta_R H$. Die ersten drei Einträge in Tabelle 12 sind die Ergebnisse der einzelnen Hochfahrsschritte. Der letzte Eintrag betrachtet das Abfahren nach der Methanisierung. Zwischen akkumulierter Enthalpie in der Katalysatorschüttung und der ausgetauschten Enthalpie mit der Umgebung mit der zugehörigen gemessenen Katalysatortemperatur stellt sich ein Gleichgewicht ein. Da der Wärmeübergangskoeffizient über die Nußeltbeziehung in Formel 57 als Funktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit ausgedrückt wird, ist dieser die einzige unbekannte Modellvariable und kann durch Variation so angepasst werden, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit, bei der sich das Gleichgewicht einstellt, wurde mittels Zielwertsuche in einem automatisierten Excel Makro ermittelt. Um die benötigten effektiven Wärmeleitfähigkeiten in das Modell implementieren zu können muss eine Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit und den Stoffeigenschaften bzw. den Betriebsparametern des Modells gefunden werden. Es wurde angenommen, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit von der, in den Reaktor eintretenden, Wärmeleitfähigkeit des Gases in $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ und dem eintretenden Volumenstrom in $\left[\frac{l}{min}\right]$ abhängt. Um eine zweidimensionale Korrelation für diese Annahmen aufzustellen, die von mehr als einem Parameter abhängt, wurden für die X-Werte der Korrelation, die Beziehungen in Formel 59 und Formel 60 definiert.

$$X_{R1} = \lambda_{gas} + 0,0008 * V_{in} \quad \text{Formel 59}$$

$$X_{R2\&R3} = (100 * \lambda_{gas} - 0,22 * V_{in}) + 10 \quad \text{Formel 60}$$

Formel 59 bezieht sich hierbei auf den ersten Reaktor und Formel 60 auf den zweiten und dritten Reaktor. Da sich in den Versuchen eine sehr starke Temperaturänderung im dritten Reaktor zeigte, wie es auch in Tabelle 12 ersichtlich ist, ergibt sich folglich auch eine starke Streuung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten. Aus diesem Grund kann für den dritten Reaktor keine aussagekräftige Korrelation gefunden werden. Da in diesem Reaktor nur mehr sehr wenige Eduktgase umgesetzt werden und die damit einhergehende Reaktionsenthalpie gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Temperaturänderung aufgrund der Methanisierung gering ist. Somit liegt es nahe, dass die versuchsbedingten Temperaturschwankungen von äußeren Beeinflussungen oder durch die Art der Betriebsweise hervorgerufen worden sind, welche im Modell jedoch nicht berücksichtigt werden. Aus den erwähnten Gründen wurde für den dritten Reaktor dieselbe Korrelation wie für den zweiten Reaktor implementiert. Abbildung 35 und Abbildung 36 veranschaulichen die Darstellung der benötigten effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der in Formel 59 und Formel 60 festgelegten Beziehung.

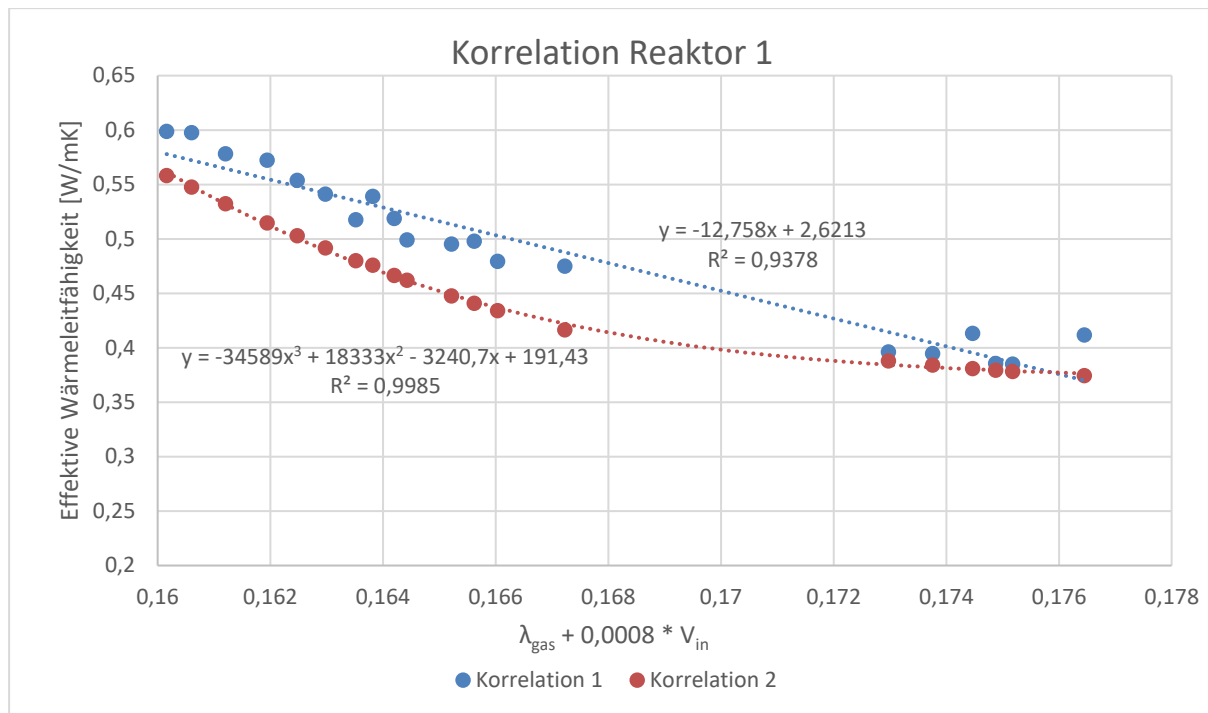


Abbildung 35: Empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des ersten Reaktors

Für die empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit wurden die Versuche mit Gichtgas bei GHSV 4000 – 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ und Tiegelgas bei GHSV 4000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ bei $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnissen zwischen 1 und 1,1 herangezogen. Die diesen Versuchen zugehörigen Eingangsvolumenströme finden sich in Tabelle 10. Die blauen Datenpunkte in Abbildung 35 zeigen die benötigten Wärmeleitfähigkeiten, bei Betrachtung der simulierten Enthalpien und der gemessenen Katalysatortemperatur. Die benötigten Daten wurden für eine erste Abschätzung der Katalysatortemperaturen linear interpoliert. Dieser lineare Zusammenhang wird in der nachfolgenden Arbeit als Korrelation 1 bezeichnet. Nach der ersten Simulation wurden die Katalysatortemperaturen angepasst, um die simulierten Temperaturen jener der Versuche besser anzugleichen. Vor allem im ersten Reaktor zeigten sich durchgängig zu niedrige Katalysatortemperaturen im Vergleich zu den gemessenen, weshalb die benötigten Wärmeleitfähigkeiten in Reaktor 1 deutlich reduziert wurden. In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die angepassten Datenpunkte in Rot gekennzeichnet. Für die Anpassung an die Datenpunkte wurde im ersten Reaktor ein Polynom 3. Grades verwendet, wohingegen bei Reaktor 2 weiterhin eine lineare Regression verwendet wurde.

Wie in Abbildung 36 zu erkennen, ist die Streuung im zweiten Reaktor bereits groß, woraus zu schließen ist, dass auch der zweite Reaktor bereits stark von äußeren Einflüssen sowie der Betriebsweise abhängig ist. Da in Reaktor 2 noch relevante Mengen an Eduktgas methanisiert werden und somit auch signifikante Mengen an Reaktionsenthalpie frei werden, konnte durch Anpassung der gemessenen Katalysatortemperaturen auf ungefähr +/- 15 °C die Streuung deutlich gemindert werden. Dies führt zu einer verbesserten Korrelation, wie sie in Abbildung 36 ersichtlich ist. Eine Anpassung der gemessenen Katalysatortemperaturen war für Reaktor 1 nicht erforderlich.

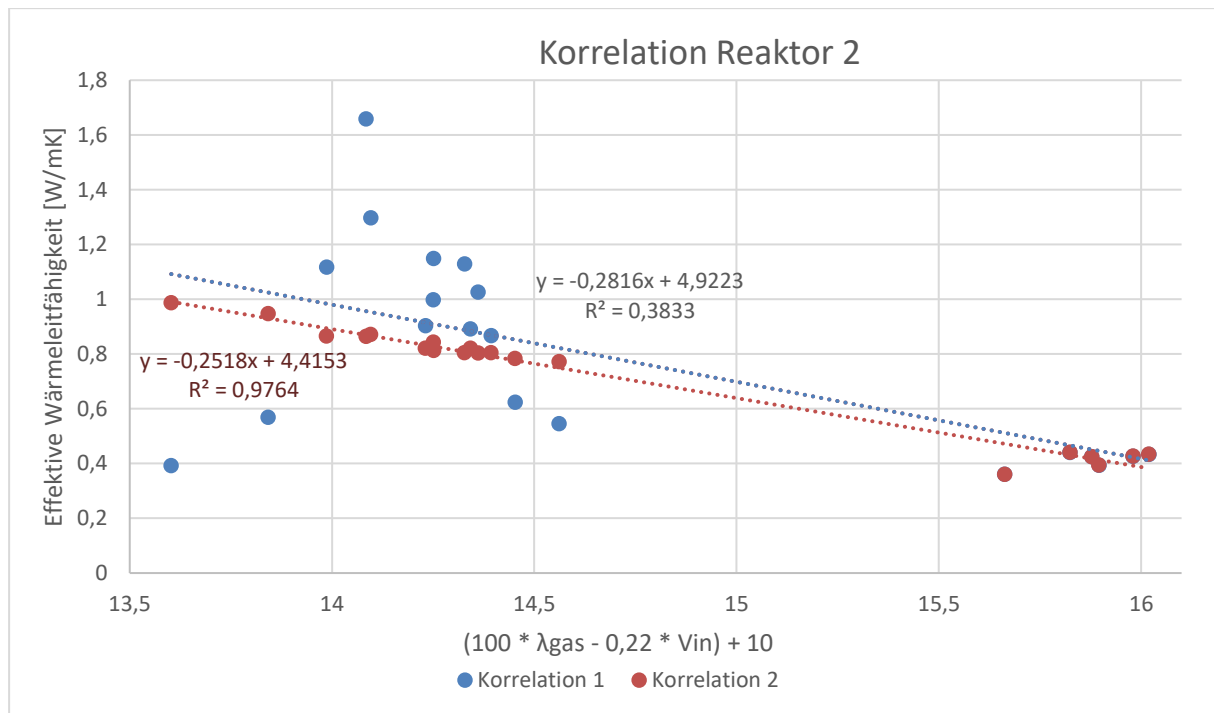


Abbildung 36: Empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des zweiten Reaktors

Die sich aus diesen Korrelationen ergebenden Zusammenhänge sind in Formel 61 für den ersten Reaktor und in Formel 62 für den zweiten Reaktor dargestellt. Für die Variablen X_{R1} und $X_{R2\&R3}$ gelten die Beziehungen aus Formel 59 und Formel 60.

$$\lambda_{eff} = -34589 * X_{R1}^3 + 18333 * X_{R1}^2 - 3240,7 * X_{R1} + 191,43 \quad \text{Formel 61}$$

$$\lambda_{eff} = -0,2518 * X_{R2\&R3} + 4,4153 \quad \text{Formel 62}$$

Da die Streuung der benötigten effektiven Wärmeleitfähigkeit in Reaktor 3 so groß ist, dass es nicht möglich ist eine aussagekräftige Korrelation zu finden, wurde für den dritten Reaktor ebenso der gleiche Zusammenhang wie für den zweiten Reaktor nach Formel 62 definiert. Im ersten Reaktor gilt die Korrelation auch für den Hochfahrprozess, wohingegen die effektiven Wärmeleitfähigkeiten für den zweiten und dritten Reaktor in diesen Phasen konstant auf $0,5 \frac{W}{m \cdot K}$ gesetzt wurden. Beim kontrollierten Abfahren des Modells, bei dem die Anlage mit N_2 gespült wird, wird die effektive Wärmeleitfähigkeit in allen Reaktoren auf konstant $0,5 \frac{W}{m \cdot K}$ gesetzt. Die Zusammenhänge in Formel 61 und Formel 62, welche in der folgenden Arbeit als Korrelation 2 bezeichnet werden, wurden in Simulink implementiert und in Abschnitt 5.4 ausgewertet.

Um die simulierten Temperaturen den Versuchstemperaturen weiter anzunähern, wurde eine weitere Korrelation implementiert. Hierbei wird nicht für den gesamten Datensatz aus Tabelle 10 ein Zusammenhang gesucht, sondern die Eingangsvolumenströme werden nach Gastyp unterteilt. Die neue Korrelation sucht für die benötigten effektiven Wärmeleitfähigkeiten jedes Gastyps einen getrennten Zusammenhang. Dabei wird zwischen Gichtgas (GG), Tiegelgas

(TG), einem Gasmisch (MIX), sowie den Gasen der einzelnen Hochfahrstritte (HF) nach Tabelle 3 und der N₂ Spülung des Abfahrvorgangs unterschieden. Im Falle des Gichtgases, wird dieses zusätzlich in die beiden Raumgeschwindigkeiten GHSV 4000 und 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ unterteilt. Für diese Betrachtung wurde angenommen, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung lediglich von der Wärmeleitfähigkeit des in den Reaktor eintretenden Gases abhängig ist. Die Korrelationen der getrennten Betrachtung sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Gastyps

Type	Reaktor 1 $\lambda_{eff} \left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	Reaktor 2 $\lambda_{eff} \left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	Reaktor 3 $\lambda_{eff} \left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$
GG (GHSV 4000)	$-21,315 * \lambda_{gas,in} + 3,6954$	$-168,88 * \lambda_{gas,in} + 12,578$	2,5
GG (GHSV 5000)	$-11,169 * \lambda_{gas,in} + 2,11$	$-79,379 * \lambda_{gas,in} + 6,631$	2,5
TG	0,385	$17,387 * \lambda_{gas,in} - 1,0255$	2,0
MIX	$-11,169 * \lambda_{gas,in} + 2,11$	$-79,379 * \lambda_{gas,in} + 6,631$	2,5
HF1	0,34	1,6	1,0
HF 2	0,3446	1,34	1,0
HF3	0,3837	0,61	1,0
N ₂	0,7	0,7	0,7

Durch die getrennte Betrachtung wird die Streuung verringert und somit die simulierten Temperaturen jenen der Versuche angenähert. Die Zusammenhänge bzw. die konstanten effektiven Wärmeleitfähigkeiten in Tabelle 13 werden für die weitere Betrachtung als Korrelation 3 bezeichnet. Wie bereits in Abschnitt 4.4.3 erwähnt, werden die effektiven Wärmeleitfähigkeiten des i³upgrade Modells für Gichtgas und Tiegelgas als konstant betrachtet. In Abschnitt 5.5 werden die simulierten Temperaturen der unterschiedlichen Korrelationen ausgewertet und mit jenen der gemessenen Versuchstemperaturen verglichen.

5.3 Auswertung und Validierung des zeitlichen Temperaturverlaufs

In diesem Abschnitt wird der simulierte Temperaturverlauf des Modells ermittelt und mit einem Verlauf eines Versuchsdatensatzes validiert. Im Zuge der Masterarbeit wurde nun neben der Ermittlung der stationären Temperaturen, welche sich durch die Methanisierung der einzelnen

Eingangsvolumenströme und Wasserstoffüberschüsse ergibt, ebenfalls das zeitliche Temperaturverhalten ausgewertet. Der zeitliche Temperaturverlauf erstreckt sich über die drei Phasen des Hochfahrens, dem Methanisierungsbetrieb und dem abschließenden Herunterfahren der Anlage mit reinem N₂. Abbildung 37 zeigt die Temperaturentwicklung der Katalysatorschüttungen aller Reaktoren. Hierbei handelt es sich um die simulierte Methanisierung von Gichtgas mit 5 % Wasserstoffüberschuss und einer Raumgeschwindigkeit von 4000 $\left[\frac{1}{h}\right]$. Die Auswertung des zeitlichen Temperaturverlaufs bezieht sich auf Korrelation 2, bei der die effektive Wärmeleitfähigkeit über den gesamten Eingangsdatensatz korreliert wurde.

