



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit

Validierung eines gekühlten Rohrreaktors
für die katalytische Methanisierung von
CO₂ - vom Pilot- in den
Demonstrationsmaßstab

Stefan Gönner, BSc

September 2022



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
www.unileoben.ac.at

EIDESSTÄTTLICHE 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: 02.09.2022

Unterschrift Verfasser/in
Stefan Gönner

DANKSAGUNG

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlichst bei all jenen bedanken, die mich während meines Studiums in unterschiedlichster Art und Weise unterstützt und zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Katrin Salbrechter, welche meine Arbeit betreut und begutachtet hat. Sie konnte mir stets alle Fragen beantworten und mich fachkundig durch diese Arbeit begleiten. Ein weiterer Dank gilt auch dem Lehrstuhlleiter Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner und allen Mitarbeitern des Instituts für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes für die Bereitstellung dieser Masterarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Kommilitonen, welche mich im Laufe des Studiums in vielerlei Hinsicht unterstützt und begleitet haben.

Kurzfassung

Validierung eines gekühlten Rohrreaktors für die katalytische Methanisierung von CO₂ - vom Pilot- in den Demonstrationsmaßstab

Die Power-to-Gas-Technologie insbesondere die Power-to-Methane-Variante ermöglicht die Nutzung der vorhandenen Gasinfrastruktur in Österreich und CO₂ in Form von synthetischem Erdgas zu binden. Da bestehende Methanisierungskonzepte mit Festbettreaktoren ein herausforderndes Wärmemanagement mit ausgeprägten Temperatur-Hotspots aufweisen soll im Rahmen dieser Masterarbeit ein dünner Doppelrohrreaktor mit aktiver Kühlung vermessen und dessen Ergebnis in einem Simulationsmodell nachgebildet werden. Anhand dieser Simulation erfolgt eine Hochskalierung des Reaktors für einen erhöhten CO₂-Durchsatz im großindustriellen Maßstab. Der mittels Thermalöl gekühlte Rohrreaktor (D_i=14 mm) wird in die bestehende Pilotanlage am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben eingebaut. Die Vermessung des Betriebsverhaltens erfolgt mithilfe mehrerer Versuchsreihen unter der Variation von Druck- und Durchfluss. Die gewonnenen Ergebnisse der experimentellen Versuche werden in unterschiedlichen Simulationsmodellen in Aspen Plus® abgebildet. Nach der Auswahl von geeigneten Betriebspunkten erfolgt die Hochskalierung für eine Verwertung von 800 bis 20 000 kg CO₂ pro Tag. Für die Dimensionierung werden die Abmessungen von Rohrbündel und Gehäuse berechnet und das Rohrlayout schematisch dargestellt. Die Labortests zeigen, dass mit handelsüblichem Schüttkatalysator CO₂-Umsätze zwischen 90 - 99 % im Bereich von 4 bis 10 bar in einer Reaktorstufe möglich sind. Die in Österreich gültigen Einspeisekriterien können durch eine zweite Reaktorstufe gewährleistet werden. Eine Annäherung der simulierten an die experimentellen Ergebnisse gelang mit einer Abweichung von ±1 %, sodass eine realitätsnahe Hochskalierung für einen industriellen Reaktor durchführbar ist. Bei einem Tagesumsatz von 20 000 kg CO₂ (Betriebspunkt: 12000 h⁻¹, 8 bar) werden 2021 Rohre mit D_i=14 mm benötigt. Die Außenschale des Rohrbündelreaktors weist bei dieser Dimension einen Durchmesser von 1,104 m auf. Durch das optimierte Wärmemanagement im aktiv gekühlten, im Durchmesser reduzierten Doppelrohrreaktor konnten trotz gesteigerter Durchflüsse hohe CO₂-Umsätze erreicht werden. In Kombination mit der simulierten Hochskalierung sind die Betriebsmittel für die zukünftige Entwicklung weiterer Prototypen abschätzbar.

Abstract

Validation of a cooled tubular reactor for the catalytic methanation of CO₂ - from the pilot- to demonstration scale

The power-to-gas technology - particularly power-to-methane - enables the use of the existing gas infrastructure in Austria and binds CO₂ in the form of synthetic natural gas. Since existing methanation concepts with fixed-bed reactors exhibit challenging thermal management with temperature hotspots, a validation of a thin double-tube reactor with active cooling is the main target of this master's thesis. The experimental results are reproduced in a simulation model for a future upscale of the reactor. Based on the simulation, the CO₂ throughput of the reactor increased to a large industrial scale. The tubular reactor (D_i=14 mm) cooled by thermal oil will be installed in the existing pilot plant at the Chair of Process Engineering for Industrial Environmental Protection at the University of Leoben. The operating behavior is investigated with several test series under pressure and input flow rate variations. The obtained results from the experimental tests are mapped in different simulation models in Aspen Plus®. After selecting suitable operating points, the upscaling calculation is executed for a throughput of 800 to 20 000 kg CO₂ per day. By calculating the dimensions of the bundle and casing, the number of reactor tubes is shown in a schematic drawing. The laboratory tests show that CO₂ conversion rates between 90 – 99 % in one reactor stage can be obtained with commercially available bulk catalysts in a pressure range of 4 to 10 bar. A second reactor stage guarantees that Austrian feed-in criteria are met for grid injection. Simulated results approach experimentally generated data with a deviation of ±1 %, which makes a realistic upscaling for an industrial reactor feasible. At a daily throughput of 20 000 kg CO₂ (operating point: 12000 h⁻¹, 8 bar), the tube bundle reactor requires 2021 tubes with D_i=14 mm. The outer shell of the shell-and-tube reactor has a diameter of 1.104 m for this set-up. Due to the optimized thermal management in the actively cooled double tube, high CO₂ conversion rates can be achieved despite increased flow rates. In combination with the simulated upscaling, an estimation of operating resources for future developments of further prototypes is possible.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
2 AUFGABENSTELLUNG.....	7
2.1 Problemstellung	7
2.2 Zielsetzung	8
3 TECHNISCHE UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	9
3.1 Die Energiewende.....	9
3.2 Power to Gas	10
3.2.1 Elektrolyse	11
3.2.2 Methanisierung	15
3.2.3 Katalytische Methanisierung	15
3.2.3.1 Mechanismus der CO ₂ Methanisierung	16
3.2.3.2 Thermodynamische Charakteristik der katalytischen Methanisierung	17
3.2.3.3 Katalysatoren und deren Deaktivierungsmechanismen.....	20
3.3 Reaktoren	21
3.3.1 Reaktorkonzepte.....	21
3.3.1.1 Festbettreaktor.....	21
3.3.1.2 Strukturierte Reaktoren	22
3.3.1.3 Wirbelschichtreaktoren.....	22
3.3.1.4 Dreiphasen-Reaktoren	23
3.3.2 Bestehende Großanlage	23
3.3.2.1 STORE&GO Methanisierungsanlage	23
4 EXPERIMENTELLES	27
4.1 Aufbau der Versuchsanlage.....	27
4.1.1 Verfahrensfließbild des gekühlten Reaktorsetups	28
4.1.2 Rohrreaktoreinheit	31
4.1.3 Verwendeter Katalysator.....	33
4.1.4 Hauptkomponenten.....	34
4.1.5 Hauptkomponenten der Peripherie	35
4.1.6 Sicherheitskomponenten.....	35
4.1.7 Steuerung SPS	37
4.2 Versuchsreihen	40
4.2.1 Versuchsvorbereitung	40

4.2.2	Versuchsparameter.....	41
4.2.3	Versuchssetup.....	42
4.3	Bewertungskriterien für den gekühlten Rohrreaktor.....	43
5	SIMULATION.....	47
5.1	Auswahl der „Property Method“	47
5.2	Implementierung der Reaktionskinetik.....	47
5.3	Einstufige Modellierung zur Nachbildung des Systems	51
5.3.1	Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebenem Temperatur-Profil im Reaktor.....	51
5.3.2	Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebener Austrittstemperatur des Thermalöles und wärmetechnischer Spezifikation der Kühlung	53
5.4	Zweistufige Modellierung für vollständigen CO ₂ -Umsatz	55
5.4.1	Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebenem Temperatur-Profil in zweistufiger Ausführung.....	55
5.4.2	Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebener Austrittstemperatur des Thermalöles und wärmetechnischer Spezifikation der Kühlung in zweistufiger Ausführung	56
5.5	Mechanische Auslegung eines Rohrbündelreaktors.....	57
5.5.1	Modellierung eines Rohrbündelreaktors anhand der nachgebildeten einstufigen Simulationsergebnisse.....	58
6	ERGEBNISSE.....	62
6.1	Experimentelle Ergebnisse	62
6.1.1	Validierung des 14 mm Rohrreaktors in einstufiger Ausführung.....	62
6.1.2	Validierung der zweiten Reaktorstufe in der Pilotanlage.....	64
6.2	Ergebnisse der Simulation	66
6.2.1	Simulationsergebnisse des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem Temperatur-Profil im Reaktor	66
6.2.2	Simulationsergebnisse des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem Temperatur-Profil in zweistufiger Ausführung	67
6.2.3	Simulationsergebnisse nach Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur.....	69
6.2.4	Simulationsergebnisse des Abgleichs der zweistufigen Reaktorordnung mit vorgegebener Austrittstemperatur des Thermalöles und wärmetechnischer Spezifikation der Kühlung	71
6.2.5	Ergebnisse der Hochskalierung	72
7	DISKUSSION.....	75

7.1	Experimentelle Ergebnisdiskussion	75
7.2	Diskussion der Simulationsergebnisse	76
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	80
9	VERZEICHNISSE	82
9.1	Symbolverzeichnis	82
9.2	Abkürzungsverzeichnis	85
9.3	Tabellen	86
9.4	Abbildungen	88
10	ANHANG	I
11	LITERATURVERZEICHNIS.....	I

1 Einleitung

Die Dekarbonisierung durch die Elektrifizierung von Industrieprozessen spielt eine Schlüsselrolle auf dem Weg zu erfolgreichen Maßnahmen gegen den anthropogenen Klimawandel. Zum einen müssen sehr schnell enorme Kapazitäten an erneuerbaren Energien geschaffen werden, zum anderen müssen große Mengen an elektrischer Energie wirtschaftlich in die bestehende industrielle Infrastruktur integriert werden.

Zurzeit kann ausschließlich Strom in großem Stil erneuerbar erzeugt werden. Die Herausforderung dabei ist die saisonale, langfristige Speicherung. Diese ist in größeren Maßstäben nur nach einer Umwandlung der elektrischen Energie in gasförmige Kraftstoffe möglich. Daraus resultiert, dass das zukünftige Versorgungssystem keine „All-Electric-World“ sein kann, sondern aus beidem - Strom und Gas - bestehen muss. [1] Die Entwicklung von effektiven Power-to-Gas-Technologien (PtG oder P2G) ist somit unerlässlich, um das notwendige Wachstum der erneuerbaren Energien zu fördern und die industrielle Integration zu ermöglichen.

Das Konzept Methan als Endprodukt einer PtG-Anlage zu erzeugen, nennt man Power-to-Methane (PtM). Dabei handelt es sich um eine Technologie, welche elektrische in chemische Energie unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) umwandelt. PtM hat mehrere Vorteile: eine gut ausgebaute, bestehende Gasinfrastruktur, die hohe Energiedichte von Methan im Vergleich zu anderen chemischen Speichermöglichkeiten und die mögliche, direkte Reduktion von CO_2 -Emissionen. [2, 3]

Die Bestandteile einer PtM-Anlage beinhalten ein Elektrolyseur mit einer in Serie gekoppelten Methanisierung, welche katalytisch, aber auch biologisch betrieben werden kann. Der erste Teil besteht aus der Elektrolyse von Wasser, der zweite Teil enthält einen Syntheseprozess zur Erzeugung von Methan aus kohlenstoffhaltigen Abgasen aus Industrieprozessen (z.B.: Hochofen, Zementwerk, etc.). Mithilfe der Wasserelektrolyse kann Wasser durch elektrische Energie in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten werden. Während die ausgereiftesten Typen die alkalische Elektrolysezelle (engl.: Alkaline Electrolysis Cell (AEC)), aber auch die Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (engl.: Proton Exchange Membrane (PEM)) bereits im Megawatt-Maßstab verfügbar sind, ist die Hochtemperatur-Fest-Oxid-Elektrolysezelle (engl.: Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC)) noch im Entwicklungsstadium. Der elektrolytische Wasserstoff kann mit nachfolgenden Synthesetechnologien kombiniert werden um gasförmige oder flüssige Energieträger zu produzieren. [2, 4]

Bei der katalytischen Methanisierung handelt es sich um eine exotherme Reaktion, welche bei Temperaturen von ca. 200-700 °C und unter der Anwesenheit eines Katalysators abläuft. Der theoretisch mögliche thermodynamische Wirkungsgrad der CO_2 – Methanisierung beträgt ca. 83%. Einführend erfolgt eine Gegenüberstellung der Wirkungsgradketten der Power-to-Gas-Pfade „Wasserstoff“ und „Methan“ in Abbildung 1. Für den „Methan“ – Pfad ist

eine katalytische Methanisierung mit einem Wirkungsgrad von 75 % angenommen. Ebenso gilt für beide Wege die Annahme der Verwendung einer alkalischen Wasserelektrolyse. [1]

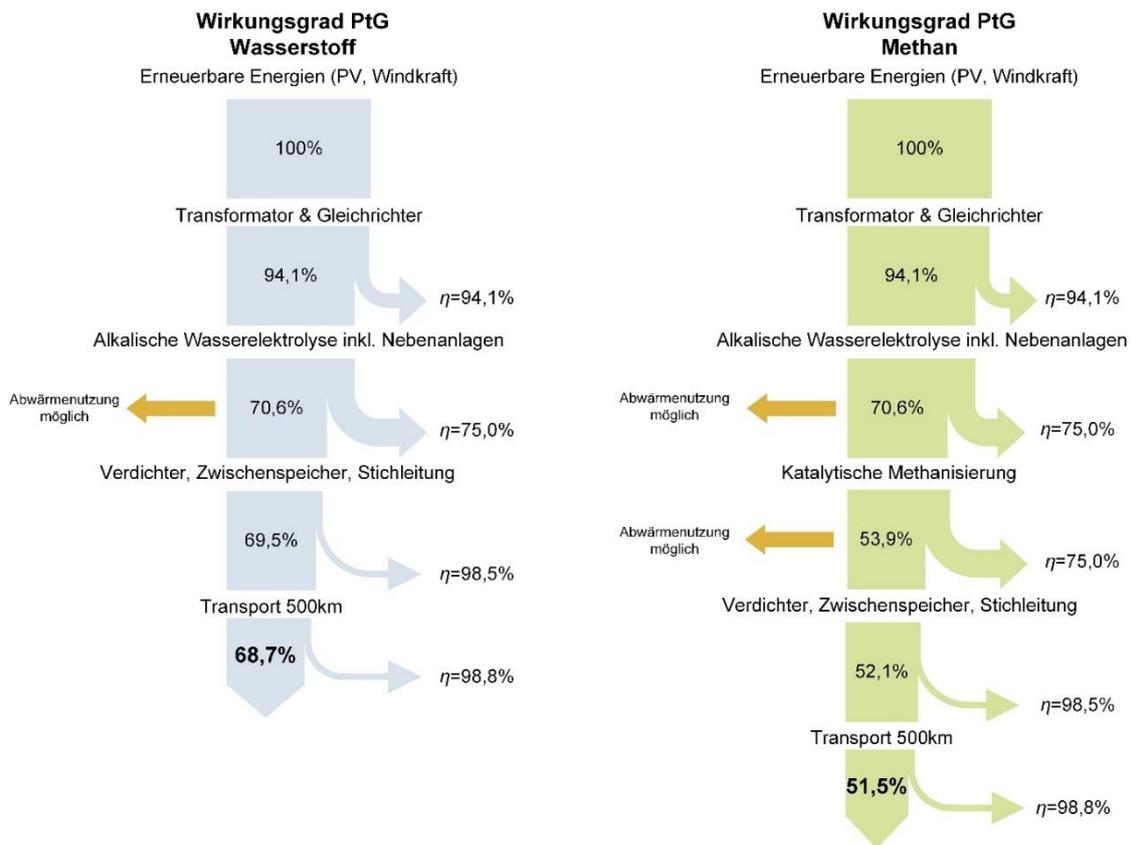


Abbildung 1: Wirkungsgradketten von PtG unterteilt in blau: Erzeugung von Wasserstoff und grün: Erzeugung von Methan, adaptiert von [5]

Die Wirkungsgradkette zeigt, dass der Weg vom erneuerbaren Strom bis zu beiden gasförmigen Endprodukten sehr energieintensiv ist. Der Energiebedarf konnte zwar im Laufe der Entwicklung minimiert werden, dennoch ist die Umwandlung von Strom zu Gas zurzeit wirtschaftlich nur schwer dazustellen [1]. Der Gesamtwirkungsgrad der Wasserstoffherzeugung in Abbildung 1 ist zwar deutlich höher als der von Methan, jedoch sprechen die oben genannten Vorteile wie die Energiedichte und Nutzung bestehender Infrastruktur aus ökonomischer Sicht für die Erzeugung von Methan. Die Herkunft des CO_2 's ist in unterschiedliche Gruppen kategorisiert. Unterschieden wird zwischen Punktquellen (z.B. Industrieprozesse), mobilen Quellen (z.B. Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor) und Quellen, die nur im geringen Ausmaß Abgase emittieren (z.B. Privathaushalte). Das Hauptaugenmerk dieser Ausarbeitung ist den repräsentativsten CO_2 – Punktquellen wie Hochöfen, Gaskraftwerken, Chemie-, Zement- oder Papierproduktionen gewidmet, da jene Standorte die größten Emittenten von Treibhausgasen (THG) in der Industrie sind und kontinuierlich Abgase produzieren. Die Berechnung der Emissionen Österreichs im Bereich Energie und Industrie ergaben 2019 einen Wert von 35 Mio. Tonnen CO_2 -Äquivalente, jene des Verkehrs beliefen sich auf 24 Mio. Tonnen. Die Landwirtschaft und Gebäude verursachten jeweils 8,1 Mio. Tonnen, was im Wesentlichen nur 20 % der Gesamtemission ausmacht (siehe Abbildung 2) [6].

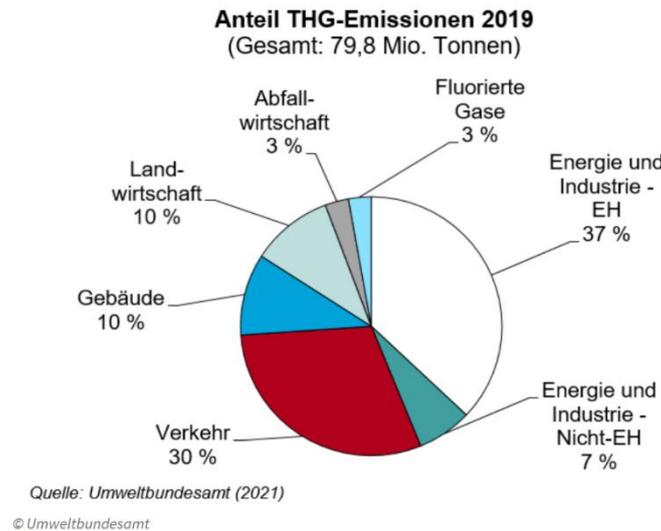


Abbildung 2: Österreichische Treibhausgas-Emissionsaufteilung nach Sektoren aus dem Jahr 2019 [6]

Das Fortschritte sowohl in der Import-Unabhängigkeit als auch bei PtG-Anlagen erzielt werden müssen zeigt der Anstieg des Gaspreises in Österreich (siehe Abbildung 3). Der österreichische Gaspreisindex (ÖGPI) stieg von Dezember 2021 bis Jänner 2022 um 24,4 %. Im Vergleich zu Jänner 2021 stieg der Index nach 1 Jahr um 600,3 %. Der bisherige Punkteschnitt des ÖGPI lag im vergangenen Jahr bei 182,00 Punkten, der in Abbildung 3 gezeigte Höchststand im Jänner 2022 liegt bei 453,61 Punkten inkl. Tendenz steigend. [7]

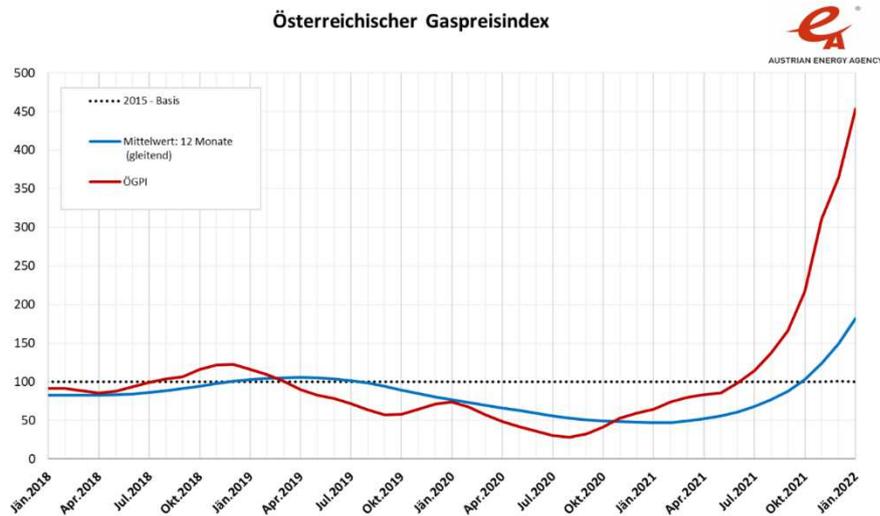


Abbildung 3: Österreichischer Gaspreisindex von 2018-2022, blaue Linie: gleitender Mittelwert über 12 Monate, rote Linie: Tatsächlicher ÖGPI [7]

Die konstante Umwandlung von österreichischem Biogas und CO₂ Emissionen in synthetisches Erdgas (engl.: SNG = synthetic natural gas) könnte die Importmenge von ausländischem, fossilen Gas reduzieren. Insgesamt kann eine Weiterentwicklung der PtM-Anlagen nicht nur den CO₂ Ausstoß minimieren, sondern auch die Kosten des Endverbrauchers senken.

2 Aufgabenstellung

In den nachfolgenden Kapiteln sind der Stand der Technik und die existierenden Herausforderungen von Reaktorsystemen für die katalytischen Methanisierung definiert. Es soll eine Erweiterung eines dünnen Doppelrohrreaktors durch eine aktive Kühlung mittels Versuche im Pilotmaßstab und Modellierung im Aspen Plus® erprobt und evaluiert werden.

2.1 Problemstellung

Nach heutigem Stand ist das „optimale“ Reaktorsystem für die katalytische Methanisierung von CO₂ noch nicht im industriellen Maßstab erhältlich. Durchgesetzt haben sich bisher die Systeme des Festbett- und des Wirbelschichtreaktors in ein- oder mehrstufigen Ausführungen. Große Demonstrations- oder Industrieanlagen sind in den meisten Fällen mehrstufig aufgebaut und bestehen aus seriell geschalteten Festbettreaktoren. Der Grund, weshalb eine mehrstufige Betriebsführung erforderlich ist, ist die Wärmeentwicklung durch die Exothermie der Methanisierungsreaktion und der damit einhergehenden thermodynamischen Limitierung. Eine Erhöhung der Reaktorstufen bewirkt zusätzlich erhöhte Betriebskosten, welche sich aus den Anschaffungskosten des Katalysators und dem zusätzlichen Energiebedarf zur Kühlung zusammensetzen.

Eine Optimierungsmaßnahme sind dünnere Reaktoren mit kleinerem Innendurchmesser, wodurch die Turbulenz des durchströmenden Gasgemisches in der Schüttung und der radiale Wärme(ab)transport gesteigert werden kann. Mit einer zusätzlichen aktiven Kühlung durch hitzebeständiges Thermalöl im Außenmantel eines Doppelrohrreaktors kann das Wärmemanagement bei größeren Durchsätzen verbessert werden.

Eine Vermessung der Leistungsfähigkeit eines gekühlten Doppelrohrreaktors soll im Pilotmaßstab im Technikum des Lehrstuhles für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben durchgeführt werden. Dabei gilt es die Performance des Reaktors unter Verwendung von handelsüblichem Schüttkatalysator zu evaluieren. Auch Fragestellungen zur benötigten Reaktor-Stufenanzahl oder zum Erreichen der Einspeisequalität nach bereits einer oder zwei Reaktorstufen sollen in dieser Ausarbeitung geklärt werden. Die generierten Ergebnisse aus der Pilotanlage des Technikums können die Grundlage für die Auslegung einer Demonstrationsanlage mit Rohrbündelreaktoren bilden. Eine erste Hochskalierung des Reaktorlayouts erfolgt mittels Simulation und Berechnung der Rohranzahl, welche später eine Abschätzung der Rohrbündeldimension und der notwendigen Betriebsmittel erlaubt.

2.2 Zielsetzung

Der Aufbau und die Inbetriebnahme des gekühlten Doppelrohrreaktors erfolgt mittels aktiver Thermalölkühlung durch ein Hochtemperaturthermostat der Fa. Lauda. Durch mehrere Vorversuchsreihen soll die CO₂-Methanisierung bei diesem Setup erprobt und die Grenzen des Systems analysiert werden. Der Einfluss unterschiedlicher Druck- und GHSV-Variationen wird mit dem Simulationsprogramm Aspen Plus® V12 komplementär zum experimentellen Aufbau untersucht. Anhand mehrerer Versuchsreihen soll die Performance des Reaktorsystems validiert und eine Abbildung von reproduzierbaren Datenreihen erfolgen. Bei unvollständigem CO₂-Umsatz werden die Ergebnisse nach einer Reaktorstufe erneut im selben System methanisiert, sodass ein vollständiger Umsatz in einer zweiten Reaktorstufe nachgewiesen werden kann. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die experimentellen Ergebnisse nach den Randbedingungen der Versuche mit Hilfe einer geeigneten Reaktionskinetik in Aspen Plus® abzubilden und eine Hochskalierung und Auslegung eines Rohrbündelreaktors für die katalytische Methanisierung im Demonstrationsmaßstab von 800 - 20000 kg CO₂/Tag zu erzielen. Die Auslegung des Reaktors beschränkt sich auf die Reaktions-Rohranzahl, deren Anordnung und die Größe der Hülle.

3 Technische und theoretische Grundlagen

Der Chemismus, die Komponenten und unterschiedlichen Konzepte von Elektrolyse und Methanisierung sind in den folgenden Unterpunkten beschrieben.

3.1 Die Energiewende

Ein Meilenstein in den Bemühungen gegen die globale Erwärmung war das Pariser Abkommen von 2015, das erste rechtsverbindliche Abkommen zum globalen Klimawandel, mit dem Ziel, den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C, möglichst 1,5 °C, zu begrenzen. Um dieses Ziel erreichen zu können, muss es bis 2050 weltweit zu einer vollständigen Dekarbonisierung kommen. Ein Großteil aller Staaten der Welt haben das Pariser Klimaabkommen anerkannt und unterzeichnet. [8] Neben den Zielen des Pariser Abkommens gibt es auch nationalpolitische Ziele. In Österreich z.B. soll die Klimaneutralität bis 2040 erreicht werden und ab dem Jahr 2030 100 % der Stromversorgung aus erneuerbaren Energiequellen bestehen. Die Nutzenergieanalyse mit Werten in TJ (siehe Tabelle 1) zeigt den energetischen Endverbrauch von derzeit noch fossilem Erdgas in den verschiedenen Branchen. Zu den Großverbrauchern von Erdgas zählen die Stahlindustrie, Chemie- und Glasproduktion aber auch die Papierindustrie, mit ihren energieintensiven Prozessen.

Tabelle 1: Erdgasverbrauch Österreichs nach Nutzenergiekategorien 2020 [9]

Werte in Terajoule [TJ]	Raumklima und Warmwasser	Prozesswärme <200°C	Prozesswärme >200°C	Standmotoren	Summe
Eisen- und Stahlerzeugung	1 149	348	14 950	305	16 753
Chemie und Petrochemie	2 321	14 754	1 271	0	18 345
Nicht-Eisen-Metalle	340	0	3919	71	4 330
Steine und Erden, Glas	1 314	690	13 998	0	16 001
Fahrzeugbau	1490	0	161	0	1 652
Maschinenbau	2 706	0	2 986	184	5 876
Bergbau	271	5 547	568	0	6 386
Nahrungs- und Genussmittel, Tabak	769	8 376	3 379	31	12 554
Papier und Druck	1 325	469	2 263	1 182	21 238
Holzverarbeitung	2 017	0	0	0	2 017
Bau	976	0	970	13	1 964
Textil und Leder	82	675	463	150	1 369
Sonst. Produzierender Bereich	437	324	662	83	1 506
Gesamt	15 197	47 183	43 590	2 019	109 991

Die stoffliche Nutzung von CO₂ ermöglicht die Rückführung des klimarelevanten Gases in die Wertschöpfungskette. In der folgenden Abbildung 4 werden die Konzepte von Power-to-X (PtX)-Technologien beschrieben, worunter die Umwandlung von Strom als Primärenergie und einer Kohlenstoffquelle in einen Energieträger wie Wärme, Kälte, Kraftstoff oder einen Rohstoff verstanden wird. Der Überbegriff PtX umfasst Power-to-Gas, Power-to-Liquid und Power-to-Chemicals sowie Power-to-Heat, wobei letzteres keinen Kohlenstoff benötigt. [10]

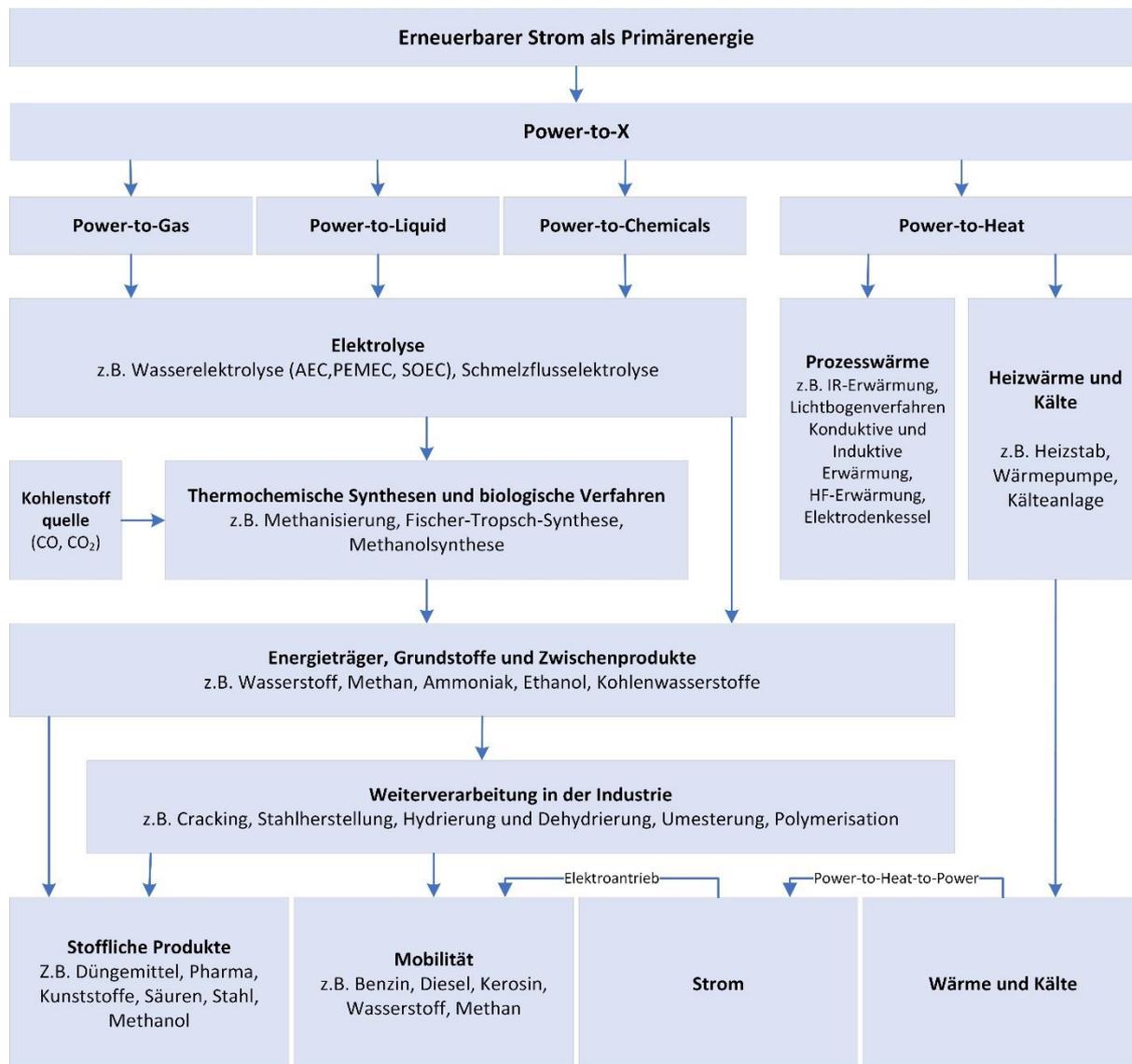


Abbildung 4: Power-to-X Technologieüberblick von Power-to-Gas bis Power-to-Heat adaptiert von [10]

3.2 Power to Gas

Power-to-Gas beschreibt ein Konzept, bei dem überschüssiger, erneuerbarer Strom für die Elektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff genutzt wird. Der Wasserstoff kann entweder direkt genutzt (Power-to-Hydrogen) oder durch eine Synthese zu Methan weiterverarbeitet werden. [11] Die Idee mittels Windenergie Wasserstoff elektrolytisch zu erzeugen und als Energieträger zu nutzen, gab es erstmals Mitte des 19.

Jahrhunderts. Der belgische Professor Nollet soll bereits 1840 einen Vorschlag zu dieser Thematik gebracht haben, anerkannt wurde dieser jedoch erst 1868 [12]. Die erste technische Umsetzung erfolgte im Jahr 1895 durch den dänischen Windkraftpionier Poul la Cour. Er erzeugte Knallgas durch eine Windkraftanlage, welche an eine Elektrolyse gekoppelt war. [13] Den Durchbruch erlangt das Power-to-Gas Konzept erst im 20. Jahrhundert im Zuge der Vision zur Speicherung von erneuerbarem Strom über einen längeren Zeitraum (Jahre) beziehungsweise der Möglichkeit einer grünen Wirtschaft, welche ausschließlich durch Wasserstoff angetrieben wird. [14]

Die folgende Abbildung 5, zeigt das Prinzip der Sektorenkopplung von Strom- und Gasnetz.

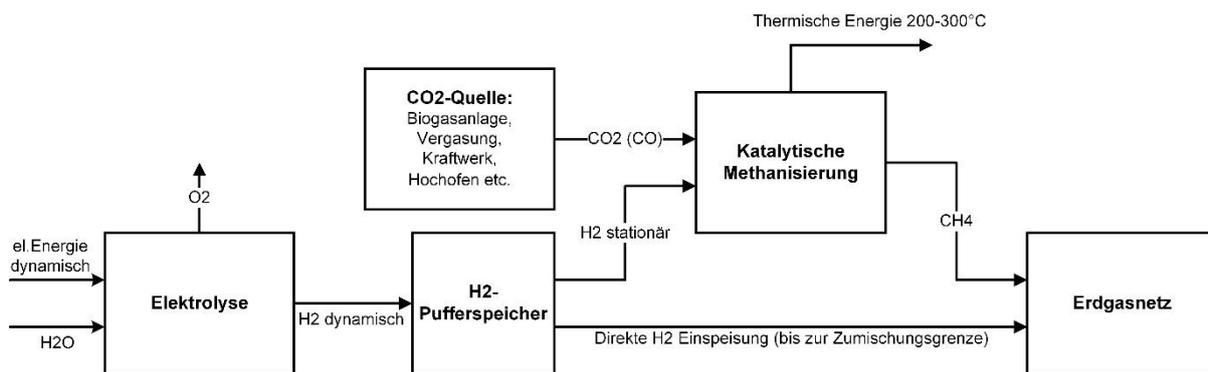


Abbildung 5: Sektorenkopplung von Strom- und Gasnetz adaptiert von [15]

Einer der Gründe für den Ausbau der Methanisierung ist die schwierige Lagerung von Wasserstoff. Das kleinste und leichteste Element der Erde ist äußerst flüchtig und kann nur mit hohem Aufwand für längere Zeit gespeichert werden. Neben der Speicherung von H₂ gibt es auch die Möglichkeit der Beimengung von Wasserstoff ins bestehende Erdgasnetz, welche aber limitiert ist. Die Grenzwerte für die Wasserstoffeinspeisung variieren in der EU von 0 - 10 mol%. Der Österreichische Schwellenwert liegt lt. ÖVGW Richtlinie G B210 bei ≤10 mol-%. [16, 17]

3.2.1 Elektrolyse

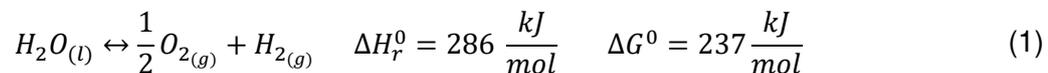
In einer Elektrolyse nutzt man elektrischen Gleichstrom zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Für die chemische Stofftrennung benötigt man eine Elektrolysezelle bestehend aus zwei Elektroden (Anode = positiver Pol und Kathode = negativer Pol), einer leitfähigen Flüssigkeit und einem Diaphragma. Die leitfähige Flüssigkeit (Elektrolyt) besteht aus positiv (Kationen) und negativ (Anionen) geladenen Ionen. Die Kationen wandern zur negativen Kathode und nehmen die überschüssigen Elektronen auf (Reduktion). Die gleiche Anzahl an Anionen wandert währenddessen zur Anode und gibt dort Elektronen ab (Oxidation). Mithilfe einer angelegten Spannung entsteht an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff, dieser Vorgang läuft simultan ab und wird chemisch als Redoxreaktion bezeichnet. [18]

Die folgende Tabelle 2 zeigt die Teilreaktionen von Anode und Kathode unter sauren und alkalischen Bedingungen.