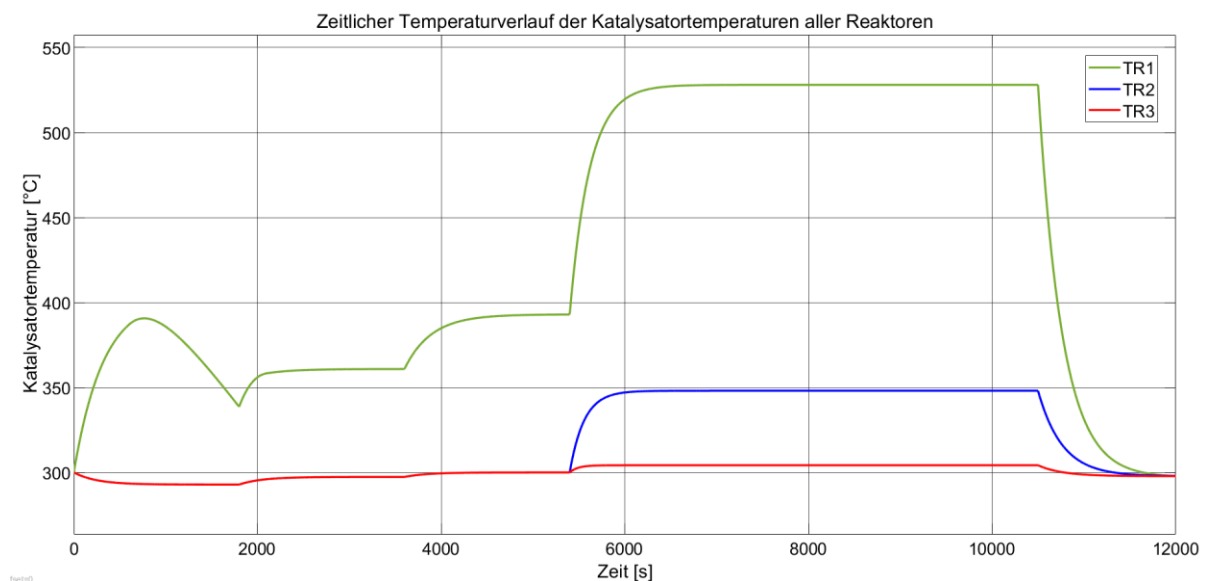


Abbildung 37: Zeitlicher Temperaturverlauf der Katalysatorschüttungen aller Reaktoren

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, wird die Methanisierungsanlage mit großem Wasserstoffüberschuss hochgefahren, welcher schrittweise abgesenkt wird. In jedem Schritt des Hochfahrens wird mit der vorgegebenen Zusammensetzung für 30 Minuten mit einem konstanten Volumenstrom von $8,9 \left[\frac{l}{min}\right]$ methanisiert. Durch die stufenweise Absenkung des Wasserstoffüberschusses kommt es bei jedem Schritt ebenso zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie, wodurch ein kontrollierter Anstieg der Katalysatortemperatur realisiert wird. Der starke Temperaturanstieg des ersten Reaktors am Beginn des ersten Hochfahrsschritts ist darauf zurückzuführen, dass das Heizelement für ungefähr 15 Minuten während des ersten Schritts aktiv bleibt und erst danach ausgeschaltet und weggeklappt wird. Ab diesem Punkt fällt die Temperatur der Katalysatorschüttung im ersten Reaktor wieder ab und steigt danach aufgrund der erhöhten Reaktionsenthalpie wieder an. Da während des Hochfahrens mit hohen H₂-Überschüssen und geringem Volumenstrom methanisiert wird, kann das gesamte Eduktgas bereits in Reaktor 1 umgesetzt werden. Aus diesem Grund entsteht in Reaktor 2 und 3 keine Reaktionsenthalpie, wodurch die Heizelemente dieser Reaktoren permanent in Betrieb sind und die Katalysatortemperaturen während des Hochfahrens konstant auf 300 °C bleiben. Durch den Hochfahrvorgang erwärmt sich der

Katalysator im ersten Reaktor von 300 auf knapp unter 400 °C. Nach Ende des Hochfahrprozesses, welcher 5400 Sekunden (90 Minuten) in Anspruch nimmt, wird ein Eduktgas nach Tabelle 10 simuliert. Durch die stark exotherme Methanisierungsreaktion kommt es vor allem im ersten Reaktor zu einem starken Temperaturanstieg, da der Großteil der Edukte bereits in diesem Reaktor umgesetzt werden. In den nachfolgenden Reaktoren stehen somit nur geringere Mengen an Edukten für eine Methanisierung zur Verfügung. Daher wird in Reaktor 2 und 3 nur wenig Reaktionsenthalpie frei, wodurch diese permanent geheizt werden. Nach der Methanisierung der Eduktgase über einen Zeitraum von 10.500 Sekunden (ungefähr 3 Stunden) kommt es zu einem starken Temperaturabfall, aufgrund der Spülung der Anlage mit N₂. Um einen noch stärkeren Temperaturabfall zu vermeiden, wird die Heizung des ersten Reaktors beim Herunterfahren wieder eingeschaltet. Da in den Reaktoren 2 und 3 während dem Hochfahrvorgang keine Methanisierung stattfindet, wurde der zeitliche Temperaturverlauf inklusive vorgeschalteter Hochfahrprozedur anhand des ersten Reaktors validiert. Für den Vergleich des simulierten Temperaturverlaufs wurde ein Versuch vom 18.10.2019 herangezogen. Für Reaktor 2 und 3 ist es ausreichend die stationären Katalysatortemperaturen der einzelnen Versuchspunkte in Abschnitt 5.5 zu validieren. Abbildung 42 zeigt den Temperaturverlauf des Katalysators an der Stelle (T15) als strichlierte Linie und den simulierten Temperaturverlauf bei 5 % H₂-Überschuss und einem GHSV von $4000 \left[\frac{1}{h} \right]$.

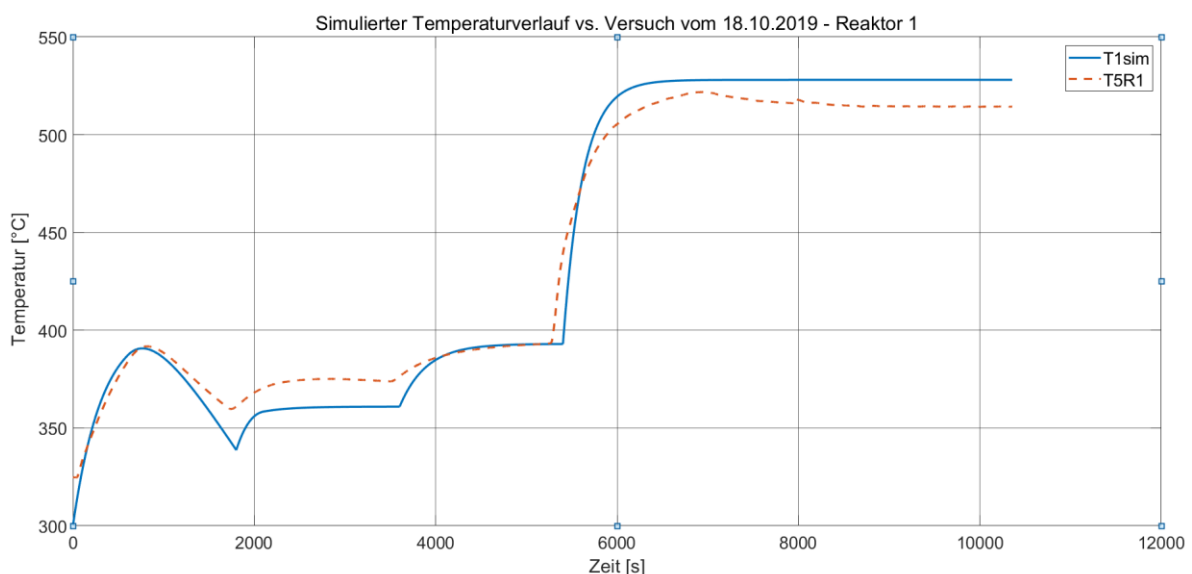


Abbildung 38: Vergleich von realem zu simulierten Temperaturverlauf

Hierbei kann festgehalten werden, dass neben den Temperaturen auch die Temperaturgradienten sehr gut angenähert werden konnten. Der stärkere Temperaturabfall am Ende des ersten und am Beginn des zweiten Hochfahrstschritts, lässt sich auf das Ausschalten des Heizpanels zurückführen. Im Modell ist der Abschaltvorgang als linearer Temperaturabfall der Reaktorwand von 310 °C auf 200 °C zwar berücksichtigt, gilt aber nur als Annäherung, da die Reaktorwand in der Realität nicht linear abkühlt. Somit kommt es in diesen Bereichen zu stärkeren Abweichungen. Bei der Auswertung der Versuche war

ersichtlich, dass die Temperaturmessung bei der Methanisierung leicht überschwingt und sich Stationarität erst danach einstellt. Dieses Phänomen konnte mit der Simulationsart des Modells nicht abgebildet werden. Die simulierte stationäre Katalysatortemperatur konnte diesem Versuch mit einer Abweichung von 13,5 °C angenähert werden. Da es sich bei dem Versuch am 18.10.2019 um eine dynamische Versuchsreihe handelt und der für die Simulationsauswertung relevante Bereich extrahiert wurde, konnte die Abkühlung beim Abfahren der Anlage nicht validiert werden. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Starttemperaturen im Modell auf 300 °C festgesetzt wurden, die Starttemperatur des Versuchs jedoch bei 325 °C liegt.

5.4 Auswertung und Validierung der Produktgase

In diesem Abschnitt wird das Produktgas, welches durch den Methanisierungsvorgang entsteht, ausgewertet und mit Versuchsdaten validiert. Die simulierte Zusammensetzungen errechnen sich im Modell aus der Stoffbilanz, nach Abbildung 27, mit Hilfe der hinterlegten Versuchsumsätze. Abbildung 39 zeigt den Methangehalt des Produktgases bei variierenden $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnissen, welches den dritten Reaktor verlässt. Diese Darstellung bezieht sich auf das Simulink Modell der Reaktorkaskade, nach den Grenzbedingungen aus Tabelle 5. Das Modell beinhaltet auch die Methanisierung von Gichtgas bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$, dieser wurden bei der Auswertung in Abbildung 39 jedoch nicht berücksichtigt, da die variierenden Raumgeschwindigkeiten im Zuge des i³upgrade Modells ausgewertet wurden. Des Weiteren wurden für die Auswertung nur H₂-Überschüsse bis 6 % berücksichtigt, da für die darüberliegenden Wasserstoffüberschüsse keine einheitlichen Versuchsumsätze für Gichtgas und Tiegelgas vorlagen und somit nur bedingt vergleichbar sind.

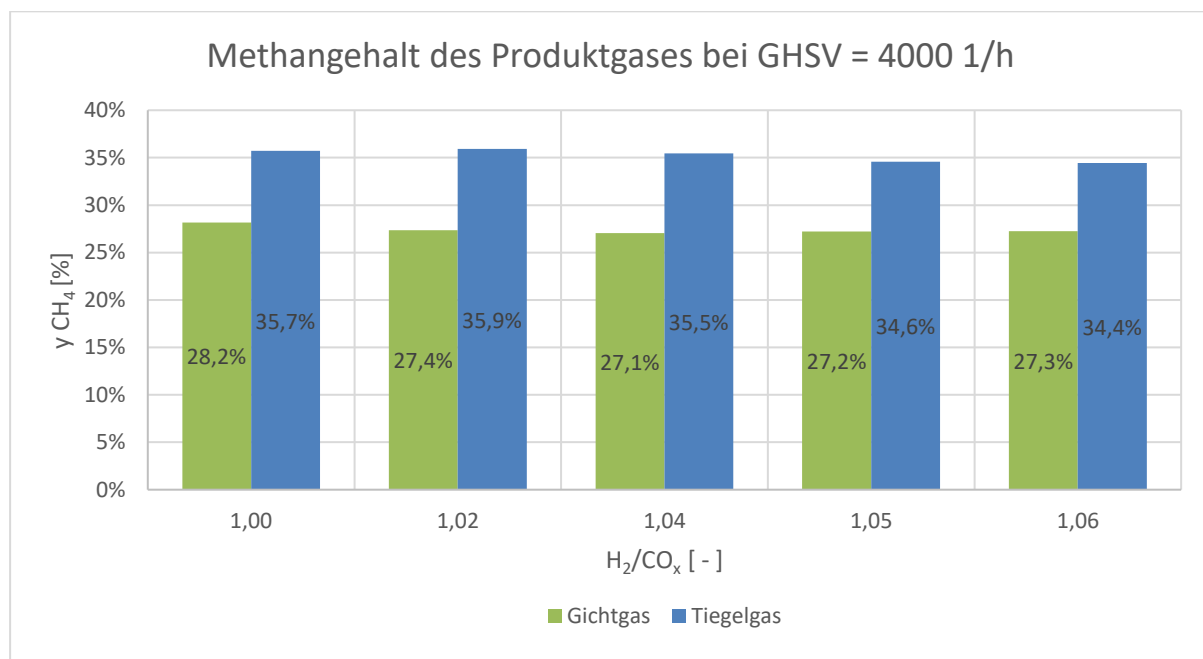


Abbildung 39: Methangehalt des Produktgases bei variierenden H₂/CO_x Verhältnissen

Hierbei ist zu erkennen, dass der Methangehalt sowohl für Gichtgas als auch für Tiegelgas im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses ($\frac{H_2}{CO_x} = 1,00$) am größten ist und mit steigendem Wasserstoffüberschuss leicht abfällt. Durch einen erhöhten Wasserstoffgehalt kann dieser nicht mehr komplett umgesetzt werden, wodurch sich mehr Wasserstoff im Produktgas befindet. Es wird auch deutlich, dass bei der Methanisierung von Tiegelgas prozentual mehr Methan entsteht, was auch bei der Auswertung von variierenden Raumgeschwindigkeiten in Abbildung 40 zu erkennen ist. Abbildung 40 zeigt die Auswertung des i³upgrade Modells nach den Grenzbedingungen aus Tabelle 5 für einen H₂-Überschuss von 4 % im Eduktgas. Die ermittelten Eingangsvolumenströme vom Dispatch Controller werden immer mit diesem Verhältnis an das Modell übergeben. Somit liegt die Dynamik in diesem Modell an den eintretenden Volumenströmen. Für einen H₂-Überschuss von 4 % existieren Messungen der Gasanalytik über die gesamte GHSV Bandbreite, jedoch nicht für die Katalysatortemperaturen. Im Falle des Gichtgases würden auch Daten für eine Raumgeschwindigkeit von 2000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ vorliegen. Da dieser GHSV bei Tiegelgas nicht vorliegt, wurde dieser aus Gründen der Vergleichbarkeit in Abbildung 40 nicht ausgewertet. Auch hierbei handelt es sich um den Methangehalt des Produktgases, welches den dritten Reaktor verlässt.

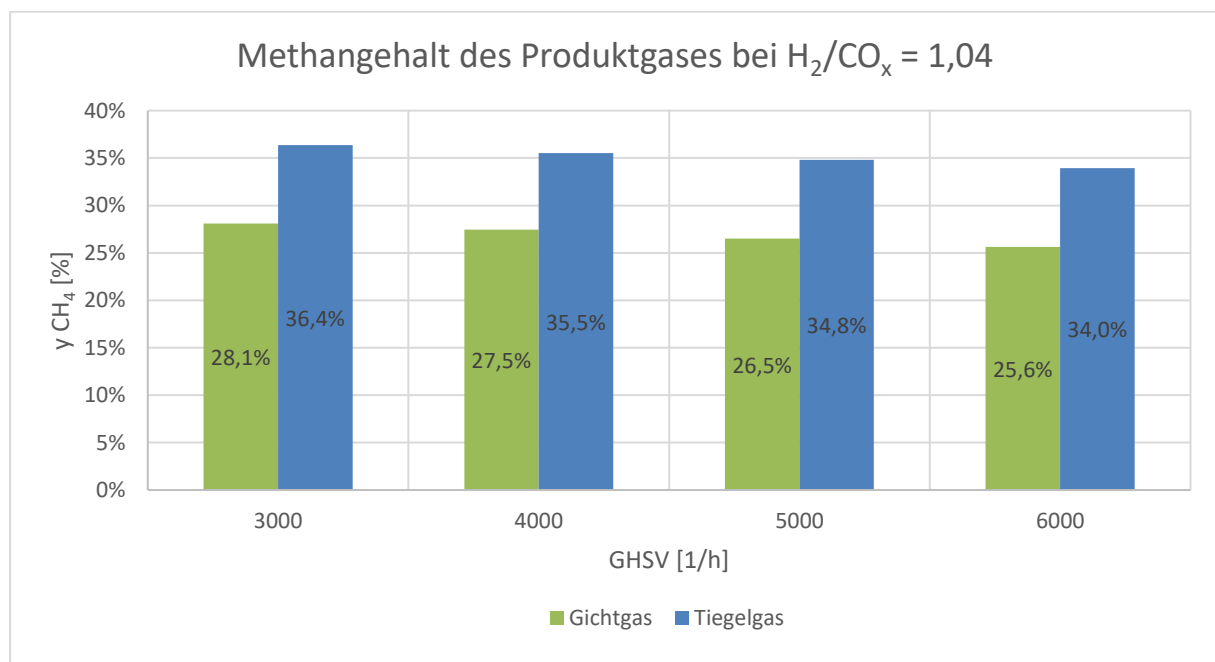


Abbildung 40: Methangehalt des Produktgases bei variierenden Raumgeschwindigkeiten

Sowohl für Tiegelgas als auch für Gichtgas nimmt der Methangehalt im Produktgas mit steigender Raumgeschwindigkeit (GHSV) ab. Dies kann damit begründet werden, dass bei höheren Raumgeschwindigkeiten die Strömungsgeschwindigkeit durch den Reaktor steigt und sich somit die Verweilzeit der Reaktionsgase im Katalysator verkürzt. Durch den kürzeren Kontakt der Eduktgase mit dem Katalysator können weniger Edukte umgesetzt werden. Sowohl für steigende GHSV Werte und $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnisse ist die Abnahme des Methangehaltes im Produktgas minimal, da durch die serielle Verschaltung der Reaktoren eine nicht

vollständige Umsetzung der Eduktgase durch die nachfolgenden Reaktoren kompensiert werden kann. Die beiden Modelle zeigen im Bereich der austretenden Stoffströme mit Berücksichtigung des Wasserstoffüberschusses und der Raumgeschwindigkeit ein qualitativ richtiges Verhalten. Um die Produkt- und Zwischenproduktgaszusammensetzung mit Versuchsdaten zu validieren, wurde aus Tabelle 10 der Versuch von Gichtgas mit einer Raumgeschwindigkeit von $4000 \left[\frac{1}{h} \right]$ und einem H_2 -Überschuss von 5 % mit dem Simulink Modell der Reaktorkaskade simuliert. Dieser Versuchspunkt bezieht sich auf die aktuelle Reaktorkonfiguration B und liefert vergleichbarere bzw. nachvollziehbarere Ergebnisse. Für die Validierung der Stoffbilanz wurden die Zusammensetzungen der Produkte, sowie Zwischenprodukte nach den jeweiligen Reaktorstufen, mit den durch die Gasanalytik gemessenen Zusammensetzungen des Versuchspunktes verglichen. Abbildung 41 zeigt die Eduktgaszusammensetzung, sowie den Vergleich der simulierten Ergebnisse mit jenen des realen Versuchs nach jeder Reaktorstufe. Die Zusammensetzung des Eduktgases ist ident, da diese dem Modell als Inputvariablen übergeben werden.

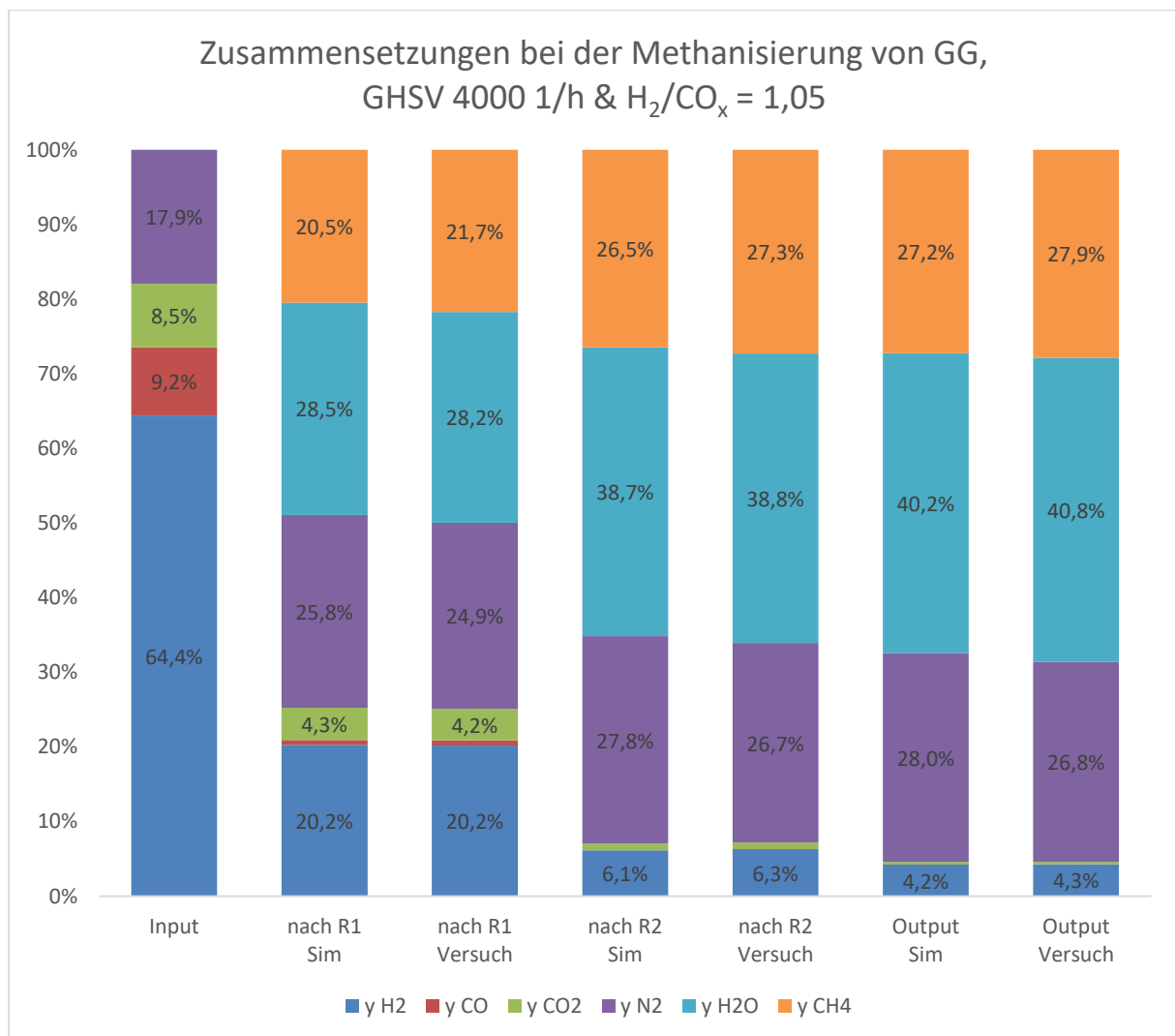


Abbildung 41: Eduktgas-, Produktgas- und Zwischenproduktgaszusammensetzung

Diese Gegenüberstellung veranschaulicht die Veränderung der Gaszusammensetzung nach den Methanisierungsreaktionen in den jeweiligen Reaktoren. Die Erhöhung des N_2 -Gehalts kommt aufgrund der volumenmindernden Methanisierungsreaktion zu Stande. Da N_2 in dieser Reaktion ein vollkommen inertes Verhalten besitzt und somit an der Reaktion nicht teilnimmt, erhöht sich dessen Gehalt nur aufgrund des geringeren Volumenstroms am jeweiligen Reaktoraustritt. Des Weiteren ist in Abbildung 41 zu erkennen, dass der Großteil des Eduktgases bereits im ersten Reaktor umgesetzt wurde. Der zweite Reaktor bekommt demnach nur noch geringe Mengen an zu methanisierenden Edukten. Daraus folgt, dass es im dritten Reaktor zu keiner signifikanten Methanisierung von Edukten kommt. In Abbildung 41 ist zu erkennen, dass bereits nach dem ersten Reaktor fast das gesamte Kohlemonoxid umgesetzt wurde. Der CO Gehalt nach Reaktor 1 liegt unter einem Prozent und wurde in Abbildung 48 nicht angeführt. In Reaktor 2 wird neben den geringen Mengen an CO auch beinahe das gesamte CO_2 umgesetzt, wodurch trotz dem vorhandenen H_2 dem dritten Reaktor nur minimale Mengen an kohlenstoffhaltigen Stoffen zur Methanisierung zur Verfügung stehen. Im Produktgas liegt bei diesen Eingangsvolumenströmen ein Wasserstoffgehalt von rund 4 % vor. Die durch die Gasanalytik gemessene Zusammensetzung des Reaktionsgases ist in Abbildung 41 direkt neben den Balken der simulierten Zusammensetzungen. Die Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen Gaszusammensetzungen sind mit den verwendeten Versuchsergebnissen und den als Input verwendeten Daten zu begründen. Während für die Eduktgase und somit auch für den Modellinput die aufgegebenen Volumenströme der Massendurchflussregler herangezogen wurden, sind die Zusammensetzungen der Produkt- und Zwischenproduktgase mittels Gasanalytik gemessen worden. Durch die unterschiedliche Betrachtung ergaben sich die erwähnten Abweichungen. Im Verlauf der Modellbildung wurde versucht jene Eingangsvolumenströme zu verwenden, welche von der Gasanalytik gemessen wurden. Durch die Messungenauigkeiten der Gasanalytik und der Tatsache, dass diese immer einen geringen Anteil an CH_4 im Eduktgasstrom misst und sich durch diese Ungenauigkeiten keine validen Wasserstoffüberschüsse simulieren lassen, wurden diese Messungen nicht als Modellinput herangezogen. Für die Anforderungen an das Simulink Modell sind diese Abweichungen tolerierbar und bilden die Methanisierungsanlage hinreichend genau ab.

5.5 Auswertung und Validierung der stationären Katalysatortemperaturen

In diesem Abschnitt wird das simulierte Modell mit den Eingangsvolumenströmen aus Tabelle 10, über die effektive Wärmeleitfähigkeit aus Abschnitt 5.2 in Bezug auf die Katalysatortemperatur angenähert. Dabei wurden die Korrelationen der einzelnen Reaktoren aus Formel 59 und Formel 60 simuliert und mit den gemessenen Versuchstemperaturen der Katalysatoren verglichen. Das Ziel war es die Katalysatortemperaturen auf +/- 15 °C anzunähern und somit das Modell empirisch zu validieren. Im Falle des i³upgrade Modells wurden die Katalysatortemperaturen lediglich ausgewertet, da für eine aussagekräftige Validierung zu wenige Versuchsdaten zur Verfügung standen. Somit galt es für das i³upgrade Modell ein qualitativ richtiges Verhalten zu ermitteln.

Wie bereits erwähnt, werden für die Validierung des Modells die gemessenen Versuchstemperaturen der Reaktorkonfiguration B herangezogen. Bei den Versuchsreihen dieser Konfiguration liegen Temperaturmessungen über einen weiten Bereich von $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnissen vor. Für den Vergleich der simulierten mit den gemessenen Katalysatortemperaturen, wird die in Abbildung 13 dargestellte Temperaturmessung des Multithermoelements an der Stelle des Temperaturindikators 5 (TI5) verwendet. Nach Analyse der Temperaturmessungen des Multithermoelements sind die Temperaturen an dieser Stelle gewählt worden, da sich diese Stelle nahe der Maximaltemperatur befindet und vergleichbare Messungen vorliegen. Nachfolgend werden die simulierten Katalysatortemperaturen der unterschiedlichen Korrelationen mit den Versuchstemperaturen für jeden Reaktor und auch separat für Tiegelgas bei einer Raumgeschwindigkeit von $4000 \left[\frac{1}{h} \right]$ und Gichtgas bei den Raumgeschwindigkeiten 4000 und $5000 \left[\frac{1}{h} \right]$ verglichen. Wie bei der Auswertung des zeitlichen Temperaturverlaufs in Abbildung 37 ersichtlich, liegt Stationarität vor, wenn sich die Temperatur über die Zeit nicht mehr verändert. Die Simulationsdauer muss daher mindestens so gewählt werden, dass sich eine Stationarität der Temperatur einstellt. Auch bei den Messungen an der realen Anlage muss dieser Aspekt berücksichtigt werden.

Abbildung 42 zeigt die stationären Katalysatortemperaturen des ersten Reaktors, welche sich bei der Methanisierungsreaktion einstellen. Die unterschiedlichen Strichtypen verdeutlichen die Korrelationen des jeweiligen Gastyps, wobei die unterschiedlichen Farben die Korrelationsart beschreiben, welche in Abschnitt 5.2 definiert wurden. Dabei stellen die roten Linien Korrelation 1, die violetten Linien Korrelation 2 und die orangen Linien Korrelation 3 dar. Die Balken visualisieren die gemessenen Versuchstemperaturen der einzelnen Gastypen. Es wird klar ersichtlich, dass die Temperaturentwicklung in der Katalysatorschüttung bei der Methanisierung von Tiegelgas stärker ist als bei der Methanisierung von Gichtgas. Da Tiegelgas höhere Anteile an Kohlenmonoxid besitzt, ist dies durch die größere Reaktionsenthalpie bei der Methanisierung von Kohlenmonoxid, laut Formel 4, zu erklären.

Bei Betrachtung der Methanisierung von Gichtgas bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, ist eine höhere Katalysatortemperatur bei der höheren Raumgeschwindigkeit zu beobachten. Dies liegt an der Tatsache, dass bei höheren Gasgeschwindigkeiten absolut mehr Edukte umgesetzt werden. Diese Temperaturerhöhung ist bei weiter steigenden Geschwindigkeiten begrenzt, da ab einem gewissen Punkt die Verweilzeit zu kurz wird, um die Edukte in einem genügenden Ausmaß umzusetzen. Des Weiteren ist anzunehmen, dass bei steigenden Geschwindigkeiten die Wärmeabfuhr, aufgrund eines besseren konvektiven Wärmeübergangs, begünstigt wird.

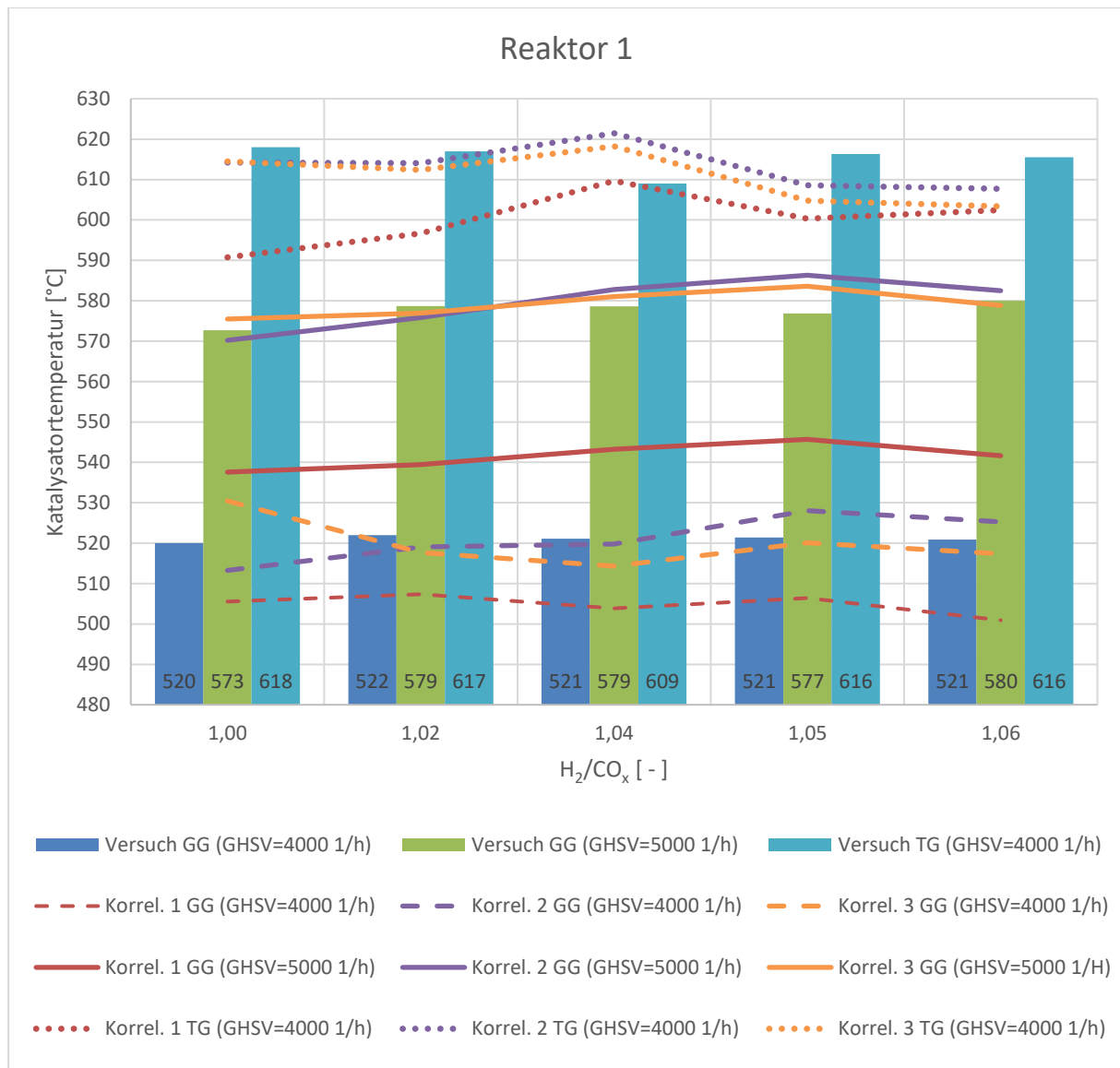


Abbildung 42: Validierung der simulierten Katalysatortemperaturen des ersten Reaktors

Es ist ersichtlich, dass die erste Annäherung an die Versuchstemperaturen durch Korrelation 1 durchgehend zu niedrige Ergebnisse der Katalysatortemperaturen liefert. Vor allem bei der Methanisierung von Gichtgas bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ kommt es zu einer starken Abweichung. Aus diesem Grund wurde durch mehrfache Anpassung, Simulation und Auswertung der Temperaturen Korrelation 2 ermittelt, welche bedeutend bessere Ergebnisse liefert. Mit dieser Korrelation konnten die simulierten Temperaturen im ersten Reaktor bei allen $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnissen auf ungefähr +/- 10 °C angenähert werden. Die getrennte Betrachtung der Gastypen von Korrelation 3 konnte im ersten Reaktor die Ergebnisse nicht signifikant verbessern. Bei der Methanisierung von Gichtgas mit einer Raumgeschwindigkeit von 4000 $\frac{1}{h}$ weisen die simulierten Katalysatortemperaturen in Reaktor 1 stärkere Schwankungen als die gemessenen auf. Bei der Methanisierung von Tiegelgas mit einem $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnis von 1,04 ist in Abbildung 42 ein qualitativ entgegengesetzter Verlauf der simulierten und gemessenen

Temperaturen der Katalysatoren zu beobachten. In diesem Bereich weicht die simulierte Temperatur der Korrelationen 2 und 3 geringfügig über 10 °C ab. Um dieses qualitative Temperaturverhalten zu erklären, wurde in Abbildung 43 die Reaktionsenthalpie mit den gemessenen Temperaturen in der Katalysatorschüttung verglichen. Da die Ergebnisse des Modells für die Stoffbilanz in Abschnitt 5.4 bereits validiert wurden und nur geringe Abweichungen aufweisen, können die simulierten Enthalpien für diese Betrachtung herangezogen werden. Der Vergleich bezieht sich auf die Methanisierung von Gichtgas und Tiegelgas mit einer Raumgeschwindigkeit von $4000 \left[\frac{1}{h} \right]$ im ersten Reaktor.