Tabelle 2: Teilreaktionen der Wasserelektrolyse an Anode und Kathode adaptiert von [18]

	Saure Bedingungen	Alkalische Bedingungen
Anode	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2e^-$
Kathode	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Aus den in der Tabelle 2 gezeigten Teilreaktionen an der Anode und Kathode lässt sich folgende Gesamtreaktion in Formel (1) ableiten:



Nach heutigem Stand der Technik gibt es drei wichtige Technologien der Wasserelektrolyse. Die Technologie der alkalischen Elektrolyse (englisch: Alkali Electrolysis Cell = AEC) der Protonen-Austausch-Membran (englisch: Proton Exchange Membrane = PEM) und die Fest-Oxid Elektrolyse (englisch: Solid Oxide Electrolysis Cell = SOEC). [19]

Die alkalische Elektrolyse (AEC) ist die älteste Technologie. Sie besitzt zwei Elektroden, die in eine wässrige Elektrolytlösung (Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH)) getaucht werden und durch ein Diaphragma getrennt sind [20]. Der Vorteil dieser Technologie ist die hohe Langzeitstabilität bei kontinuierlichem Betrieb und die vergleichsweise niedrigen Investitionskosten, da für die Herstellung der Elektroden keine seltenen Edelmetalle wie z.B. Iridium oder Ruthenium verwendet werden. Die alkalische Elektrolyse ist die am weitesten verbreitete Technologie und erzielt derzeit die höchsten Wirkungsgrade, jedoch ergeben sich durch die Elektrolytkorrosion hohe Wartungskosten. Ebenso nachteilig sind die lange Wiederanlaufzeit und der empfohlene Dauerbetrieb, während eine PtG-Anwendung einen flexiblen Betrieb erwartet. [21]

Die PEM unterscheidet sich im Aufbau der Zelle nur gering von der AEC. Anstelle eines flüssigen Elektrolyten besteht dieser in einem PEM-Elektrolyseur aus einer festen Polymerelektrolytmembran. Mithilfe des festen Elektrolyten ist es möglich, den Aufbau kompakter zu realisieren. Wasserstoff wird wie bei der alkalischen Elektrolyse an der Kathode erzeugt. Darüber hinaus werden keine Gasabscheider, welche Flüssigkeit und Gas an den Elektroden der AEC trennen, benötigt. [22] Die wichtigsten Vorteile sind die hohe Leistungsdichte, der hohe Wirkungsgrad der Zelle, die Bereitstellung von bereits komprimiertem Wasserstoff durch den erhöhten Betriebsdruck und die mögliche flexible Betriebsweise. Die Technologie ist weniger verbreitet als die AEC und wird meist für

Anwendungen im kleineren Maßstab eingesetzt. Aufgrund des kleinen Marktanteiles sind die Investitionskosten höher als beim AEC Konzept [23].

Die jüngste der drei Technologien ist die Fest-Oxid Elektrolyse (SOEC). Sie ist jene Technologie mit dem höchsten Entwicklungsbedarf, gleichzeitig weist sie aber auch das höchste Effizienzpotential auf. SOEC's verwenden feste ionenleitende Keramiken als Elektrolyt, was den Betrieb bei deutlich höheren Temperaturen ermöglicht. Die hohen Betriebstemperaturen haben thermodynamische Vorteile und führen zu einer beschleunigten Reaktionskinetik [24]. Zu den Vorteilen gehören ein hoher elektrischer Wirkungsgrad, niedrige Materialkosten und die Möglichkeit des Betriebs im umgekehrten Modus als Brennstoffzelle oder im Co-Elektrolyse-Modus zur Erzeugung von Synthesegas (bestehend aus H₂ und CO) aus beispielsweise CO₂ und Wasser. Eine zentrale Herausforderung ist die starke Materialdegradation infolge der hohen Betriebstemperaturen. Daher konzentriert sich die aktuelle Forschung auf die Stabilisierung bestehender Komponentenmaterialien, die Entwicklung neuer Materialien und die Senkung der Betriebstemperatur auf 500 - 700 °C (von 650 - 1000 °C). [25]

Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Parameter der drei beschriebenen Elektrolysetechnologien ist in der folgenden Tabelle 3 dargestellt. Ein Maß für die Flexibilität einer Elektrolyse ist ihr Lastgradient. Der Parameter, beispielsweise einer PEM-Elektrolyse, zeigt, dass sich deren Leistung mit 10 % pro Sekunde variieren lässt. Dies hat enorme Vorteile bei der Kombination mit volatilen erneuerbaren Energien. Aufgrund der Verknüpfung von Strom und Wärme können bei der SOEC die höchsten Wirkungsgrade erzielt werden [26].

Tabelle 3: Systemvergleich von AEC, PEM und SOEC bei der Wasserelektrolyse

	Einheit	AEC	PEM	SOEC
Wirkungsgrad in 2020 [27]	%	65	63	81
Stromdichte [23]	A/cm ²	0,2-0,5	2	0,46-1,3
Verfügbare Anlagenleistungsbereich	MW	bis 130 [23]	bis 6 [23]	0,018 [28]
Temperaturbereich [23]	°C	50-80	50-80	600-900
Teillastbereich	%	20-100 [23]	5-100 [21]	-
Lastgradient [21]	%/s	<1	10	0,05
Produktionsraten pro Einheit [28]	Nm ³ /h	1 000	460	5,7
Lebensdauer [21]	h	bis zu 90 000	bis zu 50 000	-

Die folgende Abbildung 6 zeigt die Herstellkosten (CAPEX) relativ zur Wasserstoffproduktionsrate $[\text{€}/(\text{Nm}^3/\text{h})]$. Betrachtet man im Vergleich zu den oben genannten Parametern die Investitionskosten, erkennt man, dass PEM und SOEC zum jetzigen Zeitpunkt noch sehr hohe Herstellungskosten mit sich führen. Der Begriff Capital Expenditures (CAPEX) bedeutet übersetzt Investitionsausgaben. Dabei handelt es sich um Mittel, die ein Unternehmen für den Erwerb oder die Instandhaltung von Sachanlagen wie Grundstücken, Anlagen, Gebäuden, Technologie oder Ausrüstung einsetzt. Die CAPEX sollten nicht mit Betriebsausgaben (Operational Expenditures = OPEX) verwechselt werden. Betriebsausgaben sind kurzfristige Ausgaben, die zur Deckung der laufenden Betriebskosten eines Unternehmens erforderlich sind. Im Gegensatz zu Investitionsausgaben können Betriebsausgaben im selben Jahr, in dem sie anfallen, vollständig von den Steuern des Unternehmens abgezogen werden. [29]

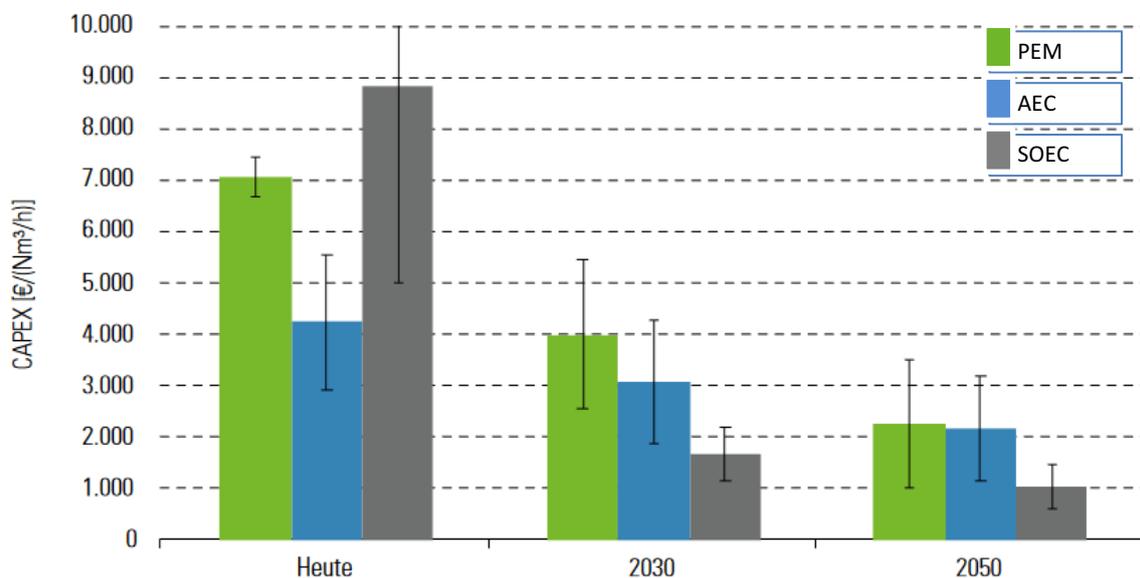


Abbildung 6: Abschätzung der Kostenrückläufe der 3 wichtigsten Technologien der Wasserelektrolyse adaptiert von [27]

Da es für künftige Systemkosten nicht ausreichend differenzierte Abschätzungen nach Systemgröße (1-100 MW) gibt, werden in Abbildung 6 für die Jahre 2030 und 2050 jeweils die Mittelwerte über alle Größenklassen herangezogen. AEC und PEM sind von den Herstellungskosten/ $[\text{Nm}^3/\text{h}]$ aus heutiger Sicht günstiger als die SOEC. Die Höhe der Kosten ist auf den derzeitigen Entwicklungsstand zurückzuführen. Es wird prognostiziert, dass die SOEC das größte Entwicklungspotential aufweist und sich die Herstellungskosten im Jahr 2030 auf 1/3 der PEM reduzieren. Bereits im Jahr 2050 sollen die Investitionskosten unter $1000 \text{ €}/\text{Nm}^3\text{h}^{-1}$ sinken. [27] Die Erzeugung von Wasserstoff aus den genannten Elektrolysetechnologien ist aus ökologischen, technischen und volkswirtschaftlichen Überlegungen nur dann sinnvoll, wenn der verwendete Strom aus regenerativen Quellen stammt. Im Gegensatz zu den konventionellen Arten der Wasserstoffherstellung wie Dampfreforming oder Kohlevergasung, welche nach wie vor fossile Brennstoffe verwenden, können enorme Einsparungen der Treibhausgase erzielt werden. [30]

3.2.2 Methanisierung

Die Methanisierung ist eine chemische Reaktion, bei der Wasserstoff mit CO_2 und/oder CO in Gegenwart eines Katalysators zu CH_4 und H_2O umgewandelt wird. Sie kann in biologischen oder chemisch-katalytischen Reaktoren durchgeführt werden. In einem biologischen Reaktor dienen methanogene Mikroorganismen (Archaeen) als Biokatalysator, während in der katalytischen (chemischen) Methanisierung verschiedene Metalle die Reaktion beschleunigen. [31] Die biologische Methanisierung erfolgt bei niedrigen Temperaturen ($<70\text{ °C}$), niedrigem Druck und in Rührkesselreaktoren oder Rieselbettreaktoren. Im Gegensatz dazu wird die katalytische Methanisierung bei Temperaturen über 250 °C , bei Drücken $>4\text{ bar}$ und vorwiegend in Festbett-Reaktoren betrieben. [32]

Durch die Weitläufigkeit der verschiedensten Synthesetechnologien von PtG-Anlagen wird in dieser Arbeit ausschließlich auf die katalytische Methanisierung eingegangen. Mehr Details zu biologischer Methanisierung sind in folgenden Quellen zu finden [33–35].

3.2.3 Katalytische Methanisierung

Seit der Ölkrise in den 1970er Jahren hat der Einsatz der Methanisierung für die Herstellung von SNG aus Synthesegas zunehmend an Interesse gewonnen und verschiedene Reaktorkonzepte für großtechnische Kohlevergasungsanlagen wurden entwickelt. Die PtG-Kette erfordert neuartige Konzepte, welche sowohl für kleinere als auch größere Anlagen-Setups technisch umsetzbar sind und welche zusätzlich unter Lastwechsel (=dynamisch) betrieben werden können. [36] Katalytische Methanisierungsreaktoren werden standardmäßig bei Temperaturen zwischen 200 °C und 700 °C und bei Drücken von 1 bis 100 bar betrieben. Als Katalysatoren für die Methanisierung können verschiedene Metalle wie Nickel, Ruthenium, Rhodium und Cobalt verwendet werden. Am häufigsten wird jedoch Nickel eingesetzt. Grund dafür ist die hohe Aktivität, die gute CH_4 -Selektivität und der vergleichsweise niedrige Rohmaterialpreis. Katalysatoren auf Nickelbasis erfordern jedoch eine hohe Reinheit des Einsatzgases bezogen auf halogen- und schwefelhaltige Verbindungen. [37]

Eine charakteristische Größe der chemisch-katalytischen Methanisierung ist die stündliche Gas-Raum-Geschwindigkeit (engl.: Gas Hourly Space Velocity = GHSV). Sie ist definiert als das Verhältnis des Volumendurchsatzes der Reaktanten bei Standardbedingungen (25 °C und 1 atm) zum gesamten Katalysatorvolumen und ist gleichzeitig auch ein Maß für die Katalysatorbeladung. Eine höhere GHSV bedeutet eine kürzere Verweilzeit, in der die Reaktanten mit dem Katalysator in Kontakt sind. [38, 39] Formel (2) zeigt die Berechnung der GHSV, dies ist der Kehrwert der Verweilzeit τ und sie wird in h^{-1} angegeben. [44]

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Gas,in} \left[\frac{m^3}{h} \right]}{V_{Katalysator} [m^3]} = \frac{1}{\tau} [h^{-1}] \quad (2)$$

Unter der Annahme einer GHSV von 5000 h^{-1} und einer vollständigen CO_2 -Konvertierung müssen ca. 2 MW Wärme/m^3 vom Katalysatorbett abgeführt werden (Methanolsynthese: ca. $0,6 \text{ MW/m}^3$). Folglich besteht die Herausforderung eine Temperaturkontrolle zu realisieren, um eine thermodynamische Begrenzung und Versinterung des Katalysators zu verhindern. Um dieses wesentliche Ziel zu erreichen wurden mehrere Konzepte für Reaktoren im stationären Betrieb entwickelt: Festbett-, Wirbelschicht-, Dreiphasen- und strukturierte Reaktoren. Wirbelschichtreaktoren sowie Festbettreaktoren sind etablierte Technologien, während sich die anderen Reaktorkonzepte noch in der Entwicklungsphase befinden (siehe Kapitel 3.3). [40]

3.2.3.1 Mechanismus der CO_2 Methanisierung

Beim Methanisierungsprozess laufen mehrere Reaktionen ab. Die CO_2 -Hydrierung Formel (3) kann als Kombination von der CO -Hydrierung Formel (4) und der umgekehrten Wasser-Gas-Shift-Reaktion (rWGS) in Formel (5) angesehen werden und wird vom Boudouard-Gleichgewicht (Formel (6)) begleitet. Bei allen angegebenen Reaktionen ist Standardreaktionsenthalpie nach [32, 40] angegeben.



Die CO - und CO_2 -Hydrierung (Formel (5) und (6)) sind stark exotherme Reaktionen mit der Folge, dass hohe Temperaturen die CO - und insbesondere die CO_2 -Umsetzung begrenzen. Darüber hinaus ist die Reaktion durch eine signifikante Volumenreduktion der reagierenden Gase gekennzeichnet. Diese ist bei der CO -Methanisierung stärker (Volumenverringern um 50 %) als bei der CO_2 -Methanisierung (Volumenverringern um 40 %). Das Gleichgewicht der beiden Reaktionen wird nach dem Prinzip von Le Chatelier durch Druck und Temperatur beeinflusst. Detaillierte Studien über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Methanisierung und der Wasser-Gas-Shift-Reaktion sind in der Literatur zu finden [40–45]. Diese Studien stützen sich im Wesentlichen auf thermodynamische Gleichgewichtsmodelle, die in kommerziellen Prozesssimulationssoftware wie Aspen Plus® oder Chemcad erstellt wurden. Im thermodynamischen Gleichgewicht begünstigen hohe Drücke die Produktion von Methan, hohe Temperaturen hingegen hemmen die Methanbildung. Der Einfluss von Druck und Temperatur auf das chemische Gleichgewicht der CO -Methanisierung und der Wasser-Gas-Shift-Reaktion ist im folgenden Kapitel 3.2.3.2 erläutert. [32]

3.2.3.2 Thermodynamische Charakteristik der katalytischen Methanisierung

Die Zusammensetzung des Endprodukts einer heterogenen katalytischen Reaktion unterliegt dem thermodynamischen Gleichgewicht und der Reaktionskinetik, welche durch das Katalysatormaterial, Temperatur, Druck und der Gaszusammensetzung beeinflusst wird. [46]

Eine geeignete Größe zur Abschätzung wie viel Methan bei einer bestimmten Prozesstemperatur zu erwarten ist, ist die freie Gibbs'sche Energie ΔG . Eine Reaktion ist im Gleichgewicht, wenn die freie Gibbs'sche Energie gleich Null ist ($\Delta G = 0$). Für $\Delta G < 0$ wird die entsprechende Reaktion begünstigt und das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung der Produkte. Ist $\Delta G > 0$ verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Reaktanten. [47] Bei chemischen Reaktionen, bei denen es um die Änderung thermodynamischer Größen geht, erfolgt die Berechnung nach Formel (7), wobei ΔH die Veränderung der Enthalpie und ΔS die Veränderung der Entropie bei einer bestimmten Temperatur T beschreibt.

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (7)$$

Abbildung 7 zeigt den Verlauf ΔG als Funktion der Temperatur für Formeln (3) – (6). Die Daten für das Diagramm sind unter der Annahme idealer Gase mit dem Softwaretool HSC (Version 7) berechnet worden. Der graue Bereich in Abbildung 7 stellt den für die Methanisierung typischen Temperaturbereich dar.

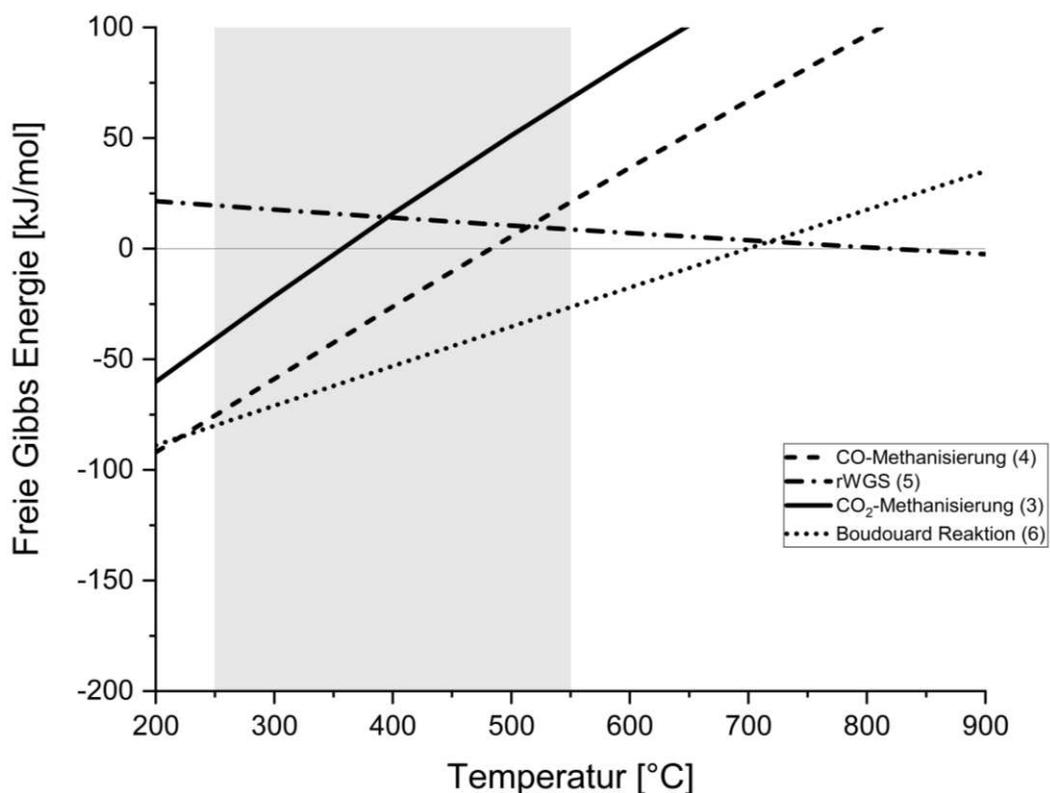


Abbildung 7: Freie Gibbs Energie beteiligter Reaktionen im Methanisierungsprozess als Funktion der Temperatur erstellt mit HSC 7

Es ist zu erkennen, dass alle exothermen Reaktionen mit steigender Temperatur unterdrückt werden, mit Ausnahme der endothermen rWGS (Formel (5)) welche hohe Betriebstemperaturen bevorzugt. Die CO-Methanisierung (Formel (4)) ist gegenüber der CO₂-Methanisierung (Formel (3)) thermodynamisch begünstigt, da bereits bei 200 °C die CO-Methanisierung eine geringere Freie Gibbs Energie aufweist. Mit zunehmender Temperatur ist die Möglichkeit der Kohlenstoffbildung durch die Boudouard Reaktion (Formel (6)) höher. Bei 700 °C laufen die Reaktionen nach Formel (5) und (6) ab, da $\Delta G = 0$. Grundsätzlich sollten Temperaturen unter 250 °C unter anderem auch wegen der Bildung von gefährlichem Nickel-tetracarbonyl (Ni (CO)₄) vermieden werden. Bei Temperaturen um 200°C ist die Reaktionskinetik gehemmt und es können nur niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. In diesem Fall spricht man von einer kinetischen Limitierung. Die Folge daraus ist, dass nur mäßige Umsatzraten erzielt werden. [46]

Abbildung 8 zeigt die Gaszusammensetzung in Stoffmengenanteilen (engl.: fraction (mol.-%)) über die Temperatur einer stöchiometrischen CO₂-Methanisierung bei unterschiedlichen Druckstufen. Hohe Drücke begünstigen die Produktion von Methan, während hohe Temperaturen diese begrenzen. Ab 550 °C erreicht die CO₂-Kurve ihr Maximum und verschiebt sich von der Umwandlung in CH₄, durch die rWGS, zur Bildung von CO (Abbildung 8, schwarze Linie). Steigt der Druck, wird eine höhere Umsetzung von CO₂ und CO und damit eine höhere CH₄-Bildung erwartet. Allein die rWGS ist nicht vom Druck abhängig, wohl aber von der Temperatur. Bei Temperaturen ab 650 - 700 °C bildet sich nach Formel (5) vermehrt CO.

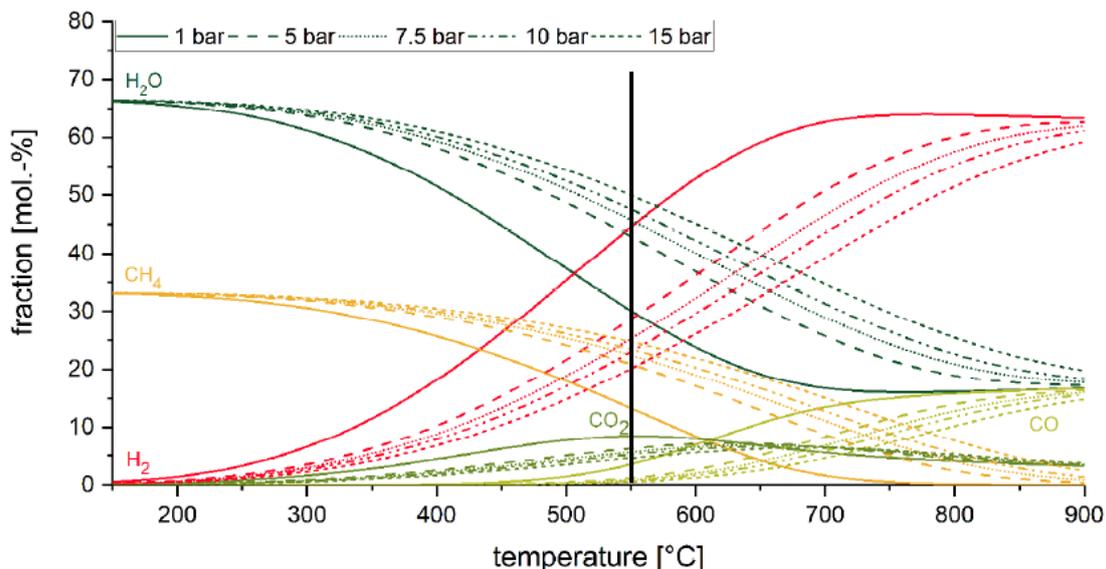


Abbildung 8: Gaszusammensetzung der stöchiometrischen CO₂-Methanisierung bei unterschiedlichen Druckniveaus [46]

Der CO₂ Umsatz (engl.: CO₂ conversion) in Formel (8) berechnet sich durch die ein- und ausgehenden Molenströme (n_{in} und n_{out}) multipliziert mit dem jeweiligen CO₂-Molenbrüchen ($x_{CO_2,in}$ und $x_{CO_2,out}$).

$$CO_2 \text{ Umsatz} = \frac{(n_{in} * x_{CO_2,in}) - (n_{out} * x_{CO_2,out})}{(n_{in} * x_{CO_2,in})} \quad (8)$$

Abbildung 9 zeigt, wie sich eine Veränderung des Druckniveaus auf den stöchiometrischen Methanisierungsprozess auswirkt. Es ist zu erkennen, dass der Anstieg des CO₂-Umsatzes von 1 bar auf 5 bar bei Temperaturen ab ca. 350 °C am größten ist und die Umsatzzunahmen danach geringer werden. Anhand der orange-strichlierten Markierung sieht man, dass bei einer Temperatur von 450 °C und 1 bar ein Umsatz von 0,78 erreicht wird. Bei 5 bar wächst der Umsatz auf 0,87 und bei 10 bar liegt der Umsatz lediglich auf knapp über 0,9. Erhöht man den Druck auf 20 bar so steigt der Umsatz weiter auf 0,93. Es muss für Betriebsweisen bei derartigen Druckniveaus jedoch bedacht werden, dass die Kosten für Kompressoren bei gleicher Durchflussmenge ansteigen.

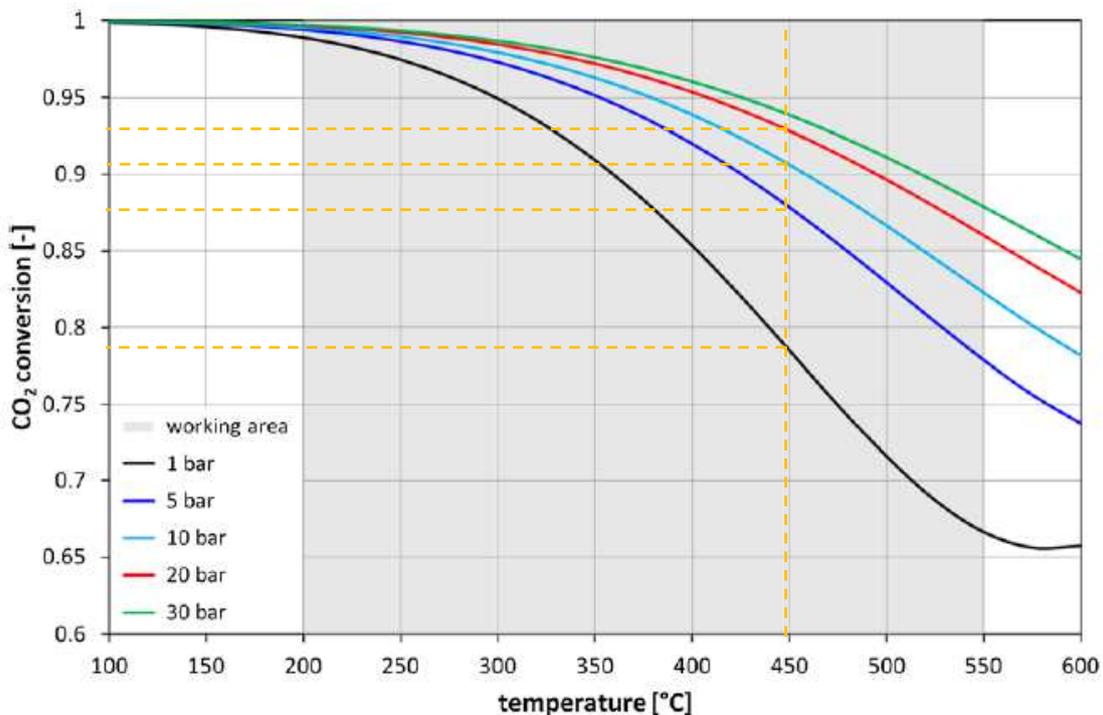


Abbildung 9: Einfluss des Drucks auf den Methanisierungsprozess eines Feedgases mit der Zusammensetzung von CO₂/H₂=1/4 [48]

Abgesehen von der thermodynamischen Betrachtungsweise hat die Wahl des Katalysators und dessen richtige Handhabung einen erheblichen Einfluss auf den Ablauf der Methanisierungsreaktion, was im folgenden Kapitel 3.2.3.3 beschrieben wird.

3.2.3.3 Katalysatoren und deren Deaktivierungsmechanismen

Typische heterogene Katalysatoren für die Methanisierung sind Übergangsmetalle der Gruppe VIII des Periodensystems. Mills et al. und Steffgen et al. [49] klassifizierten die einzelnen Metalle nach Aktivität und Selektivität in Bezug auf die Methansynthese wie folgt:

Aktivität: Ru > Fe > Ni > Co > Mo

Selektivität: Ni > Co > Fe > Ru

Die Nachteile von Nickel im Vergleich zu den anderen oben genannten Metallen sind die hohe Empfindlichkeit gegenüber Schwefel, sowie mögliche Dampf/Feststoff Reaktionen, welche zur Nickelauswaschung über das gebildete Kondensat aus dem Reaktor führen können. Übliche Trägermaterialien für Nickelkatalysatoren sind Metalloxide mit großer Oberfläche z.B.: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und CeO₂. [50, 51]

Die Katalysatordeaktivierung ist definiert als die Abnahme der Katalysatoraktivität und/oder der Selektivität im Laufe der Zeit, welche auf unterschiedlichen Deaktivierungsmechanismen beruhen kann (chemisch, thermisch oder mechanisch). [52]

Die chemische Deaktivierung kann durch zwei Mechanismen hervorgerufen werden: Katalysatorvergiftung oder Dampf-/Feststoffreaktionen. Die Vergiftung erfolgt meist durch Verunreinigungen im Feed-Gas z.B. durch Schwefelwasserstoff (H₂S), welches an der Metalloberfläche adsorbiert und dissoziiert. Diese Bindung ist sehr stabil, was die reversible Reaktion bzw. die Reaktivierung des Katalysators erschwert. Bereits sehr geringe Mengen an Schwefelwasserstoff (ca. 1 - 100 ppb (= parts per billion)) bei 400 °C und 1 bar können die katalytische Aktivität um 3 bis 4 Größenordnungen reduzieren. Unter den Betriebsbedingungen der Methanisierung kann Nickel mit Kohlenmonoxid reagieren und leicht flüchtige Nickelcarbonylsäuren (Ni(CO)₄) bilden. Befindet sich CO im Feedgas, so muss eine minimale Betriebstemperatur von 250 °C eingehalten werden, damit die Bildung von (Ni(CO)₄) nicht möglich ist. [53]

Zur thermischen Deaktivierung zählt die Versinterung des Katalysators. Sintern ist ein thermischer Prozess, welcher durch Kristallwachstum eine Abnahme der aktiven Katalysatoroberfläche verursacht. Durch hohe Temperaturen (> 590 °C) kommt es zur Verschmelzung und zur Bildung größerer Partikelagglomerate, was die aktive Oberfläche des Katalysators verringert bzw. stark reduziert. [54]

Bei den mechanischen Belastungen kann das sogenannte Fouling oder die Zerkleinerung des Katalysators zu einer Deaktivierung führen. Fouling ist definiert als die physikalische Bedeckung einer Oberfläche mit einer Ablagerung. Verschiedene Kohlenstoffarten können für das Fouling von Methanisierungskatalysatoren verantwortlich sein. Während Kohlenstoff durch Disproportionierung von Kohlenmonoxid entsteht, ist Koks ein Produkt der Zersetzung und/oder der Kondensation von höheren Kohlenwasserstoffen. Durch schnelles Erhitzen oder Abkühlen des Katalysators kann es zu einer thermischen Überbelastung kommen. Dies

hat zur Folge, dass der Katalysator Risse bildet. Bei stationärem Betrieb ist eine derartige Beschädigung unwahrscheinlich, jedoch kann dieser Vorgang bei PtG-Anlagen durch zahlreiches An- und Abschalten, sowie durch eine volatile Gasbelastung begünstigt werden. [52]

3.3 Reaktoren

Im Laufe der letzten 50 Jahre wurden verschiedene Methanisierungskonzepte entwickelt. Die in Abbildung 10 gegliederten Designs weisen jedoch alle unterschiedliche Entwicklungsstände vor. Während die Technologie der Festbettreaktoren kommerziell bereits verfügbar ist gibt es von den Wirbelschichtreaktoren, sowohl im Zwei-Phasen- als auch im Drei-Phasen-Segment, nur Anlagen in Demonstrationsgröße. Die Bereiche Strukturierter- und Suspensionsreaktoren befinden sich hingegen noch gänzlich in der Forschungs- und Entwicklungsphase. [32]

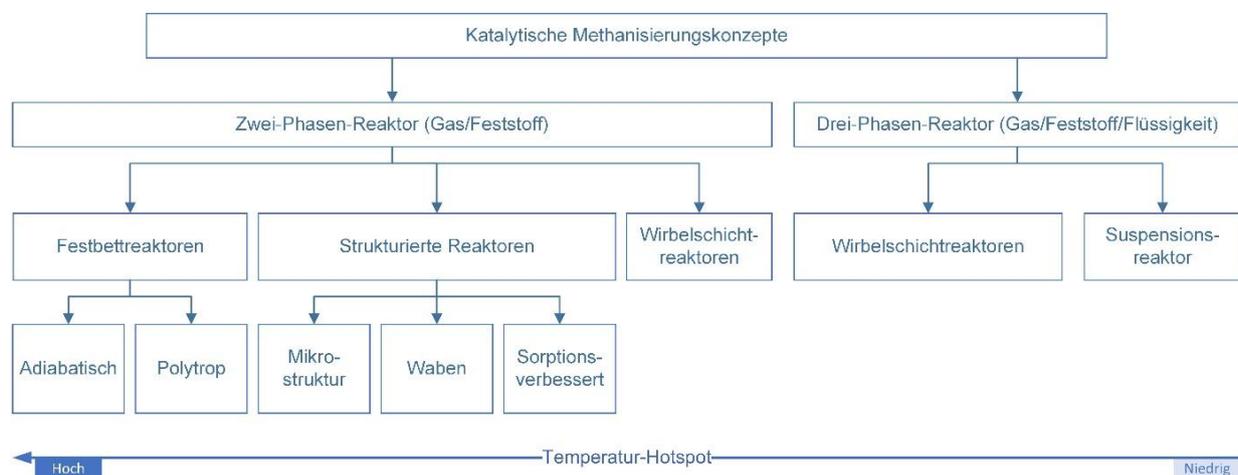


Abbildung 10: Überblick über die verschiedenen Methanisierungskonzepte gegliedert in 2- und 3- Phasen-Reaktoren; die Höhe der Temperaturspitzen (Hotspots) im Reaktor nimmt von rechts nach links zu [32]

3.3.1 Reaktorkonzepte

Da es sich bei der Methanisierung um eine stark exotherme Reaktion handelt, ist die wichtigste Thematik bei der Konstruktion eines Reaktors das Temperaturmanagement. Die verschiedenen Reaktorkonzepte, welche für technische Methanisierungs-Anwendungen entwickelt wurden (adiabater oder gekühlter Festbettreaktor, strukturierter Reaktor, Wirbelschichtreaktor und Suspensionsblasensäulenreaktor) bieten unterschiedliche Lösungen. [42] Im Folgenden wird ein Überblick über diese Konzepte gegeben. Eine detaillierte Ausarbeitung ist in spezifischer Literatur [55, 56] zu finden.

3.3.1.1 Festbettreaktor

Die Katalysatorpellets sind in einem leeren Rohr angeordnet und bilden ein katalytisches Bett. Methanisierungs-Festbettreaktoren werden entweder als adiabatische oder gekühlte

Festbettreaktoren eingesetzt. Bei adiabatischen Festbettreaktoren wird die Temperaturregelung durch den Einsatz einer Aneinanderreihung von adiabatischen Reaktoren (in der Regel 2 bis 5) mit Zwischenkühlung und/oder mit einer Gasrückführung bewerkstelligt. Aufgrund der adiabatischen Betriebsweise muss der Katalysator einem breiten Temperaturbereich standhalten können (250 – 700 °C). Daher sind die häufigsten Deaktivierungsmechanismen im Zusammenhang mit dem Katalysator die Rissbildung und die Versinterung. Der größte Nachteil von Festbettreaktoren ist die schlechte Wärmeübertragung aus dem Inneren des Katalysatorbetts nach außen, weshalb es zur Bildung von Temperatur-Hotspots in der Schüttung kommt. Darüber hinaus ist der Druckabfall in Abhängigkeit von der Festbettdichte charakteristisch für Festbettreaktoren. Alternativ können gekühlte Festbettreaktoren für die Methanisierung eingesetzt werden, bei welchen der Fertigungsaufwand etwas komplexer ist. Zusätzlich weist diese Bauform höhere Investitionskosten als adiabatische Systeme auf. [42]

3.3.1.2 Strukturierte Reaktoren

Strukturierte Reaktoren bestehen aus dünnen miteinander verbundenen Kanälen und wurden entwickelt um Temperatur-Hotspots sowie Druckverluste zu minimieren. Das katalytische Material ($d_p < 100 \mu\text{m}$) ist auf der Kanalwand aufgeklebt bzw. die Kanalwand selbst ist ein poröses katalytisches Material. Wenn die Kanäle aus Metall bestehen, z. B. aus Stahl oder Aluminium, können strukturierte Reaktoren eine bessere Wärmetransportkapazität und einen geringeren Druckabfall als Festbettreaktoren aufweisen. Je nach metallischem Werkstoff kann der radiale Wärmetransport im Vergleich zum Festbettreaktor um zwei bis drei Größenordnungen verbessert werden. Mikro-strukturierte Reaktoren stellen eine Weiterentwicklung der strukturierten Reaktoren dar und zeichnen sich durch ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis aus, was zu einem effizienteren Wärmeübergang führt. Nachteile von strukturierten Reaktoren sind die kompliziertere Katalysatorentfernung von der Kanalstruktur, sowie die Schwierigkeit, den deaktivierten Katalysator durch einen neuen zu ersetzen. Sobald der Katalysator deaktiviert ist, muss der gesamte Reaktor mit einer neuen katalytischen Kanalstruktur ausgestattet werden. [57]

3.3.1.3 Wirbelschichtreaktoren

In Wirbelschichtreaktoren werden die Katalysatorpartikel ($50 < d_p < 200 \mu\text{m}$) durch das Einsatzgas verwirbelt. Der Hauptvorteil dieses Konzepts ist die Vermeidung lokaler Hot-Spots, da eine effektive Wärmeabfuhr im Bereich des Fließbetts zu annähernd isothermen Bedingungen im Katalysatorbett führt. Zusätzlich weist der Katalysator eine hohe spezifische Oberfläche auf, weshalb in einer Reaktorstufe hohe Umsatzraten erzielt werden können. Ein erheblicher Nachteil dieses Konzepts ist die mechanische Abnutzung des Katalysators sowie die Beschädigung der Reaktorwand durch Abrieb. Die Gasgeschwindigkeit ist nach oben hin begrenzt, da Katalysatorpartikel fluidisiert werden, sie aber nicht oberhalb des Bettes ausgetragen werden sollen. Dies führt zu einer Einschränkung der Prozessflexibilität. [58, 59]

3.3.1.4 Dreiphasen-Reaktoren

Bei diesen Reaktortypen werden die feinen Katalysatorpartikel (feste Phase) einer temperaturstabilen flüssigen Phase (z. B. Mineralöl) ausgesetzt und durch den eintretenden Gasstrom fluidisiert. Aufgrund der hohen Wärmekapazität der flüssigen Phase kann eine effektive Temperaturkontrolle erreicht werden, was zu einem nahezu isothermen Betrieb führt. Ein Nachteil ist der Transportwiderstand zwischen Gas- und Flüssigphase sowie die Zersetzung des flüssigen Materials. [60]

3.3.2 Bestehende Großanlage

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Einblick über eine bestehende Anlage im Demonstrationsmaßstab und soll als Vergleich zu dem Setup dieser Ausarbeitung dienen.