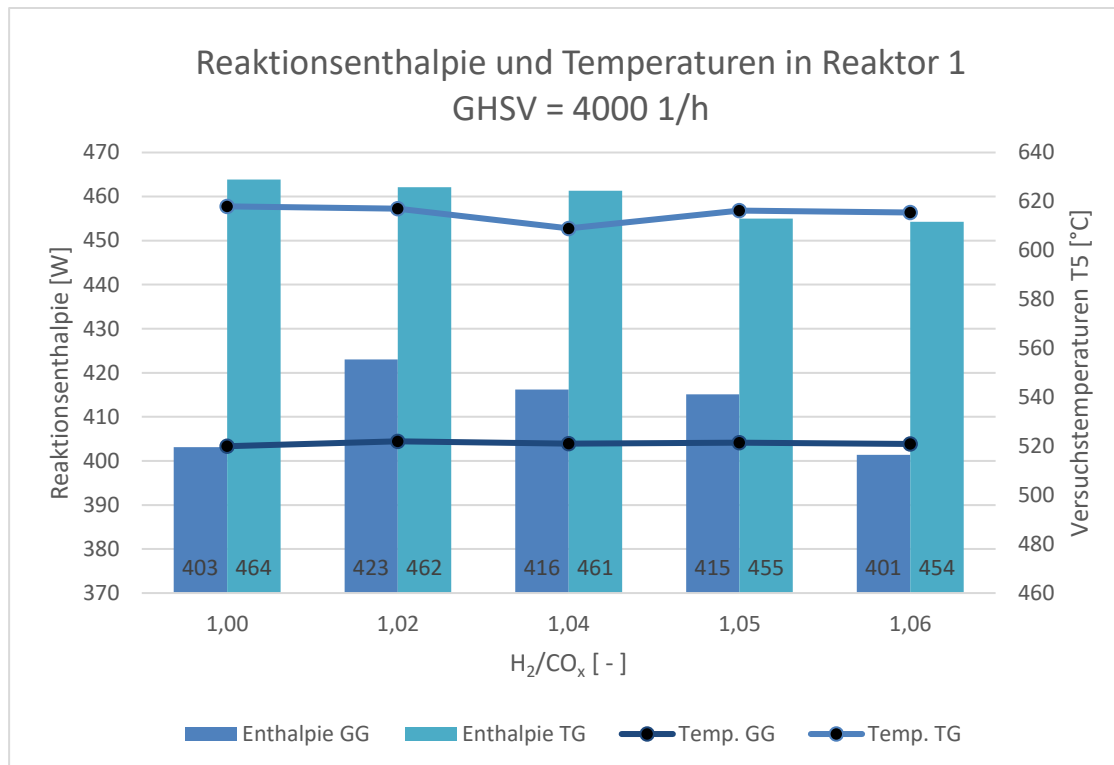


Abbildung 43: Vergleich der Reaktionsenthalpien mit den gemessenen Temperaturen

Im Falle des Gichtgases lässt sich trotz schwankender Reaktionsenthalpie ein beinahe konstanter Temperaturverlauf über variierende Wasserstoffüberschüsse beobachten. Somit reagiert der erste Reaktor sehr träge auf Enthalpieänderungen, wohingegen Reaktor 2 und 3 im weiteren Verlauf der Validierung in diesem Abschnitt sehr sensibel auf die Änderungen reagieren. Dadurch sind die simulierten stationären Temperaturen in Abbildung 42 größeren Schwankungen unterworfen als die in der Katalysatorschüttung gemessene Temperaturen. Beim Betrieb mit Tiegelgas bleiben die Reaktionsenthalpien bei einem Wasserstoffüberschuss bis 4 % annähernd konstant, jedoch fällt die Temperatur bei einem Überschuss von 4 % merklich ab. Ab einem $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnis von 1,05 kommt es zu einer Verringerung der Reaktionsenthalpie, wohingegen die gemessene Katalysatortemperatur steigt. Dieses gegensätzliche Verhalten, erklärt auch die Abweichung der simulierten Temperatur bei einem Wasserstoffüberschuss von 4 % in Abbildung 42.

Im Gegensatz zum ersten Reaktor, weist der zweite Reaktor bereits deutliche Temperaturschwankungen auf. Aus diesem Grund wird die empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit schwieriger und resultiert in größeren Abweichungen. Für den zweiten Reaktor sind daher Temperaturabweichungen von +/- 15 °C tolerierbar. Abbildung 44 veranschaulicht die stationären Temperaturen der drei Korrelationen bei variierenden Wasserstoffüberschüssen im zweiten Reaktor und vergleicht diese mit der gemessenen Temperatur in der Katalysatorschüttung. Die gemessenen Versuchstemperaturen von Gichtgas bei stöchiometrischen Bedingungen weichen stark von den gemessenen Temperaturen bei anderen Wasserstoffüberschüssen ab, wodurch die Korrelationen in diesem Punkt nicht innerhalb der Temperaturgrenzen liegt. Dies verdeutlicht, dass die gemessenen Versuchsdaten sehr stark von der Betriebsführung der Anlage und von äußeren Bedingungen beeinflusst sind. Durch die starke Abweichung der Temperaturen müssen die Messwerte hinterfragt werden. Vor allem der Vergleich von Versuchen aus unterschiedlichen Versuchskampagnen erscheint dadurch nur bedingt möglich zu sein.

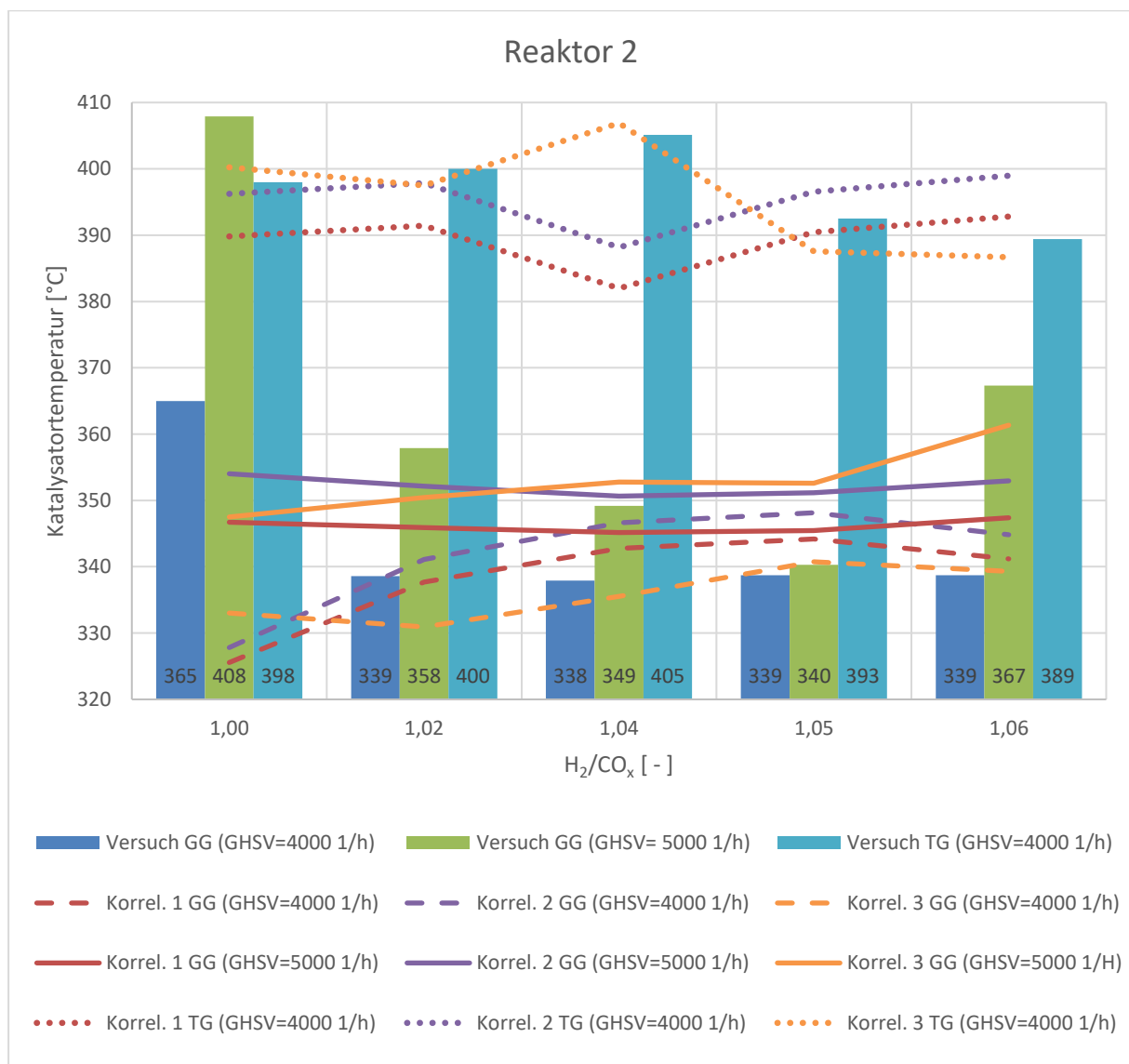


Abbildung 44: Validierung der simulierten Katalysatortemperaturen des zweiten Reaktors

Die sich einstellenden stationären Temperaturen der Korrelation 1 weichen nicht so stark ab wie im ersten Reaktor, müssen jedoch für eine Annäherung an die Versuchstemperaturen angepasst werden. Da die Temperatur des zweiten Reaktors und somit auch die effektive Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung stark schwankt, ist eine Korrelation über den gesamten Bereich der Versuchsreihe, wie es in Korrelation 2 umgesetzt wurde, mit stärkeren Abweichungen verbunden. Aus diesem Grund erzielt die getrennte Betrachtung der Gastypen, wie es in Korrelation 3 der Fall ist, die besseren Ergebnisse. Mit Ausnahme der Methanisierung von Gichtgas bei stöchiometrischen Verhältnissen können die Temperaturgrenzen im zweiten Reaktor für alle H₂-Überschüsse eingehalten werden.

Da aufgrund der geringeren Mengen an freiwerdender Reaktionsenthalpie die Heizungselemente des zweiten Reaktors permanent in Betrieb sind, wird die Katalysatortemperatur des Reaktors auch stark vom Betrieb des Heizpanels beeinflusst. Das Modell berücksichtigt dies durch die Temperatur der Reaktorauswand. Wird die Heizleistung zwischen den Versuchspunkten variiert führt dies unweigerlich zu Abweichungen in den Katalysatortemperaturen.

Dieses Problem gilt auch für den dritten Reaktor, bei welchem der Einfluss der Heizleistung weiter zunimmt, da die freiwerdende Reaktionsenthalpie im Reaktor nur sehr gering ist. Aus diesem Grund weist dieser trotz geringerer Aktivität deutlich stärkere Temperaturschwankungen als Reaktor 2 auf. Durch diesen Umstand können keine Temperaturgrenzen festgelegt werden, da das Modell bei diesen Bedingungen nicht in der Lage ist den gemessenen Temperaturverlauf abzubilden.

Durch die große Streuung der benötigten effektiven Wärmeleitfähigkeit im dritten Reaktor, hervorgerufen durch die großen Schwankungen der gemessenen Temperaturen, wurden bei Korrelation 1 und 2 jene Zusammenhänge des zweiten Reaktors verwendet. Durch die minimal freiwerdende Reaktionsenthalpie und somit auch der geringen abzuführenden Wärme, hat die effektive Wärmeleitfähigkeit kaum Einfluss auf die Katalysatortemperatur. Das zeigt sich daran, dass alle Korrelationen ähnliche stationäre Temperaturwerte lieferten. Abbildung 45 zeigt die gemessenen Temperaturen der Katalysatorschüttung in Reaktor 3 und die simulierten stationären Temperaturen. Im Sinne der Übersichtlichkeit wurden nur die stationären Katalysatortemperaturen von Korrelation 3 dargestellt, welche dem jeweiligen Gastyp eine konstante effektive Wärmeleitfähigkeit zuweisen.

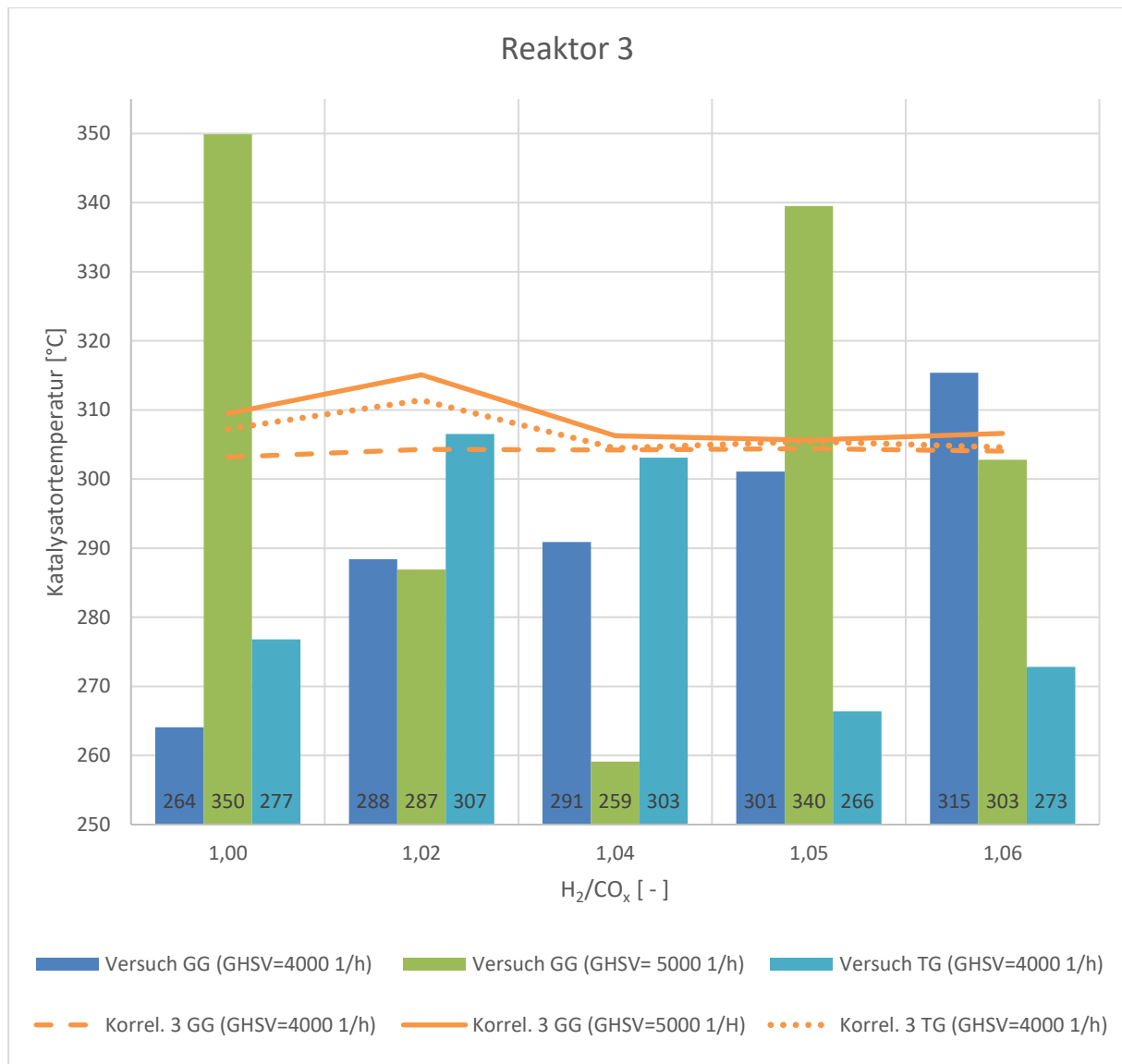


Abbildung 45: Validierung der Katalysatortemperaturen des dritten Reaktors

Das Ziel des Modells für den dritten Reaktors ist es, die Katalysatortemperatur auf konstanten 300 °C zu halten. Durch das aktivierte Heizelement, während dem gesamten Methanisierungsvorgang, ist die Temperatur der Katalysatorschüttung hauptsächlich durch die Heizleistung bestimmt. Abweichungen von diesen Temperaturen entstehen durch die freiwerdende Reaktionsenthalpie und akkumulierte sensible Wärme. Im Bereich geringer H₂-Überschüsse kommt es zu einem leichten Temperaturanstieg bei der Methanisierung von Gichtgas bei einem GHSV von 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ sowie bei Tiegelgas bei einem GHSV von 4000 $\left[\frac{1}{h}\right]$, da es bei diesen Bedingungen zu geringen, aber signifikanteren Methaisierungsreaktionen im Reaktor kommt. Durch die großen Schwankungen der gemessenen Temperaturen ist davon auszugehen, dass die Erwärmung des dritten Reaktors nicht durch die Reaktionsführung, sondern maßgeblich durch äußere Bedingungen, die Art und Weise der Versuchsdurchführung und das Heizelement beeinflusst wird.