3.3.2.1 STORE&GO Methanisierungsanlage

Das STORE&GO Projekt gliedert sich in 3 Themengebiete, welche jeweils in unterschiedlichen Ländern (D, IT, CH) erforscht werden. Die erste Power-to-Gas-Anlage befindet sich in Falkenhagen (Deutschland). Der seit 2013 bestehende Prozess zur Erzeugung von Wasserstoff wurde im Mai 2018 um eine Methanisierungsanlage mit einer Leistung von rund 1 Megawatt (MW) erweitert. Der Methanisierungsprozess basiert auf einem Wabenreaktor-Konzept, welches am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelt wurde. Seit Januar 2019 wird das synthetische Methan in das regionale Erdgastransportnetz eingespeist. Die Anlage produziert bis zu 1 400 m³ synthetisches Erdgas (SNG) pro Tag, was einer Energiemenge von etwa 14 500 Kilowattstunden (kWh) entspricht. [61]

Die Projekte Zwei und Drei befinden sich in der Schweiz und in Italien. Das Schweizer Projekt befasst sich mit der biologischen Methanisierung, während das italienische Konzept Mikroreaktoren zur Methanisierung einsetzt.

In der PtG-Anlage Falkenhagen kommt ein katalytischer Waben-Methanisierungsreaktor mit einer maximalen Outputleistung von 576 kW für synthetisches Erdgas (SNG) zum Einsatz. Der benötigte Wasserstoff wird durch eine Alkali-Elektrolyse (AEC) vor Ort bereitgestellt. Bei Vollast speist die AEC einen Wasserstoff-Volumenstrom von 210 m³ H₂/h in den Methanisierungsreaktor ($T_{\text{STP}} = 0 \text{ °C}$, $p_{\text{STP}} = 1,01325 \text{ bar}$). Das CO₂ für die Methanisierung wird in flüssiger Form aus einer Bioethanolanlage geliefert. Die Methanisierungsanlage ist als zweistufige katalytische Methanisierung mit stöchiometrischem Einsatz von H₂ ausgelegt. Die erste Reaktorstufe besteht aus einem metallischen Wabenreaktor, der mit einem handelsüblichen Katalysator auf Ni-Basis beschichtet ist. Die zweite Reaktorstufe ist ein Festbettreaktor, dessen Aufgabe es ist, die erforderliche Produktgasqualität für die Einspeisung in eine Transportpipeline ($p > 45 \text{ bar}$) zu erreichen. Die Reaktionswärme wird in einem nahe gelegenen Furnierwerk genutzt. Im Rahmen des STORE&GO-Projekts wurde dieses Setup 1186 Stunden lang betrieben (CO₂-Einspeisung) und die Einspeisezeit betrug 668 Stunden. [62]

Die gesamte Katalysatorbeladung in Falkenhagen (beide Reaktoren) für den gewählten Betriebspunkt bei 97 % Auslastung wurde auf 500 h^{-1} im Mittel berechnet. Dabei wurde die $\text{GHSV}_{\text{Wabe}}$ der ersten Reaktorstufe mit 732 h^{-1} ermittelt. Darüber hinaus hatten Laborversuche gezeigt, dass durch eine Anpassung des Designs der Waben der radiale Wärmeübergang verbessert werden konnte. Außerdem konnte die Länge des mit Katalysator beschichteten Kanals reduziert werden. Beide Optimierungsmaßnahmen würden zu einer deutlich höheren $\text{GHSV}_{\text{Wabe}}$ von 7000 h^{-1} führen, die im Vergleich zu Literaturdaten deutlich höher ist. In der Literatur werden je nach Reaktorkonzept GHSV -Werte zwischen 500 und 5000 h^{-1} für die katalytische Methanisierung angegeben. [62]

In der Anlage wurden Lastwechsel zwischen 40 und 100 % realisiert. Die durchschnittliche LCR (Load Change Rate) bezogen auf den H_2 -Volumenstrom wurde mit 3,2 %/min angenommen. Der Methananteil wurde während des Lastwechsels nicht wesentlich beeinflusst und blieb auf einem hohen Niveau von über 98 Vol-%. Anhand der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass höhere LCR-Werte im Reaktor ohne Einbußen bei der Produktgasqualität eingesetzt werden können. Dies entspricht den Ergebnissen des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) für einen Rohrbündel-Methanisierungsreaktor. [62]

Für den Demostandort Falkenhagen wurde ein PtG Gesamtwirkungsgrad von 69 % ermittelt. Es wurden folgende Optimierungspotenziale in die Berechnungen einbezogen: State of the Art der Elektrolyse, optimierte Wärmenutzung der Methanisierungsanlage und Nutzung von Niedertemperaturwärme. Darüber hinaus könnte die aktuelle Alkali Elektrolyse durch eine Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (SOEC) ersetzt werden. Diese Veränderung bietet für die katalytische Methanisierung die Möglichkeit der internen Wärmeintegration und die Reaktionswärme der Methanisierung kann für die Erzeugung des in der SOEC benötigten Hochdruckdampfes genutzt werden. Dies hat zur Folge, dass der Gesamtwirkungsgrad im Hinblick auf die Umwandlung von elektrischer Energie in SNG optimiert werden kann. [62]

Alle technischen Daten der Methanisierungsanlage in Falkenhagen sind in der folgenden Tabelle 4 im Überblick aufgelistet:

Tabelle 4: Technische Daten der PtG-Anlage in Falkenhagen [62]

Größe	Einheit	Wert
Volumenstrom H _{2,STP}	m ³ /h	210
CO ₂ Quelle		Bioethanol
Volumenstrom CO _{2,STP}	m ³ /h	52,5
Betriebsdruck	bar	14
Betriebstemperatur	°C	220 (Thermalöl) 350 (Katalysator)
Einspeisung ins Erdgasnetz	bar	>45
Betriebsstunden	h	1186
Produziertes SNG/LNG	kg	11367

3.3.2.1.1 Wirtschaftlicher Überblick

Die CAPEX_{Meth} für verschiedene Konfigurationen der Anlage in Falkenhagen sind in Abbildung 11 dargestellt. Die linken drei Säulen im Diagramm sind in Größenfaktor, Ingenieurskosten, Kosten für Instrumente und Verrohrung, Installationskosten und Hauptausrüstung aufgeteilt. Durch die Vergrößerung der Anlage (Scale-up) von 0,58 MW auf 1 MW wird eine Reduktion der Kosten von 3740 €/kW auf 2800 €/kW erwartet. Wird die Anlagengröße auf Basis der SNG-Leistung auf 5 MW skaliert, reduziert sich der CAPEX_{Meth} auf 1430 €/kW. [62]

Die mittleren drei Säulen in Abbildung 11 zeigen, wie die auf 5 MW skalierte Anlage weiterführend verbessert werden soll. Die Methanisierungseinheit kann hinsichtlich der Verdichtung des Gasinputstroms optimiert werden (Optimization step 1, hellgrau). Dadurch können die Kosten auf ca. 1200 €/kW gesenkt werden. Durch die Erhöhung der GHSV kann die erforderliche Katalysatormenge (Optimization step 2, grau) und somit die Reaktorgröße (Optimization step 3, schwarz) reduziert werden, was wiederum die Kosten auf unter 1000 €/kW senkt. Die beiden letzten Balken im Diagramm zeigen die durchschnittlich erwartete Kostensenkung bei einer Hochskalierung einer Methanisierungsanlage auf 5 bzw. 10 MW nach Zauner [63].

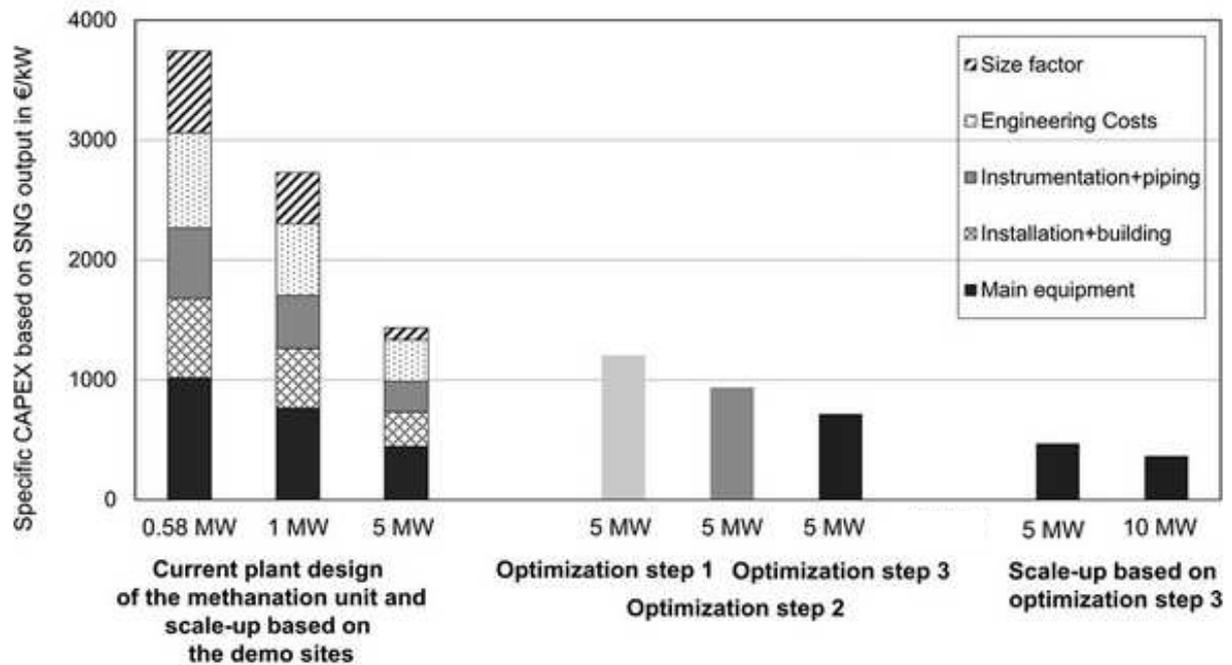


Abbildung 11: Investitionskosten (CAPEX) der Methanisierungsanlage in Falkenhagen bei einer aktuellen Größe von 0,58 MW bis zu den erwarteten Kosten bei 5 MW [62]

Die technische Bewertung zeigt, dass sich Optimierungspotenziale im Reaktor- und Prozessdesign positiv auf den $CAPEX_{Meth}$ auswirken. Im derzeitigen Anlagenkonzept werden H_2 und CO_2 gemischt und anschließend verdichtet. Durch die Anpassung des Drucks des H_2 -Volumenstroms aus der Elektrolyse an den Druck des Methanisierungsreaktors könnte der Eingangsvolumenstrom in den Reaktor, der verdichtet werden muss, reduziert werden. Unter Einbeziehung aller Optimierungen in die $CAPEX_{Meth}$ -Berechnungen kann der spezifische $CAPEX_{Meth}$ einer 5-MW-Anlage auf 720 €/kW nahezu halbiert werden. Die angegebenen Kosten beruhen auf den Daten der Anlage und stellen eine Schätzung der aktuellen Investitionskosten dar. Bei einem Upscaling auf Anlagengrößen bis 50 MW ist eine weitere $CAPEX_{Meth}$ -Reduktion von 50 % (360 €/kW) realistisch. [62]

4 Experimentelles

Die Methanisierungsanlage am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (VTiU) an der Montanuniversität Leoben wurde in Zusammenarbeit mit der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) entworfen. Die Erstinbetriebnahme erfolgte im Jahr 2013. Seither wurde die Anlage im Zuge diverser wissenschaftlicher Arbeiten stetig optimiert und erweitert. In diesem Kapitel werden der derzeitige Aufbau der Methanisierungsanlage, die Versuchsreihen und die thermodynamische Bewertung beschrieben. Letztere erfolgt mittels Kennzahlen wie des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten und der Semenov-Zahl in Bezug auf die Anwendbarkeit des Reaktorsystems.

4.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die gesamte Anlage im Technikum des Lehrstuhles für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (VTiU) ist in der folgenden Abbildung 12 dargestellt. Es handelt sich dabei um einen groben Überblick der Versuchsanlage im Labor. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten erfolgt in den kommenden Unterkapiteln.

Das Grundgerüst der Versuchsanlage besteht aus einem Rahmenaufbau mit Bosch-Aluminiumprofilen. Im Gehäuse ((1) in Abbildung 12) befinden sich vier Reaktoreinheiten, welche durch Verstrebungen und Gewindestangen mit dem Rahmen verbunden sind. Die Reaktoren 1-3 (schwarz-strichlierte Markierung in Abbildung 12) sind Festbettreaktoren mit einem Innendurchmesser von 80 mm mit welchen vorhergehende Arbeiten in den Jahren 2013 - 2019 durchgeführt wurden. Diese Reaktoren sind derzeit inaktiv. Reaktoreinheit 4 (schwarze Markierung in Abbildung 12) bestand aus einem ungekühlten, dünnen Rohrreaktor, welcher im Zuge dieser Arbeit durch einen aktiv gekühlten Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 14 mm ersetzt wurde. Direkt neben dem Gehäuse befindet sich der Schaltschrank ((2) in Abbildung 12). Dieser beinhaltet die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) und alle damit verbunden elektrotechnischen Komponenten (Netzteile, Relais, Sicherungen etc.) sowie die Steuereinheit der Gaswarnanlage. Das Bedienelement der gesamten Anlage bildet ein PC mit dem Programm Lookout ((3) in Abbildung 12). Das Programm kann mittels OPC-Server auf die SPS zugreifen, welche die Befehle des Benutzers ausführt. Die Gaszusammensetzung wird durch eine Gasanalyseeinheit (GA) der Firma ABB gemessen werden ((4) in Abbildung 12). Die Gasversorgung wird durch Gasflaschen gewährleistet. Aus Sicherheitsgründen befinden sich die Gasflaschen samt Druckminderer und Entlüftung in Gasschränken ((5) in Abbildung 12). Am Ende der Prozesskette befindet sich eine Fackel, welche das erzeugte Produktgas verbrennt. Die Verbrennungsgase der Fackel werden durch das Lüftungssystem ((6) in Abbildung 12) in die Atmosphäre ausgeblasen.

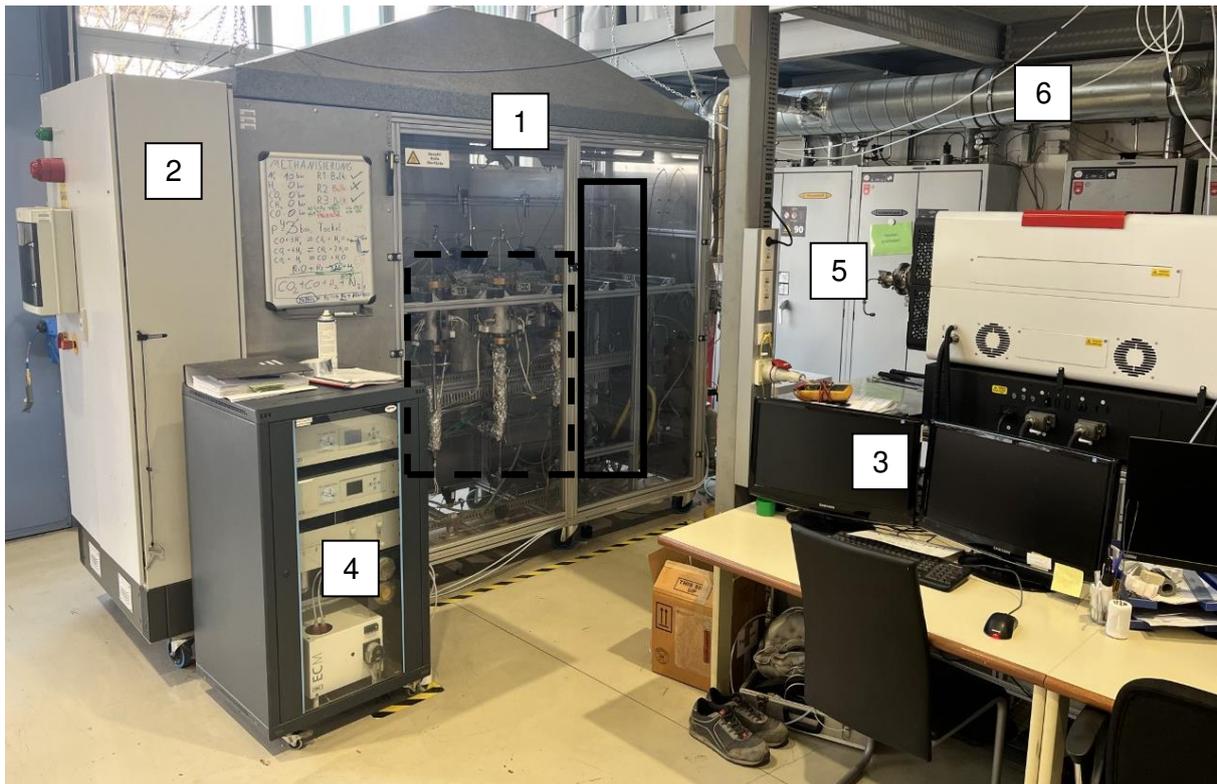


Abbildung 12: Überblick der Methanisierungs-Versuchsanlage am VTiU eingeteilt in ihre Bestandteile (1: Gehäuse, 2: Schaltschrank, 3: PC zur Bedienung, 4: Gasanalytik, 5: Gasschränke, 6: Lüftungssystem)

Bei den Rohrleitungen, in denen die Gase transportiert werden, handelt es sich um 6x1 mm Edelstahlrohre. Die Leitungen werden durch Doppelklemmringverschraubungen der Firma DK-LOK miteinander verbunden und bleiben bei Drücken von bis zu 137 bar (lt. Hersteller) gasdicht.

4.1.1 Verfahrensfließbild des gekühlten Reaktorsetups

Das in Abbildung 13 dargestellte Rohr- und Instrumentierungsschema (R&I) Diagramm zeigt Komponenten, Gasleitungen (schwarze Linien) und Kühlkreisläufe (blau strichlierte Linien) der Versuchsanlage mit gekühltem Doppelrohrreaktor. Die Eduktgase aus den Gasflaschen werden über Massendurchflussregler (engl.: mass flow controller = MFC) (hier V001 bis V005) selektiv zudosiert und in einem Mischbehälter homogenisiert. Die Gasmischung gelangt nach dem Öffnen des Hauptventils (V006) in die Vorwärmzone und anschließend in die Katalysatorschüttung des Reaktors. Nach dem Reaktor wird das Produktgas durch einen Wasser-Gleichstrom-Kühler geleitet, welcher die Abscheidung von Wasser gewährleisten soll. Das Kondensat muss per Hand in einen Auffangbehälter abgelassen werden. Vor der Gasanalytik befindet sich eine weitere Kondensationseinheit mit Auffangbehälter. Trockenes Produktgas ist für eine korrekte Messung der Gasanalytik essenziell.

Mithilfe der Ventile (V008 & V009) kann zwischen Produkt- und Inputgasmessung umgeschaltet werden. Die Inputgasmessung ist vor allem bei Versuchen mit Realgas aus der

Industrie von Vorteil. In dieser Arbeit wird jedoch nur mit reinen Gasen aus Gasflaschen gearbeitet, weshalb eine Vermessung des Inputgases nicht notwendig ist.

Das Produktgas wird nach der Wasserabscheidung über ein Proportionalventil (V011) zur Fackel geleitet. Diese Leitung ist durch ein Rückschlagventil (RS9) und eine Flammensperre (F4) abgesichert. Ebenso wird das vermessene Produktgas über eine separate Leitung über ein weiteres Rückschlagventil (RS10) und eine Flammensperre (F6) von der Gasanalytik zur Fackel transportiert. Durch Ventil V007 wird Stützgas aus der Gasflasche zudosiert. Mit den Temperaturmesspunkten TI14 in der Fackel und TI15 in der Absaugung kann zum einen der Ausfall der Fackel registriert und zum anderen auf zu hohe Ablufttemperaturen reagiert werden.

Die gesamte Anlage wird an Schlüsselstellen druck- und temperaturüberwacht. Wichtig dabei sind der Eingangsdruck (PI1) und der Ausgangsdruck (PI2) des Reaktors, welcher über das Proportionalventil (V011) geregelt werden kann. Wie auch der Druck wird die Temperatur vor (TI9) und nach (TI12) dem Reaktor gemessen. Diese Messpunkte zählen jedoch nicht zu dem in Abbildung 16 dargestellten Multithermoelement, sondern dienen nur der Überwachung. Ebenso wird die Eingangs- und Ausgangstemperatur des Thermalöls durch Messpunkt TI10 & TI11 kontrolliert.

Aus Sicherheitstechnischen Gründen befinden sich innerhalb des Gehäuses Gaswarndetektoren, die in Kapitel 4.1.6 beschrieben sind.

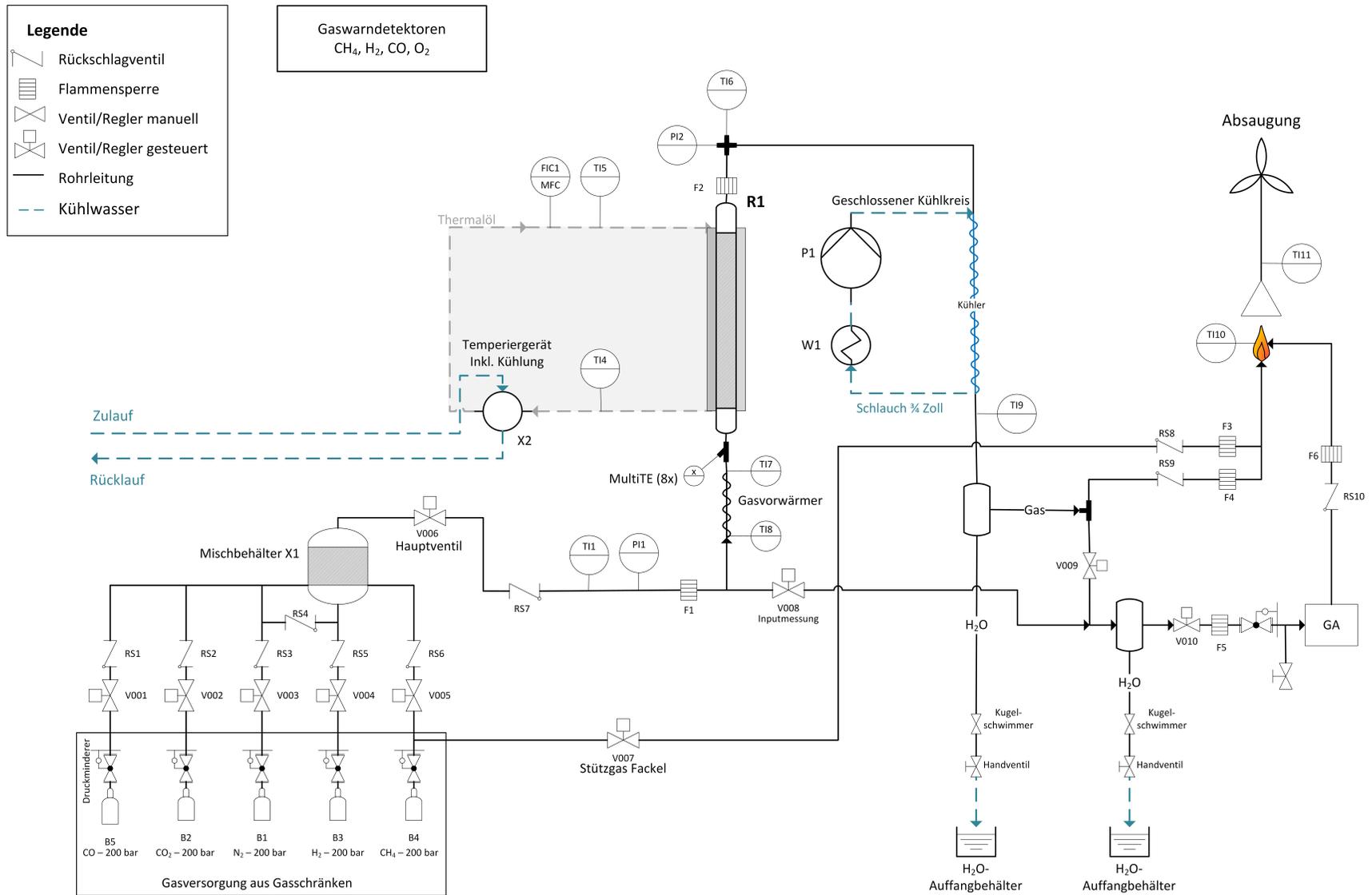


Abbildung 13: R&I Schema des ölgekühlten Reaktors inklusive aller Armaturen, Messpunkte und Kühlkreise

Die Abbildung 14 zeigt den Aufbau des aktiven Kühlkreislaufes. Das Temperiergerät der Firma Lauda (Integral 4XT) muss mit 230 V versorgt werden und hat eine Stromaufnahme von maximal 16 A. Es benötigt ebenso einen separaten Wasseranschluss und kann über eine RS 232 Schnittstelle mit dem Steuerungs-PC kommunizieren. Durch den Mass-Flow-Meter (MFM) der Firma Emerson kann die Durchflussmenge des Thermalöls bis 322 °C über ein 0 - 10 V Signal an die SPS übermittelt werden. Die Gerätebeschreibung und die wichtigsten Parameter zur Inbetriebnahme werden im Kapitel 4.1.4 erläutert.

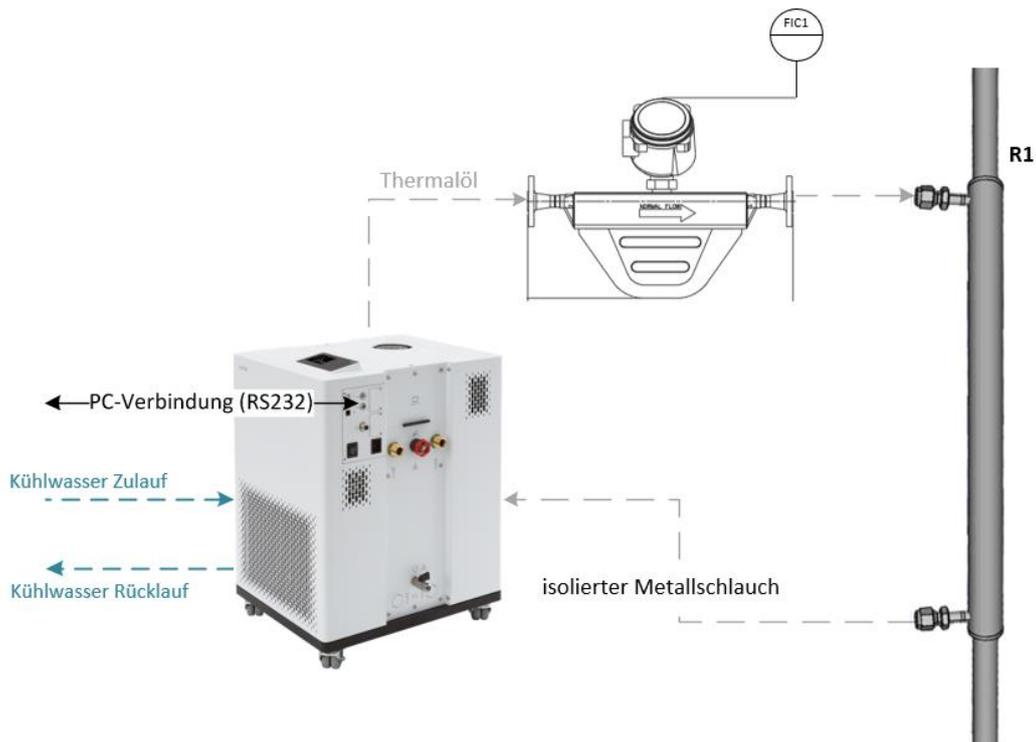


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der aktiven Reaktorkühlung von R1 inkl. Mass-Flow-Meter (FIC1) und Temperiergerät

4.1.2 Rohrreaktoreinheit

Der Reaktor ist aus Edelstahl 316 (1.4401) von der Firma PARCOM Ventile & Fittings GmbH gefertigt worden. Bestehend aus zwei miteinander verschweißten Rohren führt das innere Rohr die Reaktionsgase und das äußere die Temperierflüssigkeit der aktiven Kühlung. Die Abmessungen der Rohre und die Abstände der Klemmringverschraubungen sind in Abbildung 15 dargestellt, wobei der Innendurchmesser auf die Gesamtlänge von 1 m, 14 mm beträgt. Der daraus berechnete Ringspalt und die Ringspaltfläche sind in der nachfolgenden Tabelle 5 angeführt.

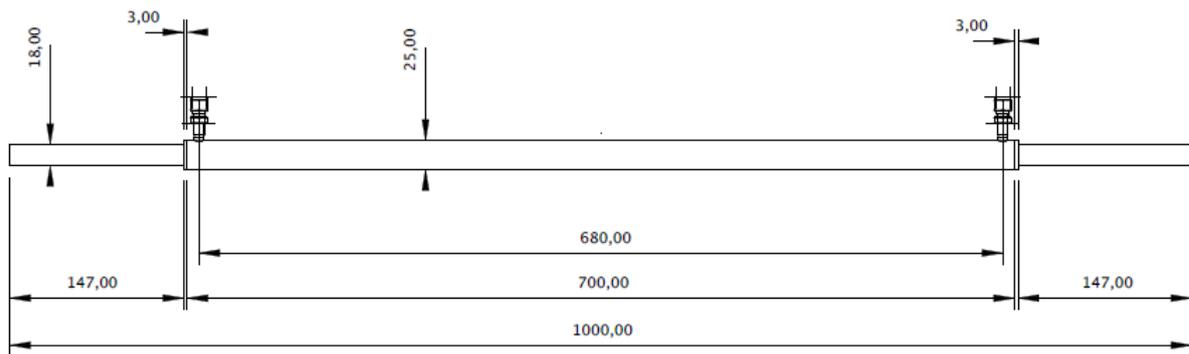


Abbildung 15: Konstruktionszeichnung der Reaktoreinheit (alle Angaben in mm)

Tabelle 5: Wandstärke und Innendurchmesser zur Berechnung des Ringspalt und der Ringspaltfläche

Außenrohr	Wert	Einheit
Außendurchmesser D_a	25	mm
Wandstärke s	1	mm
Innendurchmesser D_i	23	mm
Innenrohr		
Außendurchmesser D_a	18	mm
Wandstärke s	2	mm
Innendurchmesser D_i	14	mm
Ringspalt	2,5	mm
Fläche Ringspalt	19,6	mm ²

Die genaue Anordnung des Multithermoelements im Rohrreaktor ist in der folgenden Abbildung 16 dargestellt. Die Messpunkte TI1,2 & 8 befinden sich in der Inertschüttung im nicht temperierten Teil des Reaktors und messen die Eintritts- bzw. Austrittstemperatur des Gases. Bei der Inertschüttung handelt es sich um Steinzeugkugeln mit einem Durchmesser von 1/8", welche das einströmende Gas homogenisieren. Die Messpunkte TI 3 bis TI7 befinden sich innerhalb der Katalysatorschüttung in der temperierten Zone und messen das entstehende Temperaturprofil während der Reaktion. Wie die Inertschüttung besteht auch die Katalysatorschüttung aus Pellets mit einem Durchmesser von 3 - 4 mm.

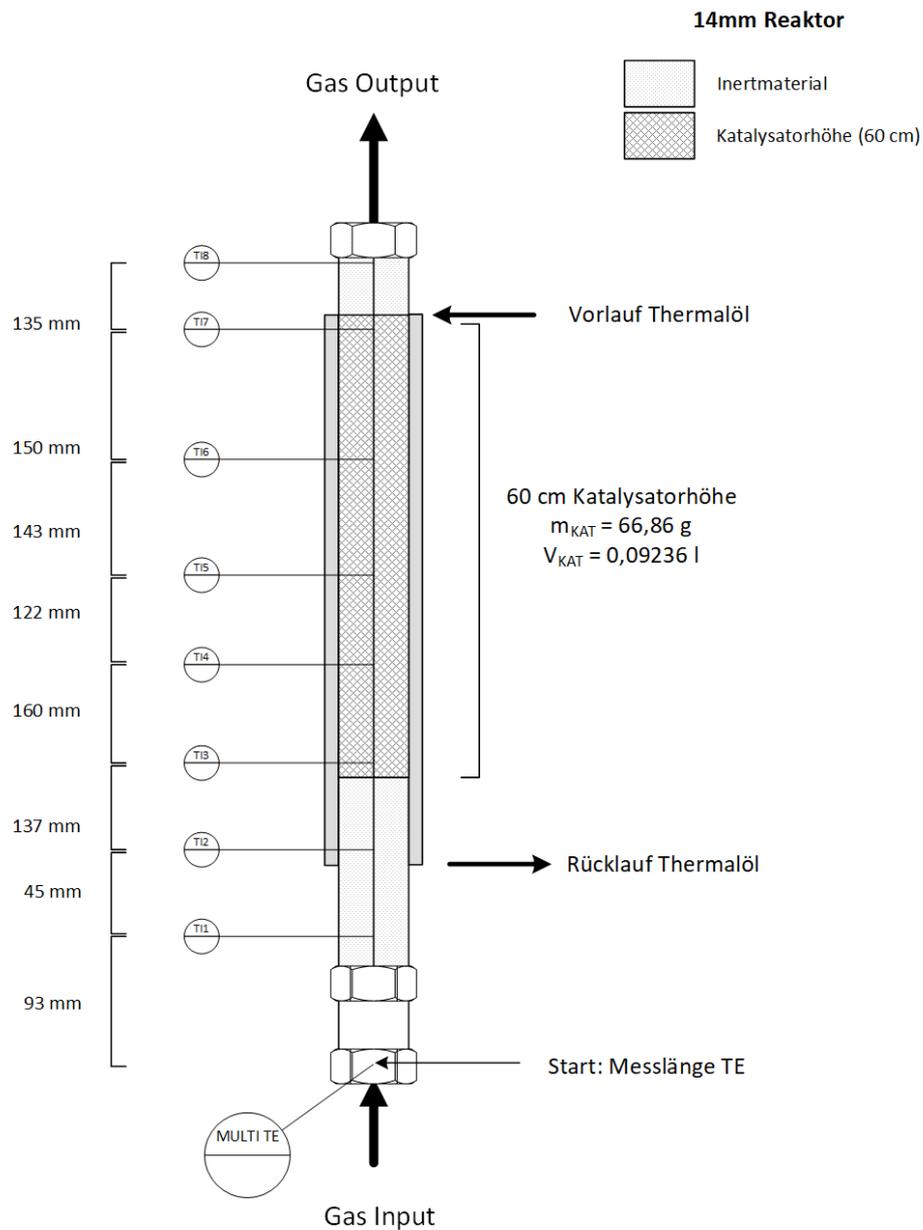


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Reaktors mit Kühlkreislauf (dunkelgrau) inkl. Katalysatorschütthöhe (kariert) und Anordnung des Multithermoelements inkl. Messpunkte (TI1 bis TI8)

4.1.3 Verwendeter Katalysator

- **Schüttkatalysator**

Als Katalysator wird ein kommerzieller sphärischer Methanisierungskatalysator METH 134® der Firma C&CS GmbH verwendet. Der Katalysator bestehend aus Aluminiumoxid als Trägermaterial und Nickel (II)-oxid wird kommerziell für Methanisierungsanwendungen, in der Ammoniaksynthese oder für die Synthesegasherstellung verwendet. Der Katalysatorträger hat eine Nickelbeladung von 20 Gew.-% bei einer Dichte von $0,9 \text{ kg dm}^{-3}$. Er wird in oxidiert Form in den Reaktor eingebracht und gemäß den Anweisungen des

Herstellers zur Aktivierung mit H_2 reduziert. [46, 64] In allen Versuchsreihen, exklusive der Vorversuche, wird mit einer Katalysatormasse von 66,86 g bei einer Schütthöhe von 60 cm gearbeitet. Informationen dazu erfolgen in Kapitel 4.2 Versuchsreihen.

Genauere Informationen zur Durchführung der Katalysatoraktivierung sind im folgenden Kapitel 4.2.1 Versuchsvorbereitung zu finden.

4.1.4 Hauptkomponenten

Dieses Kapitel beschreibt die wichtigsten Komponenten der aktiven Reaktorkühlung.

- **LAUDA Temperiergerät**

Die Hauptkomponente der aktiven Kühlung ist das Hochtemperaturthermostat der Firma LAUDA mit dem Namen Integral IN 4 XTW (kleine Gehäuseausführung). Der Hydraulikkreislauf besteht aus einem Rohrleitungssystem, einer hermetisch dichten Pumpe, einem Niveausensor, einem Ausdehnungsgefäß, einer Heizung und einem Verdampfer. Die Pumpe kann über 8 Leistungsstufen bis zu einem Maximaldruck von 3,1 bar gesteuert werden. Die mitgelieferten Metallwellschläuche mit Spezialisolierung halten Temperaturen von $-100 - 350\text{ °C}$ bei Drücken bis maximal 10 bar stand. Da bei der Methanisierung Temperaturen im Bereich 250 °C und höher notwendig sind, muss eine für diese Temperaturen zulässige Temperierflüssigkeit gewählt werden. Das Thermalöl Ultra 350 der Firma LAUDA ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einem Arbeitstemperaturbereich von $30 - 350\text{ °C}$ und einer Viskosität von $48\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20 °C . Die chemische Bezeichnung dieser, in Wasser unlöslichen Substanz ist Dibenzyltoluol mit einer Dichte von $1,044\text{ kg/m}^3$ bei 20 °C und einem Flammpunkt von 212 °C . Aus Sicherheitsgründen ist das Gerät auf eine maximale Temperatur von 322 °C limitiert.

- **Mass Flow Meter (MFM) zur Durchflussmessung des Thermalöls**

Die Durchflussmessung des Thermalöles erfolgt durch ein Micro Motion™ Coriolis Messgerät von der Firma Emerson. Dieses System basiert auf den Prinzipien der Bewegungsmechanik. Das Fluid wird in zwei identische Messrohre aufgeteilt und durch eine Spule in eine oszillierende Sinusschwingung versetzt. Fließt kein Medium durch das Gerät so ist die Schwingung von Einlass und Auslass in Phase. Fließt jedoch ein Medium durch die Messrohre, so verändern die Corioliskräfte die Sinuswellen von Eingang und Ausgang. Durch die Phasenverschiebung und der damit verbundenen Zeitverzögerung Δt kann der Massendurchfluss ermittelt werden. Der gemessene Durchfluss wird über den Emerson 5700 Transmitter in ein $0 - 10\text{ V}$ Signal umgewandelt und an einen analogen Eingang der SPS angeschlossen. Aufgrund der Leitungslänge entsteht eine Ungenauigkeit bei der Übermittlung des Messwertes an den PC. Der Wert des Transmitters liegt im Mittel etwa zwei Zehntel über dem angezeigten Wert in der Steuerungsoberfläche. Daraufhin wurde ein Korrekturfaktor für jede Pumpenstufe ermittelt und der Mittelwert errechnet. Mit einem Faktor von 1,1816 konnte die Ungenauigkeit korrigiert werden. Die Werte zur Berechnung des Korrekturfaktors befinden sich in Tabelle 13 im Anhang.

4.1.5 Hauptkomponenten der Peripherie

Das Peripheriesegment besteht aus Kühlkreisläufen, Massendurchflussregler zur Gasdosierung und der Gasanalyse. Diese Komponenten sind mit Rohrleitungen aus Edelstahl (1.4404) oder PTFE-Teflonschläuchen verbunden.

- **Kondensatorkühlkreislauf**

Damit der durch die Methanisierungsreaktion erzeugte Wasserdampf nicht im Rohrleitungssystem kondensiert und in weiterer Folge die Gasanalytik beschädigt oder die Fackel ablöscht, muss der Dampf kontrolliert auskondensiert und abgelassen werden. Für diese Aufgabe ist ein geschlossener Kühlkreislauf installiert worden. Dieser besteht aus einem Luft/Wasser Lamellen-Wärmeübertrager mit Ventilator (ähnlich Pkw-Kühler) und einem Rohrcondensator, welcher die heiße Produktgasleitung mit Wasser umspült. Die Komponenten des Kühlkreislaufs sind durch Kunststoffschläuche miteinander verbunden. Das Kühlmedium (reines Wasser) wird mittels einer Zirkulationspumpe umgewälzt und erreicht je nach Versuchsintensität und Dauer Temperaturen von 25-50 °C.

- **Gasdosierung der Edukte**

Die Gasdosierung vor dem Mischbehälter erfolgt über Mass Flow Controller (MFC) der Firma Bronkhorst. Diese sind aufgrund ihrer Bauart für CO₂ und CH₄ auf einen Dosierbereich von 0,25 - 10 NL/min (Normliter/Minute) begrenzt. Der MFC der Wasserstoffzufuhr ist größer und dessen maximaler Durchfluss liegt bei 40 NL/min. Aufgrund dieser Gegebenheiten kann eine maximale GHSV von 30000 h⁻¹ erreicht werden. Die Gaszusammensetzung und der nötige H₂-Überschuss im Reaktor werden im Kapitel 4.2.2 Versuchsparemeter ausführlich erläutert.

- **Gasanalytik**

Zur Messung der Zusammensetzung des Produktgases kommt ein kontinuierlicher Gasanalysator der Firma ABB zum Einsatz. Das Modell EL3020 verfügt über ein Infrarot-Photometer, welches durch nichtdispersive Infrarotabsorption im Wellenlängenbereich von 2,5 - 8 µm Gaskomponenten wie CO, CO₂, N₂, CH₄ im Bereich von 0 - 100 Vol.-% erfassen kann. Zum Zweck der Messgenauigkeit darf der Eingangsdruck die Grenze von 0,5 bar nicht überschreiten. Aus diesem Grund ist vor der Gasanalytik ein Druckminderer installiert, welcher das Produktgas vom Betriebsdruck auf den zulässigen Eingangsdruck reduziert.

4.1.6 Sicherheitskomponenten

Durch die Verwendung hochentzündlicher Gase sind funktionierende Sicherheitskomponenten unverzichtbar. Die Gasleitungen von den Gasflaschen sind mit Rückschlagventilen ausgestattet. Es befinden sich Flammensperren nach dem Hauptventil, vor der Gasanalytik und der Fackel, welche im Störfall einen Rückbrand in den Leitungen verhindern sollen. Des Weiteren muss auch die Stickstoffleitung immer unter Druck stehen, da bei einer Fehlfunktion sofort mit Inertgas gespült wird. Das Spülen mit reinem Stickstoff

erfolgt beispielsweise bei einem Ausfall der Fackel. Dabei werden alle Gasleitungen geschlossen und nur die Stickstoffleitung geöffnet, wodurch das Reaktorsystem von toxischen und brennbaren Gasen abgekapselt ist. Die Störfallprävention und Anlagensicherheit ist im Prozessleitsystem [65] dokumentiert.

- **Gaswarnanlage und Sensorik**

Das stationäre Gaswarnsystem der Firma Dalemans ist innerhalb des Gehäuses montiert. Der Detektor D420 reagiert sowohl auf Gase wie CO, CO₂, Cl₂ und NH₃, als auch auf den Sauerstoffgehalt in der Umgebungsluft. Der Messbereich von beispielsweise CO liegt bei 0 bis 300 ppm, wobei der Arbeitsplatzgrenzwert in Österreich auf 20 ppm definiert ist. [66, 67] Zur Messung explosiver Gase wird ein weiterer Detektor, der DAX 420, benötigt. Der DAX 420 ist ein Knallgasdetektor und reagiert auf Gase wie reinen Wasserstoff (H₂) und Kohlenwasserstoffe (C_xH_y). Die untere Explosionsgrenze (UEG) von H₂ liegt bei 4 Vol.-%, jene von CH₄ bei 4,4 Vol.-%. Werden die Grenzwerte von einem der genannten Detektoren überschritten wird innerhalb von 30 Sekunden ein Alarm, in Form eines Signaltons, ausgelöst. [68]

Zur Überwachung der Anlage sind mehrere Thermoelemente und Drucksensoren in den Leitungen um die Reaktoreinheit verbaut. Die Drucksensoren PI1 & PI2 im R&I Schema (Abbildung 13) befinden sich jeweils vor und nach dem Reaktor. Anhand dieser Sensoren wird der Arbeitsdruck eingestellt. Die für die Temperaturüberwachung wichtigsten Thermoelemente sind jene des Reaktors (TI1 bis TI8), die der Fackel (TI10) und der Absaugung (TI11). Ebenso wichtig ist die Ein- und Austrittstemperatur des Thermalöls (TI4 & TI5) zur Überprüfung der eingestellten Temperatur am Temperiergerät.

- **Produktgasverbrennung und Absaugung**

Aus Sicherheitsgründen ist es notwendig, dass das Gas vollständig verbrannt wird. Somit werden alle für die Umwelt schädlichen Restbestandteile der Eduktgase wie H₂, CH₄, CO durch die Verbrennung in CO₂ und Wasser umgewandelt. Die Fackel selbst wird durch Methan als Stützgas betrieben. Die Ableitung der Verbrennungsabgase erfolgt durch eine Absaugung, welche in das Abluftsystem des Technikums mündet.

4.1.7 Steuerung SPS

- **Programm Lookout**

Das Programm Lookout ist ein grafisches Programmiersystem der Firma National Instruments. Durch diese Plattform können die Daten der SPS visualisiert und Befehle an diese übermittelt werden. Die in Abbildung 17 gezeigte Visualisierung stellt das Control Panel dar. Es zeigt verschiedene Eingabefelder, Schalter und Schieber, welche zur Bedienung der Anlage notwendig sind. Links im Bild (gepunktete Markierung in Abbildung 17) kann der Durchfluss von CO, CO₂, H₂, N₂ und CH₄ separat in NL/min eingestellt werden. Mithilfe der Schalter neben dem Eingabefeld können die Ventile aktiviert werden, wodurch die einzelnen Gase in den Mischbehälter strömen. Im Kästchen „H₂ excess“ direkt unter dem Durchfluss von CH₄ kann auch der Wasserstoffüberschuss abgelesen werden. Nach dem Öffnen der Gaszuleitung muss die Hauptleitung (V013 in Abbildung 17), die Messleitung (V042 in Abbildung 17), das Stützgas der Fackel (V043 in Abbildung 17) und das Gassampling für R3 aktiviert sein. Der Reaktordruck lässt sich über die Proportionalventile (V038 & V040) sowohl manuell als auch automatisch mittels PID-Regler einstellen (strichlierte Markierung in Abbildung 17). Das Temperaturprofil des Reaktors (schwarze Markierung in Abbildung 17) zeigt die gemessenen Werte des Multithermoelements nach der in Abbildung 16 gezeigten Anordnung. Das sogenannte Hypertrend Panel (strichpunktierte Markierung in Abbildung 17) zeigt in Echtzeit an der Ordinate (=y-Achse) die gemessene Gaszusammensetzung der Gasanalytik und den herrschenden Druck im Reaktor. Auf der linken Ordinate kann der Druck in bar und die Vol.-% von CO & CO₂ abgelesen werden, die gegenüberliegende Ordinate zeigt die Vol.-% der Spezies H₂ und CH₄. Mithilfe dieser Graphen sind die Auswirkungen von Druckschwankungen und Trends während der Messung leichter zu identifizieren. Die Stetigkeit des Drucks und die Gaszusammensetzung müssen zum Zweck der Reproduzierbarkeit für mehrere Minuten gehalten werden. Dies kann zum einen über das Hypertrendpanel als auch über die in Abbildung 18 (rechts: Gasanalytik Vol.-%) gezeigten Zahlenwerte der Gasanalytik überprüft werden.

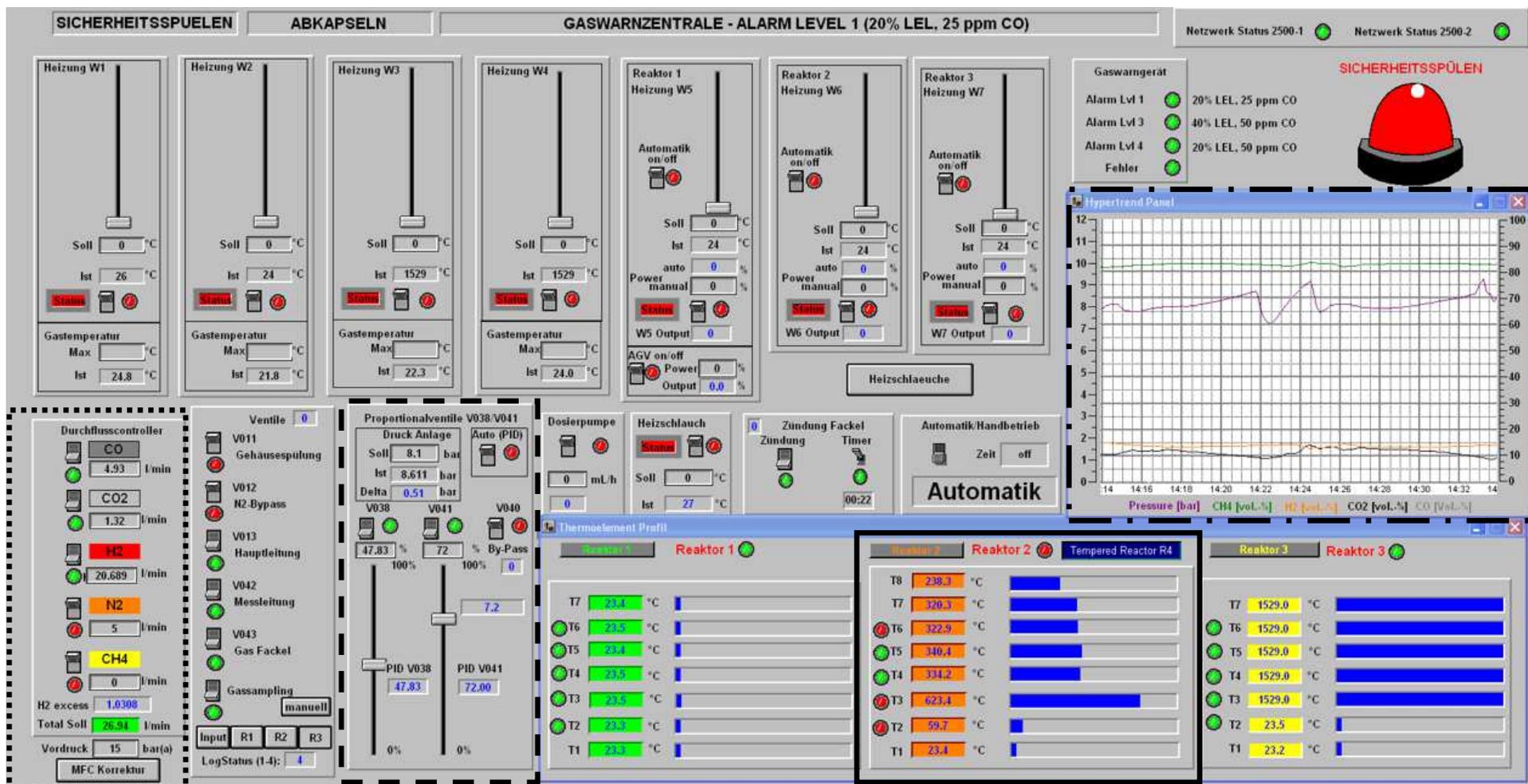


Abbildung 17: Visualisierung des Control Panels in Lookout

Der linke Ausschnitt von Abbildung 18 zeigt die Temperatur- und Durchflussüberwachung der aktiven Reaktorkühlung, der rechte die in Echtzeit gemessenen Werte der Gasanalytik. Beide Fenster dienen nur der Kontrolle, in diesen Feldern können keine Werte verändert werden.

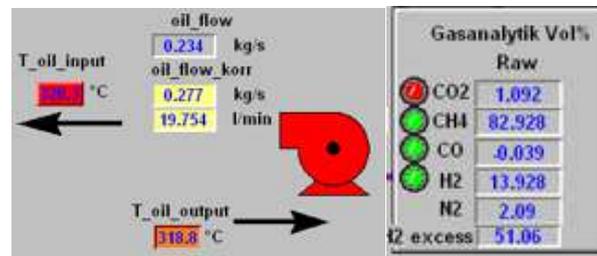


Abbildung 18: Lookout - Durchfluss- und Temperaturüberwachung Thermalöl (links), Zahlenwerte der Gasanalytik (rechts)

Dieses Programm beinhaltet neben den gezeigten Ausschnitten auch noch einen Datenlogger zur Aufzeichnung der Messwerte und diverse sicherheitsrelevante Regelkreise, welche bei Störfällen die Anlage von der Gasversorgung abkapseln und mit Stickstoff spülen. Eine detaillierte Beschreibung des Leitsystems ist in einer vorhergehenden Bachelorarbeit von Paul Binderbauer dokumentiert [65].

- **Schaltschrank und speicherprogrammierbare Steuerung**

Sowohl die SPS als auch das Steuergerät der Gaswarnanlage befinden sich in Abbildung 19 gezeigten Schaltschrank. Die SPS der Firma Eurotherm Versadac Modell 2500 ist modular aufgebaut und kann somit beliebig oft erweitert werden. Die Module in Reihe 1 von Abbildung 19 sind ausschließlich analoge Inputs (AI) für alle Thermoelemente der Anlage. In Reihe 2 befinden sich analoge Outputs (AO) für 0-10V Signale, Relaismodule und Digitale In-/Outputs. Jede Modulreihe verfügt über einen PAC 2500 Controller, welche via Ethernet über einen Switch mit dem PC verbunden sind. In Reihe 3 & 4 sind neben der 24 V Spannungsversorgung alle elektrotechnisch notwendigen und vorgeschriebenen Sicherungen verbaut (FI, LS, etc.).

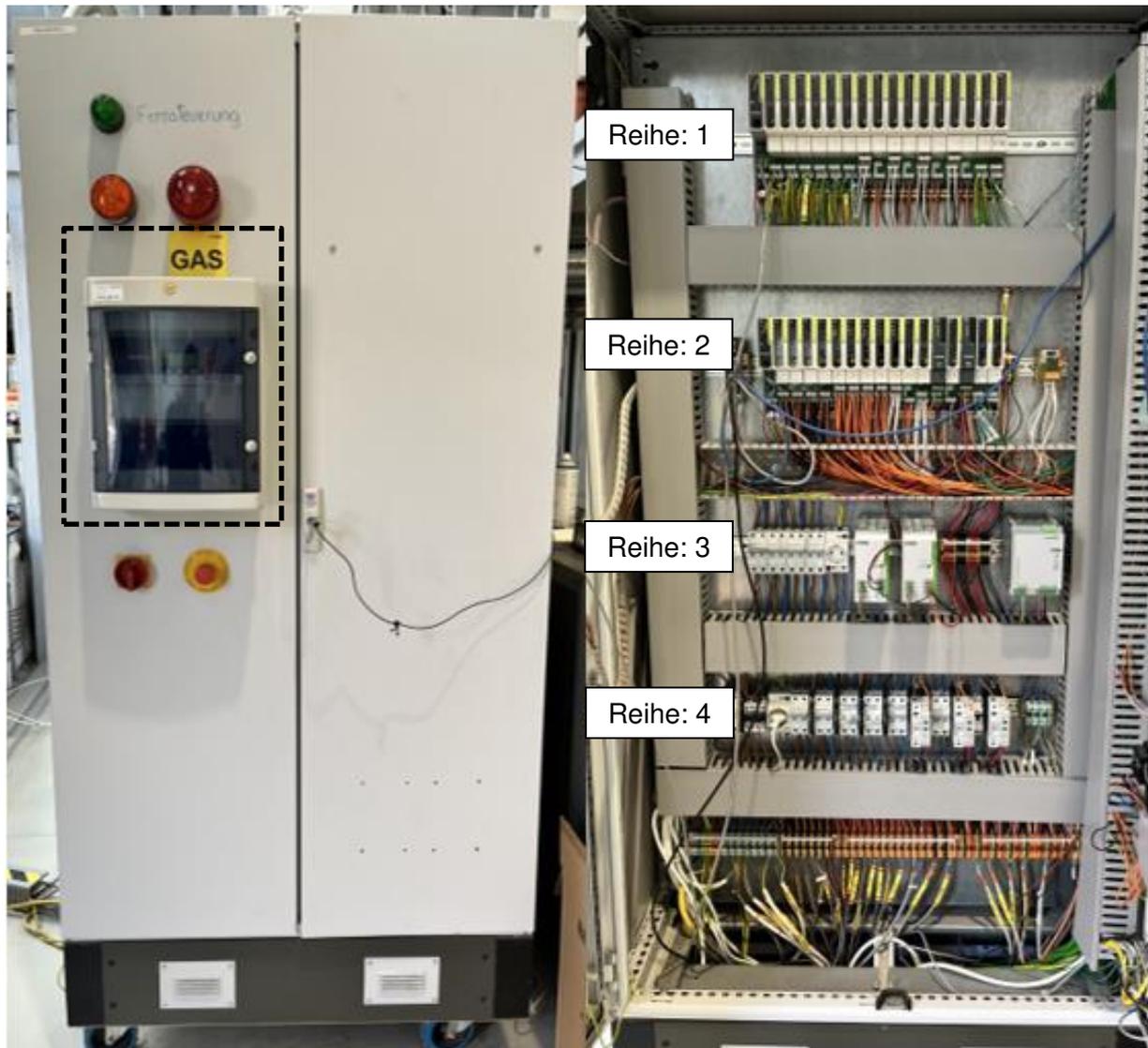


Abbildung 19: Steuerschaltschrank für Stromversorgung, SPS und Gaswarnanlage - links: Schaltschrank geschlossen mit Steuerung der Gaswarnanlage (strichlierte Markierung); rechts: (Schaltschrank geöffnet) SPS (Reihe 1 & 2), Sicherungen und Netzteile (Reihe 3 & 4)

4.2 Versuchsreihen

In diesem Kapitel wird das Verhalten des gekühlten Reaktors bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht. Das übergeordnete Ziel ist es verschiedene Betriebspunkte sowohl bei einstufiger als auch bei zweistufiger Reaktorordnung zu vermessen und die Einspeisequalität laut geltender ÖVGW G B210 [17] zu erreichen.

4.2.1 Versuchsvorbereitung

Zu Beginn einer neuen Versuchsreihe muss nach dem Einbau des beladenen Reaktors eine Dichtheitsprobe durchgeführt werden. Im Zuge dieser Überprüfung wird das System mit Stickstoff auf einen Nenndruck von 4 bar gebracht. Da es sich um eine Versuchsanlage handelt, wird das System bereits nach 30 min und einer maximalen Druckänderung von

$\pm 0,02$ bar als dicht erklärt. Der nächste Schritt beinhaltet das Aktivieren des Katalysators. Für diesen Prozess wird der Reaktor durch das LAUDA Temperiergerät auf $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach dem Aufheizvorgang wird das System stufenweise für 50 min mit einem Stickstoff-/Wasserstoffgemisch und weitere 2 h mit reinem Wasserstoff gespült. Dadurch reagiert das Nickeloxid nach Formel (9) mit dem Wasserstoff zu reinem Nickel und Wasser.



Die Reduktionsreaktion zu reinem Nickel ist exotherm und hat einen Temperaturanstieg im Reaktor zur Folge. Im Angesicht des neuen temperierten Systems ist bei der Aktivierung ein Temperaturanstieg von nur $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Maximum zu messen. Die Dichtheitsprobe und das Aktivieren des Katalysators müssen nur beim Neueinbau der Reaktoreinheit durchgeführt werden. Für den Fall einer Standardinbetriebnahme und für Versuche - ohne mechanische Änderungen am System - müssen vor Beginn der Messung folgende Schritte abgearbeitet werden:

- Einschalten des LAUDA Geräts.
- Wasserzufuhr des LAUDA Geräts prüfen \rightarrow ansonsten kein Betrieb möglich
- Auswahl der gewünschten Temperatur T_{SET} .
- Auswahl der gewünschten Pumpenstufe (Druck und Füllstandslevel beachten).
- Durchflusswert am MFM prüfen.
- Inbetriebnahme der Umwälzpumpe und des Ventilators für den Kondensationskühlkreislauf.
- Nach Erreichen der Betriebstemperatur \rightarrow Versuchsstart

Nach Beendigung der Versuche muss das gesamte System mit Stickstoff gespült werden. Die Thermalöltemperatur T_{SET} wird auf $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ herabgesetzt, somit wird das System langsam heruntergekühlt und gleichzeitig, durch die Stickstoffspülung, gereinigt.

4.2.2 Versuchsparameter

Während eines Versuchs können Parameter wie Feedgasmischung, Druck, Kühltemperatur, Durchfluss sowie der Wasserstoffüberschuss verändert werden. Die Zusammensetzung des Einsatzgases in Abhängigkeit des molaren Anteils von CO_2 kann durch die Variation des H_2 -Überschusses gesteuert werden. Ein geeigneter Parameter für die Beschreibung der Stöchiometrie ist das Verhältnis r_{H_2} zwischen dem molaren H_2 -Strom und dem molaren CO_2 -Strom im Feedgas, welche ausgehend von Formel (3) in folgender Formel (10) angeführt ist.

$$r_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{4 n_{\text{CO}_2}} \quad (10)$$

Bei einem Wert von r_{H_2} gleich 1 handelt es sich um eine stöchiometrische Mischung. Demzufolge ist die Mischung bei $r_{\text{H}_2} < 1$ unter- und bei $r_{\text{H}_2} > 1$ überstöchiometrisch. Aus vorhergehenden Versuchen ist bekannt, dass die katalytische Methanisierung bei

stöchiometrischer Gaszusammensetzung gut funktioniert, jedoch mit möglichen Kohlenstoffablagerungen im Reaktor zu rechnen ist. Des Weiteren darf der Wasserstoffüberschuss nicht zu hoch sein, da der Wasserstoffgehalt im trockenen Produktgas einen Wert über dem Grenzwert der Einspeisequalität annehmen könnte. Die Durchflussmenge wird je nach Input-Gas Spezifikation in NL/min beaufschlagt. In den Versuchsreihen dieser Masterarbeit wird ausschließlich reines CO₂ methanisiert, weshalb der Durchfluss von lediglich zwei Spezies geregelt werden muss (H₂ und CO₂). Zum Vergleich mit vorhergehenden Reaktoren und anderen Systemen werden die Durchflüsse durch den GHSV-Wert angegeben.

Um möglichst detaillierte Ergebnisse zu erzielen, reicht das GHSV-Spektrum von 4000 – 30000 h⁻¹. Bei letzter Katalysatorbeladung werden die maximalen Durchflussgrenzen der Anlage erreicht. Neben dem Durchfluss ist auch der Druck im Reaktor ein äußerst wichtiger Parameter für einen guten CO₂ Umsatz. Die Druckvariation erfolgt in mehreren Druckstufen von 4, 6, 8 und 10 bar. Durch die aktive Reaktorkühlung werden die bisherigen Parameter um die Temperatur T_{SET} und den Durchfluss des Thermalöls erweitert. In den ersten Vorversuchsreihen ist T_{SET} von 240 °C bis zur maximalen Temperatur von 320 °C gesteigert worden. Das Ergebnis dieser Vermessung zeigte, dass im höchstmöglichen Temperaturbereich die besten Umsatzergebnisse erzielt werden. Der Durchfluss auf maximaler Pumpenstufe ist durch den Ringspalt bei einem Öldruck von 2,57 bar auf 0,242 kg s⁻¹ begrenzt. Durch jene Erkenntnisse wird das LAUDA Gerät bei allen folgenden Versuchen auf 320 °C und Pumpenstufe 8 betrieben.

4.2.3 Versuchssetup

Die Versuchsreihen zur CO₂-Methanisierung sind laut erstellten Versuchsplänen sowohl für die erste (siehe

Tabelle 6) als auch für die zweite Reaktorstufe (Tabelle 7) bei jeweils 4, 6, 8 und 10 bar durchgeführt worden. Der Wasserstoffüberschuss beläuft sich in allen Versuchen der ersten Reaktorstufe auf 3 % ($r_{H_2}=1,03$). Dadurch konnte eine Umsetzung des restlichen Kohlendioxids in der zweiten Stufe gewährleistet und einer möglichen Kohlenstoffabscheidung in der Schüttung vorgebeugt werden.

Tabelle 6: Versuchsplan zur CO₂-Methanisierung der ersten Reaktorstufe in NL/min von 4000 bis 30000 h⁻¹ und bei 4,6,8 &10 bar

CO ₂ - 1. Reaktorstufe mit 3% H ₂ Überschuss											
Gas		GHSV [h ⁻¹]									
		4000	6000	8000	10000	12000	15000	20000	25000	28000	30000
CO	[NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	[NL/min]	1,203	1,804	2,405	3,007	3,608	4,510	6,013	7,517	8,418	9,020
H ₂	[NL/min]	4,955	7,432	9,910	12,387	14,865	18,581	24,774	30,968	34,684	37,162
CH ₄	[NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	[NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Für den Versuchsplan der zweiten Reaktorstufe (siehe Tabelle 7) sind die austretenden Volumenströme nach Reaktorstufe 1 erneut durch dasselbe Reaktorsystem mit 14 mm Innendurchmesser geleitet worden. Durch die minimal möglichen Durchflussmengen der MFC's von 0,25 NL/min CO₂ sind Versuche unter 15000 h⁻¹ in Stufe 1 in der zweiten Stufe nicht durchführbar.

Tabelle 7: Versuchsplan der Vermessung einer zweiten Reaktorstufe in NL/min ausgehend von den Ergebnissen der ersten Reaktorstufe

Druck [bar]		CO ₂ - 2. Reaktorstufe									
		GHSV [h ⁻¹] ausgehend von der 1.Reaktorstufe									
		4000	6000	8000	10000	12000	15000	20000	25000	28000	30000
4	CO [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0,296	0,493	0,639	0,742	0,836
	H ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	1,703	2,747	3,738	4,261	4,549
	CH ₄ [NL/min]	0	0	0	0	0	4,224	5,505	6,756	7,547	8,143
6	CO [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0,356	0,515	0,647	0,734
	H ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	2,236	3,280	3,899	4,313
	CH ₄ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	5,613	6,860	7,632	8,082
8	CO [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0,273	0,403	0,508	0,608
	H ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	1,941	2,837	3,378	3,734
	CH ₄ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	5,676	6,968	7,754	8,321
10	CO [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	0,331	0,422	0,468
	H ₂ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	2,600	3,053	3,466
	CH ₄ [NL/min]	0	0	0	0	0	0	0	7,015	7,829	8,314

4.3 Bewertungskriterien für den gekühlten Rohrreaktor

Der 14 mm dünne Rohrreaktor ist ein neuartiges System, denn bis dato wurden nur Festbettreaktoren mit größerem Querschnitt (80 mm) vermessen. Zur Bewertung des gekühlten Rohrreaktors erfolgt in diesem Kapitel die Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen wie Reynolds-, Peclet- und Nusseltzahl mit dem Ziel, den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten U für die Simulation in Kapitel 5.3.2 zu ermitteln. Des Weiteren soll zur Beurteilung des Wärmemanagements die Semenov-Zahl des Reaktorsystems nach Kiewidt und Thöming [69] berechnet werden.

Die Ermittlung der oben genannten Kennzahlen erfordert eine Reihe von Variablen, welche im Vorfeld mithilfe von Literatur und Matlab definiert wurden. Diese wurden in Tabelle 8 spezifiziert. Der Partikeldurchmesser des Katalysators wurde mittels einer händischen Siebung bereitgestellt.

Tabelle 8: Wärmetechnische und stoffliche Parameter zur Berechnung der Bewertungskriterien für ein gekühltes Reaktorsetup

Wärmetechnische und stoffliche Parameter				
Name	Formelzeichen	Einheit	Wert	Quelle
Wärmeleitfähigkeit Feedgas	$\lambda_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$	W/m K	0,4087	[70]
Wärmekapazität Feedgas	$c_{p, \text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$	J/kg K	32,76	[70]
Dichte Feedgas	$\rho_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$	kg/m ³	0,2237	[70]
dyn. Viskosität Feedgas	$\eta_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$	Pa s	$1,565 \cdot 10^{-5}$	[70]
Kin. Viskosität Feedgas	$\nu_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$	m ² /s	$6,995 \cdot 10^{-5}$	[70]
Wärmeleitfähigkeit Schüttung	λ_{bed}	W/m K	2	[71]
Prandtl-Zahl Feedgas	$Pr_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$	-	0,1205	[70]
mittlerer Partikeldurchmesser	D_R	mm	3,5	durch Siebung
Kehrwert von K_1	K_R	-	7	[71]
Katalysatorwirkungsgrad	η_{Kat}	-	0,011	[72]
Reaktionsenthalpie	$\Delta H_{R, \text{CO}}$	kJ/mol	-216,564	[70]
Aktivierungsenergie	E_A	J/mol	103000	[73]
Lückengrad	ε_{Kat}	-	0,389	[74]
Porosität	Φ_{Kat}	-	0,67	[74]
Feststoffdichte Ni-Katalysator	$\rho_{\text{Kat, Feststoff}}$	kg/m ³	5012,3	[72]

Die Reynoldszahl in Formel (11) kann mithilfe der mittleren Geschwindigkeit u_0 , dem Rohrrinnendurchmesser D_i und der Viskosität des gemischten Prozessfluides $\nu_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$ errechnet werden.

$$Re_0 = \frac{u_0 * D_i}{\nu_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}} \quad (11)$$

Das im VDI-Wärmeatlas [71] (S. 1523 ff.) beschriebene Λ_r – Modell errechnet die laterale Wärmeleitfähigkeit für kugelförmige Partikel. Zur Vereinfachung dieses Modells wird der Fall eines unendlich ausgedehnten Bettes ohne Wanddämpfung angenommen. Die berechnete Wärmeleitfähigkeit nach Formel (13) bezieht sich daher nur auf die an der Rohrrinnenwand auftretende Leitfähigkeit. Weiters ist zur Berechnung von Λ_r die Ermittlung der Peclet-Zahl, welche den Wärmeübergang beschreibt, notwendig (siehe Formel (12)). Dazu werden neben der Geschwindigkeit u_0 und dem Innendurchmesser D_i , die Dichte $\rho_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$, die Wärmekapazität $c_{p, \text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$ und die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}$ des Fluids zur Berechnung benötigt.

$$Pe = \frac{u_0 * \rho_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}} * c_{p, \text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}} * D_i}{\lambda_{\text{Fluid, Mix, 300}^\circ\text{C}}} \quad (12)$$

Bei dem in Formel (13) beschriebenen Parameter K_R handelt es sich um den Kehrwert der Steigung K_1 [71], mit der die Strömungsgeschwindigkeit von der Rohrwand ausgehend zunimmt. In Formel (13) wird die laterale Wärmeleitfähigkeit nach dem Λ_r – Modell, mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit von Fluid und Schüttung inklusive der Peclet-Zahl, berechnet:

$$\Lambda_r = \left(\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{Fluid,Mix,300^\circ C}} \right) * \left(\frac{Pe}{K_R} \right) * \lambda_{Fluid,Mix,300^\circ C} \quad (13)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α_{Wand} wird im VDI-Wärmeatlas über die Nusselt-Zahl ausgedrückt, wobei D_R den gemittelten Partikeldurchmesser (hier: 3,5 mm) der Schüttung beschreibt. Die Prandtl-Zahl des Fluids $Pr_{Fluid,Mix,300^\circ C}$ (siehe Tabelle 8) ist bereits vorab in Matlab berechnet worden. Die beiden Parameter α_{Wand} und Nu_{Wand} errechnen sich nach [71] in Formel (14) wie folgt:

$$\alpha_{Wand} = \frac{Nu_{Wand} * \lambda_{Fluid,Mix,300^\circ C}}{D_i} \text{ mit}$$

$$Nu_{Wand} = 1,3 + \left(\frac{5}{\frac{D_i}{D_R}} \right) * \left(\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{Fluid,Mix,300^\circ C}} \right) + \left(0,19 * Re_0^{0,75} * Pr_{Fluid,Mix,300^\circ C}^{\frac{1}{3}} \right) \quad (14)$$

Die Biot-Zahl in Formel (15) beschreibt das Verhältnis zwischen dem inneren Wärmeleitungswiderstand im Partikel und dem äußeren Konvektionswiderstand an der Partikeloberfläche. [69]

$$Bi_R = \frac{\alpha_{Wand} * D_i}{2 * \Lambda_r} \quad (15)$$

Der Korrekturfaktor c ist ein Wert, der von der Biot-Zahl des Reaktors abhängt. Unter Verwendung eines zweidimensionalen pseudohomogenen Modells leitet Dixon die folgende Gleichung für den Faktor c ab (Formel (16)) [69]:

$$c = \frac{1}{6} * \frac{(Bi_R + 3)}{(Bi_R + 4)} \quad (16)$$

Beim effektiven Wärmeübergangskoeffizienten U_{Wand}^{eff} handelt es sich um eine Kombination aus α_{Wand} (aufgrund der zunehmenden Porosität des Bettes in Wandnähe) und dem radialen Wärmeübergangswiderstand innerhalb des Katalysatorbetts (Formel (17)) [69]:

$$U_{Wand}^{eff} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_{Wand}} \right) + c * \left(\frac{D_R}{\Lambda_r} \right)} \quad (17)$$

Die Berechnung der sogenannten Semenov-Kennzahl (Se) erfolgt in der folgenden Formel (18). Daraus geht hervor, dass der Rohrdurchmesser D_T und die Wärmetransporteigenschaften der Schüttung, hier dargestellt durch den effektiven

Wandwurreubergangskoeffizienten U_{Wand}^{eff} , das thermische Verhalten beeinflussen und eine thermische Optimierung des Reaktors ermöglichen. [69]

Die volumetrische Reaktionsrate $r_0^{(V)}$ kann direkt aus dem Modell in Aspen Plus® unter den „Reactor - Profiles“ vom Kinetikmodell ausgelesen werden. Die Reaktionsrate selbst ist jedoch von der Katalysatorschütthöhe abhängig. Dies führt dazu, dass die Semenov-Zahl als Kennlinie über die gesamte Schütthöhe dargestellt werden muss (siehe Abbildung 36 im Kapitel 6). Die Katalysatoreffizienz η_{cat} , die Reaktionsenthalpie ΔH_R und die Aktivierungsenergie E_A fließen unter der Berücksichtigung der allgemeinen Gaskonstante R bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 300^\circ C$ in die Berechnung ein.

$$Se = \frac{D_i}{4 * U_{Wand}^{eff}} * \frac{\eta_{cat} * r_0^{(V)} * (-\Delta H_R)}{T_0} * \frac{E_A}{R * T_0} \quad (18)$$

Die optimale Semenov-Zahl Se_{OPT} liegt nach Kiewidt und Thöming et. al [69] bei einem Wert von 2,5. Bei einem Wert von $Se < 2,5$ ist das System kinetisch limitiert und der Wärmeeintrag muss erhöht werden. Bei einem Wert von $Se > 2,5$ ist die entstandene Reaktionswarmemenge zu groß - und diese kann mit der vorhandenen Kühlung nicht abgeführt werden. In diesem Fall ist die Reaktion thermodynamisch limitiert.