Die angeführten Validierungen der drei Reaktoren bezogen sich auf das Modell mit den Eingangsvolumenströmen aus Tabelle 10. Im Folgenden werden die simulierten stationären Katalysatortemperaturen des i³upgrade Modells mit den Eingangsvolumenströmen aus Tabelle 11 ausgewertet. Abbildung 46 zeigt die stationären Katalysatortemperaturen des i³upgrade Modells bei der Methanisierung von Gichtgas mit variierenden Wasserstoffüberschüssen für jeden der drei Reaktoren.

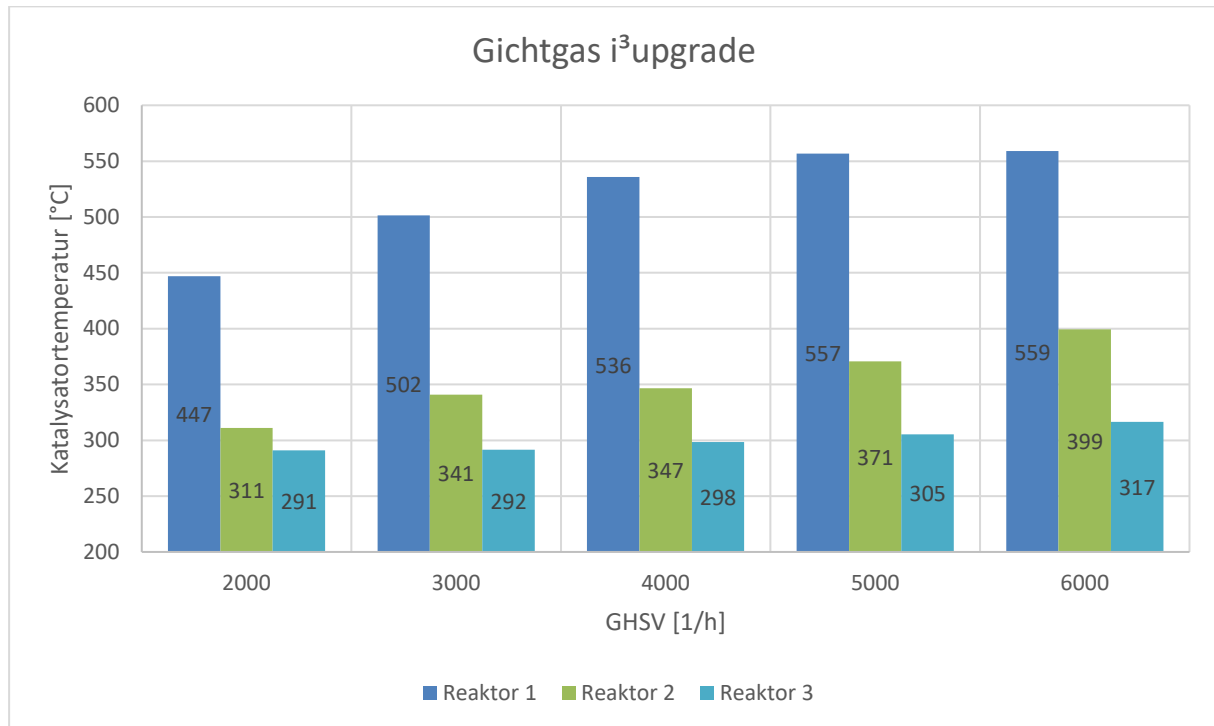


Abbildung 46: Auswertung der stationären Temperaturen von Gichtgas (i³upgrade)

Ziel dieses Modells ist es, ein qualitativ korrektes Verhalten der stationären Temperaturen bei variierenden Raumgeschwindigkeiten zu erzielen. Eine Validierung konnte für dieses Modell nicht durchgeführt werden, da die nötigen Versuchsergebnisse nicht für alle im Modell abgebildeten Raumgeschwindigkeiten vorlagen. Dies liegt vor allem daran das bei den Messungen der Temperaturen der Reaktorkonfiguration A kein Multithermoelement verwendet wurde und die gemessenen Temperaturen aus diesem Grund nicht vergleichbar sind.

Die Katalysatortemperatur im ersten Reaktor steigt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit, da aufgrund der größeren Menge an Edukten mehr Produkte erzeugt werden können. Die Temperatur flacht ab einer Raumgeschwindigkeit von 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ ab, da ab einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit der Edukte im Bereich des Katalysators zu kurz wird und somit weniger Edukte umgesetzt werden können. Somit steigt der Anteil an nicht umgesetzten Edukten im Produktgas, welches den ersten Reaktor verlässt. Dieser Effekt beeinflusst den zweiten Reaktor, da diesem bei hohen Raumgeschwindigkeiten mehr Edukte zur Methanisierung zugeführt werden. Auch die Aktivität des dritten Reaktors steigt bei höheren Raumgeschwindigkeiten leicht an.

Als Folge dessen steigen die Katalysatortemperaturen von Reaktor 2 und 3 bei Raumgeschwindigkeiten von 5000 und 6000 $\left[\frac{1}{h}\right]$. Abbildung 47 zeigt die stationären Temperaturen des i^3 upgrade Modells bei der Methanisierung von Tiegelgas für jeden der drei Reaktoren.

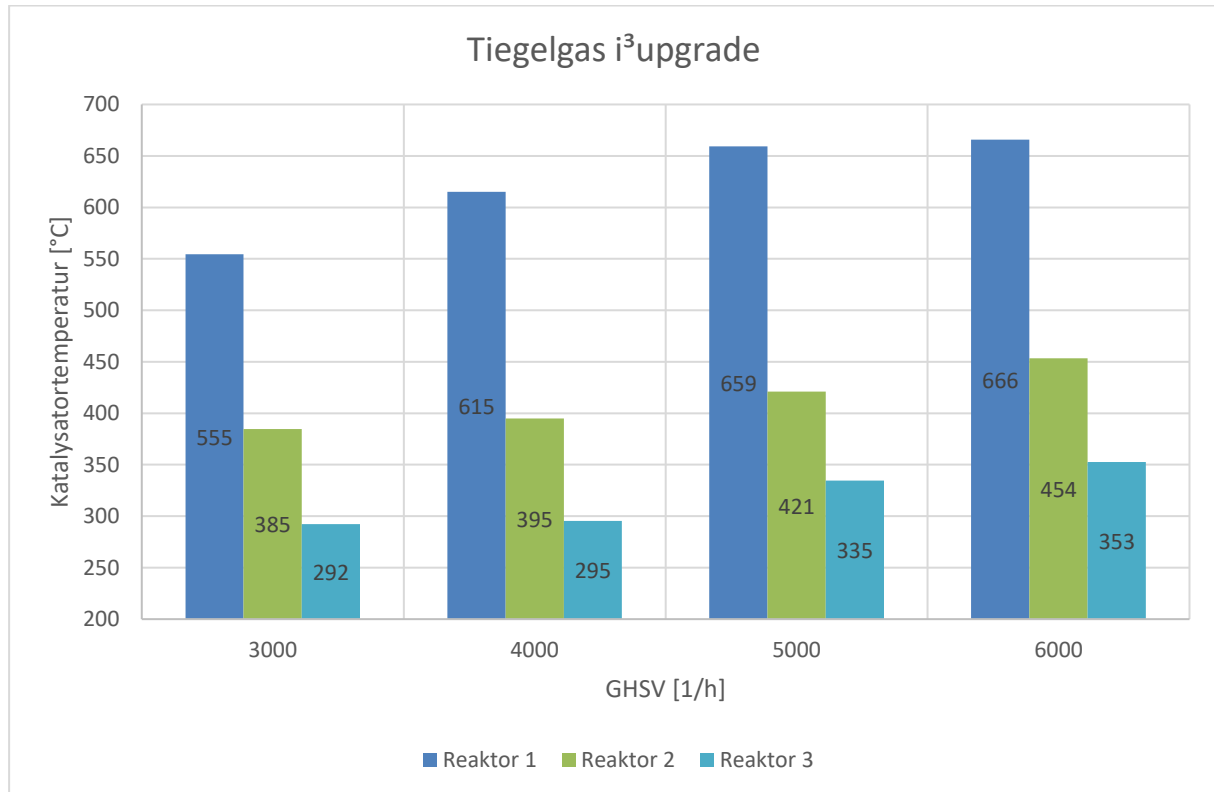


Abbildung 47: Auswertung der stationären Temperaturen von Tiegelgas (i^3 upgrade)

Dabei zeigt sich qualitativ dasselbe Verhalten wie bei der Methanisierung von Gichtgas. Wie bereits bei der Auswertung des Modells mit variierenden Wasserstoffüberschuss zeigt sich auch beim Modell für das i^3 upgrade Projekt eine stärkere Temperaturentwicklung bei der Methanisierung von Tiegelgas. Auch hier gilt die größere Standardreaktionsenthalpie bei der Methanisierung von Tiegelgas als Begründung.

Auch wenn das Simulink Modell für das i^3 upgrade Modell nicht über die gesamte Bandbreite an Raumgeschwindigkeiten validiert werden konnte, zeigt sich sowohl bei Gichtgas als auch bei Tiegelgas ein qualitativ richtiges Temperaturverhalten über variierende Raumgeschwindigkeiten.

6 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

In diesem Kapitel werden die ausgewerteten Ergebnisse hinterfragt und mögliche Verbesserungen für die Zukunft dargestellt. Die erstellten Modelle der Festbett-Methanisierungsanlage bestehend aus drei Reaktoren sind nur innerhalb der jeweiligen Grenzwerte gültig (siehe Tabelle 5). Jenseits dieser Grenzen können bei beiden Modellen nicht tolerierbare Abweichungen auftreten. Innerhalb der Restriktionen zeigen die Modelle, mit einigen Ausnahmen, gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Temperaturen in der Katalysatorschüttung. Sollen die Modelle über die $\frac{H_2}{CO_x}$ und GHSV-Bereiche hinaus Gültigkeit besitzen, müssen die hinterlegten Versuchsumsätze in Simulink um diesen Bereich erweitert werden.

Bei der Auswertung der Produktgase war ersichtlich, dass die Methanisierung von Tiegelgas mit einem höheren Methangehalt im Produktgas einher geht als bei der Methanisierung von Gichtgas. Bei Betrachtung des Methangehalts über ein variierendes $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnis und über unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten zeigten sich nur geringe Veränderungen. Die Begründung liegt darin, dass Reaktor 2 und 3 im Falle einer schlechten Performance des ersten Reaktors als Puffer wirken. Bei der Validierung der Produkt- und Zwischenproduktgaszusammensetzung, welche bei der volumenmindernden Methanisierung entstehen, konnten folgende Schlüsse gezogen werden. Nach dem ersten Reaktor wurde bereits der Großteil an CO und nach dem zweiten Reaktor der Großteil an CO₂ umgesetzt, woraus folglich im dritten Reaktor kaum Edukte methanisiert wurden. Abbildung 42 zeigt die Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen Gaszusammensetzungen nach den jeweiligen Reaktoren. Diese Abweichungen sind auf Messungenauigkeiten sowie auf Unterschiede zwischen Gasanalytik und Massendurchflussregler zurückzuführen.

Die Versuchsdaten und die Auswertung der simulierten Ergebnisse zeigten, dass die Katalysatortemperatur des ersten Reaktors bei der Methanisierung von Tiegelgas in einem kritischen Temperaturbereich lag. Die gemessenen und simulierten Temperaturen lagen über 600 °C und sind somit nahe an der Sintertemperatur des Katalysators. Bei der Auswertung des zeitlichen Temperaturverlaufs im Katalysator zeigte sich, dass durch den hohen Wasserstoffüberschuss in Reaktor 2 und 3 keine Methanisierung stattgefunden hat. Aus diesem Grund bleibt die Katalysatortemperatur während des gesamten Hochfahrvorgangs ungefähr konstant auf 300 °C. Da sich der Prozess des Hochfahrens auf den ersten Reaktor beschränkt, wurde dieser mit einem Versuchsdatensatz validiert, wobei die Temperaturgradienten der Simulation den Versuchsdaten sehr gut angenähert werden konnten. Die maximale Abweichung beträgt 20 °C im Bereich des ersten Hochfahrsschritts, bei dem es durch das aktive Heizelement zu einem starken Temperaturanstieg kommt. Nach 10 Minuten wird das Heizpanel ausgeschaltet, wodurch es zu einem Temperaturabfall kommt. Im erstellten Modell ist dies durch einen linearen Abfall der Reaktorwandtemperatur berücksichtigt. Da sich dieser Temperaturabfall in der Realität jedoch nicht linear verhält, kommt es in diesem Bereich zu den erwähnten Abweichungen.

Der Toleranzbereich der stationären Katalysatortemperaturen, in welchem die Modelle als valide gelten, ist +/- 10°C für den ersten Reaktor und +/- 15°C für den zweiten Reaktor. Diese Temperaturbereiche gelten für den dritten Reaktor nicht, da die Messungen in diesem stark von äußeren Bedingungen beeinflusst sind. Die Validierung der simulierten Temperaturen des ersten Reaktors bei Tiegelgas zeigten gute Ergebnisse und konnten die Temperaturgrenzwerte beinahe bei allen Wasserstoffüberschüssen einhalten. Die mittlere Abweichung im ersten Reaktor beträgt im Falle von Tiegelgas 5,4 °C mit einer maximalen Abweichung von 12,5 °C bei einem Wasserstoffüberschuss von 4 %. Auch bei der Methanisierung von Gichtgas konnte im ersten Reaktor der Toleranzbereich der Temperaturen eingehalten werden, wobei die mittlere Abweichung bei beiden Raumgeschwindigkeiten 4,3 °C beträgt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ liegt die maximale Abweichung bei 6,7 °C jeweils im stöchiometrischen Verhältnis und bei 5 % H₂-Überschuss. Die maximale Abweichung bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ liegt bei 9,4 °C bei einer Methanisierung mit 5 % H₂-Überschuss.

Aus den Simulationsergebnissen der stationären Katalysatortemperaturen in Abbildung 42 geht hervor, dass die simulierten Temperaturen größeren Schwankungen unterworfen sind als jene der gemessenen Versuchstemperaturen. Im ersten Reaktor zeigt Korrelation 2 die beste Annäherung, bei dem ein Zusammenhang aller Versuchspunkte hergestellt wurde. Bei Betrachtung der simulierten Reaktionsenthalpien in Abbildung 43 wird ersichtlich, dass trotz schwankender Reaktionsenthalpien bei unterschiedlichen H₂-Überschüssen die gemessene Katalysatortemperatur konstant bleibt. Gegensätzliches gilt für Reaktor 2 und 3, welche sehr sensibel auf Enthalpieänderungen reagieren. Die gemessenen Temperaturen bei der stöchiometrischen Methanisierung von Gichtgas zeigten im Vergleich zu den anderen Wasserstoffüberschüssen deutlich höhere Temperaturen. Aus diesem Grund sind in diesem Punkt die Abweichungen zu den simulierten Katalysatortemperaturen sehr groß und betragen je nach Raumgeschwindigkeit zwischen 35 und 60 °C. Bei Vernachlässigung des stöchiometrischen Punkts ergab die Auswertung der Simulation der Katalysatortemperatur des zweiten Reaktors bei Tiegelgas eine mittlere Abweichung von 3°C, mit einer maximalen Abweichung von 5 °C bei einem H₂-Überschuss von 5 %. Die mittleren Abweichungen liegen bei Gichtgas abhängig von der Raumgeschwindigkeit zwischen 3,2 und 7,3 °C. Die maximale Abweichung bei der Methanisierung von Gichtgas beträgt bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ und 2 % H₂-Überschuss 7,6 °C und bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ und 5 % H₂-Überschuss 12,3 °C. Außer im stöchiometrischen Verhältnis konnten mit Korrelation 3, welche die Gastypen getrennt betrachtet, auch in diesem Reaktor alle Temperaturgrenzen eingehalten werden. Durch die starken Schwankungen der Katalysatortemperatur in Reaktor 3 (siehe Abbildung 45) wurde mit einer konstanten effektiven Wärmeleitfähigkeit jedes Gastyps die Temperatur des Katalysators auf ungefähr 300 °C gehalten. Da die erstellten Modelle die äußeren Beeinflussungen nicht berücksichtigen und die freiwerdende Reaktionsenthalpie in diesem Reaktor gering ist, kann bei der reinen Betrachtung der Methanisierungsreaktion von einem qualitativ richtigen Verhalten ausgegangen werden.

Die Katalysatortemperaturen des erstellten Modells für das Projekt i³upgrade konnte nur mit 2 Versuchspunkten der Konfiguration B validiert werden, da die Versuche für die nötige Bandbreite an Raumgeschwindigkeiten mit Reaktorkonfiguration A durchgeführt wurden, bei welcher keine repräsentativen und durchgängigen Temperaturmessungen im inneren des Katalysators vorliegen. Das Modell lieferte sowohl für Gichtgas als auch für Tiegelgas ein ähnliches Temperaturverhalten. Im ersten Reaktor stellt sich nach anfänglich steigender Katalysatortemperatur mit steigenden Raumgeschwindigkeiten ein Maximum ein, dies ist mit einer kurzen Verweilzeit der Edukte in der Nähe des Katalysators zu begründen. Folglich kommen den Reaktoren 2 und 3 bei hohen Raumgeschwindigkeiten mehr Edukte zu, wodurch die Katalysatortemperatur steigt.

Da die externen Heizungen von Reaktor 2 und 3 während der gesamten Versuchsdurchführung aktiv sind, beeinflussen diese das Temperaturverhalten der Reaktoren. Vor allem die Katalysatortemperatur in Reaktor 3, bei dem durch die Methanisierung kaum Reaktionsenthalpie entsteht, wird stark durch das äußere Heizungselement beeinflusst. In den Modellen wurde der Heizungseffekt über die Reaktorwandtemperatur aus experimentellen Daten berücksichtigt, wodurch Abweichungen entstehen. Da sich die Katalysatortemperatur des ersten Reaktors, während der Methanisierungsversuche in keinem kritischen Bereich befindet, können die stärkeren Abweichungen für die Annahmen dieses Modells akzeptiert werden. Der Effekt tritt ebenso in Reaktor 2 auf, jedoch in abgeschwächter Form.

Einen weiteren Einfluss auf die Katalysatortemperaturen der Reaktoren nimmt die Betriebs- und Versuchsdurchführung. Da die Versuche dynamisch durchgeführt wurden, ergaben sich Unterschiede bei den gemessenen Versuchstemperaturen. Je nach Betriebsführung existiert die Möglichkeit ausgehend von einem stöchiometrischen Eduktgas schrittweise in Richtung höherer Wasserstoffüberschüsse zu methanisieren oder in entgegengesetzter Richtung. Um die Qualität der Simulationsergebnisse zu verbessern, müssen Versuchsdaten bei einheitlichem Betrieb der Anlage hinterlegt werden.

Für die Anforderung des Modells mit dem übergeordneten Dispatch Controller zu kommunizieren und diesem als schnelle Entscheidungsgrundlage zu dienen, ist das erstellte Modell gut geeignet, da die Simulationszeit nur wenige Sekunden beträgt. In aufwändigen Simulationen, bei denen die Differentialgleichungen der Stoff- und Enthalpiebilanz gelöst werden müssen, kann es zu Verzögerungen bei der Kommunikation kommen. Sollen die Modelle über die in Tabelle 5 angeführten Grenzwerte hinaus Gültigkeit besitzen, müssen die Bilanzen detaillierter betrachtet werden und die Reaktionskinetik berücksichtigt werden. Selbes gilt, wenn ein örtliches Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung von Interesse ist. Da Wärmetransportvorgänge in Schüttungen sehr komplex sind, müssten Simulationen dieser Art mit einem genau vermessenen Temperaturprofil in der Schüttung validiert werden.

Durch den ähnlichen Aufbau beider Modelle ist es möglich, durch Hinterlegung weiterer Versuchsumsätze mit der Reaktorkonfiguration B bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten beide Modelle zusammenzuführen.

7 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es die Methanisierungsanlage mit drei in Serie geschalteten Festbettreaktoren in Matlab® Simulink zu modellieren und eine Kommunikation mit einer intelligenten Regelungsstrategie zu ermöglichen. Ein Dispatch Controller, an dem auch ein Simulink Modell des Methanisierungsreaktors des EVT an der FAU Erlangen angebunden ist, übernimmt diese intelligente Regelung. Basierend auf Modellaussagen soll durch den Dispatch Controller der Betrieb des Power-to-Gas Prozesses in einem integrierten Hüttenwerk designt und optimiert werden.

Im Zuge der Modellsynthese wurde mit einer theoretischen und experimentellen Betrachtung das Verhalten der Methanisierungsanlage analysiert. Ausgehend von dieser ersten Betrachtung wurden für das Modell Annahmen getroffen und die Systemgrenzen definiert. Das Modell für das Projekt i³upgrade bildete für die Methanisierung von Gichtgas, Tiegelgas und Mixgas mit einem H₂-Überschuss von 4 %, einen dynamischen Bereich der Raumgeschwindigkeit zwischen 2000 – 6000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ ab. Dabei waren die Ergebnisse der Katalysatortemperaturen der drei Reaktoren sowie die Produktgasströme CH₄ und der überbleibende Eduktgasstrom H₂ von Bedeutung. Da zwischen Dispatch Controller und Simulink Modell eine durchgehende Kommunikation notwendig war, musste die Simulationszeiten in Simulink kurzgehalten werden. Dies geschah im Fall der Stoffbilanz durch die Betrachtung des Reaktors als Black-Box, wodurch die komplexe Reaktionskinetik im Reaktor vernachlässigt wurde. Um die Methanisierungsanlage abzubilden, wurden die entstehenden und austretenden Stoffströme mittels experimentellen Versuchsumsätzen berechnet. Die Reaktoren waren somit immer von den austretenden Stoffströmen des vorigen Reaktors abhängig.

Für die Ermittlung der Katalysatortemperatur wurde die Katalysatorschüttung als Bilanzraum betrachtet, wodurch diese als homogen angenommen wurde und sich die örtliche Katalysatortemperatur somit auf einen Wert reduzierte. Mit den erhaltenen Stoffströmen der Stoffbilanz konnte im weiteren Verlauf die Enthalpiebilanz gelöst werden. Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme teilte sich in einen axialen Teil der darüber- und darunterliegenden Inertschüttung sowie einem radialen Teil durch die Reaktorwand. Durch eine Nußeltbeziehung konnte der radiale und axiale Teil in Beziehung gesetzt werden, wodurch das Modell von einem unbekanntem Modellparameter abhängig war. Dieser wurde als effektive Wärmeleitfähigkeit bezeichnet und im weiteren Verlauf der Auswertung verwendet, um das Modell dem Verhalten des Originalsystems anzunähern. Da für die Validierung des Modells für das i³upgrade Projekt nicht ausreichend Temperaturmessungen vorhanden waren, wurde die effektive Wärmeleitfähigkeit für jeden Gastyp als konstant angenommen.

Aus diesem Grund wurde im Zuge dieser Arbeit ein zweites Simulink Modell erstellt, welches die Methanisierungsanlage bei einem dynamischen Betrieb mit $\frac{H_2}{CO_x}$ Verhältnissen zwischen

1,00 und 1,10 mit Raumgeschwindigkeiten von 4000 und 5000 $\left[\frac{1}{h}\right]$ abbildete. Dieses Modell wurde mit gemessenen Versuchstemperaturen der Reaktorkonfiguration B validiert. Beide Simulink Modelle interpolierten die hinterlegten Versuchsdaten abhängig von den Eingangsmolenströmen linear. Daraus wurden die austretenden Stoffströme sowie die Katalysatortemperaturen der drei Reaktoren berechnet und die Ergebnisse an Matlab und somit an den Dispatch Controller übergeben.

Die ausgewerteten und validierten Simulationsergebnisse wurden in Kapitel 6 bereits ausführlich diskutiert. Hier sollen die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst werden. Innerhalb der Grenzwerte nach Tabelle 5 lieferten beide Modelle bei Betrachtung der austretenden Stoffströme Ergebnisse mit Abweichungen im einstelligen Prozentbereich und konnten somit dem Originalsystem weitestgehend angenähert werden. Des Weiteren konnte für das Modell des i³upgrade Projekts ein qualitativ plausibler und nachvollziehbarer Temperaturverlauf über einen dynamischen Betrieb mit variierenden Raumgeschwindigkeiten erzielt werden. Eine Validierung der stationären Katalysatortemperaturen konnte bei dem Modell mit dynamischen Wasserstoffüberschüssen durchgeführt werden. Bis auf wenige Ausnahmen konnten die Temperaturen im Katalysator auf +/- 10 °C den Versuchsdaten angenähert werden. Es ist zu erwähnen, dass eine Annäherung an die Versuchstemperaturen im dritten Reaktor nicht möglich war, da dieser zu stark von äußeren Bedingungen beeinflusst wurde. Auch die Auswertung der zeitlichen Temperaturverläufe zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, vor allem in Bezug auf die Temperaturgradienten.

Über die Modellgrenzen hinaus können ohne weitere Anpassungen keine zuverlässigen Ergebnisse erwartet werden. Die Modellgrenzen können jedoch durch die Hinterlegung zusätzlicher Versuchsumsätze erweitert werden. Sollte in Zukunft das örtliche Temperaturprofil der Katalysatorschüttung von Interesse sein, müsste die Reaktionskinetik und die Wärmetransportvorgänge in der Schüttung berücksichtigt und mit einem vermessenen axialen und radialen Temperaturprofil der Schüttung validiert werden.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

1. Rahmstorf S, Schellhuber HJ (2018) Der Klimawandel: Diagnose, Prognose, Therapie, 8th edn. C.H.Beck oHG, München
2. Europäische Kommission (2020) Klimaschutz: Strategien und Ziele. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_de#tab-0-0. Accessed 22 Nov 2020
3. Pulm P, Raupenstrauch H (2014) Energieeffizienz in der Eisen- und Stahlindustrie, Wien
4. Draxler M, Schenk J, Bürgler T et al. (2020) The Steel Industry in the European Union on the Crossroad to Carbon Lean Production—Status, Initiatives and Challenges. Berg Hüttenmännisches Monatsheft
5. IEA (2019) World Energy Outlook 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
6. IEA (2017) World Energy Outlook 2017. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2017>
7. Agora Energiewende (2014) Stromspeicher in der Energiewende: Studie - Untersuchung zum Bedarf an neuen Stromspeichern in Deutschland für den Erzeugungsausgleich, Systemdienstleistungen und im Verteilnetz, Berlin
8. i³upgrade (2020) The Project. <https://www.i3upgrade.eu/the-project/>
9. Lehner M, Biegger P, Medved AR (2017) Power-to-Gas: Die Rolle der chemischen Speicherung in einem Energiesystem mit hohen Anteilen an erneuerbarer Energie. e&i Elektrotechnik und Informationstechnik:246–251. <https://doi.org/10.1007/s00502-017-0502-6>
10. Hauser A, Weitzer M, Neubert M et al. (2019) Die wasserstoffintensierte Methansynthese als Möglichkeit der stofflichen Verwertung von Kuppelgasen der Stahlindustrie - das Projekt i³upgrade, Dresden
11. World Steel Association (2019) Steel Statistical Yearbook 2019, Brüssel
12. Reitze F, Lösch O (2020) Eisen- und Stahlproduktion in Deutschland: Genutzte Technologien sowie Kurzanalyse der Förderprojekte aus dem Energieforschungsprogramm, Karlsruhe
13. Hegemann K-R, Guder R (2019) Roheisenerzeugung: Hüttenwerks- und Gasreinigungsanlagen. Springer Vieweg
14. Stadler I (ed) (2017) Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration, 2nd edn. Springer Vieweg
15. Specht M et al. (2009) Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz

16. Lehner M, Tichler R, Steinmüller H et al. (2014) Power-to-Gas Technology and Business Models. SpringerBriefs in Energy
17. Biegger P (2017) Keramische Wabenkatalysatoren zur chemischen Methanisierung von CO₂. Dissertation, Montanuniversität
18. Thema M, Bauer F, Sterner M (2019) Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review. Renewable and Sustainable Energy Reviews:775–787. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>
19. Augustyn A, Gawlik L, Pełowska M (2019) Power to Gas – an innovative energy conversion and storage solution. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/214/1/012041>
20. Deutsche Energie-Agentur (2020) Audi e-gas Projekt. <https://www.powertogas.info/projektkarte/audi-e-gas-projekt/>. Accessed 06 Dec 2020
21. Remus R. et al. (2013) Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control
22. Milanzi S, Spiller C, Grosse, Benjamin, Hermann, Lisa et al. (2018) Technischer Stand und Flexibilität des Power-to-Gas-Verfahrens, Berlin
23. Tjarks G (2017) PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
24. Rönsch S, Schneider J, Matthischke S et al. (2016) Review on methanation – From fundamentals to current projects. Fuel 166:276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
25. Bär K, Mörs F, Götz M et al. (2015) Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten. Fachberichte Power-to-Gas
26. Stiegler T (2020) Entwicklung und Untersuchung eines strukturierten Reaktors für die CO₂-Methanisierung unter dynamischen Bedingungen. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
27. Neubert MFW (2019) Catalytic methanation for small- and mid-scale SNG production. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
28. Gruber M (2019) Detaillierte Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in einem Festbett-Methanisierungsreaktor für Power-to-Gas Anwendungen. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
29. Wolf-Zöllner P, Lehner M (2019) i3upgrade - Deliverable D2.1 - Report on Catalyst degradation under transient conditions
30. Emig G, Klemm E (eds) (2017) Chemische Reaktionstechnik, 6th edn. Springer Vieweg, Berlin

31. Baehr HD, Kabelac S (2016) Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, 16th edn. Springer Vieweg, Berlin
32. Göhlich D et al. (2018) Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau: Thermodynamik, 25th edn. Springer Vieweg, Berlin
33. Verein Deutscher Ingenieure - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (2013) VDI-Wärmeatlas, 11th edn. Springer, Düsseldorf
34. Cengel YA (2008) Introduction to thermodynamics and heat transfer, 2nd edn. McGraw-Hill, USA
35. Stephan P, Schaber K, Stephan K et al. (2013) Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, 19th edn. Einstoffsysteme, vol 1. Springer Vieweg, Berlin
36. Wolf Dieter Pietruszka (2014) Matlab und Simulink in der Ingenieurpraxis: Modellbildung, Berechnung und Simulation, 4th edn. Springer Vieweg, Wiesbaden
37. Bossel H (1992) Modellbildung und Simulation Konzepte, Verfahren und Modelle zum Verhalten dynamischer Systeme. Vieweg, Wiesbaden
38. Janicki M (2007) Modellierung und Simulation von Rotationsverdrängermaschinen. Dissertation, Universität Dortmund
39. Winkler H (2018) Implementierung und experimentelle Untersuchung von Festbettreaktoren für die CO- und CO₂-Methanisierung. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben
40. Wolf-Zöllner P et al. (2019) Dynamic Operation of a Power-to-Gas System for Integrated Steelworks, 15th Minisymposium Verfahrenstechnik and 6th Partikelforum, Leoben
41. Medved AR (2020) The Influence of Nitrogen on Catalytic Methanation. Doctoral Thesis, Montanuniversität Leoben
42. Catalysts & chemical specialties GmbH (2020) Technical Information / Specification & Operating Manual of Methanation Catalyst METH 134, Munich
43. Dettori S (2020) Dispatch Controller for demand-optimal site operation, Deliverable report i³upgrade
44. Wayas L (2019) Modellierung eines heatpipegekühlten Reaktors für die katalytische Methanisierung mit transientem Betrieb in MATLAB/Simulink. Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
45. Babel O Brennwert/Heizwert. <https://www.unternehmensberatung-babel.de/industriegase-lexikon/industriegase-lexikon-a-bis-m/brennwert---heizwert>

8.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
AEC	Alkalische Elektrolysezelle
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BAT	Best Available Technique
BIP	Bruttoinlandsprodukt
C(s)	Elementarer Kohlenstoff
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Usage
CDA	Carbon Direct Avoidance
CH ₄	Methan
C _n H _m	Kohlenwasserstoffverbindungen
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO _x	Kohlenmonoxid und Kohlendioxid
DC	Dispatch Controller
EU	Europäische Union
EVT	Energieverfahrenstechnik
FAU	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
GG	Gichtgas
H ⁺	Wasserstoffion
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HF	Hochfahrtschritte
IrO ₂	Iridiumoxid
N ₂	Stickstoff
NL	Normliter
Nm ³	Normkubikmeter
O ₂	Sauerstoff
O ²⁻	Sauerstoffion
OH ⁻	Hydroxidion
P2G	Power-to-Gas
PEMEC	Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolysezelle
R&I Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
SOEC	Solide Oxide Eleytrolysis Cell / Festoxid Elektrolysezelle
TG	Tiegelgas
Vol.-%	Volumenanteil
VTiU	Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

8.3 Symbole

$\dot{Q}_{Kühl}$	Kühlleistung [W oder J/s]
\dot{Q}_{ax}	Axialer Wärmestrom [W oder J/s]
\dot{Q}_{rad}	Radialer Wärmestrom [W oder J/s]
\dot{Q}_{sens}	Sensible Wärme des Stoffstroms [W oder J/s]
$\dot{V}_{gas,in}$	Eintretender Gasvolumenstrom [m ³ /s]
\dot{V}_{norm}	Volumenstrom unter Standardbedingungen [m ³ /s]
\dot{V}_{real}	Volumenstrom unter realen Bedingungen [m ³ /s]
\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
\dot{n}_i	Molenstrom des jeweiligen Stoffs [mol/s]
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie [W oder J/s]
ΔH_r^0	Standard Reaktionsenthalpie [W oder J/s]
A, A_w	Bezogene Fläche des Wärmetransports [m ²]
$GHSV$	Gas hourly space velocity / Raumgeschwindigkeit [1/h]
H_u	Unterer Heizwert [J/kg]
M	Molare Masse [kg/mol]
Nu	Nußelt-Zahl [-]
Pr	Prandtl-Zahl [-]
Q	Wärmeenergie [J]
R	Universelle Gaskonstante [J/mol*K]
Re	Reynolds-Zahl [-]
S	Selektivität [-]
T_1	Temperatur des strömenden Fluids [°C oder K]
T_{Kat}	Katalysatortemperatur [°C oder K]
T_{Wand}	Reaktoraußenwandtemperatur [°C oder K]
T_{in}	Temperatur des eintretenden Gases [°C oder K]
T_{norm}	Standard Temperatur [°C oder K]
T_{out}	Temperatur des austretenden Gases [°C oder K]
T_{real}	Reale Temperatur [°C oder K]
$T_{w,1}, T_{w,2}$	Reaktorwandtemperatur (Innen und Außen) [°C oder K]
U	Innere Energie [J]
V_{Kat}	Volumen des Katalysators [m ³]
W	Arbeit [J]
X_i	Stoffumsatz [-]
Y_{ij}	Ausbeute [-]
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [J/kg*K]