In dieser Ausarbeitung wird der Wärmeeintrag über die Thermalöltemperatur gesteuert. Die Ergebnisse der Simulation und der daraus resultierenden Semenov-Kennlinie ist in Kapitel 6.2.2 beschrieben.

5 Simulation

Im folgenden Kapitel wird mithilfe des Simulationsprogramms Aspen Plus® V12 die Modellierung der katalytischen Methanisierung von CO₂ erarbeitet. Ebenso erfolgt die Auslegung des Rohrbündels inklusive einer schematischen Darstellung des Reaktorlayouts für die Hochskalierung. Bei der Simulation werden die experimentellen Bedingungen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Einsatzgases sowie die Reaktorabmessungen und Katalysatorspezifikationen in Übereinstimmung mit den Laborversuchsreihen angewendet. Aspen Plus® V12 erlaubt die Variation von verschiedenen Reaktortypen sowie die Implementierung von kinetischen Modellen. Aufgrund von vorhergehenden wissenschaftlichen Arbeiten [46, 75] auf diesem Gebiet wird das Simulationsmodell mit einem Plug-Flow-Reaktor und der Modellkinetik von Stefan Rönsch (siehe Kapitel 5.2) erstellt.

Die grundlegenden Aufgaben zur Erstellung und Ausführung einer Simulation beinhalten folgende Grundschrirte:

- Auswahl der Berechnungsmethode
- Eingabe der erforderlichen Komponenten
- Definieren des Fließbildes
- Informationen zur Dynamik durch Implementation einer Reaktionskinetik
- Ausführen der Simulation
- Prüfen der Ergebnisse

5.1 Auswahl der „Property Method“

Der erste Schritt jeder Simulation in Aspen Plus® ist neben der Komponentendefinition, die Wahl der richtigen Berechnungsmethode. Die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften der folgenden Verbindungen sind in Aspen Plus® enthalten: Wasser (H₂O), Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO). Lediglich die Parameter des Thermalöls (C₂₁H₂₀) für die Reaktorkühlung muss durch eine externe Datenbank (NIST/TDE) hinzugefügt werden. Für das thermodynamische Modell wird die RKSMHV2 Property Method verwendet. Die RKSMHV2-Methode basiert auf der Redlich - Kwong - Soave Zustandsgleichung mit modifizierten Huron-Vidal Mischungsregeln. Dieses Modell wird für Mischungen von unpolaren und polaren Verbindungen in Kombination mit leichten Gasen verwendet.

5.2 Implementierung der Reaktionskinetik

Ein kinetisches Modell hängt stark vom verwendeten Katalysatormaterial und den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung, Reaktortyp) ab. Erste nennenswerte Modelle entstanden bereits 1984 nach Klose/Baerns [76]. Jenes und auch alle folgenden Modelle sind auf der Grundlage des verwendeten Katalysators und den Betriebsbedingungen gewählt, wobei die CO₂-Methanisierung als lineare Kombination von CO-Methanisierung und rWGS beschrieben wird. Xu und Froment [77] leiten eine

intrinsische Ratengleichung für die Dampfreformierung von Methan und rWGS an einem kommerziellen Ni/MgAl₂O₄-Katalysator (15,2 Gew.-% Ni) für Temperaturen von 300 - 400 °C und Drücke zwischen 3 - 10 bar her. 2013 adaptiert Zhang [78] durch experimentelle Untersuchungen mit Ni/Al₂O₃ (50 Gew.-% Ni) die Reaktionsgeschwindigkeit für die CO-Methanisierung und modifiziert das rWGS-Modell nach Xu/Froment durch einen Adsorptionsterm, jedoch ohne Berücksichtigung der Exponenten. Stefan Rönsch [73] ergänzt 2015 zwei verschiedene Ratengleichungen der CO-Methanisierung (18 Gew.-% von Klose und 50 Gew.-% von Zhang) durch das Hinzufügen eines Rückreaktionsterms. Für die Geschwindigkeitsgleichung der rWGS ist der Term von Xu/Froment übernommen worden. Die Betriebsbedingungen der Rönsch Kinetik gelten von 275 - 360 °C bei Drücken von 1 - 5 bar. In der vorliegenden Arbeit ist die Reaktionsgeschwindigkeit für 18 Gew.-% Ni/Al₂O₃ gewählt worden, da sie am besten mit dem verwendeten Katalysator mit 20 Gew.-% Ni übereinstimmt.

Alle oben genannten Autoren verwenden das Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell (LHHW) für ihre kinetischen Modelle. Der LHHW-Mechanismus, auch Adsorptionsmechanismus genannt, geht von einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus und erfordert Adsorptionskonstanten zu jeder Spezies und dessen Reaktion. Im Vergleich zum einfachen Potenzgesetz eignet sich das LHHW-Modell für komplexere Reaktionsmechanismen und ist daher für die Methanisierungsreaktion geeignet.

Beim LHHW-Ansatz wird die Reaktionsgeschwindigkeit r wie in Formel (19) als ein kinetischer Faktor beschrieben, der vom Adsorptionswert und der treibenden Kraft abhängt.

$$r = \frac{[\text{Kinetikfaktor}][\text{Triebkraft}]}{[\text{Adsorption}]} \quad (19)$$

Der Reaktor wird als eindimensionaler (1-D) Plug-Flow-Reaktor (Pfropfenströmungsreaktor) modelliert. Das kinetische Modell muss jedoch in eine für Aspen Plus® geeignete Form umgewandelt werden, bevor es ins Simulationsprogramm eingetragen werden kann. Die Berechnung der Parameter entspricht der Herangehensweise einer vorhergehenden Dissertation [46] und einer Masterarbeit [75].

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_i sind nach der Arrheniusgleichung wie folgt definiert (Formel (20)):

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right) \quad (20)$$

Die Adsorptionskonstanten K_j für jede Spezies j errechnen sich nach der Van't Hoff'schen Gleichung (Formel (21)):

$$K_j = K_j^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads,j}}{RT}\right) \quad (21)$$

Der kinetische Faktor der Arrhenius-Gleichung für ein spezifizierte bzw. nicht spezifizierte T_0 im Simulationsprogramm (Formel (22)), wobei E_A die Aktivierungsenergie und R die ideale Gaskonstante darstellt:

$$\text{Kinetikfaktor} = \begin{cases} k * \left(\frac{T}{T_0}\right)^n * \exp\left(-\left(\frac{E_A}{R}\right) * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) & \text{wenn } T_0 \text{ spezifiziert} \\ kT^n * e^{-\frac{E_a}{RT}} & \text{wenn } T_0 \text{ nicht spezifiziert} \end{cases} \quad (22)$$

Die treibende Kraft wird nach Formel (23) und der Adsorptionsterm nach Formel (24) mit der Stoffmengenkonzentration entsprechend dem Partialdruck p_j der einzelnen Spezies und der Katalysatormasse m berechnet.

$$\text{Triebkraft} = K_1 \prod p_i^{\alpha_i} - K_2 \prod p_j^{\beta_j} \quad (23)$$

$$\text{Adsorption} = \left\{ \sum K_i (\prod p_j^{\gamma_j}) \right\}^m \quad (24)$$

Die Aspen Plus® Berechnungsform der Adsorptions- und Gleichgewichtskonstanten K_i samt Abschätzung der Temperaturabhängigkeit erfolgt nach Formel (25):

$$\ln(K_i) = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i * \ln(T) + D_i T \quad (25)$$

Ausgehend von Formel (19) ergeben sich nach Rönsch [73] Ausdrücke für die CO-Methanisierungs- (Formel (26)) und die rWGS-Reaktion (Formel (27)).

$$r_{CO\text{-Methanisierung}} = -\frac{k_1 K_C K_H^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2} + k_1 K_C K_H^2 p_{CH_4} p_{H_2} p_{CO}^{-0.5} p_{H_2}^{-2} * \frac{1}{K_{METH}}}{(1 + K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3} \quad (26)$$

$$r_{rWGS} = \frac{k_{WGS} p_{H_2}^{-1} (p_{H_2} p_{CO} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS}})}{(DEN)^2} \quad (27)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2}$$

Die Grundkonfiguration der Einheiten für die kinetischen Faktoren in Aspen Plus® in Bezug auf die korrekte Eingabe von Formel (26) & (27) listet sich wie folgt:

- „Reacting phase“ = „Vapor“ (da die Reaktion ausschließlich in der Gasphase auftritt)
- „[C] basis“ = „Partial pressure“ (der Partialdruck bildet die Stoffmengenkonzentration ab)

- „[C_i] units“= „N/sqm“ (entspricht der SI-Druckeinheit Pascal)
- „Rate basis“= „Cat(wt)“ (entspricht der Katalysatormasse)
- „Rate units “= „kmol/kg s“ (Standardwert)
- n = 0
- T₀ ist nicht spezifiziert → Wert = 0

Die in Tabelle 9 dargestellten Parameter können in dieser Form direkt in die Eingabeoberfläche des Kinetik-Reiters von Aspen Plus® übernommen werden.

Tabelle 9: Kinetikparameter nach Rönsch für die Eingabe in Aspen Plus® [73]

Parameter des Kinetikmodells nach Rönsch [73]				
Variable		Einheit	Werte für Aspen Plus®	
$k_1 = k_1 \cdot K_C \cdot K_H^2$	k_1^0	$\text{kmol kg}^{-1}_{\text{cat.}} \text{s}^{-1}$		$1,98 \cdot 10^{-6}$
	E_{A1}	kJ mol^{-1}		29
k_1	k_1^0	$\text{kmol kg}^{-1}_{\text{cat.}} \text{s}^{-1}$		$1,33 \cdot 10^9$
	E_{A1}	kJ mol^{-1}		103
K_C	K_C^0	$\text{Pa}^{-0,5}$		$1,83 \cdot 10^{-6}$
	E_{AC}	kJ mol^{-1}		-42
K_H	K_H^0	$\text{Pa}^{-0,5}$		$5,06 \cdot 10^{-5}$
	E_{AH}	kJ mol^{-1}		-16
k_2	k_2^0	$\text{kmol kg}^{-1}_{\text{cat.}} \text{s}^{-1}$		0,0218
	E_{A2}	kJ mol^{-1}		62
K_{CO}		Pa^{-1}	A_{CO}	-20,92
			B_{CO}	8497,71
K_{H_2}		Pa^{-1}	A_{H_2}	-30,42
			B_{H_2}	9971,13
K_{CH_4}		Pa^{-1}	A_{CH_4}	-18,83
			B_{CH_4}	4604,28
K_{H_2O}		-	A_{H_2O}	12,08
			B_{H_2O}	-10666,35
* K_{meth}		Pa^2	A_1	53,162
			B_1	-26830
* K_{WGSR}		-	A_2	4,063
			B_2	-4400

5.3 Einstufige Modellierung zur Nachbildung des Systems

Dieses Kapitel bezieht sich ausschließlich auf die Modellierung von einer Reaktorstufe. Es wird zwischen zwei Szenarien unterschieden. Kapitel 5.3.1 beschränkt sich auf den Abgleich zwischen Simulation und Experiment bei exakt identen Bedingungen (Vorgabe des Temperaturprofils im Reaktor) wohingegen Kapitel 5.3.2 den Kühlkreislauf mit konstanter Temperatur des Thermalöles beinhaltet. In letzterem Kapitel soll das Ergebnis basierend auf den experimentellen Randbedingungen möglichst nah an die experimentellen Umsätze und Produkte herangeführt werden.

5.3.1 Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebenem Temperatur-Profil im Reaktor

Für die Simulation der einstufigen Methanisierung werden zunächst zwei Blöcke in das „Mainflowsheet“ eingefügt. Zum einen der „RPlug“-Reaktor und zum anderen ein „HEATER“, der in diesem Fall als Kondensator zur Wasserabscheidung fungiert. Die Set-Temperatur des „HEATER's“ ist für eine möglichst vollständige Auskondensation des Wassers auf 10 °C eingestellt, der gesetzte Druck entspricht dem Reaktordruck. Der FEEDGAS-Stream wird nach seiner Gaszusammensetzung auch durch Druck und Temperatur definiert. Der Eingangsdruck entspricht dem Reaktordruck und die Temperatur der Raumtemperatur von 20 °C. Das in Abbildung 20 gezeigte Fließbild stellt das einfachste Modell der Methanisierung in einem Plug-Flow-Reaktor dar. In diesem Simulationsaufbau ist weder ein Thermalölkreislauf noch das Temperiergerät implementiert. Der Reaktor wird hier ausschließlich über ein vorgegebenes Temperaturprofil (T-Profil) spezifiziert.

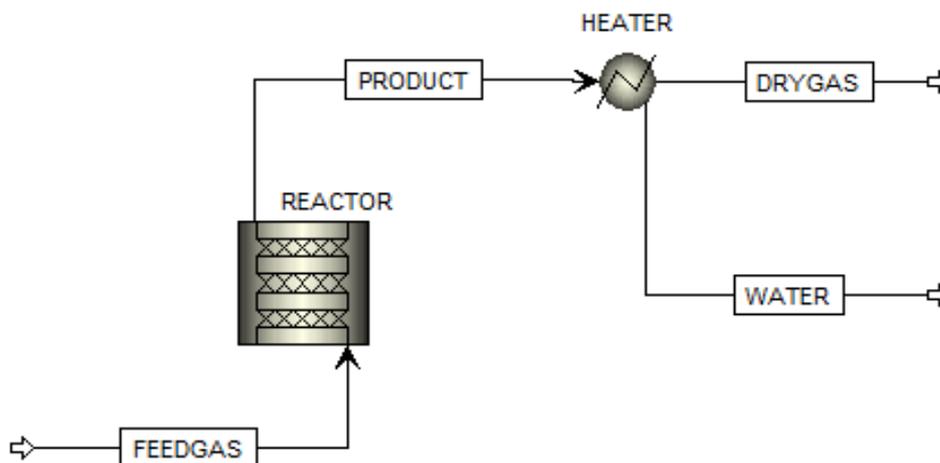


Abbildung 20: Darstellung des einstufigen Fließbildes mit vorgegebenem T-Profil im Reaktor

Das Temperaturprofil in Abbildung 21 dargestellt entspricht den Thermoelementmesspunkten basierend auf den Abmessungen im experimentellen Aufbau. Messpunkt 1, 2, 7 und 8 (Location: 0 und 0,04 bzw. 0,84 und 1 in Abbildung 21) liegen im experimentellen Aufbau noch in der Inertschüttung, wogegen sich die Messpunkte 3 – 6 (Location 0,19 bis 0,68 in Abbildung 21) in der Katalysatorschüttung befinden.

Reactor type: **Reactor with specified temperature**

Operating condition:

- Constant at inlet temperature
- Constant at specified reactor temperature [] C
- Temperature profile

Location	Temperature																
	C <tr> <td>0</td> <td>23,42</td> </tr> <tr> <td>0,04</td> <td>89,78</td> </tr> <tr> <td>0,19</td> <td>500,7</td> </tr> <tr> <td>0,37</td> <td>344,82</td> </tr> <tr> <td>0,51</td> <td>365,74</td> </tr> <tr> <td>0,68</td> <td>337,1</td> </tr> <tr> <td>0,84</td> <td>324,65</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>230,5</td> </tr>	0	23,42	0,04	89,78	0,19	500,7	0,37	344,82	0,51	365,74	0,68	337,1	0,84	324,65	1	230,5
0	23,42																
0,04	89,78																
0,19	500,7																
0,37	344,82																
0,51	365,74																
0,68	337,1																
0,84	324,65																
1	230,5																

Abbildung 21: Spezifizierung des Temperaturprofils in Aspen Plus® (Betriebspunkt: 4 bar, 12000 GHSV) mit experimentell gemessenen Temperatur-Daten

In der Reaktorkonfiguration muss neben Innendurchmesser und Höhe auch das Druckniveau definiert werden. Der Druckverlust im Rohr wird über die Berechnungsmethode Beggs-Brill modelliert (siehe Abbildung 22). Zuletzt verlangt die Simulation, unter dem Reiter „Catalyst“ in Abbildung 22, die Eingabe der Katalysatormasse (0,669 kg) und der Schüttungsporosität (0,44).

Specifications Configuration Streams Reactions Pressure Holdup Catalyst

Pressure at reactor inlet

Process stream: 4 bar

Thermal fluid stream: bar

Pressure drop through reactor

- Specify pressure drop for thermal fluid and process stream
- Calculate pressure drop for thermal fluid and process stream in a user subroutine
- Use frictional correlation to calculate process stream pressure drop

Pressure drop

Process stream: 0 bar

Thermal fluid stream: bar

Frictional correlation

Pressure drop correlation: Beggs-Brill

Pressure drop scaling factor: 1 Roughness: 4,572e-05 meter

Abbildung 22: Eingabefeld für den Eingangsdruck, Auswahl der Reibungs- bzw. Druckverlustkorrelation und die Katalysatorspezifikation im Reiter „Catalyst“

Anhand dieser Messdaten soll die Simulation mit dem Experiment abgeglichen werden. Durch diesen Abgleich kann die Simulationskinetik auf Plausibilität und Funktionalität geprüft werden. Die Ergebnisse des Abgleichs sind in Kapitel 6.2.1 erläutert.

5.3.2 Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebener Austrittstemperatur des Thermalöles und wärmetechnischer Spezifikation der Kühlung

Für die Implementierung des Ölkreislaufes wird das Fließbild mit vier Streams, einer Pumpe und einem Tank erweitert werden. Die Pumpe und der Tank (druckloses System) bilden das LAUDA Temperiergerät, somit kann auch die Pumpenleistung und die Wärmemenge Q des Thermalölbehälters mitberechnet werden (siehe folgende Abbildung 23). Mit dem Unterschied zu Kapitel 5.3.1 wird in den Simulationen mit implementiertem Thermalölkreislauf die Temperaturspezifikation des FEEDGAS-Stroms adaptiert. Wie in Abbildung 16 dargestellt ist der Abstand zwischen TI2 in der Inertschüttung und der Anfang der Katalysatorschüttung >10 cm. Folglich ist die Messung der Eingangstemperatur in die Katalysatorschüttung mit Thermoelement TI2 unpräzise. Dies führt zu der Auffassung, dass das Gas in der Vorwärmzone weiter aufgeheizt wird. Aus diesem Grund wird eine Temperatur des FEEDGAS-Stroms für alle Simulationen mit implementiertem Thermalölkreislauf von 300 °C angenommen.

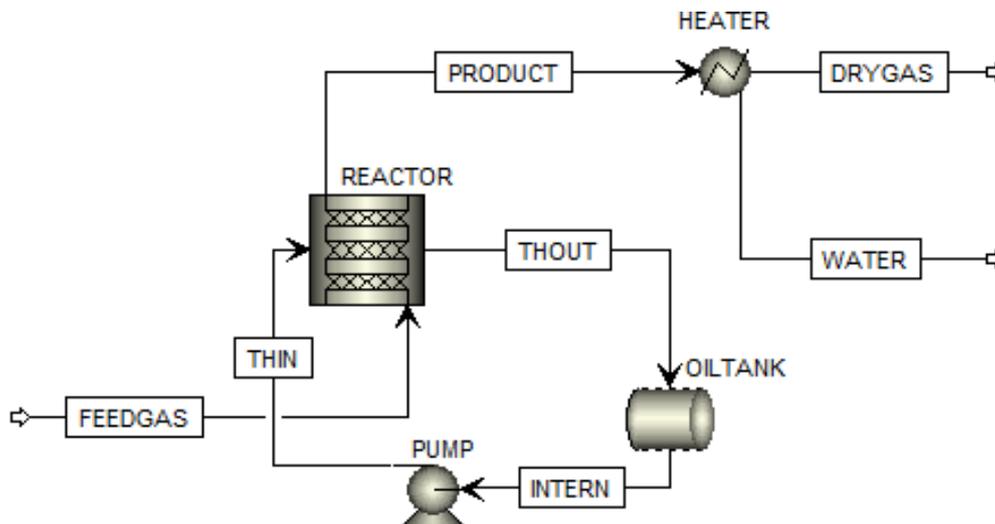


Abbildung 23: Darstellung des einstufigen Fließbildes mit Thermalölkreislauf (Oiltank und Pump = Temperiergerät)

Damit die Thermalöl-Streams (THIN & THOUT) mit dem Reaktor verbunden werden können, muss dieser zuvor umkonfiguriert werden. Unter dem Reiter „Specifications“ wird der Modus „Reaktor mit Thermalfluid im Gegenstrom“ für dieses Simulationsmodell verwendet (Abbildung 24).

The screenshot shows the 'Specifications' tab in Aspen Plus. The 'Reactor type' dropdown is set to 'Reactor with counter-current thermal fluid'. Under the 'Operating condition' section, the 'Heat transfer specification' is selected. Within this section, the radio button for 'Specify heat transfer parameters' is active. The 'U (thermal fluid-process stream):' field is set to '162,062' with a unit dropdown set to 'Watt/sqm-K'. Below this, the 'Thermal fluid outlet temperature' dropdown is set to '321,4' with a unit dropdown set to 'C'. Other tabs like 'Configuration', 'Streams', 'Reactions', 'Pressure', 'Holdup', and 'Catalyst' are visible at the top.

Abbildung 24: Eingabefeld zur Spezifikation von Reaktortype mit Fluidströmungsrichtung, Wärmeübergangskoeffizient U und der Thermalölausgangstemperatur (Betriebspunkt: 8 bar, 12000 h^{-1})

Dieser Modus benötigt zwei wichtige Inputparameter - sowohl die Ausgangstemperatur des Thermalöls als auch den Wärmeübergangskoeffizient U des Reaktors. Die Ausgangstemperatur entspricht den Daten der experimentellen Versuche, beim Wärmeübergangskoeffizient ist eine Berechnung nötig (siehe Formel (17)). Zur Berechnung einer längenabhängigen Semenov-Kennlinie (siehe Kapitel 6.2.3) muss die Reaktorlänge in der Simulation der Katalysatorschütthöhe entsprechen.

Die weitere Berechnung für die unterschiedlichsten Bedingungen erfolgt im Aspen Plus® Simulation Workbook (ASW) in Excel. ASW ist eine Funktion, die über die Excel-Addins in den Einstellungen aktiviert werden kann. Das Aspen Plus® - Simulationsmodell kann unter der Registerkarte Simulation Workbook mit Excel verknüpft werden. Variablen im Simulationsmodell können aus allen Teilen des Prozesses kopiert und in den Organizer eingefügt werden. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Simulation auszuführen:

1. Erstellen einer Profiltabelle
2. Erstellen einer Szenariotabelle.

Das Erstellen der Profiltabelle ist ein manueller Vorgang und sollte jedes Mal mit den neuen Eingabedaten aktualisiert werden, wenn die Simulation ausgeführt wird. Bei der zweiten Option, der Szenariotabelle, werden alle Eingabedaten manuell in Excel erfasst und die Simulation läuft einzeln Szenario für Szenario durch.

5.4 Zweistufige Modellierung für vollständigen CO₂-Umsatz

Dieses Kapitel stellt die Erweiterung des Kapitels 5.3 dar, folglich wird die Simulation um eine weitere Reaktorstufe samt den benötigten Zusatzblöcken ergänzt. Das zu erreichende Ziel für beide Modelle ist der vollständige Umsatz des CO₂'s gemäß den in Österreich geltenden Netz-Einspeisekriterien laut ÖVGW G B210 [17].

5.4.1 Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebenem Temperatur-Profil in zweistufiger Ausführung

Bei dem in Abbildung 25 gezeigten Fließbild handelt es sich um eine Serienschaltung des Aufbaus von Abbildung 20. Einzig der Bauteil „MIX“, welcher die beiden Wasserströme addiert, ergänzt den bisherigen Aufbau. In beiden Reaktoren sind die exakten Temperaturprofile, Drücke und Katalysatormassen aus den experimentellen Versuchen eingetragen. Beide Set-Temperaturen der „HEATER“ sind auf 10 °C gesetzt.

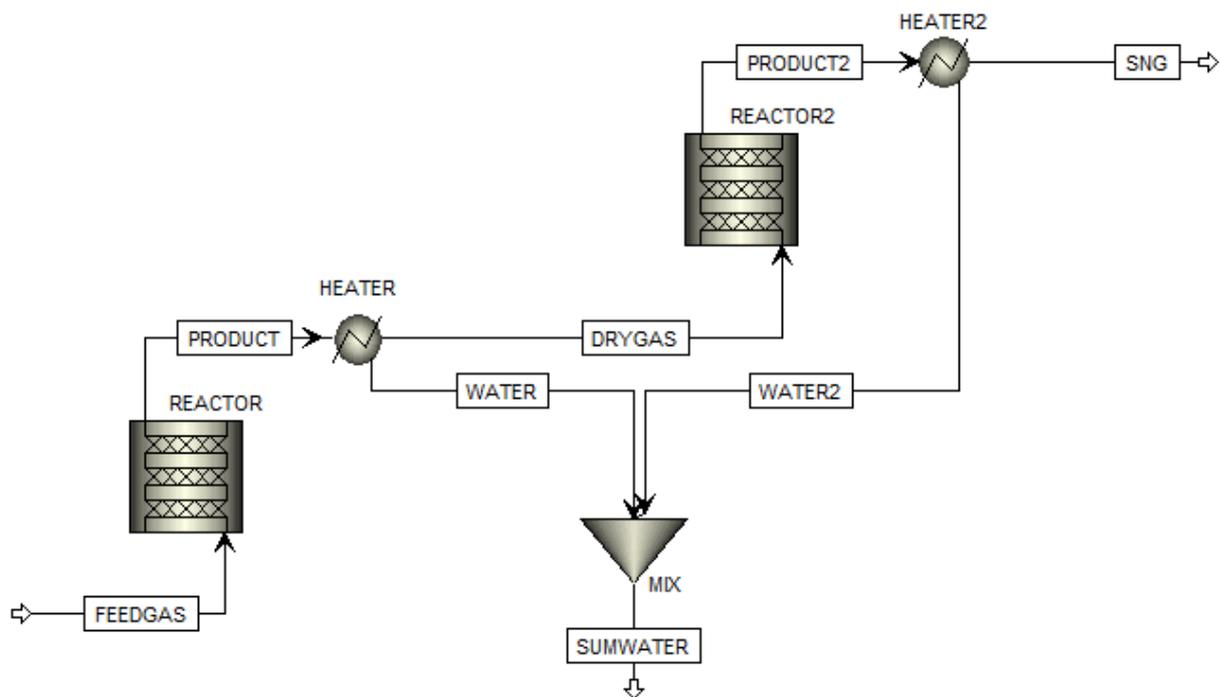


Abbildung 25: Darstellung des zweistufigen Fließbildes mit vorgegebenen T-Profilen in beiden Reaktorstufen

5.4.2 Abgleich zwischen Experiment und Reaktionskinetik mittels vorgegebener Austrittstemperatur des Thermalöles und wärmetechnischer Spezifikation der Kühlung in zweistufiger Ausführung

Wie in Kapitel 5.3.2 werden die Ölaustrittstemperatur und der effektive Wärmeübergangskoeffizient U in beiden Reaktorstufen vorgegeben. Zur Vereinfachung wird in beiden Reaktoren („REACTOR“ und „REACTOR2“ in Abbildung 26) der U -Wert der einstufigen Ausführung übernommen. Die Ölaustrittstemperatur entspricht den experimentell gemessenen Werten, hierbei handelt es sich nicht um ident eingetragene Werte (siehe Anhang Tabelle 16 & Tabelle 17).

Um für eine gleichmäßige Aufteilung des Thermalöls zu sorgen, ist in diesem Modell ein Thermalöl-Splitter „THSPLIT“ installiert worden (Abbildung 26). In diesem muss lediglich ein Teilungsfaktor von 0,5 spezifiziert sein, der Druck ist hier nicht definiert.

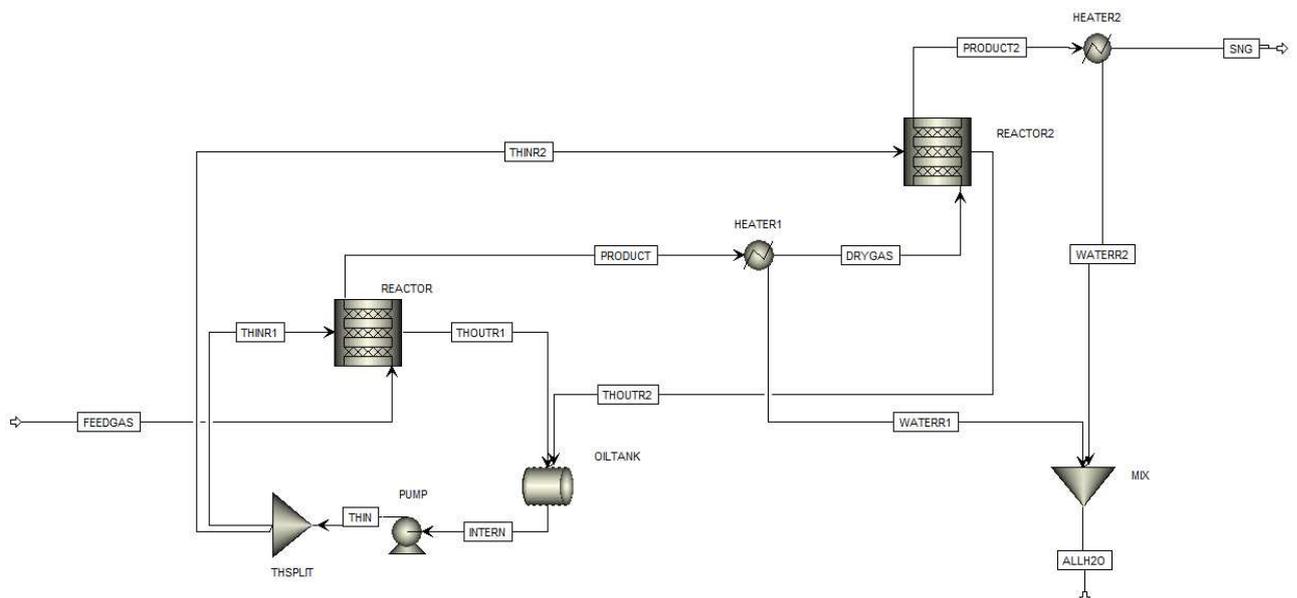


Abbildung 26: Darstellung des zweistufigen Fließbildes mit Thermalölkreislauf für beide Reaktoren

5.5 Mechanische Auslegung eines Rohrbündelreaktors

In diesem Kapitel gilt es mithilfe der gewonnenen Simulationsergebnisse basierend auf Kapitel 5.3.2 (implementierter Thermalölkreislauf in einstufiger Ausführung und einer angenommenen Gaseintrittstemperatur von 300 °C) das Layout eines Rohrbündelreaktors zu dimensionieren. Da die Dimensionierung von Hülle und Rohranordnung, die eines Wärmetauschers gleicht, wird der Rohrbündelreaktor nach demselben Prinzip berechnet.

Die Anordnung der Rohre im Rohrbündel kann auf verschiedene Arten erfolgen. In der ersten Variante in Abbildung 27 sind die Rohre in einem quadratischen Abstand (45° oder 90°) zueinander angeordnet. Dies wird verwendet, wenn eine mechanische Reinigung im Gehäuse erforderlich ist. Die zweite Variante bietet durch eine dreieckige Anordnung (30° oder 60°) eine höhere Rohrdichte, wodurch ein besserer Wärmetransport möglich ist. [79]

Abbildung 27 zeigt die überwiegend verwendeten Rohranordnungen, wobei P_T den Rohrabstand von Rohrmitte zu Rohrmitte und Abstand C den Spaltabstand zwischen den Rohren darstellt. Durch die höhere Packungsdichte und des folglich kleineren Bündeldurchmessers wird in dieser Ausarbeitung die dreieckige Anordnung (rechts in Abbildung 27) gewählt. Der Ringspalt des Rohrreaktors im experimentellen Aufbau beträgt 2,5 mm. Dies führt zu einem Spaltmaß von $C = 5$ mm für weitere Berechnungen.

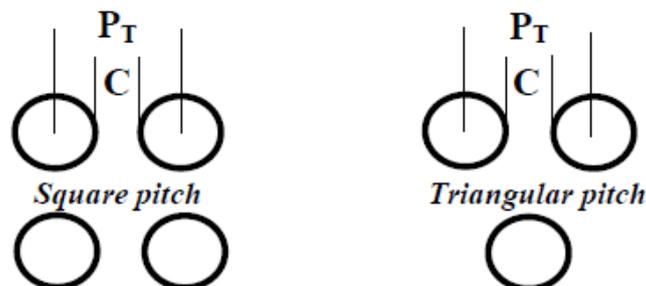


Abbildung 27: Rohrlayout eines Rohrbündelreaktors: links „Square – pitch“ mit quadratischer 90° - Anordnung; rechts „Triangular – pitch“ mit dreieckiger 30° - Anordnung

Die Berechnung des Rohrabstandes ausgehend von der Rohrmitte erfolgt nach Formel (28), wobei D_a (hier 18 mm) den Außendurchmesser des Reaktorohres beschreibt. [80]

$$P_T = D_a + C \quad (28)$$

Die Ermittlung des Rohrbündeldurchmessers D_b zeigt Formel (29), wohingegen N_t die Anzahl der Rohre repräsentiert. Die Konstanten K_1 und n sind aus der folgenden Tabelle 10 zu entnehmen. [80]

$$D_b = D_a * \left(\frac{N_t}{K_1}\right)^{1/n} \quad (29)$$

Da reguläre Wärmetauscher üblicherweise in mehrere Abschnitte eingeteilt sind, können die Rohrbündel auch in einer U-Form oder schlangenlinig durch ein Gehäuse hindurchgeführt sein. Für diesen Fall gibt es in der folgenden Tabelle 10 die Anzahl der Durchgänge. In dieser Ausarbeitung wird davon ausgegangen, dass der Prozessstrom nur einmal durch das Rohrbündel geleitet wird und somit nur die erste Spalte mit Überschrift „1“ der Tabelle relevant ist.

Die in Tabelle 10 dargestellten Zahlenwerte beziehen sich nach [80] auf einen Außenrohrdurchmesser von $D_a = 20$ mm und einem Spielraum von $C = 5$ mm. Die Abweichung des Rohraußendurchmessers von 2 mm zum experimentell Versuchsuaufbau mit 18 mm Außendurchmesser wird in dieser Auslegung vernachlässigt.

Tabelle 10: Berechnungswerte für eine dreieckige Anordnung mit $P_T = 1,25 * D_a$ nach [80]

Triangular Pitch $P_T = 1,25 * d_o$					
Anzahl der Druchläufe	1	2	4	6	8
K_1	0,319	0,249	0,175	0,0743	0,0365
n	2,142	2,207	2,285	2,499	2,675

Ausgehend von einem 10 mm Abstand zwischen Rohrbündel und der Innenseite der Hülle ergibt sich nach Formel (30) der Innendurchmesser des Gehäuses

$$D_{shell_{in}} = D_b + 0,02 \text{ [m]} \quad (30)$$

Zur Berechnung des Außendurchmessers der Hülle wird eine Wandstärke von $s = 4$ mm angenommen (Formel (31)).

$$D_{shell_{out}} = D_{shell_{in}} + 0,008 \text{ [m]} \quad (31)$$

5.5.1 Modellierung eines Rohrbündelreaktors anhand der nachgebildeten einstufigen Simulationsergebnisse

Der Aufbau des Fließbildes für die Simulation des Rohrbündelreaktors entspricht visuell gesehen dem in Abbildung 23. Weiters ist eine Berechnung der benötigten Rohre für eine Durchsatzmenge an 800, 1000, 10000 oder 20000 kg CO_2 /Tag nötig. Angesichts der Vielzahl an möglichen Betriebspunkten, die für diese Berechnung herangezogen werden können, muss eine Auswahl getroffen werden. Die Kriterien dafür sind: der erzielte CO_2 -Umsatz, die Maximaltemperatur im Reaktor und die Abweichung des CO_2 -Umsatzes zwischen Simulation und Experiment. Mit Hilfe dieser drei Kriterien soll die Hochskalierung so realitätsnah wie möglich gestaltet werden.

Folgende Betriebspunkte werden zur Hochskalierung in Tabelle 11, nach den oben genannten Auswahlkriterien, festgesetzt:

Tabelle 11: Auswahl der Betriebspunkte für die Hochskalierung; Auswahlkriterien: geringe Abweichung des CO₂-Umsatzes zwischen Experiment und Simulation, möglichst hoher CO₂-Umsatz und Maximaltemperatur im Reaktor < 550 °C

Betriebspunkt	Druck	GHSV	CO ₂ -Umsatz-experimentell	CO ₂ -Umsatz-simuliert	T _{MAX} -experimentell
-	bar	h ⁻¹	%	%	°C
Punkt 1	8	12000	97,25	97,20	549
Punkt 2	8	15000	96,61	96,65	482
Punkt 3	10	20000	96,45	96,60	445

Für eine Durchsatzhöhung im Reaktor wird in der folgenden Formel (32) der molare Umsatz pro Minute in den Massenumsatz pro Tag an CO₂ umgerechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \text{Umsatz } CO_2 &= (n_{CO_2,in} - n_{CO_2,out}) \frac{\text{mol}}{\text{min}} * M_{CO_2} \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} * \frac{1}{1000} \frac{\text{kg}}{\text{g}} * 24 \frac{\text{h}}{\text{Tag}} \\
 &= \frac{\text{kg } CO_2}{\text{Tag}}
 \end{aligned} \quad (32)$$

Der errechnete Massenumsatz pro Tag ist in Formel (33) einzusetzen. Durch die Eingabe der gewünschten Tagesmenge CO₂ im Zähler kann die Rohranzahl ermittelt werden. In diesem Fall wird die Rohranzahl für einen Tagesumsatz von 800 kg bei einem Massenumsatz entsprechend Betriebspunkt 1 berechnet (8 bar, 12000 h⁻¹).

$$\text{Rohranzahl } N_T = \frac{800 \frac{\text{kg}}{\text{Tag}} CO_2}{\text{Durchsatzmenge } CO_2 \frac{\text{kg}}{\text{Tag}}} = 81 \quad (33)$$

In Aspen Plus® ist die berechnete Rohranzahl unter dem Reiter „Configuration“ in den Reaktorspezifikationen, wie in Abbildung 28 gezeigt, einzutragen. Komplementär dazu muss auch die Feedgasmenge, Katalysatormasse als auch die Thermalölmenge manuell entsprechend der Rohranzahl erhöht werden.