$c_{p,Kat}$	Spezifische Wärmekapazität des Katalysators bei konstantem Druck [J/kg*K]
$c_{p,fluid}$	Spezifische Wärmekapazität des Fluids bei konstantem Druck [J/kg*K]
d_a	Reaktoraußendurchmesser [m]
d_i	Reaktorinnendurchmesser [m]
d_{part}	Partikeldurchmesser der Schüttung [m]
dV	Volumenänderung [m ³]
h_{Kat}	Höhe der Katalysatorschüttung [m]
h_o	Höhe der oberen Inertkugelschüttung [m]
h_u	Höhe der unteren Inertkugelschüttung [m]
l	Länge des Reaktors [m]
m_{Kat}	Masse der Katalysatorschüttung [kg]
p_{norm}	Standarddruck [Pa]
p_{real}	Realer Druck [Pa]
q_{konv}	Konvektive Wärmestromdichte [W/m ²]
q_s	Wärmestromdichte durch Strahlung [W/m ²]
r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/s*m ³]
$r_{w,1}, r_{w,2}$	Radius des Reaktors (Innen und Außen) [m]
u	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
y_i	Volumenanteil [Vol.-%]
α	Wärmeübergangskoeffizient [W/K*m ²]
α_{ws}	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Reaktorinnenwand und Schüttung [W/K*m ²]
δ	Grenzschichtdicke [m]
ε	Emissionskoeffizient [-]
η	Dynamische Viskosität [Pa*s]
η_{fluid}	Dynamische Viskosität des Fluids [Pa*s]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]
λ_{Stahl}	Wärmeleitfähigkeit des Reaktorbehälters [W/m*K]
λ_{eff}	Effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung [W/m*K]
λ_{fluid}	Wärmeleitfähigkeit des Fluids [W/m*K]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante [W/m ² *K ⁴]
ρ	Dichte [kg/m ³]
ρ_{fluid}	Dichte des Fluids [kg/m ³]
ρ_{molar}	Molare Dichte [mol/m ³]

8.5 Tabellen

Tabelle 1: Kuppelgaszusammensetzungen BAT [21]	11
Tabelle 2: Vergleich der Elektrolyseure [16]	14
Tabelle 3: Zusammensetzung und Wasserstoffüberschuss des Eduktgases während des Hochfahrprozesses	35
Tabelle 4: Zusammensetzung der unterschiedlichen Stahlwerksgase [43]	36
Tabelle 5: Restriktionen der Inputparameter [43]	38
Tabelle 6: Gastemperaturen beim Ein- und Austritt des jeweiligen Reaktors	44
Tabelle 7: Stoffströme und Zusammensetzungen des gestuften Anfahrprozesses	52
Tabelle 8: Stoffeigenschaften der beteiligten Stoffe [33, 45]	59
Tabelle 9: Inputparameter zur Berechnung der Kühlleistung	62
Tabelle 10: Input Volumenströme für das Simulink Modell	68
Tabelle 11: Input Volumenströme für das i ³ upgrade Modell	69
Tabelle 12: Enthalpien und Katalysatortemperaturen zur Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit	70
Tabelle 13: Effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Gastyps	74
Tabelle 14: Ermittelte Umsätze von Versuchen mit Konfiguration B für das Simulink Modell [40]	II
Tabelle 15: Ermittelte Umsätze von Versuchen mit Konfiguration A und B für das Simulink Modell i ³ upgrade [40]	III

8.6 Abbildungen

Abbildung 1: Sankey Diagramm eines Stahlwerks, Stand der Technik (links) vs. i ³ upgrade (rechts) [8].....	4
Abbildung 2: Derzeitige Kuppelgasverwertungsrouten im Stahlwerk [13]	7
Abbildung 3: Fließschema des Power-to-Gas Prozesses [17]	10
Abbildung 4: Schematisches Prinzip einer PEMEC. [16]	13
Abbildung 5: Geschichte der Methanisierung [24].....	15
Abbildung 6: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Methanisierung [17].....	17
Abbildung 7: CO ₂ Umsatz (links) und CH ₄ Selektivität in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. [26].....	19
Abbildung 8: TREMP Verfahren zur katalytischen Methanisierung mit Zwischenkühlung und Gasrecycling. [24]	21
Abbildung 9: Stationärer Wärmeübergang an einer Wand [30].....	25
Abbildung 10: Vereinfachtes Fließbild der Methanisierungsanlage in Anlehnung an [39].....	32
Abbildung 11: Festbett-Druckreaktor [41]	33
Abbildung 12: Kommerzieller Schütt-katalysator [17].....	33
Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Reaktors der Konfiguration B [41]	34
Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Reaktors der Konfiguration A [41]	34
Abbildung 15: Systemgrenzen der Enthalpiebilanz mit allen Energieströmen in Anlehnung an [44].....	41
Abbildung 16: Radiales (links) & axiales (rechts) qualitatives Temperaturprofil eines Reaktors in Anlehnung an Temperaturprofile aus [33].....	46
Abbildung 17: Radiales Temperaturprofil, wenn $T_{\text{Wand}} > T_{\text{Kat}}$. in Anlehnung an Temperaturprofile aus [33]	48
Abbildung 18: Übergeordnetes Modell der Methanisierungsanlage mit den drei in Serie geschalteten Reaktoren	50
Abbildung 19: Eingangsmolenströme der Stoffe für den ersten Reaktor	51
Abbildung 20: Bestimmung des Gastyps des eintretenden Stoffstroms	53
Abbildung 21: GHSV Berechnung und Überprüfung des Abbruchkriteriums	53
Abbildung 22: Berechnung und Überprüfung des Abbruchkriteriums von H ₂ CO _x	54
Abbildung 23: Subsystem mit den hinterlegten Tabellen der Versuchsumsätze.	55
Abbildung 24: Umsatztabelle R1, H ₂ , GG.....	56
Abbildung 25: Visualisierung der hinterlegten Umsätze R1, H ₂ , GG	56

Abbildung 26: Simulink Subsystem des ersten Festbett-Reaktors	57
Abbildung 27: Blockschaltbild der Stoffbilanz	58
Abbildung 28: Blockschaltbild zur Ermittlung der entstehenden Reaktionsenthalpie	60
Abbildung 29: Blockschaltbild der eintretenden sensiblen Wärme	61
Abbildung 30: Blockschaltbild zur Ermittlung der Wärmekapazität	62
Abbildung 31: Subsystem der Kühlleistung	63
Abbildung 32: Simulink Block zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten und der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung	64
Abbildung 33: Lösung der Enthalpiebilanz in Simulink	65
Abbildung 34: Optimierungsroutine des Dispatch Controllers in Anlehnung an [43]	66
Abbildung 35: Empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des ersten Reaktors	72
Abbildung 36: Empirische Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des zweiten Reaktors	73
Abbildung 37: Zeitlicher Temperaturverlauf der Katalysatorschüttungen aller Reaktoren	75
Abbildung 38: Vergleich von realem zu simulierten Temperaturverlauf	76
Abbildung 39: Methangehalt des Produktgases bei variierenden H_2/CO_x Verhältnissen	77
Abbildung 40: Methangehalt des Produktgases bei variierenden Raumgeschwindigkeiten ..	78
Abbildung 41: Eduktgas-, Produktgas- und Zwischenproduktgaszusammensetzung	79
Abbildung 42: Validierung der simulierten Katalysatortemperaturen des ersten Reaktors ..	82
Abbildung 43: Vergleich der Reaktionsenthalpien mit den gemessenen Temperaturen	83
Abbildung 44: Validierung der simulierten Katalysatortemperaturen des zweiten Reaktors ..	84
Abbildung 45: Validierung der Katalysatortemperaturen des dritten Reaktors	86
Abbildung 46: Auswertung der stationären Temperaturen von Gichtgas (i^3 upgrade)	87
Abbildung 47: Auswertung der stationären Temperaturen von Tiegelgas (i^3 upgrade)	88
Abbildung 48: Vollständiges R&I Schema der Methanisierungsanlage [17]	I
Abbildung 49: Inputparameter für das Simulink Modell als Matlab Skript	IV
Abbildung 50: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Wärmekapazitäten als Teil des Inputparameter-Skriptes in Matlab nach [33]	V
Abbildung 51: Matlab Skript für die Kommunikationsroutine mit dem DC (Exemplarisch)	VI
Abbildung 52: Matlab Skript für die automatisierte Auswertung der simulierten stationären Temperaturen	VII

Anhang

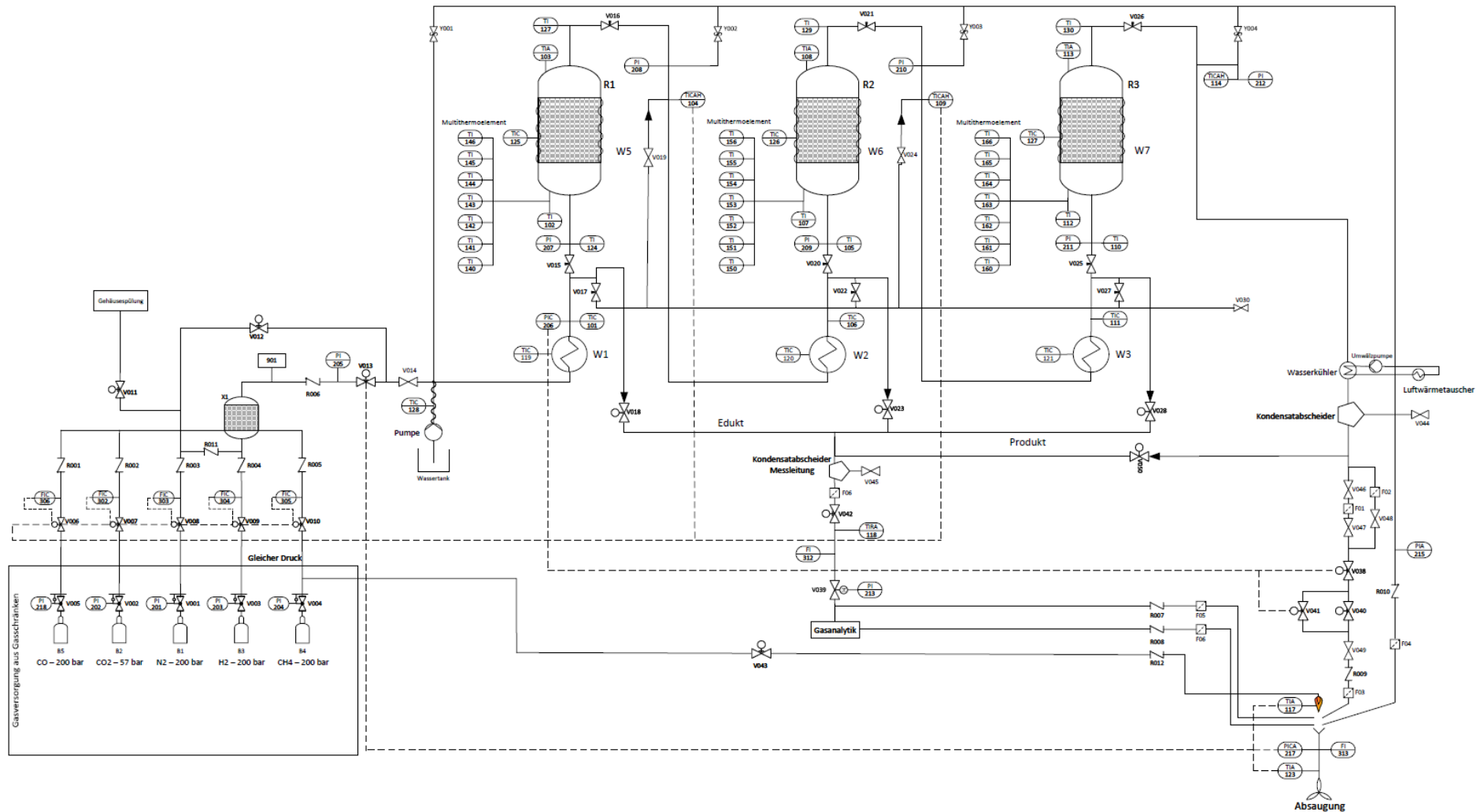


Abbildung 48: Vollständiges R&I Schema der Methanisierungsanlage [17]

Tabelle 14: Ermittelte Umsätze von Versuchen mit Konfiguration B für das Simulink Modell [40]

Konfig.	Gastyp	H ₂ /Co _x	GHSV [1/h]	Umsätze des 1. Reaktors			Umsätze des 2. Reaktors			Umsätze des 3. Reaktors			Umsätze nach Reaktor 2			Umsätze nach Reaktor 3		
				XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]
B	GG	1,05	4000	76,33	91,05	67,58	59,27	94,08	69,46	24,07	20,75	47,47	90,36	99,47	90,10	92,68	99,58	94,80
B	GG	1,00	4000	79,13	92,39	64,42	62,77	95,01	58,65	64,82	100,00	69,29	92,23	99,62	85,29	97,27	100,00	95,48
B (rep.2)	GG	1,00	4000	85,05	97,60	71,49	74,63	92,00	76,81	71,14	81,12	87,46	96,21	99,81	93,39	98,91	99,96	99,17
B	GG	1,02	4000	78,81	94,51	61,20	73,42	100,00	72,34	34,11	0,00	36,91	94,37	100,00	89,27	96,29	100,00	93,23
B	GG	1,04	4000	78,38	94,67	64,46	72,05	100,00	77,72	30,30	0,00	48,19	93,96	100,00	92,08	95,79	100,00	95,90
B	GG	1,05	4000	78,02	94,67	65,25	71,21	100,00	81,16	32,75	0,00	65,68	93,67	100,00	93,45	95,74	100,00	97,75
B	GG	1,06	4000	77,94	95,13	67,90	68,37	100,00	88,52	24,19	0,00	98,77	93,02	100,00	96,32	94,71	100,00	99,95
B	GG	1,08	4000	77,69	95,51	71,08	65,76	100,00	94,33	10,50	0,00	100,00	92,36	100,00	98,36	93,16	100,00	100,00
B	GG	1,09	4000	77,54	95,61	71,81	64,92	100,00	99,83	0,00	0,00	100,00	92,12	100,00	99,95	91,48	100,00	100,00
B	GG	1,10	4000	76,66	95,21	72,02	63,80	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	91,55	100,00	100,00	91,49	100,00	100,00
B	GG	1,00	5000	75,60	90,36	62,02	62,10	93,26	58,43	66,02	82,10	75,31	90,75	99,35	84,21	96,86	99,88	96,10
B	GG	1,02	5000	74,73	89,81	63,22	58,96	96,59	60,16	43,64	100,00	61,74	89,63	99,65	85,35	94,15	100,00	94,39
B	GG	1,04	5000	74,27	89,95	64,66	57,71	96,04	65,37	36,82	100,00	66,09	89,12	99,60	87,76	93,13	100,00	95,85
B	GG	1,05	5000	74,63	90,66	66,48	57,53	97,16	68,50	33,85	100,00	74,15	89,23	99,73	89,44	92,87	100,00	97,27
B	GG	1,06	5000	73,41	89,96	66,02	55,37	96,83	67,62	35,19	100,00	77,49	88,13	99,68	89,00	92,31	100,00	97,52
B	GG	1,09	5000	73,22	90,40	69,43	58,93	98,61	85,80	21,28	100,00	100,00	89,00	99,87	95,66	91,34	100,00	100,00
B	TG	1,00	4000	74,05	89,35	37,13	68,68	97,54	61,13	56,59	77,63	62,31	91,87	99,74	75,56	96,47	99,94	90,79
B	TG	1,02	4000	74,02	90,13	40,50	67,40	97,10	66,96	61,91	100,00	73,01	91,53	99,71	80,34	96,77	100,00	94,69
B	TG	1,04	4000	75,60	92,10	47,04	73,70	97,88	88,18	28,45	76,11	91,69	93,58	99,83	93,74	95,41	99,96	99,48
B	TG	1,05	4000	73,62	90,69	45,74	63,89	95,60	75,10	33,78	53,71	80,92	90,47	99,59	86,49	93,69	99,81	97,42
B	TG	1,06	4000	73,49	90,78	47,02	63,91	97,05	78,57	29,13	61,02	87,75	90,43	99,73	88,65	93,22	99,89	98,61
B	TG	1,09	4000	74,82	92,88	54,33	63,48	96,82	96,75	4,23	50,21	68,26	90,81	99,77	98,52	91,19	99,89	99,53

Tabelle 15: Ermittelte Umsätze von Versuchen mit Konfiguration A und B für das Simulink Modell i³upgrade [40]