Specifications Configuration Streams Reactions Pressure Holdup Catalyst

Multitube reactor Number of tubes: 81

Diameter varies along the length of the reactor

Tube dimensions

Length: 0,6 meter

Diameter: 0,014 meter

Elevation

Reactor rise: 0 meter

Reactor angle: 90 deg

Valid phases

Process stream: Vapor-Only

Thermal fluid stream: Liquid-Only 2nd Liquid

Abbildung 28: Eingabe der Rohranzahl für die Simulation des Rohrbündelreaktors
(Betriebspunkt: 12000 h^{-1} , 8 bar, Durchsatz $800 \text{ kg CO}_2/\text{Tag}$)

Bei einer Erhöhung der Feedgasmenge mithilfe der Reaktoranzahl muss auch die Katalysatormenge in diesem linearen Zusammenhang erhöht werden. Für die Thermalölmenge gilt mittels der Simulation die optimale Menge zu ermitteln und somit die Performance und die anfallenden Kosten durch die Ölmenge so effizient wie möglich zu gestalten. Mithilfe einer Sensitivitätsanalyse (Sensitivity Analysis) in Aspen Plus® können Variablen wie Druck, Temperatur oder ebenso Mengenströme variiert und dessen Auswirkungen in einer definierten Zielvariable ausgelesen werden. Die Ober- und Untergrenze der zu variiierenden Ströme oder Variable muss definiert sein (siehe Abbildung 29).

Vary Define Tabulate Options Cases Fortran Declarations Comments

Active Case study

Manipulated variables (drag and drop variables from form to the grid below)

Variable	Active	Manipulated variable	Units
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Mole-Flow Stream=THIN Substream=MIXED Comp...	kmol/hr

New Delete Copy Paste Send to Aspen Multi-Case

Edit selected variable

Manipulated variable

Variable: 1

Type: Mole-Flow

Stream: THIN

Substream: MIXED

Component: THOIL

Units: kmol/hr

Manipulated variable limits

Equidistant Logarithmic List of values

Start point: 150 kmol/hr

End point: 170 kmol/hr

Number of points: 41

Increment: 0,5 kmol/hr

Report labels

Abbildung 29: Eingabefeld der Sensitivitätsanalyse: Eingabe des zu variiierenden Inputstromes (hier Mole-Flow des Thermalöles THOIL) zur Berechnung der optimalen Thermalölmenge für einen Rohrbündelreaktor mit 81 Rohren

Da eine Sensitivitätsanalyse mit zu großzügig definierten Grenzen pro Durchlauf viel Zeit in Anspruch nimmt sind die Limits mit jedem Durchlauf verkleinert worden. Somit ist nur der wichtigste Teil der Analyse in den Ergebnissen sichtbar. Aspen Plus® berechnet primär mit Molenströmen, sodass die Ergebnisse im Nachhinein umgerechnet werden können. Aus diesem Grund erfolgt auch in der Sensitivitätsanalyse die Eingabe der Grenzen und die Schrittweite (Increment) anhand des Molenstromes des Thermalöles. Umgerechnet in m^3/h liegt die untere Grenze bei $50,5 \text{ m}^3/\text{h}$ und die obere bei $57,2 \text{ m}^3/\text{h}$ (bei 81 Rohren im Betriebspunkt: 12000 h^{-1} , 8 bar, Durchsatz $800 \text{ kg CO}_2/\text{Tag}$). Zur Bewertung der Sensitivitätsanalyse, welcher Thermalöldurchfluss am besten geeignet ist, wird der CH_4 -Molenbruch des trockenen Produktgases herangezogen.

Die Ergebnisse sind nach der Berechnung in tabellarischer Form im Unterpunkt „Results“ zu finden. Die benötigte Thermalölmenge für die ausgewählten Hochskalierungspunkte ist in Kapitel 6.2.5. dargestellt.

6 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden sowohl die experimentell erzielten Ergebnisse als auch die Ergebnisse der Simulation in Aspen Plus®, in einstufiger und zweistufiger Ausführung, dargestellt und miteinander verglichen. Ebenso sind die Ergebnisse der Hochskalierung und die daraus resultierende Reaktordimensionierung dokumentiert.

6.1 Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse stellen die Validierung des gekühlten 14 mm Rohrreaktors dar. Anhand dieser Daten konnte ein Simulationsmodell nachgebildet werden, welches wiederum eine Hochskalierung des Reaktor-Set-ups für erhöhte Tagesdursätze an CO₂ ermöglicht. Ebenso wird die Frage der Notwendigkeit einer zweiten Reaktorstufe zur Einhaltung der in Österreich geltenden Einspeisekriterien in diesem Kapitel geklärt.

6.1.1 Validierung des 14 mm Rohrreaktors in einstufiger Ausführung

Die Versuche sind nach den in Kapitel 4.2.2 definierten Parametern und dem Versuchsplan in Tabelle 6 durchgeführt worden. Die wichtigsten Parameter sind wie folgt:

- Temperatur des Thermalöles T_{SET} : 320 °C
- Pumpenstufe Thermalöl: 8 (\pm 1,076 m³ Öl/h)
- Wasserstoffüberschuss: $r_{H_2} = 1,03$

Die Ergebnisse der ersten Reaktorstufe sind durch ein Balkendiagramm in Abbildung 30 dargestellt. Auf der x-Achse sind die GHSV-Werte über den Druck geblockt aufgetragen. Die y-Achse gliedert sich in eine primäre (links) und eine sekundäre (rechts) Achse. Die Primärachse zeigt den CO₂-Umsatz in %, wobei auf der Sekundärachse die maximal gemessene Temperatur im Reaktor in °C aufgetragen ist.

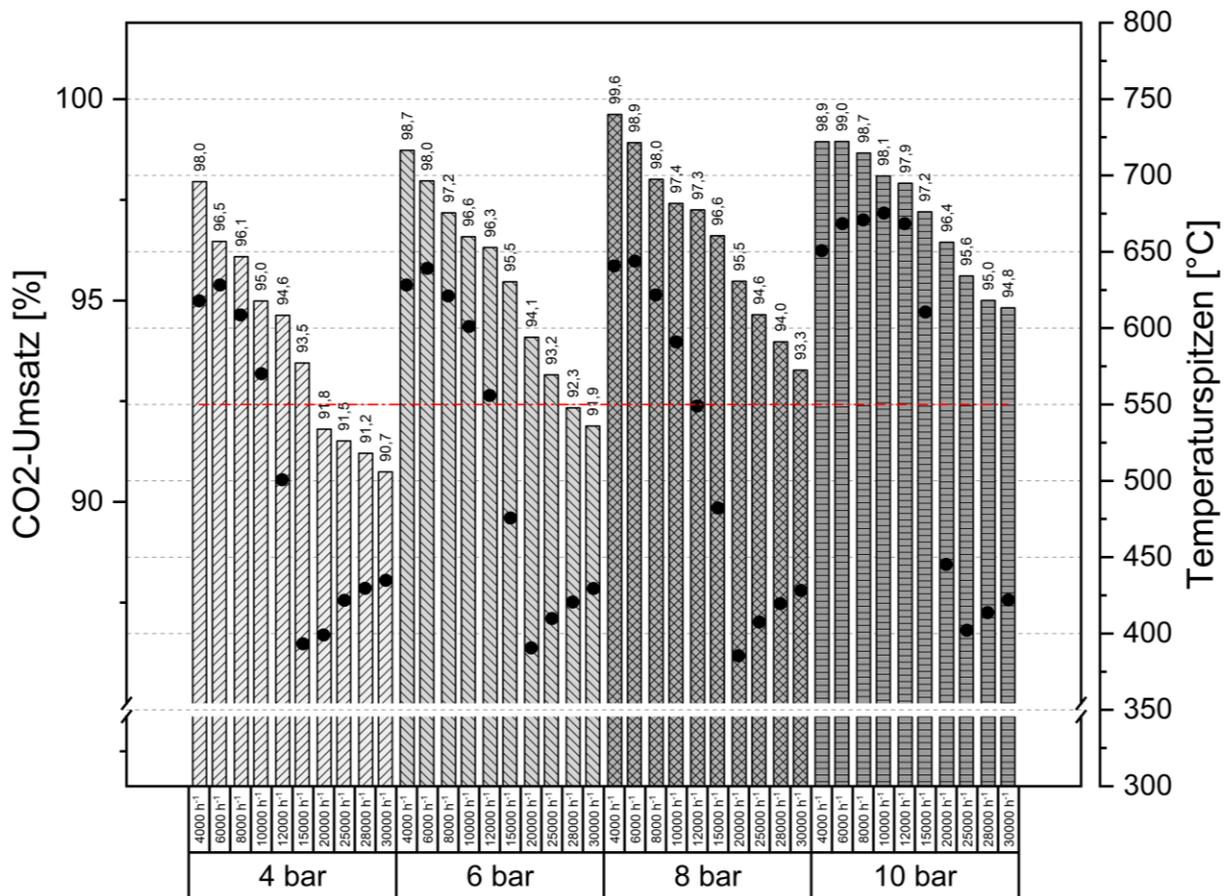


Abbildung 30: Ergebnisse der CO₂ Methanisierung nach einer Reaktorstufe bei einer Durchflussvariation (4000 bis 20000 h⁻¹) bei 4, 6, 8 und 10 bar und einem stöchiometrischen Faktor von $r_{H_2} = 1,03$

Es ist zu erkennen, dass die CO₂-Umsätze jeder GHSV-Stufe mit der Erhöhung des Drucks um 1-2 % Prozentpunkte steigen. Die Maximalwerte der Umsätze werden jeweils bei den geringsten Durchflüssen je Druckstufe erzielt. Lediglich bei einem Druck von 10 bar ist der Umsatz bei 4000 h⁻¹ und 6000 h⁻¹ gleich. Bei einer GHSV von 4000 h⁻¹ kommt es in jeder Druckstufe zu sehr hohen Umsatzraten des CO₂ (>98 %). Die geringsten Umsätze werden bei GHSV-Werten von 30000 h⁻¹ erreicht. Trotz sehr hoher Durchflussraten fällt der CO₂ Umsatz in einer Reaktorstufe nicht unter 90,7 %.

Die Messwerte der Temperaturspitzen im Reaktor folgen in jeder Druckstufe unter Variation der GHSV einem ähnlichen Muster. In den unteren Bereichen der GHSV (4000 - 10000 h⁻¹) liegt die maximal gemessene Temperatur im Reaktor zwischen 550 und 660 °C. Ab einer Erhöhung der Durchflussraten auf 12000 h⁻¹ und größer fallen die gemessenen Temperaturspitzen auf 385 °C bis knapp unter 500°C. Ebenso zeigt das Diagramm den Anstieg der Maximaltemperaturen bei erhöhtem Druck. Bei 10 bar Reaktordruck reichen die Temperaturspitzen bei 4000 h⁻¹ – 30000 h⁻¹ von 402 – 675 °C, hingegen liegen die Temperaturspitzen bei 4 bar zwischen 393 und 628°C. Die horizontale rot strichpunktierte Linie kennzeichnet die maximal zulässige Temperatur des Katalysators im Dauerbetrieb von

550 °C. Diese Grenztemperatur wird bei 4 bar bereits bei einem Durchfluss von 12000 h⁻¹ unterschritten. Durch den steigenden Druck wird bei 6 bar und 12000 h⁻¹ die zulässige Temperatur leicht überschritten, bei 8 bar und 12000 h⁻¹ hingegen ist die Vorgabe der maximalen Katalysatortemperatur mit 549 °C erfüllt. Im höheren Druckbereich von 10 bar wird die Temperaturgrenze erst bei Durchflüssen von 20000 h⁻¹ eingehalten. Eine vollständige Auflistung der Zahlenwerte zu dieser Abbildung befindet sich in Tabelle 14 im Anhang.

6.1.2 Validierung der zweiten Reaktorstufe in der Pilotanlage

Für die Validierung der zweiten Reaktorstufe wurden die gemessenen, trockenen Produktgasanteile der ersten Reaktorstufe bestehend aus H₂, CO₂ und CH₄ erneut durch dasselbe Reaktorsystem geleitet. Ziel dieser Versuche ist es, einen weitestmöglich vollständigen Umsatz von CO₂ nach zwei Reaktorstufen nachzuweisen. In der folgenden Abbildung 31 wird der GHSV-Wert ausgehend von der ersten Reaktorstufe angegeben. Durch die Volumenreduktion und das Abscheiden des Wassers nach der ersten Reaktorstufe ist die GHSV in der zweiten Reaktorstufe geringer. Zur leichteren Identifikation der Betriebspunkte sind in den folgenden Diagrammen die Ergebnisse der zweistufigen Experimente und der Simulationen immer mit den GHSV-Werten der ursprünglichen Gaszusammensetzung dargestellt. Die GHSV-Werte der ersten und zweiten Reaktorstufe sind in Tabelle 17 im Anhang gelistet.

Der Diagrammaufbau in Abbildung 31 ähnelt dem Aufbau von Abbildung 30 mit dem Unterschied, dass für jeden möglichen Betriebspunkt nach Tabelle 7 auch der H₂-Überschuss der jeweiligen Stufe in der x-Achse angegeben ist. Die Begrenzung des minimalen Durchflusses durch die MFCs hat zur Folge, dass insgesamt nur 15 von 40 Betriebspunkten vermessen werden konnten (siehe Tabelle 7).

Abbildung 31 zeigt, dass bereits bei einem Systemdruck von 4 bar der vollständige CO₂-Umsatz im zweistufigen Aufbau erreicht wird. Bei einem Durchfluss von 15000 h⁻¹ erreicht die erste Reaktorstufe einen Umsatz von 93 % und durch die zweite Reaktorstufe werden 100 %-Umsatz gewährleistet. Auch bei einem maximalen Durchfluss von 30000 h⁻¹ ist durch die zweite Reaktorstufe eine Umsatzerhöhung von 91 % auf 100 % möglich. Dieser Trend setzt sich in den höheren Druckstufen (6, 8 und 10 bar) fort. Somit ist bewiesen, dass eine zweite Reaktorstufe für alle vermessenen Betriebspunkte zum Erreichen des vollständigen Umsatzes notwendig ist. Die Temperaturspitzen der zweiten Reaktorstufe sind wesentlich niedriger als jene in der ersten Reaktorstufe. Die gemessenen Maximalwerte befinden sich im Bereich von 325 – 346 °C. Die Temperaturspitzen der ersten Reaktorstufe entsprechen den Werten aus den vorhergehenden Ergebnissen in Abb. 30. Die maximale Katalysatortemperatur von 550 °C wird folglich in keinem Betriebspunkt ab 15000 h⁻¹ und größer, weder in Reaktor 1 noch in Reaktor 2, bei allen Druckstufen überschritten. Der Wasserstoffüberschuss ist durch die geringe Menge an CO₂ in der zweiten Reaktorstufe wesentlich höher als in Reaktorstufe 1 (S1). Er erreicht in Reaktorstufe 2 (S2) bei Betriebspunkt 4 bar und 30000 h⁻¹ den niedrigsten Wert mit $r_{H_2}=1,36$ und bei Betriebspunkt

10 bar 25000 h⁻¹ den höchsten mit $r_{H_2}=2,01$. Bei einem Druck von 8 bar und einem Durchfluss von 25000 h⁻¹ wird in Reaktorstufe 2 ein unterstöchiometrischer Wert von $r_{H_2}=0,96$ gemessen. Dieser Wert ist ungewöhnlich niedrig, dennoch wird ein Umsatz von 100 % erreicht. Eine vollständige Auflistung der Zahlenwerte zu dieser Abbildung befindet sich ebenso in Tabelle 17 im Anhang.

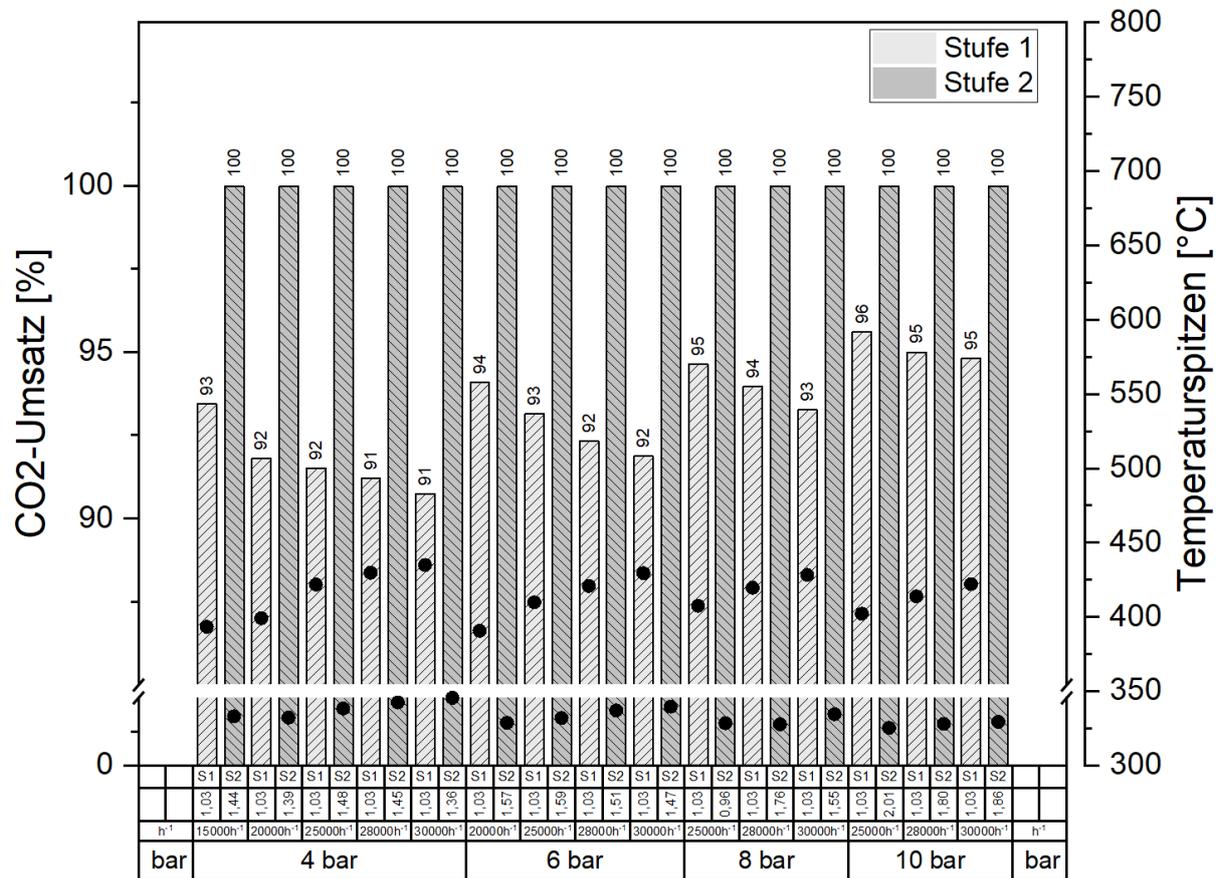


Abbildung 31: Experimentelle Umsatzergebnisse der ersten und zweiten Reaktorstufe mit den jeweils ausgehenden GHSV-Werten der ersten Reaktorstufe und der Angabe des Wasserstoffüberschusses beider Reaktorstufen

6.2 Ergebnisse der Simulation

In den folgenden Kapiteln werden die simulierten Ergebnisse mit den experimentell erzielten Werten abgeglichen und angenähert.

6.2.1 Simulationsergebnisse des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem Temperatur-Profil im Reaktor

Der Abgleich zwischen Modell und Experiment erfolgt mittels der Kinetik von Rönsch [73] durch die Eingabe der Parameter aus Tabelle 9 und des experimentell gemessenen axialen Temperaturprofils in den Simulationsaufbau nach Abbildung 20. In Abbildung 32 ist der erzielte CO₂-Umsatz von den Experimenten (E) mit denen aus der Simulation (S) bei einer Druckstufe von 4 bar verglichen dargestellt.

Wie auch in den Diagrammen zuvor wird der CO₂-Umsatz über die GHSV-Werte in einem Balkendiagramm (Abbildung 32) gezeigt. Die Darstellung der Temperaturspitzen im Reaktor erfolgt auch hier über die sekundäre y-Achse. Die Temperaturen aus der experimentellen Vermessung sind für die Simulation des Kinetikabgleichs anhand eines Temperaturprofils implementiert worden. Aufgrund der identen Temperaturen befindet sich in den simulativen Ergebnisbalken der Grafik keine gesonderte Darstellung.

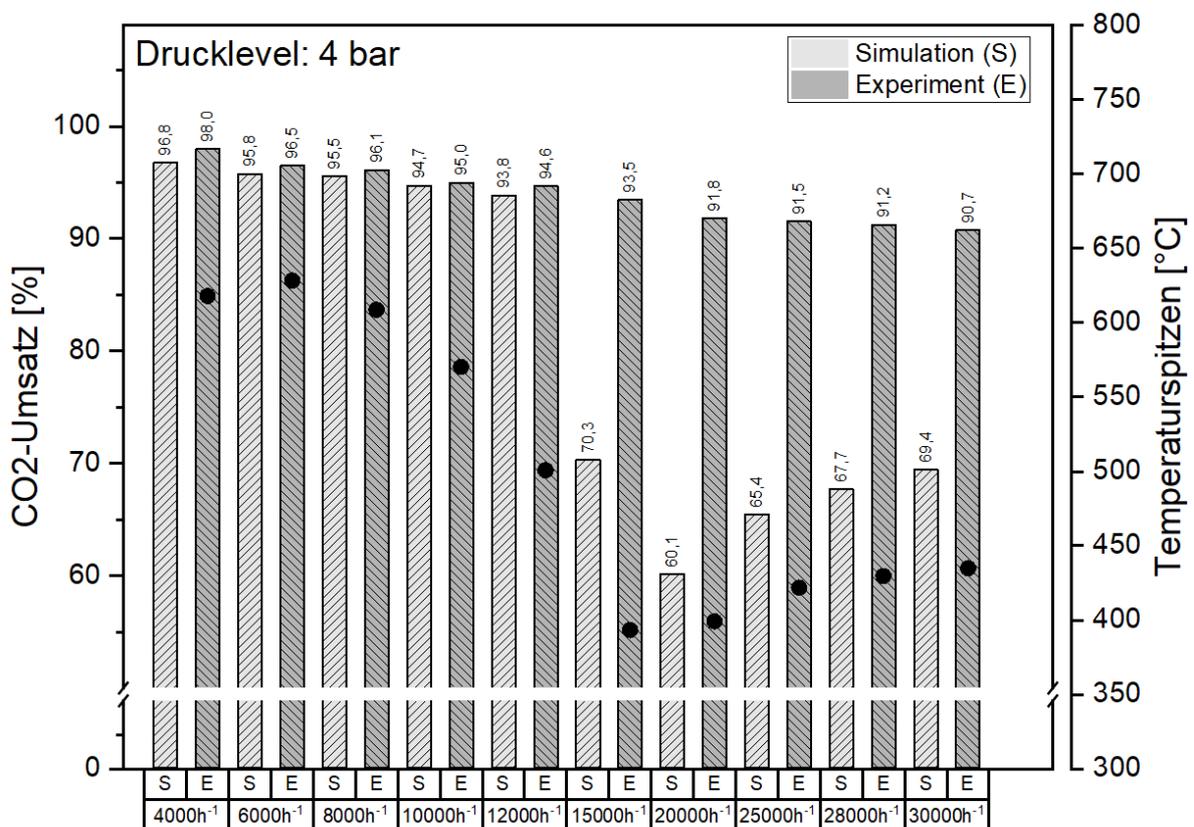


Abbildung 32: Kinetikabgleich des erzielten CO₂ Umsatzes in der 1. Reaktorstufe der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen mit implementierter Reaktionskinetik nach Rönsch bei 4 bar

Der Abgleich zwischen Experiment und Kinetikmodell (S) zeigt, dass bis zu einer GHSV von 12000 h^{-1} die Umsatzraten der Simulation den Ergebnissen der Experimente ähnlich sind, wobei die experimentellen Umsätze in diesem Bereich immer etwas höher sind. Bei einer GHSV von 10000 h^{-1} liegt der CO_2 -Umsatz der Simulation bei 94,7 %, wobei in den experimentellen Untersuchungen 95 % erreicht werden konnten. Ab 15000 h^{-1} bildet sich eine große Differenz zwischen den erzielten Umsätzen. Die Simulationsergebnisse liegen zwischen 20-30% unter den experimentell ermittelten Umsätzen. Den größten Unterschied zeigt der Betriebspunkt 20000 h^{-1} mit einer Differenz von 31,7 %. Die Spitzentemperaturen entsprechen den Werten aus Abbildung 30 bei einem Druck von 4 bar.

Dieser Abgleich ist auch für die weiteren Druckstufen (6,8 und 10 bar) durchgeführt worden. Der Trend der einbrechenden simulierten Umsätze setzt sich auch in den höheren Druckstufen fort. Der Einbruch der Umsatzrate verschiebt sich jedoch durch die Druckerhöhung und die damit verbundenen höheren Temperaturspitzen in Richtung höherer GHSV-Werte. Beispielsweise bricht der Umsatz bei einem Druck von 10 bar erst bei 25000 h^{-1} ein (siehe Abbildung 40 im Anhang). Die vollständige Matrix des Abgleichs zwischen Experimenten und Simulation befindet sich in Tabelle 15 im Anhang.

6.2.2 Simulationsergebnisse des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem Temperatur-Profil in zweistufiger Ausführung

Aufbauend auf den einstufigen Kinetikabgleich aus dem vorhergehenden Kapitel 6.2.1 werden hier die Ergebnisse von zwei Reaktorstufen mit T-Profil aus den Versuchsreihen dargestellt. Wie im vorhergehenden Kapitel werden sowohl in Reaktor 1 als auch in Reaktor 2 die gemessenen Temperaturen aus dem Experiment in die Simulation mittels axialem T-Profil eingefügt. Die gewählte Diagrammform in Abbildung 33 entspricht den vorhergehenden Darstellungen mit dem Unterschied, dass zum Zweck der Übersichtlichkeit keine Temperaturspitzen auf der Sekundärachse ablesbar sind. Wie auch in Abbildung 31 sind auf der x-Achse die ursprünglichen GHSV-Werte der ersten Reaktorstufe aufgetragen.

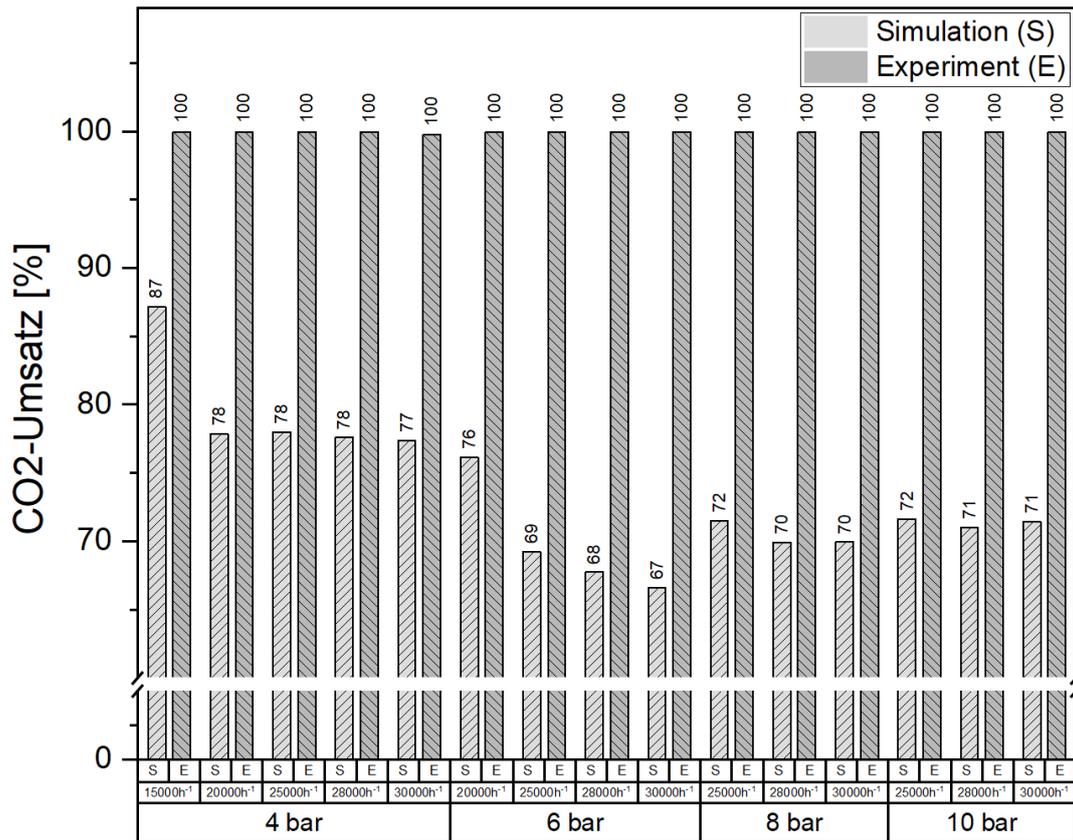


Abbildung 33: Abgleich des erzielten CO₂ Umsatzes in der 2. Reaktorstufe der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen mit implementierter Reaktionskinetik nach Rönsch bei Drücken von 4 - 10 bar

Die experimentellen Versuche haben gezeigt, dass ein CO₂ Umsatz von 100 % durch eine zweite Reaktorstufe erreicht wird. Bei einer geringeren GHSV von beispielsweise 15000 h⁻¹ in Reaktorstufe 1 (S1) wird bei 4 bar in der Simulation ein Umsatz von 87 % erreicht. Beim selben Druck und GHSV-Werten von 20000 - 30000 h⁻¹ in S1 pendeln die Umsatzraten zwischen 70 - 80 %. Unter steigendem Druck sinken ab 6 bar - ausgenommen von 20000 h⁻¹ bei 6 bar - die Umsätze auf durchschnittlich 70 %. Es zeigt sich, dass die simulativen Umsatzwerte je nach Druckniveau keinem bisherigen Trend folgen. Im Vergleich zur einstufigen Simulation mit implementierten, axialem T-Profil zeigt Abbildung 33 keine markanten Umsatzeinbrüche. Die simulierten Ergebnisse (S) weichen durchwegs stark von den experimentell erzielten Werten ab. Die detaillierten Zahlenwerte und die verwendeten Temperaturprofile für die Simulation der zweiten Reaktorstufe sind in der Ergebnismatrix in Tabelle 18 im Anhang tabellarisch dargestellt.

6.2.3 Simulationsergebnisse nach Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur

Zusätzlich zur simulativen Reproduktion der experimentellen Ergebnisse mithilfe des übernommenen axialen Temperaturprofils aus den Versuchsreihen erfolgt eine weitere Evaluierung durch die Implementierung des Thermalölkreislaufes im Simulationsmodell (Abbildung 23). Die Simulationsergebnisse (S) sind im Balkendiagramm (Abbildung 34) den experimentellen Werten (E) bei einem Systemdruck von 8 bar gegenübergestellt. Die rotstrichlierte Linie bei 550 °C stellt wiederum die maximal zulässige Katalysatortemperatur dar. Die Zahlenwerte der weiteren Ergebnisse bei 4, 6 und 10 bar befinden sich in einer Ergebnismatrix in Tabelle 16 im Anhang.

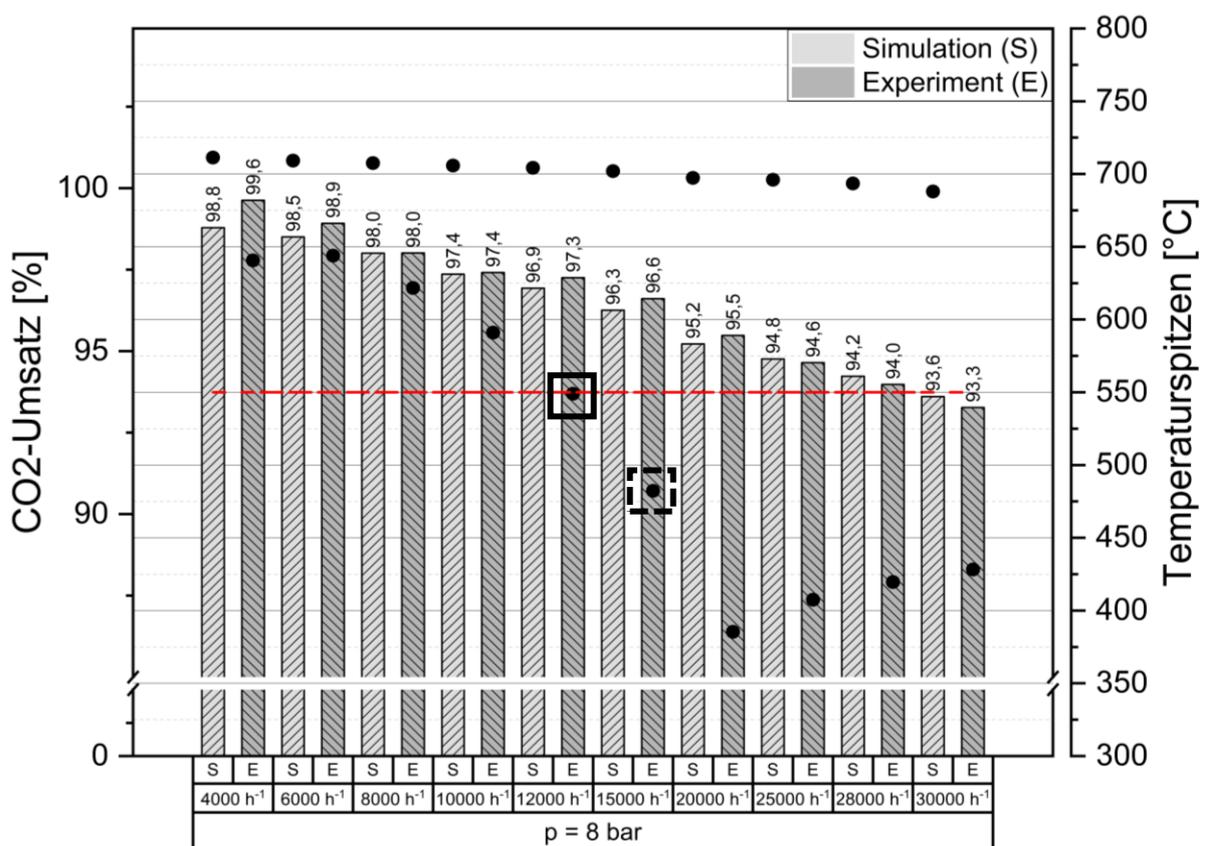


Abbildung 34: Abgleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Simulationsmodell mit integriertem Thermalölkreislauf bei 8 bar und 4000 - 30000 h⁻¹ inklusive Temperaturspitzen aus den Experimenten

Die Simulation folgt dem experimentellen Trend - bei Zunahme der GHSV nehmen die Umsätze ab (Vergleich: 4000 h⁻¹ mit 98,8 % und 30000 h⁻¹ mit 93,6 % Umsatz). In den unteren GHSV-Bereichen (bis 20000 h⁻¹) unterschätzt die Simulation die möglich zu erzielenden Umsatzraten, hin gegen ab 25000 h⁻¹ erzielt die Simulation minimal höhere Umsatzraten. Mittels des Thermalölkreislaufes im Simulationsmodell konnten die simulierten

CO₂-Umsätze durch eine maximale Abweichung von 0,8 % (bei 4000 h⁻¹ in Abbildung 34) nachgebildet werden.

Die Spitzentemperaturen unterscheiden sich jedoch in der Simulation wesentlich von den gemessenen Temperaturwerten der experimentellen Versuchsreihen. Die Temperaturdifferenz zwischen Simulation und Experiment ist bei einer GHSV von 6000 h⁻¹ mit 67 °C am geringsten und bei 20000 h⁻¹ mit 319 °C am größten. Die Betriebspunkte der Hochskalierung bei 12000 h⁻¹ (schwarzes Kästchen in Abbildung 34) und 15000 h⁻¹ (strichliertes Kästchen in Abbildung 34) zeigen, dass sich beide Punkte an der Grenze oder knapp unterhalb der maximal zulässigen Katalysatortemperatur (549 °C bei 12000 h⁻¹ und 8 bar) liegen. Die Abbildung 35 zeigt ein Liniendiagramm der Temperaturverläufe über die Katalysatorschüttung von Experiment und Simulation für den ersten Betriebspunkt der Hochskalierung bei 12000 h⁻¹ und 8 bar. Links im Bild ist symbolisch die Katalysatorschüttung dargestellt. Es ist erkennbar, dass im Experiment die Temperaturspitzen bereits nach wenigen Zentimetern in der Schüttung auftreten. Die berechnete Temperatur der Simulation ist im ersten Vergleichspunkt nach 1,25 cm Schütthöhe mit 310 °C viel niedriger als der gemessene Wert. Die Simulation erreicht das Temperaturmaximum von 708 °C bei einer Schütthöhe von 6 cm, jedoch nimmt der simulierte Peak langsamer ab als jener Temperaturpeak, welcher in den Experimenten erreicht wurde. Laut Simulation herrschen im Durchschnitt höhere Temperaturen im Katalysatorbett als in den Experimenten gemessen wurden. Ab einer Schütthöhe von 43 cm sind die Temperaturunterschiede gering.

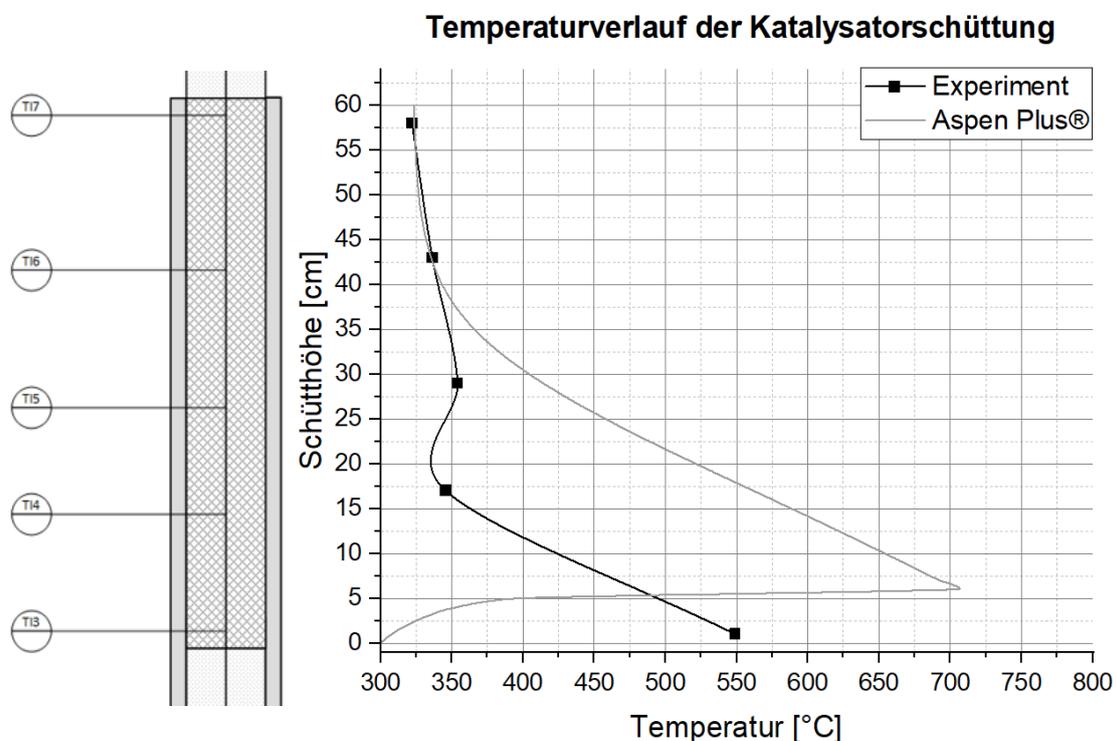


Abbildung 35: Vergleich des Temperaturverlaufes in der Katalysatorschüttung zwischen Experiment und Simulation bei 12000 h⁻¹ und 8 bar

Die in Abbildung 36 dargestellten Semenov-Kennlinien beziehen sich auf die Betriebspunkte der Hochskalierung (wie in Kapitel 5.5.1 beschrieben). Die Berechnung der Semenov-Zahl erfolgte in Aspen Plus® und Excel über die gesamte Katalysatorschüttung.

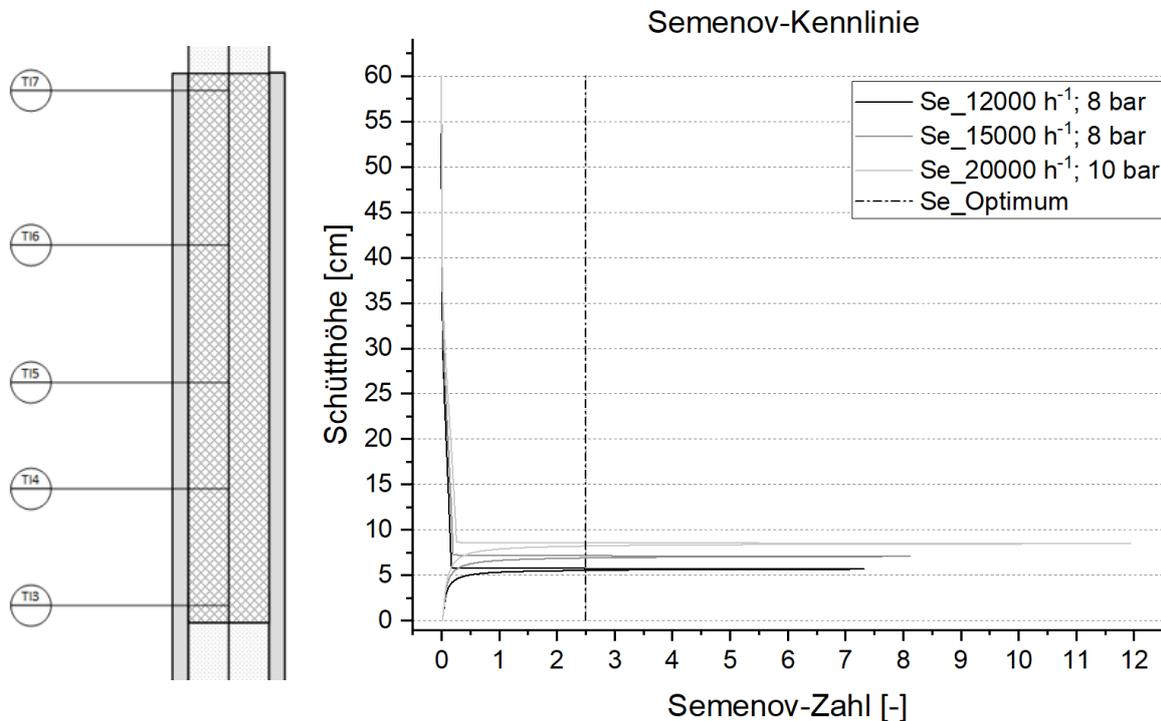


Abbildung 36: Darstellung der Semenov-Kennlinie über die Katalysatorschütthöhe für alle Hochskalierungspunkte (12000 h^{-1} , 8 bar; 15000 h^{-1} , 8 bar; 20000 h^{-1} , 10 bar)

Die strichpunktierte vertikale Linie in Abbildung 36 stellt die optimale Semenov-Zahl ($Se = 2,5$) dar. Die Maxima der Semenov-Kennlinien und die damit verbundenen größten Wärmemengen bilden sich in den ersten Zentimetern z.B. nach 5,7 cm der Katalysatorschüttung bei 12000 h^{-1} und 8 bar. Hier liegt der Wert der Se-Zahl bei 7,3 (schwarze Linie). Es ist erkennbar, dass die Semenov-Zahl mit höherer GHSV weiter steigt ($Se = 8,2$ bei 15000 h^{-1} und 8 bar sowie $Se = 12$ bei 20000 h^{-1} und 10 bar) und sich der entwickelte Wärmepack in Richtung des Gasdurchflusses in der Schüttung nach oben verschiebt.

6.2.4 Simulationsergebnisse des Abgleichs der zweistufigen Reaktorordnung mit vorgegebener Austrittstemperatur des Thermalöles und wärmetechnischer Spezifikation der Kühlung

Durch die Erweiterung des Modells mit implementierten Thermalölkreisläufen in beiden Reaktorstufen nach Abbildung 26 konnten die experimentellen Ergebnisse nach der zweiten Reaktorstufe annähernd nachgebildet werden. Die erzielten Umsatzraten sind in Abbildung 37 in einem Balkendiagramm dargestellt und nach Simulation (S) und Experiment (E) gruppiert. Die weitere Gliederung der x-Achse erfolgt aufsteigend nach Druck und GHSV, wobei hier wiederum die GHSV-Werte der ersten Reaktorstufe aufgetragen sind. In den

Betriebspunkten bei einem Druck von 4 bar kann der CO₂-Umsatz nahezu ident nachgebildet werden. Bei Drücken von 6, 8 und 10 bar können in der Simulation Maximalumsätze von 98 % erreicht werden wohingegen in den Experimenten ein vollständiger Umsatz erreicht wird. Nur bei einem Druck von 4 bar und den Betriebspunkten 28000 h⁻¹ und 30000 h⁻¹ ist dies nicht eingetreten. Die Spitzentemperaturen der beiden Reaktoren sind in dieser Darstellung aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Zahlenwerte dieser Darstellung inklusive der Maximaltemperaturen sind in Tabelle 19 im Anhang vermerkt.

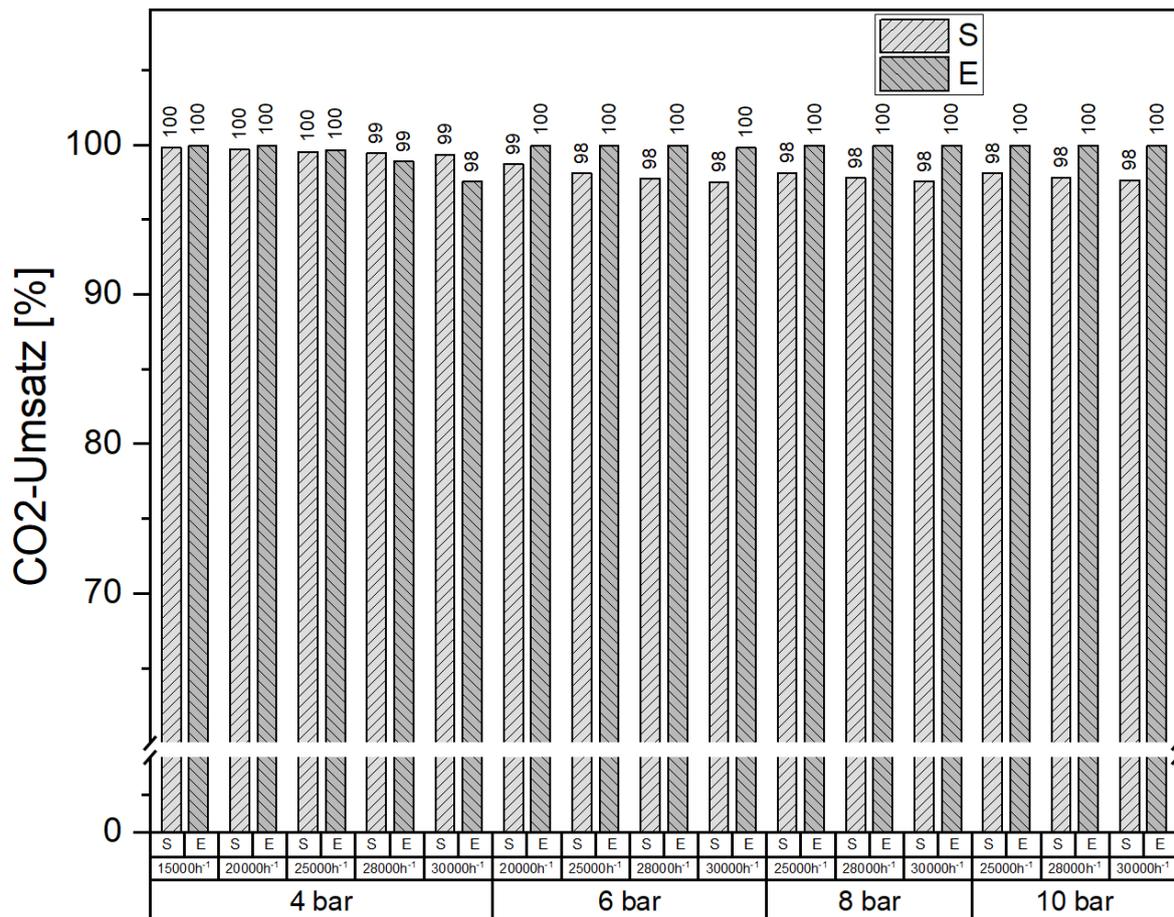


Abbildung 37: Abgleich der zweiten Reaktorstufe mittels implementiertem Thermalölkreislauf; Vergleich Simulation (S) und Experiment (E) bei Durchflussvariationen von 15000 - 30000 h⁻¹ und Druckstufen von 4 - 10 bar

6.2.5 Ergebnisse der Hochskalierung

Die Hochskalierung des Rohrreaktors zu einem Rohrbündelreaktor erfolgte mittels Excel zur Berechnung der Reaktordimensionen und über Aspen Plus® zur Berechnung der Thermalölmenge (Tabelle 12). Die berechneten Werte für hochskalierte Rohrbündelreaktoren in Tabelle 12 beziehen sich auf einen Tagesdurchsatz von 800 kg CO₂ und 20000 kg CO₂ für die drei ausgewählten Betriebspunkte. Dabei handelt es sich um einen Vergleich der jeweils kleinsten und größten Bauform. Die Ergebnisse der Rohrbündel-

Reaktor-Auslegung für 1000 und 10000 kg CO₂-Durchsatz pro Tag befinden sich in Tabelle 20 im Anhang.

Der berechnete Rohrbündeldurchmesser nimmt aufgrund des höheren Massendurchsatzes durch das steigende Druck- und GHSV-Level von Betriebspunkt 1 zu Betriebspunkt 3 zu. Der Abstand zwischen Rohrbündel und Gehäuseinnenwand ist mit 10 mm und mit einer Wandstärke von 4 mm festgelegt. Der Volumenstrom des Thermalöls wurde mittels Sensitivitätsanalyse in Aspen Plus® berechnet. Zum Vergleich der Rohrreaktor der Pilotanlage erzielt auf Pumpenstufe 8 einen Massenstrom von 0,242 kg/s, dies entspricht 1,0768 m³/h.

Tabelle 12: Ergebnisse der Auslegung von hochskalierten Reaktoren (Rohranzahl, Rohrbündeldurchmesser, Gehäuseaußendurchmesser und benötigtes Thermalölvolumen) für einen Tagesdurchsatz von 800 oder 20000 kg CO₂ bei den ausgewählten Betriebspunkten 1, 2 und 3;

Betriebspunkt:	CO ₂ -Input	Rohranzahl N _r	Durchmesser Rohrbündel	Außendurchmesser Gehäuse	Volumenstrom Thermalöl
	kg/Tag	-	mm	mm	m ³ /h
1 (12000 h ⁻¹ , 8 bar)	800	81	239	267	53,53
1 (12000 h ⁻¹ , 8 bar)	20000	2021	1076	1104	1333,28
2 (15000 h ⁻¹ , 8 bar)	800	65	216	244	34,67
2 (15000 h ⁻¹ , 8 bar)	20000	1626	972	1000	868,65
3 (20000 h ⁻¹ , 10 bar)	800	49	189	238	43,26
3 (20000 h ⁻¹ , 10 bar)	20000	1223	851	879	1084,13

Das Rohrlayout für einen Rohrbündelreaktor zur chemisch katalytischen Methanisierung ist für den Betriebspunkt 1 (12000 h⁻¹, 8 bar) bei einem Durchsatz von 800 kg CO₂/Tag in Abbildung 38 schematisch dargestellt. Der Gehäusedurchmesser beträgt bei dieser Größenordnung 0,267 m.

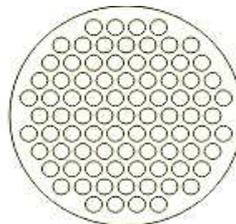


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Rohrlayouts für einen Rohrbündelreaktor bei Betriebspunkt 1 (12000 h⁻¹, 8 bar) mit 81 Rohren für einen von 800 kg CO₂/Tag

Zum Vergleich ist die schematische Darstellung auch für die größte Rohranzahl für einen Durchsatz von 20000 kg CO₂/Tag in Abbildung 39 dargestellt. Das Rohrlayout ist wie in

Abbildung 38 für den Betriebspunkt 1 (12000 h^{-1} , 8 bar) erstellt worden. Dies ist das größte Reaktorlayout mit einem Gehäuseaußendurchmesser von 1,104 m.

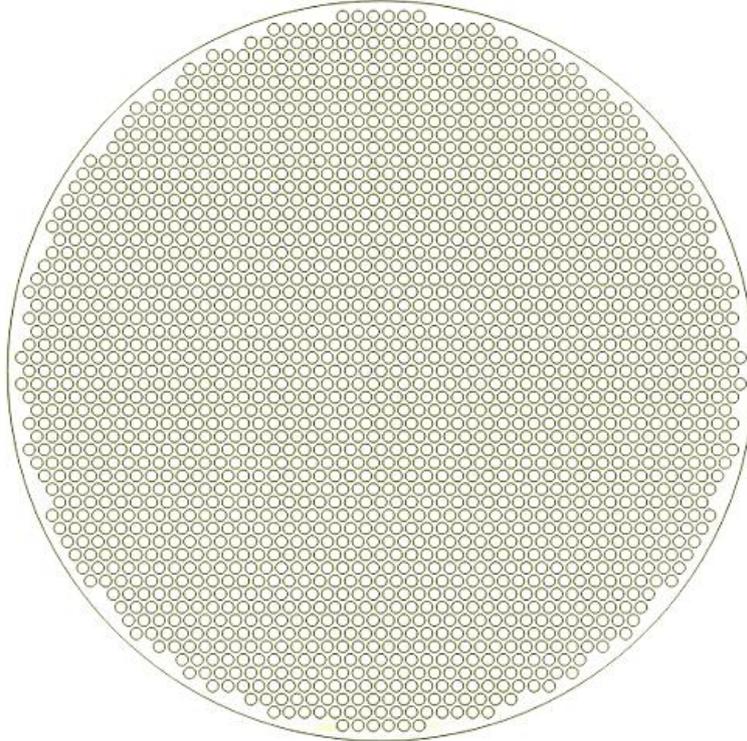


Abbildung 39: Schematische Darstellung des Rohrlayouts bei Betriebspunkt 1 (12000 h^{-1} , 8 bar) mit 2021 Rohren für einen Input von $20000 \text{ kg CO}_2/\text{Tag}$

7 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse sowohl von den Experimenten als auch von den Simulationen interpretiert, die Kennzahlen der Thermodynamik bewertet und Möglichkeiten zu Verbesserungen gegeben.

7.1 Experimentelle Ergebnisdiskussion

Generell weist das gekühlte Rohrreaktorsystem eine gute Regelbarkeit und ein konstantes Betriebsverhalten in Bezug auf Temperatur und Umsatz auf. Durch die aktive Kühlung können die Temperaturspitzen der exothermen Reaktionen etwas reduziert werden, was sich positiv auf die Lebensdauer des Katalysators auswirken wird. Die experimentellen Versuche haben aber auch bewiesen, dass für eine vollständige Umwandlung des CO₂ im Feedgas eine zweite Reaktorstufe benötigt wird.

Diskussion der einstufigen Validierung

Die Variation von GHSV und Druck verdeutlicht, dass hohe Drücke erwartungsgemäß zu besseren CO₂-Umsätzen führen, während die Erhöhung der GHSV die Umwandlung aufgrund der geringeren Verweilzeit hemmt. Neben Druck und Verweilzeit spielt auch die Temperatur eine wesentliche Rolle im Reaktionsverhalten. Das Aufheizen des Reaktors auf 320 °C führt beim Einlass der Eduktgase ab den ersten Katalysatorpartikeln unmittelbar zur Reaktion. Bereits bei den kleinsten Durchflüssen bildet sich ein Temperaturpeak von über 600 °C in den ersten Zentimetern der Katalysatorschüttung. Um den tatsächlichen Temperaturpeak in der Schüttung des Katalysators axial identifizieren zu können, müssten noch weitere Thermoelemente (mit 1 oder 0,5 mm Durchmesser) zur Überwachung in den Anfangsbereich der Schüttung (0 -100 mm) bei zukünftigen Versuchsreihen verbaut werden. Das Augenmerk soll darauf liegen das axiale Temperaturprofil (und möglicherweise auch radiale Messpunkte) bestmöglich abzubilden. In den Versuchsreihen ist zu erkennen, dass sich mit zunehmendem Durchfluss die Position des gemessenen Temperaturpeaks in der Katalysatorschüttung nach oben verschiebt. Eine Erklärung dafür könnte die hohe Geschwindigkeit der Gasmischung sein, welche zu kürzeren Verweilzeiten und dadurch zu geringeren Reaktionsraten führt, was wiederum eine Abkühlung in der Katalysatorschüttung bewirkt.

Diskussion der zweistufigen Validierung

In der zweiten Reaktorstufe ist die Bandbreite der Versuchsreihen durch die Durchflussgrenzen der Anlage beschränkt. Dennoch konnten für fast alle Betriebspunkte, insbesondere der Hochskalierungspunkte (12000 h⁻¹, 8 bar; 15000 h⁻¹, 8 bar; 20000 h⁻¹, 10 bar) der Nachweis des vollständigen CO₂-Umsatzes erbracht werden. Durch den geringen CO₂-Anteil im Feedgas von Reaktorstufe 2 bilden sich nur sehr flache Temperaturpeaks (maximal 346 °C) aus.

Als Modifikation für zukünftige Reaktorset-ups der sowohl ersten als auch zweiten Reaktorstufe bietet sich eine gestufte bzw. unterteilte Temperierung an. Diese Bauform kennt man bereits von Rohrbündelwärmetauschern. Dabei soll jener Abschnitt der Katalysatorschüttung, welche den Temperaturpeak aufweist, intensiver gekühlt werden. Im Gegensatz dazu werden die Bereiche mit geringerem Temperaturpeaks aktiv mit Wärme versorgt, um mehr CO₂ im oberen Bereich des Reaktors umsetzen zu können. Dadurch könnte womöglich der vollständige CO₂-Umsatz auch in einer Reaktorstufe erreicht werden. Diese Erweiterung ist jedoch mit einem höheren technischen Aufwand und hierdurch auch mit steigenden Investitionskosten verbunden.

7.2 Diskussion der Simulationsergebnisse

Die Abbildung der experimentellen Ergebnisse erfolgt anhand zwei verschiedener Simulationsstrukturen mit unterschiedlicher Herangehensweise (Vorgabe des gemessenen axialen Temperatur-Profiles oder Implementierung eines Thermalölkreislaufes).

Diskussion des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem Temperatur-Profil

Das erste Simulationsmodell beinhaltet die direkte Abbildung der experimentellen Werte in Aspen Plus® durch die Vorgabe eines axialen T-Profiles mit den gemessenen Werten. Wie in Abbildung 32 erkenntlich folgen die simulierten CO₂-Umsätze den experimentellen nur bis zu einer GHSV von 12000 h⁻¹. Die vorgegebenen Temperaturen, welche zwischen 400 und 450°C liegen, sind bei höheren Durchflüssen (ab 15000 h⁻¹ bei 4 bar) für die implementierte Kinetik zu gering um annähernd gleiche CO₂-Umsatzraten wie in den Experimenten zu erlangen. Wie bereits in Kapitel 7.1 erwähnt, ändert sich die Lokalität der Temperaturpeaks mit dem Durchfluss. Beträgt der Durchfluss bei 4 bar beispielsweise 12000 h⁻¹ so ist der gemessene Temperaturwert bei T13 (501 °C) höher als bei 15000 h⁻¹, wo die Temperatur nur noch 393 °C bei T13 erreicht. Beim folgenden Temperaturmesspunkt T14 (bei 17,25 cm Schüttungshöhe) wird bei 12000 h⁻¹ 345 °C und bei 15000 h⁻¹ 350 °C gemessen. Dies zeigt, dass durch eine GHSV-Erhöhung von 3000 h⁻¹ der Einbruch des Umsatzes aufgrund des Temperaturunterschiedes in T13 verursacht wird, da die Temperatur in T14 annähernd gleichbleibt. Für diese Art der Simulation müssen daher weitere Temperaturmessstellen speziell zu Beginn der Katalysatorschüttung nachgerüstet werden, um das axiale Temperaturprofil detaillierter abbilden zu können.

Die gemessenen Temperaturspitzen in Reaktorstufe 2 liegen in den experimentellen Untersuchungen im Bereich von 325 - 346 °C bei Durchflüssen von 15000-30000 h⁻¹ in Reaktorstufe 1. Diese Temperaturwerte unterschreiten die maximale Katalysatortemperatur und führen bei einer Temperierung auf 320°C zu vollständigen Umsätzen des eingebrachten CO₂. Die geringeren Umsätze (70-90 %) in der zweistufigen Simulation (15000 – 30000 h⁻¹) mit Temperatur-Profil können so interpretiert werden, dass die Simulation die Reaktionsgeschwindigkeit durch die vorgegebenen axialen Temperaturen unterschätzt. Abhilfe könnte in diesem Fall eine Anpassung der Kinetik bzw. die Verwendung einer anderen Reaktionskinetik bewirken.

Diskussion der Implementierung des Thermalölkreislaufes mit vorgegebener Austrittstemperatur

Erst durch die Einbindung des Thermalölkreislaufes in die Simulation konnten die experimentellen Ergebnisse ($4000 - 30000 \text{ h}^{-1}$) rekonstruiert werden. Die einstufige Ausführung mit Thermalölkreislauf erzielte Ergebnisse, welche die experimentellen CO_2 -Umsätze über das komplette GHSV-Spektrum nahezu identisch abbilden. Ausschließlich bei den berechneten Temperaturspitzen der Simulation wird eine größere Abweichung erzielt. Vergleicht man die experimentellen Temperaturwerte mit den simulierten, erkennt man, dass sich die Peaks der einstufigen Simulation mit Thermalöl für jeden Betriebspunkt im Bereich von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ befinden. Der im Temperaturverlauf (Abbildung 35) gezeigte Vergleichspunkt (bei 12000 h^{-1} , 8 bar) bei TI3 nach 1,25 cm Schüttung weist eine Temperatur von $549 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. In der Simulation wird die Maximaltemperatur von $708 \text{ }^\circ\text{C}$ jedoch erst bei 6 cm Schüttungshöhe erreicht. Dies zeigt wiederum, dass die Reaktionsraten und die daraus folgenden Umsatzraten in der Simulation unterschätzt werden. Temperaturen in der Katalysatorschüttung über 550°C sind jedoch nicht für einen dauerhaften Methanisierungsbetrieb – egal ob in Reaktorstufe 1 oder 2 – gewünscht. In weiteren Versuchsreihen könnten die Versuchsparameter dahingehend abgeändert werden, dass durch das Senken der Thermalöltemperatur auf unter $250 \text{ }^\circ\text{C}$ die Reaktivität und die somit entstandene Wärmemenge verringert wird. Die damit verbundenen Umsatz-Einbußen in der ersten Reaktorstufe können – wie in den experimentellen Untersuchungen gezeigt – in weiterer Folge durch die zweite Reaktorstufe kompensiert werden.

Diskussion der Bewertungskriterien für den gekühlten Rohrreaktor

Die Semenov-Zahl (Se-Zahl) ist eine Verhältnis-Kennzahl zwischen Kinetik und Thermodynamik und charakterisiert das herausfordernde Wärmemanagement bei der katalytischen Methanisierung in Abbildung 36. Der steile Anstieg der Semenov Kennlinie bildet sich je nach Betriebspunkt bereits zu Beginn der Katalysatorschüttung nach 4 – 7 cm aus. Der Anstieg spiegelt den Reaktionsstart wider und zeigt, dass aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit punktuell sehr viel Reaktionswärme entsteht. Diese Wärmemenge kann von der Kühlung nicht vollständig aufgenommen werden. Trotz des dünnen Rohrreaktors ($D_i=14 \text{ mm}$) weisen die Maximalwerte der Kennlinien Se-Zahlen zwischen 7,5 und 12 auf, dies spiegelt sich auch in den gemessenen Temperaturspitzen in der Katalysatorschüttung wider. Der weitere Verlauf der Semenov-Kennlinien verläuft im Rest der Schüttung konstant flach bei Werten unter 1 bei einer Schütthöhe ab 100 mm. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Bereich der Schüttung eine geringe Reaktivität und Wärmeentwicklung herrscht. Zum Erreichen der optimalen Semenov-Zahl in diesem Bereich müsste mithilfe des Thermalöls Wärme zugeführt werden.

Nach Kiewidt und Thöming et. al [69] wird die Se-Zahl zur thermodynamischen Evaluierung herangezogen. Deren Berechnung der Semenov-Zahl erfolgt jedoch anhand einer gemittelten Reaktionsrate $r_0^{(V)}$. Das Ergebnis dieser Berechnung resultiert in einem einzigen Semenov-Zahlenwert für den gesamten Reaktor. Diese Annahme ist nach den Ergebnissen

der Kennlinie (Abbildung 36) unpräzise, da es sehr wohl Bereiche gibt, in denen die Se-Zahl deutlich höhere Werte annimmt.

Mithilfe dieser Ergebnisse können drei Möglichkeiten zur Optimierung der maximalen Semenov-Zahl in den punktuell heißesten Zonen gegeben werden:

- Durch die Erhöhung der Turbulenz den radialen Wärmetransport in der Katalysatorschüttung verbessern
- Den Ni-Anteil des Katalysators für eine bessere Reaktivität von 20 Gew.-% Ni auf eine höhere Beladung (z.B. 50 Gew.-% Ni) steigern
- Den Innendurchmesser des Reaktors verringern

Eine Intensivierung der Turbulenz kann durch die Erhöhung der mittleren Gasgeschwindigkeit, welche sich vom gesteigerten Durchfluss ableitet, erreicht werden. Mit einer Erweiterung der möglichen Durchflussmengen der MFC kann diese Maßnahme durch geringen Aufwand leicht umgesetzt werden. Zu untersuchen sei dann folglich, ob nach einer zweistufigen Reaktorstufe die geltenden Einspeisekriterien noch erreicht werden können.

Der zweite Punkt der genannten Optimierungsmöglichkeiten wäre ebenso mit wenig Aufwand durchführbar. Hier stellt sich die Frage, ob die Temperaturspitzen minimiert und in weiterer Folge ein Abflachen des steilen Anstiegs der Semenov-Kennlinie erreicht werden kann. Die Idee dahinter ist, dass der Katalysator durch die höhere Reaktivität bereits bei niedrigeren Temperaturen die Reaktionen so beschleunigt, damit eine geringere Kühltemperatur T_{SET} gewählt werden kann. Durch den höheren Temperaturunterschied kann das Thermalöl auch mehr Reaktionswärme aufnehmen, was ein Abflachen der Semenov-Kennlinie zur Folge hätte.

Der letzte und aufwendigste Verbesserungsvorschlag ist eine weitere Reduzierung des Innendurchmessers. Dies erfordert jedoch eine erneute Fertigung eines Doppelmantelrohrreaktors und die Validierung dieses Systems. Unter Verwendung der gleichen Katalysatormassen müsste das Reaktorsystem auch länger als die aktuelle Ausführung sein.

In der Simulation der zweistufigen Reaktorordnung mit Thermalölkreis konnte bei den Betriebspunkten ($15000 - 25000 \text{ h}^{-1}$) bei einem Druck von 4 bar ein vollständiger CO_2 -Umsatz abgebildet werden. In allen weiteren Punkten des GHSV-Spektrums (von 28000 h^{-1} bei 4 bar bis hin zu 30000 h^{-1} bei 10 bar) dieser Simulation wurde ein Umsatz im Bereich von 98-99 % erreicht. Die Erklärung dafür sind die zu geringen Anteile an verbleibenden reaktionsfähigen Gasen im zweiten Reaktor, wodurch der gemessene Temperaturpeak in der Schüttung nur bei 374 °C liegt. Das implementierte Kinetikmodell in der Simulation unterschätzt wiederum den Umsatz bei diesen Temperaturen, weshalb Umsatzraten von 100 % nicht errechnet wurden.

Diskussion der Hochskalierung

Bei der Darstellung des Rohrlayouts handelt es sich um eine reine schematische Darstellung, wodurch die Größenordnung des Rohrbündels gezeigt werden soll. Bei einem Tagesdurchsatz von 800 kg CO₂ ergeben sich durch die unterschiedlichen Betriebspunkte Rohranzahlen von 49 (20000 h⁻¹; 10 bar), 65 (15000 h⁻¹, 8 bar) und 81 (12000 h⁻¹, 8 bar) Stück in einer Realisierung als Bündel. Die damit verbundenen Rohrbündeldurchmesser von 18,9 cm bis 23,9 cm sind kleiner als erwartet, fertigbar und gut transportierbar. Bei einer Höhe von einem Meter sind die Ausführungen der Reaktorbündel die eines Rohrbündelwärmetauschers ähnlich. Als Nachteil dieser Set-ups ist zu nennen, dass die verwendeten Edelstahlrohre für den Doppelrohrreaktor nach dem metrischen System keine Normgrößen für große Anlagenbauunternehmen sind. Für eine kosteneffiziente Fertigung eines Prototyps sollten daher Stahlrohre mit genormten Querschnitten verwendet werden.

Die höchste simulierte Ausbaustufe stellt der Durchsatz von 20000 kg CO₂/Tag dar. Mit einer Anzahl von 2021 Rohren bei (12000 h⁻¹, 8 bar) ist hier neben der Fertigung auch der Kostenfaktor des Materials zu berücksichtigen. Eine derartige Bauform mit einem Rohrbündeldurchmesser von 1,076 m bei 2021 Rohren und einer Höhe von einem Meter ist jedoch noch gut transportfähig.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Um die gesetzten Ziele gemäß des Pariser Klimaabkommens zu erreichen ist es notwendig Gegenmaßnahmen bei den emittierten Treibhausgasen zu setzen. Mithilfe der Power-to-Methane Technologie ist es möglich emittiertes CO₂ durch Methanisierung sinnvoll in synthetische Kraftstoffe zu überführen. Entsprechend der großen Mengen an industriell emittiertem CO₂ müssen neue Konzepte für diese Dimensionen erforscht und validiert werden. In dieser Arbeit wurde ein dünner Doppelrohrreaktor mit aktiver Kühlung validiert dessen Erkenntnisse die Entwicklung eines gekühlten Rohrbündelreaktors für den industriellen Maßstab vorantreiben soll. Die Hochskalierung erfolgt in dieser Ausarbeitung anhand der vermessenen experimentellen Ergebnisse durch das Simulationsprogramm Aspen Plus®.

Der Doppelrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 14 mm kann durch den Ringspalt mit hitzebeständigem Thermalöl umspült werden. Das Thermalöl (Dibenzyltoluol) zirkuliert durch ein Temperiergerät der Firma LAUDA bei vorgegebenem Druck (2,57 bar) und Temperatur (320 °C) mit einem Massestrom von maximal 0,242 kg s⁻¹ (1,076 m³/h). Im Inneren des 14 mm Rohres befindet sich das 60 mm hohe Katalysatorbett aus handelsüblichem Schüttkatalysator mit 20 Gew.-% Ni-Beladung. Darüber und darunter ist der Rohrrinnenraum zum Zweck der Gashomogenisierung mit Steinzeugkugeln als Inertmaterial aufgefüllt. Die Vermessung des Betriebsverhaltens erfolgt mithilfe mehrerer Versuchsreihen bei unterschiedlichen Druck- und Durchflussvariationen bei einem überstöchiometrischen Wasserstoffverhältnis von $r_{H_2} = 1,03$.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen unter Durchflussvariation von 4000 bis 30000 h⁻¹ erzielen CO₂-Umsätze von 90 bis 99 % bei Druckstufen von 4, 6, 8 und 10 bar. Die dabei gemessenen Temperaturspitzen erreichen Werte von 385 - 675 °C im Katalysatorbett, wohingegen die maximal zulässige Betriebstemperatur des Schüttkatalysators lt. Hersteller nur 550 °C beträgt. Temperaturen über dem genannten Grenzwert beeinträchtigen die Lebensdauer des Katalysators. Damit das Produktgas nach geltender ÖVGW Richtlinie G B210 eingespeist werden kann ist eine zweite Reaktorstufe für einen nahezu vollständigen Umsatz notwendig. Die herrschenden Temperaturspitzen in der zweiten Reaktorstufe sind im Vergleich zur ersten Reaktorstufe gering (325-346 °C).

Die Rekonstruktion der experimentellen Ergebnisse erfolgte durch vier unterschiedliche Simulationsmodelle. In der Software Aspen Plus® ist der Festbettreaktor vereinfacht als eindimensionaler (1-D) Plug-Flow-Reaktor dargestellt. Das Simulationsmodell für dem Kinetikabgleich beinhaltet eine einstufige Reaktor-Ausführung mit vorgegebenem axialen Temperaturprofil, welches in den Versuchsreihen gemessen wurde. Mithilfe der Kinetik von Rönsch, der Property Method RKSMHV 2 und den übernommenen Charakteristika aus dem experimentellen Aufbau folgte das Modell den experimentellen CO₂-Umsätzen. Die Reaktionskinetik unterschätzt ab einer GHSV von 15 000 h⁻¹ und einem Druck von 4 bar die Reaktionsgeschwindigkeit durch die vorgegebenen Temperaturwerte. Der Trend sinkender Umsatzraten bei erhöhten Durchflussraten setzt sich in einer ähnlichen Form auch in

höheren Druckstufen fort. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch beim Simulationsmodell für den Kinetikabgleich mit einer zweistufigen Reaktorführung mit implementierten Temperaturprofil festgestellt. Erst durch die Einbindung eines Kühlkreislaufes in die Simulation konnten die Umsatz-Ergebnisse der Versuchsreihen mit einer Abweichung von $\pm 1\%$ abgebildet werden. Die Maximaltemperaturen erreichen in der Simulation Werte um 700 °C , welche für den Katalysator bei dauerhaftem Betrieb schädlich wären.

Die Auswahl der geeigneten Betriebspunkte erfolgt anhand der gemessenen Spitzentemperaturen im Labor und die folgenden Betriebspunkte wurden ausgewählt: Punkt 1: 12000 h^{-1} , 8 bar; Punkt 2: 15000 h^{-1} , 8 bar; Punkt 3: 20000 h^{-1} , 10 bar. Die thermodynamische Bewertung dieser Betriebspunkte wird mithilfe der Semenov-Kennlinie unterstrichen. Es stellte sich heraus, dass bereits in den ersten 4-7 cm der Katalysatorschüttung eine enorme Reaktivität vorliegt, welche sich auch in den gemessenen Temperaturspitzen widerspiegelt. Dies zeigt, dass die Kühlung in diesem Abschnitt der Katalysatorschüttung nicht ausreichend ist.

Die Hochskalierung zu einem Rohrbündelreaktor erfolgt für Tagesdurchsätze von 800 - 20000 kg CO_2 pro Tag und errechnete je nach Betriebspunkt Rohrlayouts mit 49 bis 2021 Reaktorrohren bei Gehäusedurchmessern mit einem Außendurchmesser von 0,217 m bis 1,104 m. Die benötigte Thermalölmenge, berechnet durch die Simulation, schwankt von der kleinsten bis zur größten Bauform von $34,68\text{ m}^3/\text{h}$ bis $1333,28\text{ m}^3/\text{h}$.

Die aktive Kühlung ermöglicht es den Reaktor stabil zu betreiben. Sowohl die Zusammensetzung des Produktgases als auch die gemessenen Temperaturen wurden bei allen Betriebspunkten der Versuchsreihen im Experiment nach weniger als 15 min stationär. Zur Verbesserung des Gesamtsystems könnte eine Optimierung der Kühlung realisiert werden. Speziell in den am Anfang liegenden, sehr reaktiven Zonen der Schüttung muss die Kühlung intensiver ausgeführt sein. Hingegen sollen die Zonen danach – im oberen Bereich der Katalysatorschüttung - für verbesserte Kinetikbedingungen nach Arrhenius einen Wärmeeintrag erfahren. Zudem ist die Auflösung der axialen Temperaturmessung für die Bestimmung eines detaillierteren, axialen Temperaturprofils speziell im Anfangsbereich der Katalysatorschüttung nicht ausreichend.