Konfig.	Gastyp	H ₂ /CO _x	GHSV [1/h]	Umsätze des 1. Reaktors			Umsätze des 2. Reaktors			Umsätze des 3. Reaktors			Umsätze nach Reaktor 2			Umsätze nach Reaktor 3		
				XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]	XH ₂ [%]	XCO [%]	XCO ₂ [%]
A (rep 1)	GG	1,02	2000	90,73	100,00	86,27	100,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
A (corr)	GG	1,04	2000	94,12	100,00	89,12	100,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
A (rep 1)	GG	1,02	3000	88,08	100,00	78,58	100,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
A (rep 1)	GG	1,04	3000	87,51	100,00	80,97	82,27	0,00	100,00	11,40	0,00	0,00	97,79	100,00	100,00	98,04	100,00	100,00
A (corr)	GG	1,09	3000	86,07	100,00	86,92	44,35	0,00	100,00	11,40	0,00	0,00	92,25	100,00	100,00	93,13	100,00	100,00
A (corr)	GG	0,99	4000	82,17	95,54	68,04	82,58	93,98	77,21	87,71	79,75	82,93	96,90	99,73	92,72	99,62	99,95	98,76
B (rep 2)	GG	1,00	4000	81,92	95,56	68,99	79,04	95,67	78,67	71,14	81,13	87,46	96,21	99,81	93,39	98,91	99,96	99,17
A (rep 1)	GG	1,01	4000	81,66	95,59	69,95	75,59	97,38	80,23	59,65	84,34	93,02	95,52	99,88	94,06	98,19	99,98	99,59
B (rep 2)	GG	1,02	4000	81,40	95,61	70,90	72,24	99,10	81,89	51,22	100,00	100,00	94,84	99,96	94,73	97,48	100,00	100,00
B (rep 2)	GG	1,04	4000	80,89	95,66	72,81	65,74	98,14	85,12	32,52	100,00	100,00	93,45	99,92	95,95	95,58	100,00	100,00
B (rep 2)	GG	1,05	4000	80,78	95,73	73,69	63,34	99,04	85,02	24,10	100,00	89,09	92,95	99,96	96,06	94,65	100,00	99,57
B (rep 2)	GG	1,05	4000	80,58	95,78	73,96	62,91	100,00	87,19	16,52	0,00	77,86	92,80	100,00	96,66	93,99	100,00	99,26
B	GG	1,06	4000	77,94	95,13	67,90	68,37	100,00	88,52	24,19	0,00	100,00	93,02	100,00	96,32	94,71	100,00	100,00
B	GG	1,08	4000	77,69	95,51	71,08	65,76	100,00	94,33	10,50	0,00	100,00	92,36	100,00	98,36	93,16	100,00	100,00
B	GG	1,09	4000	77,54	95,61	71,81	64,92	100,00	100,00	9,88	0,00	0,00	92,12	100,00	100,00	92,90	100,00	100,00
B	GG	1,10	4000	76,66	95,21	72,02	63,80	100,00	100,00	8,89	0,00	0,00	91,55	100,00	100,00	92,30	100,00	100,00
A (corr)	GG	0,96	5000	76,09	91,46	59,61	62,99	85,33	55,27	68,77	100,00	44,78	91,15	98,75	81,94	97,24	100,00	90,03
B	GG	1,00	5000	75,60	90,36	62,02	62,10	93,26	58,43	47,87	100,00	55,27	90,75	99,35	84,21	95,18	100,00	92,94
B	GG	1,02	5000	74,73	89,81	63,22	58,96	96,59	60,16	43,64	100,00	61,74	89,63	99,65	85,35	94,15	100,00	94,39
B	GG	1,04	5000	74,27	89,95	64,66	57,71	96,04	65,37	36,82	100,00	66,09	89,12	99,60	87,76	93,13	100,00	95,85
B	GG	1,05	5000	74,63	90,66	66,48	57,53	97,16	68,50	33,85	100,00	74,15	89,23	99,73	89,44	92,87	100,00	97,27
B	GG	1,06	5000	73,41	89,96	66,02	55,37	96,83	67,62	35,19	100,00	77,49	88,13	99,68	89,00	92,31	100,00	97,52
B	GG	1,09	5000	73,22	90,40	69,43	58,93	98,61	85,80	21,28	100,00	100,00	89,00	99,87	95,66	91,34	100,00	100,00
A (corr)	GG	0,97	6000	69,03	83,40	53,12	46,70	96,94	29,50	46,78	100,00	44,05	83,49	99,49	66,95	91,21	100,00	81,51
A (rep 1)	GG	1,02	6000	68,05	84,00	55,54	51,23	95,89	45,94	41,13	100,00	53,35	84,42	99,34	75,96	90,83	100,00	88,79
A (rep 1)	GG	1,04	6000	67,66	84,24	56,51	52,97	95,46	53,03	38,67	100,00	59,38	84,79	99,28	79,57	90,67	100,00	91,70
A (corr)	TG	1,03	3000	72,07	92,29	35,62	83,22	100,00	100,00	13,38	0,00	0,00	95,31	100,00	100,00	95,94	100,00	100,00
A (rep 1)	TG	1,04	3000	78,48	100,00	80,97	89,71	0,00	100,00	11,40	0,00	0,00	97,79	100,00	100,00	98,04	100,00	100,00
A	TG	1,04	3000	78,48	97,10	44,21	86,67	100,00	100,00	10,04	0,00	0,00	97,13	100,00	100,00	97,42	100,00	100,00
A (rep 1)	TG	1,05	3000	84,89	100,00	52,79	93,04	0,00	100,00	9,59	0,00	0,00	98,95	100,00	100,00	99,05	100,00	100,00
B	TG	1,00	4000	74,05	89,35	37,13	68,68	97,54	61,13	56,59	77,63	62,31	91,87	99,74	75,56	96,47	99,94	90,79
B	TG	1,02	4000	74,02	90,13	40,50	67,40	97,10	66,96	61,91	100,00	73,01	91,53	99,71	80,34	96,77	100,00	94,69
A (rep 1)	TG	1,03	4000	74,81	91,12	43,77	70,45	97,44	76,95	47,49	100,00	79,53	92,55	99,77	87,04	96,09	100,00	97,35
B	TG	1,04	4000	75,60	92,10	47,04	73,70	97,88	88,18	28,45	100,00	100,00	93,58	99,83	93,74	95,41	100,00	100,00
B (rep 3)	TG	1,05	4000	77,48	94,57	52,82	68,42	99,61	90,84	19,13	100,00	100,00	92,89	99,98	95,68	94,25	100,00	100,00
B (rep 3)	TG	1,06	4000	76,29	93,86	51,80	66,62	99,65	88,81	16,61	100,00	78,79	92,08	99,98	94,61	93,40	100,00	98,86
B	TG	1,06	4000	73,49	90,78	47,02	63,91	97,05	78,57	29,13	61,02	87,75	90,43	99,73	88,65	93,22	99,89	98,61
B	TG	1,09	4000	74,82	92,88	54,33	63,48	96,82	96,75	4,23	50,21	68,26	90,81	99,77	98,52	91,19	99,89	99,53
A	TG	1,00	5000	72,30	86,66	37,94	64,65	93,34	53,34	59,43	92,17	63,12	90,21	99,11	71,04	96,03	99,93	89,32
A	TG	1,04	5000	72,71	87,11	49,87	63,47	94,59	68,05	42,89	88,76	63,59	90,03	99,30	83,98	94,31	99,92	94,17
A (rep 1)	TG	1,05	5000	72,81	87,22	52,85	63,17	94,92	72,89	38,85	87,60	63,86	89,98	99,35	87,22	93,88	99,92	95,38
A	TG	1,00	6000	68,81	81,26	39,55	62,59	88,57	37,13	58,88	95,72	64,17	88,33	97,86	61,99	95,20	99,91	86,38
A	TG	1,04	6000	70,41	82,92	57,46	58,09	92,48	58,43	38,47	88,56	54,81	87,60	98,71	82,32	92,37	99,85	92,01
A (rep 1)	TG	1,05	6000	70,81	83,33	61,93	56,89	93,58	66,89	33,75	84,97	47,76	87,41	98,93	87,40	91,66	99,84	93,42

```

1 %% Parameters for fixed bed reactors @ MU Leoben
2
3 - T_norm = 273.15; %[K] Standard Temperature
4 - p_norm = 101325; %[Pa] Standard Pressure
5 - p_rkt = 400000; %[Pa] Operating Pressure
6 - R = 8.314;      %[J/molK] Gas constant
7
8 % Input matrix (7x1) from dispatch controller. The Simulink Modell will
9 % need this structure and the name "Input". The values in the matrix are
10 % exemplary for: BFG, GHSV=4000 1/h, H/C ratio= 1,04 (4% H2 excess)
11 % Info for last row: Pel (0/1) --> If 1 (heating on) -> refers to start up
12 % of reactor --> No Methanization. When switched to 0 --> Methanization
13
14 - Input=[0.009235825797894; % nH2 [mol/s]
15         0.001985479458968; % nCO [mol/s]
16         0.000730983636017; % nCO2 [mol/s]
17         0.000727265509689; % nN2 [mol/s]
18         0.0001487250531061827;% nH2O [mol/s]
19         0;                  % nCH4 [mol/s]
20         0];                 % On/Off Reactor heating ( 1-on / 0-off)
21
22 %Gas temperatures entering and leaving the reactors
23 - Tin_R1= 30;  % [°C]
24 - Tout_R1= 140; % [°C]
25 - Tin_R2= 80;  % [°C]
26 - Tout_R2= 120; % [°C]
27 - Tin_R3= 80;  % [°C]
28 - Tout_R3= 120; % [°C]
29
30 %Reactor start temperatures
31 - T0_R1 =683.15; %[K]
32 - T0_R2=573.15; %[K]
33 - T0_R3=573.15; %[K]
34
35 %Molar Mass of the gas components
36 - M_h2 = 0.0020159; %kg/mol
37 - M_co = 0.02801;   %kg/mol
38 - M_co2 = 0.04401; %kg/mol
39 - M_n2 = 0.028013; %kg/mol
40 - M_h2o = 0.0180153; %kg/mol
41 - M_ch4 = 0.01604; %kg/mol
42
43 %Lower Calorific Value
44 - H_u_h2 = 121037750; %J/kg
45 - H_u_co = 10112103; %J/kg
46 - H_u_ch4 = 50021200; %J/kg
47
48 %Reactor parameters
49 - d_part_inert= 0.0095; %[m] approx. diameter of inert filling particles
50 - m_cat = 0.471;      %[kg] weight of catalyst filling
51 - cp_cat=775;        %[J/kgK] heat capacity catalyst
52 - da_rkt = 0.09;     %[m] outer diameter of reactor
53 - h_cat=0.05;        %[m] height of catalyst
54 - di_rkt=0.08;       %[m] inner diameter of reactor
55 - lambda_steel = 17;  %[W/mk] heat conductivity of the reactor wall |

```

Abbildung 49:Inputparameter für das Simulink Modell als Matlab Skript


```

81 %% Temperature dependent specific isobaric heat capacity cp [KJ/kgK] for CO2 from VDI
82
83 cp_CO2 = [0.8267 0.8363 0.8460 0.8555 0.8651 0.8745 0.8837 0.9018 0.9193 0.9601 0.9971 1.061 1.114 1.159 1.196 1.227 1.253 1.275;
84 0.8681 0.8720 0.8770 0.8829 0.8892 0.8960 0.9030 0.9175 0.9323 0.9688 1.003 1.065 1.116 1.160 1.197 1.228 1.254 1.276;
85 0.9296 0.9238 0.9212 0.9210 0.9225 0.9253 0.9290 0.9384 0.9494 0.9799 1.011 1.069 1.119 1.162 1.198 1.229 1.255 1.276;
86 1.109 1.064 1.035 1.015 1.002 0.9939 0.9887 0.9849 0.9867 1.003 1.027 1.078 1.125 1.166 1.201 1.231 1.256 1.278];
87
88 p_cp_CO2=[1;5;10;20]; % in bar
89 T_cp_CO2=[0 10 20 30 40 50 60 80 100 150 200 300 400 500 600 700 800 900]; % in °C
90
91 %% Temperature dependent specific isobaric heat capacity cp [KJ/kgK] for N2 from VDI
92
93 cp_N2 = [1.041 1.041 1.042 1.042 1.043 1.045 1.047 1.053 1.070 1.092 1.116 1.140 1.162 1.182 1.200;
94 1.050 1.048 1.047 1.047 1.048 1.050 1.055 1.071 1.093 1.117 1.140 1.162 1.182 1.200;
95 1.060 1.056 1.054 1.052 1.052 1.052 1.053 1.057 1.073 1.094 1.117 1.141 1.163 1.183 1.200;
96 1.080 1.073 1.067 1.064 1.061 1.060 1.060 1.063 1.076 1.096 1.119 1.142 1.164 1.183 1.201];
97
98 p_cp_N2=[1;5;10;20]; % in bar
99 T_cp_N2=[0 25 50 75 100 125 150 200 300 400 500 600 700 800 900]; % in °C
100
101 %% Temperature dependent specific isobaric heat capacity cp [KJ/kgK] for H2O from VDI
102
103 cp_H2O = [4.219 4.182 4.180 4.192 2.074 2.011 1.986 1.976 1.989 2.012 2.040 2.070 2.101 2.135 2.169 2.203 2.238 2.273 2.308 2.343;
104 4.217 4.181 4.179 4.191 4.216 4.255 4.310 2.145 2.078 2.066 2.075 2.095 2.121 2.149 2.180 2.213 2.246 2.280 2.314 2.348;
105 4.215 4.179 4.177 4.190 4.215 4.253 4.309 2.429 2.212 2.141 2.123 2.128 2.145 2.168 2.195 2.224 2.255 2.287 2.320 2.353;
106 4.210 4.176 4.175 4.187 4.212 4.251 4.305 4.491 2.560 2.320 2.230 2.200 2.196 2.207 2.225 2.249 2.275 2.303 2.333 2.364];
107
108 p_cp_H2O=[1;5;10;20]; % in bar
109 T_cp_H2O=[0 25 50 75 100 125 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800]; % in °C
110
111 %% Temperature dependent specific isobaric heat capacity cp [KJ/kgK] for H2 from VDI
112
113 cp_H2 = [13.81; 14.24; 14.36; 14.49; 14.46; 14.45; 14.54; 14.69];
114 T_cp_H2 = [-50;0;25;100;200;300;400;500]; % [°C]
115
116 %% Temperature dependent specific isobaric heat capacity cp [KJ/kgK] for CO from VDI
117
118 cp_CO = [1.039 1.039 1.040 1.045 1.059 1.080 1.105 1.131];
119 T_cp_CO = [-50;0;25;100;200;300;400;500]; % [°C]
120
121 %% Temperature dependent specific isobaric heat capacity cp [KJ/kgK] for CH4 from VDI
122
123 cp_CH4 = [2.237 2.445 2.790 3.164 3.535 3.882];
124 T_cp_CH4 = [25;100;200;300;400;500]; % [°C]

```

Abbildung 50: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Wärmekapazitäten als Teil des Inputparameter-Skriptes in Matlab nach [33]

```
1 % Simulation Control for dispatch controller
2 % Control strategy for testing purposes with pause function.
3 - T0_R1 =683; %[K]
4 - T0_R2=573; %[K]
5 - T0_R3=573; %[K]
6 - parameters_MUL_reactor;
7
8 - i=0;
9
10 - TR1=[];
11 - TR2=[];
12 - TR3=[];
13
14 - while true
15 - tic;
16 - starttime = clock;
17 - i=i+1;
18
19 % Example BFG, H/C 1,04, GHSV 4000
20 - Input = [0.00798654; 0.00115262; 0.00105595; 0.00222344; 0; 0; 0];
21
22 - options = simset('SrcWorkspace','current');
23 - sim('i3upgrade_model_MUL',[], options);
24
25 - T0_R1 == data_out(3) +273.15
26 - T0_R2 == data_out(4) +273.15
27 - T0_R3 == data_out(5) +273.15
28
29 - TR1(i) == data_out(3)
30 - TR2(i) == data_out(4)
31 - TR3(i) == data_out(5)
32
33 - endtime=clock;
34 - wait=max(min(60-etime(endtime,starttime),60),0);
35 - pause(wait);
36
37 - toc;
38 - end
```

Abbildung 51: Matlab Skript für die Kommunikationsroutine mit dem DC (Exemplarisch)

```
167 - for i=0:19
168 -     i=i+1
169
170 -     Vin_H2=gas_in(i,1);
171 -     Vin_CO=gas_in(i,2);
172 -     Vin_CO2=gas_in(i,3);
173 -     Vin_N2=gas_in(i,4);
174
175 -     nin_H2=(Vin_H2*p_norm)/(T_norm*R*60000);
176 -     nin_CO=(Vin_CO*p_norm)/(T_norm*R*60000);
177 -     nin_CO2=(Vin_CO2*p_norm)/(T_norm*R*60000);
178 -     nin_N2=(Vin_N2*p_norm)/(T_norm*R*60000);
179
180 -     Input=[nin_H2;    % nH2 [mol/s]
181 -           nin_CO;    % nCO [mol/s]
182 -           nin_CO2;   % nCO2 [mol/s]
183 -           nin_N2;    % nN2 [mol/s]
184 -           0;         % nH2O [mol/s]
185 -           0;         % nCH4 [mol/s]
186 -           1];       % On/Off Reactor ( 1-on / 0-off)
187
188 -     options = simset('SrcWorkspace','current');
189 -     sim('Modell_MA_v2_2_presentation',[], options);
190
191 -     TR1(i)=data_out(3);
192 -     TR2(i)=data_out(4);
193 -     TR3(i)=data_out(5);
194 - end
195
196 - T=[TR1',TR2',TR3'];
197 - T=array2table(T)
198
199 - filename='Simulink Temps.xlsx';
200 - writetable(T,filename,'Sheet',1)
```

Abbildung 52: Matlab Skript für die automatisierte Auswertung der simulierten stationären Temperaturen.