Die bisherigen Versuchsreihen wurden auf den maximal möglichen CO_2 -Umsatz in einer Reaktorstufe ausgelegt. Neben der Vermessung der erzielbaren Umsatzraten bei der maximal verfügbaren Thermalöltemperatur von 320 °C wurde in dieser Ausarbeitung das Variieren der Kühlung bis zur maximalen Katalysatorschüttungstemperatur von 550 °C in allen Betriebspunkten nicht untersucht. Da die Temperaturspitzen bei einem Innendurchmesser von nur 14 mm bereits bei Durchflüssen von 4000 h^{-1} über 600 °C aufweisen, kann eine Änderung der Geometrie womöglich Abhilfe schaffen. Trotz der Erschwernis bei der Einbringung von Thermoelementen zur Temperaturüberwachung könnte eine dünnere ($D_i = 10\text{ mm}$) Ausführung des Reaktors die Temperaturspitzen weiter senken.

9 Verzeichnisse

9.1 Symbolverzeichnis

ΔH_r^0	[J/mol]	Standardreaktionsenthalpie
ΔG^0	[]	Freie Gibbs Energie
ΔS	[J/K]	Entropie
$\dot{V}_{Gas,in}$	[m ³ /h]	Volumenstrom Gas
$V_{Katalysator}$	[m ³]	Volumen Katalysator
$GHSV$	[h ⁻¹]	Gas hourly space velocity / Gasraumgeschwindigkeit
r_{H_2}	[-]	Verhältnis H ₂ /CO ₂
T_{STP}	[°C]	Standardtemperatur
p_{STP}	[bar]	Standarddruck
$\lambda_{Fluid,Mix,300\text{ }^\circ\text{C}}$	[W/m K]	Wärmeleitfähigkeit des Feedgasgemisches bei 300 °C
$c_{p,Fluid,Mix,300\text{ }^\circ\text{C}}$	[J/kg K]	Wärmekapazität des Feedgasgemisches bei 300 °C
$\rho_{Fluid,Mix,300\text{ }^\circ\text{C}}$	[kg/m ³]	Dichte des Feedgasgemisches bei 300 °C
$\eta_{Fluid,Mix,300\text{ }^\circ\text{C}}$	[Pa s]	dynamische Viskosität des Feedgasgemisches bei 300 °C
$\nu_{Fluid,Mix,300\text{ }^\circ\text{C}}$	[m ² /s]	kinematische Viskosität des Feedgasgemisches bei 300 °C
λ_{bed}	[W/m K]	Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung
$Pr_{Fluid,Mix,300\text{ }^\circ\text{C}}$	[-]	Prandtl-Zahl des Feedgasgemisches bei 300 °C
D_R	[mm]	Partikeldurchmesser des Katalysators
K_R	[-]	Kehrwert der Steigung der Strömungsgeschwindigkeit
η_{Kat}	[-]	Katalysatorwirkungsgrad
$\Delta H_{R,CO}$	[J/mol]	Reaktionsenthalpie Kohlenmonoxid

E_A	[J/mol]	Aktivierungsenergie
ε_{Kat}	[-]	Lückengrad Katalysator
Φ_{Kat}	[-]	Porositätsfaktor Katalysator
$\rho_{Kat, Feststoff}$	[kg/m ³]	Feststoffdichte Ni-Katalysator
Re_0	[-]	mittlere Reynoldszahl
Pe	[-]	Peclet-Zahl
u_0	[m/s]	mittlere Gasgeschwindigkeit
D_i	[mm]	Reaktorinnendurchmesser
Λ_r	[W/m K]	laterale Wärmeleitfähigkeit
Bi_R	[-]	Biot-Zahl des Reaktors
c	[-]	Korrekturfaktor für den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten
α_{Wand}	[W/m ² K]	Wärmeübergangskoeffizient an der Reaktorwand
Nu_{Wand}	[-]	Nusselt-Zahl an der Reaktorwand
U_{Wand}^{eff}	[W/m ² K]	effektiver Wärmeübergangskoeffizienten an der Reaktorwand
$r_0^{(V)}$	[mol m ⁻³ _{Kat} s ⁻¹ bar ⁻¹]	Volumetrische Reaktionsrate
Se	[-]	Semenov-Zahl
R	[J/mol K]	universelle Gaskonstante
T_0	[°C]	Referenztemperatur
$k_{i,j}$	[-]	Geschwindigkeitskoeffizienten
$K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_4}$	[Pa ⁻¹]	Adsorptionskonstanten
K_1, K_2, K_j	[-]	Gleichgewichtskonstanten
k_1, k_2	[kmol kg ⁻¹ _{Kat} s ⁻¹]	Reaktionsratenkoeffizienten

A_i, B_i, C_i, D_i	[-]	verwendete Koeffizienten
T	[°C oder K]	Temperatur
r	[mol kg ⁻¹ _{Kat} s ⁻¹ bar ⁻¹]	Reaktionsrate
P_T	[mm]	Tube Pitch / Abstand von Rohrmitte zu Rohrmitte
C	[mm]	Spielraum zwischen den Rohren
N_T	[-]	Rohranzahl des Rohrbündels
D_a	[mm]	Reaktoraußendurchmesser
D_b	[mm]	Durchmesser Rohrbündel
$D_{Shell,in}$	[mm]	Gehäuseinnendurchmesser
$D_{Shell,out}$	[mm]	Gehäuseaußendurchmesser
M	[g/mol]	Molare Masse
$\dot{n}_{CO_2,in}$	[mol/min]	Input-Molenstrom von CO ₂
$\dot{n}_{CO_2,out}$	[mol/min]	Output-Molenstrom von CO ₂

9.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
AEC	Alkalische Elektrolysezelle
AI	Analoger Input
AO	Analoger Output
ASW	Aspen Plus® Workbook
CAPEX	Capital Expenditures / Investitionsausgaben
FFG	Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
FI	Fehlerstromschutzschalter
KIT	Karlsruher Institut of Technology
LCR	Load Change Ratio /
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell
LNG	Liquid Natural Gas
LS	Leitungsschutzschalter
MFC	Mass Flow Controller
MFM	Mass Flow Meter
MTE	Multi-Thermoelement
MW	Megawatt
OPEX	Operational Expenditures / Betriebsausgaben
ÖGPI	Österreichischer Gaspreis Index
ÖVGW	Österreichische Vereinigung für das Gas und Wasserfach
PEM	Protonenaustauschmembran-Elektrolyse
ppb	Parts per billion
PTFE	Polytetrafluorethylen
PtG oder P2G	Power-to-Gas
PtM	Power-to-Methane
PtX	Power-to-X
R1	Reaktor 1
R&I	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
RPlug	Plug-Flow-Reactor / Pfropfenströmungsreaktor
rWGS	Reverse Water gas shift Reaktion
SNG	Synthetic Natural Gas
SOEC	Hochtemperatur-Fest-Oxid-Elektrolysezelle
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
THG	Treibhausgas
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung

9.3 Tabellen

Tabelle 1: Erdgasverbrauch Österreichs nach Nutzenergiekategorien 2020 [9].....	9
Tabelle 2: Teilreaktionen der Wasserelektrolyse an Anode und Kathode adaptiert von [18] .	12
Tabelle 3: Systemvergleich von AEC, PEM und SOEC bei der Wasserelektrolyse.....	13
Tabelle 4: Technische Daten der PtG-Anlage in Falkenhagen [62].....	25
Tabelle 5: Wandstärke und Innendurchmesser zur Berechnung des Ringspaltes und der Ringspaltfläche.....	32
Tabelle 6: Versuchsplan zur CO ₂ -Methanisierung der ersten Reaktorstufe in NL/min von 4000 bis 30000 h ⁻¹ und bei 4,6,8 &10 bar.....	42
Tabelle 7: Versuchsplan der Vermessung einer zweiten Reaktorstufe in NL/min ausgehend von den Ergebnissen der ersten Reaktorstufe.....	43
Tabelle 8: Wärmetechnische und stoffliche Parameter zur Berechnung der Bewertungskriterien für ein gekühltes Reaktorsetup.....	44
Tabelle 9: Kinetikparameter nach Rönsch für die Eingabe in Aspen Plus® [73]	50
Tabelle 10: Berechnungswerte für eine dreieckige Anordnung mit $P_T = 1,25 * D_a$ nach [80] ..	58
Tabelle 11: Auswahl der Betriebspunkte für die Hochskalierung; Auswahlkriterien: geringe Abweichung des CO ₂ -Umsatzes zwischen Experiment und Simulation, möglichst hoher CO ₂ -Umsatz und Maximaltemperatur im Reaktor < 550 °C	59
Tabelle 12: Ergebnisse der Auslegung von hochskalierten Reaktoren (Rohranzahl, Rohrbündeldurchmesser, Gehäuseaußendurchmesser und benötigtes Thermalölvolumen) für einen Tagesdurchsatz von 800 oder 20000 kg CO ₂ bei den ausgewählten Betriebspunkten 1, 2 und 3;.....	73
Tabelle 13: Berechnung des Korrekturfaktors für den in Lookout eingelesenen Durchflusswert des Thermalöls	I
Tabelle 14: Experimentell ermittelte Werte der 1. Reaktorstufe nach Versuchsplan	II
Tabelle 15: Simulationsergebnisse des einstufigen Modells mit übernommenen axialen T-Profil aus den Versuchsreihen.....	IV
Tabelle 16: Simulationsergebnisse der Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur in einstufiger Ausführung	VII
Tabelle 17: Experimentell gemessene Werte der 2.Reaktorstufe nach Versuchsplan	IX
Tabelle 18: Simulationsergebnisse des zweistufigen Modells mit übernommenen axialen T-Profil aus den Versuchsreihen.....	X
Tabelle 19: Simulationsergebnisse der Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur in zweistufiger Ausführung	XI

Tabelle 20: Abmessungen des Rohrbündelreaktors und Thermalölabschätzung für 800- 20000 kg CO ₂ /Tag.....	XIII
--	------

9.4 Abbildungen

Abbildung 1: Wirkungsgradketten von PtG unterteilt in blau: Erzeugung von Wasserstoff und grün: Erzeugung von Methan, adaptiert von [5]	5
Abbildung 2: Österreichische Treibhausgas-Emissionsaufteilung nach Sektoren aus dem Jahr 2019 [6]	6
Abbildung 3: Österreichischer Gaspreisindex von 2018-2022, blaue Linie: gleitender Mittelwert über 12 Monate, rote Linie: Tatsächlicher ÖGPI [7]	6
Abbildung 4: Power-to-X Technologieüberblick von Power-to-Gas bis Power-to-Heat adaptiert von [10]	10
Abbildung 5: Sektorenkopplung von Strom- und Gasnetz adaptiert von [15]	11
Abbildung 6: Abschätzung der Kostenrückläufe der 3 wichtigsten Technologien der Wasserelektrolyse adaptiert von [27].....	14
Abbildung 7: Freie Gibbs Energie beteiligter Reaktionen im Methanisierungsprozess als Funktion der Temperatur erstellt mit HSC 7	17
Abbildung 8: Gaszusammensetzung der stöchiometrischen CO ₂ -Methanisierung bei unterschiedlichen Druckniveaus [46]	18
Abbildung 9: Einfluss des Drucks auf den Methanisierungsprozess eines Feedgases mit der Zusammensetzung von CO ₂ /H ₂ =1/4 [48]	19
Abbildung 10: Überblick über die verschiedenen Methanisierungskonzepte gegliedert in 2- und 3- Phasen-Reaktoren; die Höhe der Temperaturspitzen (Hotspots) im Reaktor nimmt von rechts nach links zu [32].....	21
Abbildung 11: Investitionskosten (CAPEX) der Methanisierungsanlage in Falkenhagen bei einer aktuellen Größe von 0,58 MW bis zu den erwarteten Kosten bei 5 MW [62].....	26
Abbildung 12: Überblick der Methanisierungs-Versuchsanlage am VTiU eingeteilt in ihre Bestandteile (1: Gehäuse, 2: Schaltschrank, 3: PC zur Bedienung, 4: Gasanalytik, 5: Gasschränke, 6: Lüftungssystem)	28
Abbildung 13: R&I Schema des ölgekühlten Reaktors inklusive aller Armaturen, Messpunkte und Kühlkreise	30
Abbildung 14: Schematischer Aufbau der aktiven Reaktorkühlung von R1 inkl. Mass-Flow-Meter (FIC1) und Temperiergerät.....	31
Abbildung 15: Konstruktionszeichnung der Reaktoreinheit (alle Angaben in mm)	32
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Reaktors mit Kühlkreislauf (dunkelgrau) inkl. Katalysatorschütthöhe (kariert) und Anordnung des Multithermoelements inkl. Messpunkte (TI1 bis TI8).....	33
Abbildung 17: Visualisierung des Control Panels in Lookout	38

Abbildung 18: Lookout - Durchfluss- und Temperaturüberwachung Thermalöl (links), Zahlenwerte der Gasanalytik (rechts).....	39
Abbildung 19: Steuerschaltschrank für Stromversorgung, SPS und Gaswarnanlage - links: Schaltschrank geschlossen mit Steuerung der Gaswarnanlage (strichlierte Markierung); rechts: (Schaltschrank geöffnet) SPS (Reihe 1 & 2), Sicherungen und Netzteile (Reihe 3 & 4)	40
Abbildung 20: Darstellung des einstufigen Fließbildes mit vorgegebenem T-Profil im Reaktor	51
Abbildung 21: Spezifizierung des Temperaturprofils in Aspen Plus® (Betriebspunkt: 4 bar, 12000 GHSV) mit experimentell gemessenen Temperatur-Daten	52
Abbildung 22: Eingabefeld für den Eingangsdruck, Auswahl der Reibungs- bzw. Druckverlustkorrelation und die Katalysatorspezifikation im Reiter „Catalyst“	52
Abbildung 23: Darstellung des einstufigen Fließbildes mit Thermalölkreislauf (Oiltank und Pump = Temperiergerät)	53
Abbildung 24: Eingabefeld zur Spezifikation von Reaktortype mit Fluidströmungsrichtung, Wärmeübergangskoeffizient U und der Thermalölausgangstemperatur (Betriebspunkt: 8 bar, 12000 h ⁻¹)	54
Abbildung 25: Darstellung des zweistufigen Fließbildes mit vorgegebenen T-Profilen in beiden Reaktorstufen	55
Abbildung 26: Darstellung des zweistufigen Fließbildes mit Thermalölkreislauf für beide Reaktoren	56
Abbildung 27: Rohrlayout eines Rohrbündelreaktors: links „Square – pitch“ mit quadratischer 90° - Anordnung; rechts „Triangular – pitch“ mit dreieckiger 30° - Anordnung	57
Abbildung 28: Eingabe der Rohranzahl für die Simulation des Rohrbündelreaktors (Betriebspunkt: 12000 h ⁻¹ , 8 bar, Durchsatz 800 kg CO ₂ /Tag)	60
Abbildung 29: Eingabefeld der Sensitivitätsanalyse: Eingabe des zu variierenden Inputstromes (hier Mole-Flow des Thermalöles THOIL) zur Berechnung der optimalen Thermalölmenge für einen Rohrbündelreaktor mit 81 Rohren	60
Abbildung 30: Ergebnisse der CO ₂ Methanisierung nach einer Reaktorstufe bei einer Durchflussvariation (4000 bis 20000 h ⁻¹) bei 4, 6, 8 und 10 bar und einem stöchiometrischen Faktor von rH ₂ = 1,03.....	63
Abbildung 31: Experimentelle Umsatzergebnisse der ersten und zweiten Reaktorstufe mit den jeweils ausgehenden GHSV-Werten der ersten Reaktorstufe und der Angabe des Wasserstoffüberschusses beider Reaktorstufen.....	65
Abbildung 32: Kinetikabgleich des erzielten CO ₂ Umsatzes in der 1. Reaktorstufe der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen mit implementierter Reaktionskinetik nach Rönsch bei 4 bar.....	66

Abbildung 33: Abgleich des erzielten CO ₂ Umsatzes in der 2. Reaktorstufe der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen mit implementierter Reaktionskinetik nach Rönsch bei Drücken von 4 - 10 bar	68
Abbildung 34: Abgleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Simulationsmodell mit integriertem Thermalölkreislauf bei 8 bar und 4000 - 30000 h ⁻¹ inklusive Temperaturspitzen aus den Experimenten	69
Abbildung 35: Vergleich des Temperaturverlaufes in der Katalysatorschüttung zwischen Experiment und Simulation bei 12000 h ⁻¹ und 8 bar	70
Abbildung 36: Darstellung der Semenov-Kennlinie über die Katalysatorschütthöhe für alle Hochskalierungspunkte (12000 h ⁻¹ , 8 bar; 15000 h ⁻¹ , 8 bar; 20000 h ⁻¹ , 10 bar).....	71
Abbildung 37: Abgleich der zweiten Reaktorstufe mittels implementiertem Thermalölkreislauf; Vergleich Simulation (S) und Experiment (E) bei Durchflussvariationen von 15000 - 30000 h ⁻¹ und Druckstufen von 4 - 10 bar.....	72
Abbildung 38: Schematische Darstellung des Rohrlayouts für einen Rohrbündelreaktor bei Betriebspunkt 1 (12000 h ⁻¹ , 8 bar) mit 81 Rohren für einen von 800 kg CO ₂ /Tag.....	73
Abbildung 39: Schematische Darstellung des Rohrlayouts bei Betriebspunkt 1 (12000 h ⁻¹ , 8 bar) mit 2021 Rohren für einen Input von 20000 kg CO ₂ /Tag	74
Abbildung 40: Abgleich der Reaktionskinetik nach Rönsch mit den experimentellen Ergebnissen der ersten Reaktorstufe bei einem Druck von 10 bar	VI

10 Anhang

Tabelle 13: Berechnung des Korrekturfaktors für den in Lookout eingelesenen Durchflusswert des Thermalöls

Berechnung des Korrekturfaktors für den MFM				
Pumpenstufe	MFM (Angezeigter Wert)	Lookout (Eingelesener Wert)	Differenz	Lookout (korrigiert)
	kg/s	kg/s	%	kg/s
1	0,0821	0,071	115,63	0,0839
2	0,0999	0,085	117,53	0,1004
3	0,1228	0,103	119,22	0,1217
4	0,1425	0,12	118,75	0,1418
5	0,1634	0,138	118,41	0,1631
6	0,1993	0,168	118,63	0,1985
7	0,231	0,195	118,46	0,2304
8	0,242	0,204	118,63	0,2410
mittlerer Korrekturfaktor: 1,1816				

Tabelle 14: Experimentell ermittelte Werte der 1. Reaktorstufe nach Versuchsplan

Ausgangswerte				experimentelle Ergebnisse der 1. Reaktorstufe												
Szenario	GHSV	Feedgas CO ₂	Feedgas H ₂	Druck	TI1	TI2	TI3	TI4	TI5	TI6	TI7	TI8	xCH _{4out}	xH _{2out}	xCO _{2out}	CO ₂ - Umsatz
-	h ⁻¹	mol/min	mol/min	bar	°C	mol.-%	mol.-%	mol.-%	%							
Case 1	4000	0,05354	0,21995	4,02	35	185	618	325	330	320	313	129	77,66	17,93	1,65	97,95
Case 2	6000	0,08031	0,33104	4,05	28	145	628	329	338	328	318	165	77,29	17,47	2,77	96,47
Case 3	8000	0,10708	0,44169	4,29	25	115	609	336	347	334	321	201	76,06	19,03	3,04	96,09
Case 4	10000	0,13429	0,55233	4,00	24	100	570	341	358	340	323	217	72,74	21,38	3,78	94,99
Case 5	12000	0,16106	0,66342	4,01	23	90	501	345	366	345	325	231	69,66	24,18	3,94	94,64
Case 6	15000	0,20166	0,82984	4,00	23	79	393	350	379	353	327	243	66,51	26,81	4,66	93,45
Case 7	20000	0,26858	1,10690	4,00	23	65	327	368	399	364	330	261	61,49	30,69	5,51	91,81
Case 8	25000	0,33595	1,38440	4,57	24	54	314	378	422	377	331	272	59,52	32,93	5,63	91,51
Case 9	28000	0,37655	1,55037	5,00	24	51	308	386	430	381	332	277	59,09	33,36	5,81	91,21
Case 10	30000	0,40332	1,66146	5,33	24	50	304	390	435	384	333	280	59,48	33,23	6,11	90,75
Case 11	4000	0,05354	0,21995	6,04	39	188	628	325	329	321	313	144	76,97	19,32	1,03	98,73
Case 12	6000	0,08031	0,33104	6,02	32	148	639	331	335	326	318	180	79,87	16,27	1,65	97,97
Case 13	8000	0,10708	0,44169	6,03	29	124	621	335	342	331	320	200	77,66	17,85	2,24	97,18
Case 14	10000	0,13429	0,55233	5,96	27	104	601	341	351	337	322	218	76,62	18,54	2,69	96,59
Case 15	12000	0,16106	0,66342	5,99	26	93	556	345	358	341	324	232	74,09	20,87	2,84	96,32
Case 16	15000	0,20166	0,82984	6,03	26	81	476	356	370	348	325	245	71,05	23,36	3,4	95,47
Case 17	20000	0,26858	1,10690	5,97	25	66	358	373	391	359	328	259	66,91	26,66	4,25	94,09
Case 18	25000	0,33595	1,38440	6,00	25	55	318	382	410	370	330	271	62,95	30,1	4,73	93,15
Case 19	28000	0,37655	1,55037	6,01	25	50	310	388	421	376	331	276	61,26	31,3	5,19	92,34
Case 20	30000	0,40332	1,66146	6,00	25	50	305	392	429	381	332	280	60,25	32,15	5,47	91,88
Case 21	4000	0,05354	0,21995	8,11	39	190	641	325	327	319	178	157	77,79	19,15	0,31	99,62
Case 22	6000	0,08031	0,33104	8,01	32	150	644	329	332	325	317	153	80,52	15,97	0,89	98,92
Case 23	8000	0,10708	0,44169	8,00	29	123	622	335	339	329	319	191	80,6	15,56	1,62	98,01

Case 24	10000	0,13429	0,55233	8,02	28	104	591	340	347	334	321	214	79,69	16,44	2,1	97,41
Case 25	12000	0,16106	0,66342	8,01	27	94	549	346	354	337	322	227	77,19	18,83	2,19	97,25
Case 26	15000	0,20166	0,82984	8,01	26	81	482	350	366	345	324	242	74,6	20,95	2,64	96,61
Case 27	20000	0,26858	1,10690	8,00	25	65	349	366	385	356	326	261	70,6	24,15	3,39	95,48
Case 28	25000	0,33595	1,38440	8,00	25	57	316	382	407	368	328	271	66,92	27,25	3,87	94,65
Case 29	28000	0,37655	1,55037	8,00	25	52	310	388	420	374	329	278	65,3	28,45	4,28	93,98
Case 30	30000	0,40332	1,66146	7,94	25	49	305	392	428	379	331	281	64,43	28,91	4,71	93,27
Case 31	4000	0,05354	0,21995	9,88	36	185	651	324	326	321	303	163	81,33	15,22	0,88	98,95
Case 32	6000	0,08031	0,33104	10,18	30	147	668	328	331	324	317	179	82,5	14,79	0,88	98,95
Case 33	8000	0,10708	0,44169	10,01	27	118	671	334	338	328	319	204	81,69	15,32	1,11	98,66
Case 34	10000	0,13429	0,55233	10,01	26	103	675	341	345	333	320	218	80,55	15,99	1,57	98,09
Case 35	12000	0,16106	0,66342	10,01	25	92	668	345	352	337	321	229	78,46	18	1,69	97,91
Case 36	15000	0,20166	0,82984	10,00	25	80	611	352	363	343	323	242	75,76	20,14	2,21	97,21
Case 37	20000	0,26858	1,10690	10,02	25	65	445	368	385	355	326	260	72,5	22,89	2,72	96,45
Case 38	25000	0,33595	1,38440	9,96	25	56	328	382	402	365	327	271	69,18	25,64	3,26	95,61
Case 39	28000	0,37655	1,55037	10,01	25	53	313	388	414	371	328	277	67,96	26,5	3,66	95,00
Case 40	30000	0,40332	1,66146	9,96	25	50	307	393	422	376	329	280	66,59	27,76	3,75	94,82

Tabelle 15: Simulationsergebnisse des einstufigen Modells mit übernommenen axialen T-Profil aus den Versuchsreihen

Zahlenwerte des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem T-profil im Reaktor in einstufiger Ausführung									
Szenario	GHSV	Druck	n_{in}	x_{CO_2in}	x_{CO_2out}	x_{CH_4out}	x_{H_2out}	n_{out}	CO ₂ -Umsatz
-	h ⁻¹	bar	mol/min	-	-	-	-	mol/min	%
Case 1	4000	4,02	0,27349	0,19576	0,02606	0,78071	0,19163	0,06636	96,77
Case 2	6000	4,05	0,41135	0,19523	0,03270	0,74042	0,22528	0,10387	95,77
Case 3	8000	4,29	0,54876	0,19512	0,03420	0,73172	0,23248	0,13980	95,54
Case 4	10000	4,00	0,68662	0,19558	0,04002	0,71323	0,24514	0,17828	94,69
Case 5	12000	4,01	0,82448	0,19535	0,04511	0,68583	0,26746	0,22035	93,83
Case 6	15000	4,00	1,03150	0,19550	0,12878	0,30460	0,56501	0,46531	70,29
Case 7	20000	4,00	1,37548	0,19526	0,14653	0,22073	0,63102	0,73108	60,11
Case 8	25000	4,57	1,72035	0,19528	0,13787	0,26050	0,59992	0,84310	65,40
Case 9	28000	5,00	1,92692	0,19542	0,13391	0,27995	0,58445	0,90967	67,65
Case 10	30000	5,33	2,06478	0,19533	0,13027	0,29582	0,57222	0,94638	69,43
Case 11	4000	6,04	0,27349	0,19576	0,01860	0,81583	0,16397	0,06418	97,77
Case 12	6000	6,02	0,41135	0,19523	0,02329	0,78342	0,19169	0,09955	97,11
Case 13	8000	6,03	0,54876	0,19512	0,02577	0,77005	0,20257	0,13455	96,76
Case 14	10000	5,96	0,68662	0,19558	0,02928	0,76268	0,20643	0,16958	96,30
Case 15	12000	5,99	0,82448	0,19535	0,02953	0,75707	0,21179	0,20476	96,25
Case 16	15000	6,03	1,03150	0,19550	0,04250	0,70050	0,25540	0,27142	94,28
Case 17	20000	5,97	1,37548	0,19526	0,12417	0,32328	0,55094	0,60025	72,25
Case 18	25000	6,00	1,72035	0,19528	0,13035	0,29518	0,57285	0,78947	69,37
Case 19	28000	6,01	1,92692	0,19542	0,12958	0,30003	0,56877	0,87645	69,84
Case 20	30000	6,00	2,06478	0,19533	0,12689	0,31144	0,56003	0,92006	71,05
Case 21	4000	8,11	0,27349	0,19576	0,01883	0,81414	0,16542	0,06428	97,74
Case 22	6000	8,01	0,41135	0,19523	0,01975	0,79951	0,17914	0,09802	97,59
Case 23	8000	8,00	0,54876	0,19512	0,02083	0,79259	0,18498	0,13164	97,44

Case 24	10000	8,02	0,68662	0,19558	0,02368	0,78870	0,18602	0,16534	97,09
Case 25	12000	8,01	0,82448	0,19535	0,02356	0,78443	0,19041	0,19934	97,08
Case 26	15000	8,01	1,03150	0,19550	0,02812	0,76638	0,20389	0,25382	96,46
Case 27	20000	8,00	1,37548	0,19526	0,12167	0,33468	0,54204	0,58854	73,34
Case 28	25000	8,00	1,72035	0,19528	0,11887	0,34765	0,53187	0,72012	74,52
Case 29	28000	8,00	1,92692	0,19542	0,11573	0,36350	0,51916	0,78573	75,85
Case 30	30000	7,94	2,06478	0,19533	0,11269	0,37645	0,50924	0,82452	76,96
Case 31	4000	9,88	0,27349	0,19576	0,01526	0,83102	0,15212	0,06328	98,20
Case 32	6000	10,18	0,41135	0,19523	0,01825	0,80641	0,17374	0,09738	97,79
Case 33	8000	10,01	0,54876	0,19512	0,01975	0,79769	0,18095	0,13100	97,58
Case 34	10000	10,01	0,68662	0,19558	0,02230	0,79464	0,18146	0,16438	97,27
Case 35	12000	10,01	0,82448	0,19535	0,02341	0,78507	0,18991	0,19921	97,10
Case 36	15000	10,00	1,03150	0,19550	0,02407	0,78493	0,18939	0,24927	97,02
Case 37	20000	10,02	1,37548	0,19526	0,04628	0,67922	0,27290	0,37024	93,62
Case 38	25000	9,96	1,72035	0,19528	0,11056	0,38560	0,50223	0,67709	77,72
Case 39	28000	10,01	1,92692	0,19542	0,10921	0,39340	0,49578	0,74919	78,27
Case 40	30000	9,96	2,06478	0,19533	0,10497	0,41180	0,48162	0,78046	79,69

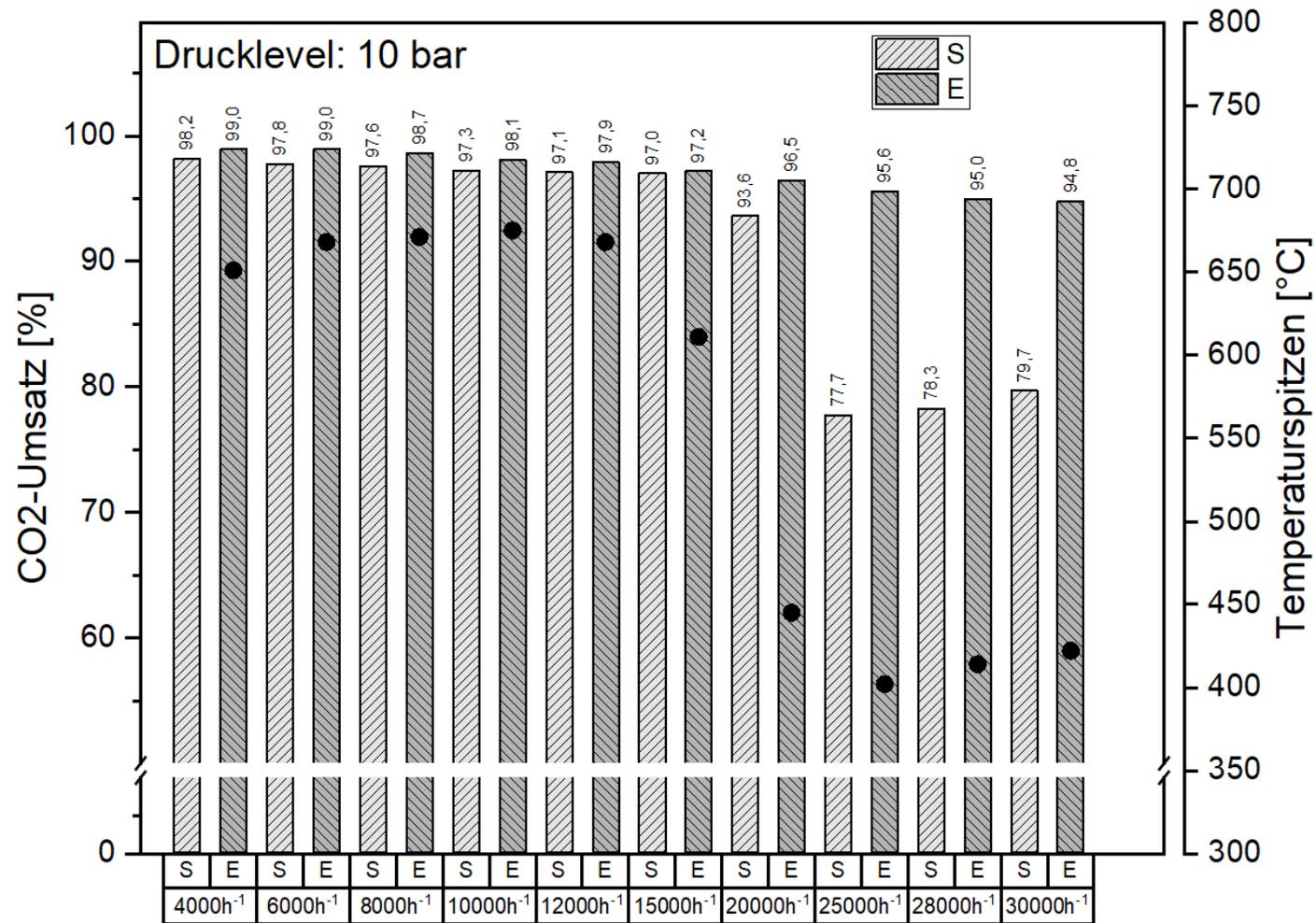


Abbildung 40: Abgleich der Reaktionskinetik nach Rönsch mit den experimentellen Ergebnissen der ersten Reaktorstufe bei einem Druck von 10 bar

Tabelle 16: Simulationsergebnisse der Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur in einstufiger Ausführung

Zahlenwerte der Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur in einstufiger Ausführung											
Szenario	GHSV	n_{in}	x_{CO_2in}	x_{CO_2out}	x_{CH_4out}	x_{H_2out}	n_{out}	CO ₂ - Umsatz	U_{eff}	$T_{Thermalöl\ out}$	T_{MAX}
-	h ⁻¹	mol/min	-	-	-	-	mol/min	%	W/m ² K	°C	°C
Case 1	4000	0,27349	0,19576	0,02026	0,80375	0,17277	0,06478	97,55	62,59	321	672
Case 2	6000	0,41135	0,19523	0,02402	0,77606	0,19672	0,10007	97,01	89,83	322	671
Case 3	8000	0,54876	0,19512	0,02792	0,75601	0,21303	0,13614	96,45	115,16	321	672
Case 4	10000	0,68662	0,19558	0,03625	0,72549	0,23498	0,17572	95,26	139,17	322	666
Case 5	12000	0,82448	0,19535	0,04025	0,70267	0,25378	0,21606	94,60	162,06	322	665
Case 6	15000	1,03150	0,19550	0,04671	0,67520	0,27474	0,27836	93,55	194,75	324	663
Case 7	20000	1,37548	0,19526	0,05442	0,63527	0,30687	0,38796	92,14	245,65	324	658
Case 8	25000	1,72035	0,19528	0,05629	0,62666	0,31399	0,48982	91,79	293,51	322	662
Case 9	28000	1,92692	0,19542	0,05623	0,62887	0,31207	0,54709	91,83	321,01	322	666
Case 10	30000	2,06478	0,19533	0,05528	0,63183	0,31024	0,58415	91,99	338,95	322	670
Case 11	4000	0,27349	0,19576	0,01429	0,83205	0,15150	0,06299	98,32	62,59	322	695
Case 12	6000	0,41135	0,19523	0,01657	0,81090	0,17036	0,09664	98,01	89,83	322	694
Case 13	8000	0,54876	0,19512	0,02007	0,79246	0,18531	0,13121	97,54	115,16	323	693
Case 14	10000	0,68662	0,19558	0,02547	0,77579	0,19655	0,16685	96,84	139,17	322	691
Case 15	12000	0,82448	0,19535	0,02776	0,76063	0,20942	0,20337	96,50	162,06	324	690
Case 16	15000	1,03150	0,19550	0,03300	0,73885	0,22596	0,26004	95,74	194,75	323	689
Case 17	20000	1,37548	0,19526	0,03983	0,70265	0,25528	0,35999	94,66	245,65	322	685
Case 18	25000	1,72035	0,19528	0,04526	0,67758	0,27491	0,46245	93,77	293,51	322	682
Case 19	28000	1,92692	0,19542	0,04867	0,66387	0,28519	0,52576	93,20	321,01	322	680
Case 20	30000	2,06478	0,19533	0,05042	0,65425	0,29302	0,56939	92,88	338,95	322	679
Case 21	4000	0,27349	0,19576	0,01126	0,84634	0,14078	0,06208	98,69	62,59	322	713

Case 22	6000	0,41135	0,19523	0,01310	0,82702	0,15824	0,09506	98,45	89,83	323	711
Case 23	8000	0,54876	0,19512	0,01620	0,81030	0,17186	0,12883	98,05	115,16	322	710
Case 24	10000	0,68662	0,19558	0,02047	0,79893	0,17897	0,16294	97,52	139,17	321	709
Case 25	12000	0,82448	0,19535	0,02270	0,78384	0,19182	0,19853	97,20	162,06	321	708
Case 26	15000	1,03150	0,19550	0,02676	0,76753	0,20406	0,25237	96,65	194,75	322	706
Case 27	20000	1,37548	0,19526	0,03195	0,73870	0,22770	0,34639	95,88	245,65	321	704
Case 28	25000	1,72035	0,19528	0,03500	0,72457	0,23876	0,43955	95,42	293,51	326	703
Case 29	28000	1,92692	0,19542	0,03782	0,71367	0,24683	0,49791	95,00	321,01	326	702
Case 30	30000	2,06478	0,19533	0,04051	0,69965	0,25815	0,54146	94,56	338,95	322	699
Case 31	4000	0,27349	0,19576	0,00972	0,85356	0,13538	0,06160	98,88	62,59	321	724
Case 32	6000	0,41135	0,19523	0,01132	0,83519	0,15219	0,09421	98,67	89,83	321	725
Case 33	8000	0,54876	0,19512	0,01397	0,82048	0,16423	0,12744	98,34	115,16	322	723
Case 34	10000	0,68662	0,19558	0,01771	0,81151	0,16946	0,16080	97,88	139,17	322	722
Case 35	12000	0,82448	0,19535	0,01958	0,79801	0,18109	0,19559	97,62	162,06	322	722
Case 36	15000	1,03150	0,19550	0,02304	0,78445	0,19118	0,24792	97,17	194,75	322	720
Case 37	20000	1,37548	0,19526	0,02703	0,76101	0,21064	0,33830	96,60	245,65	322	719
Case 38	25000	1,72035	0,19528	0,03089	0,74303	0,22476	0,43084	96,04	293,51	322	716
Case 39	28000	1,92692	0,19542	0,03309	0,73498	0,23061	0,48652	95,72	321,01	322	715
Case 40	30000	2,06478	0,19533	0,03415	0,72847	0,23604	0,52483	95,56	338,95	323	714

Tabelle 17: Experimentell gemessene Werte der 2.Reaktorstufe nach Versuchsplan

Ausgangswerte					experimentell gemessene Werte der 2. Reaktorstufe														
Szenario	GHSV in Stufe 1	GHSV in Stufe 2	Feedgas CO ₂	Feedgas H ₂	Druck	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17	T18	xCH _{4ou} t	xH _{2out} t	xCO _{2ou} t	CO ₂ -Umsatz	T _{Thermalöl_ou} t 2.Stufe	
-	h ⁻¹	h ⁻¹	mol/min	mol/min	bar	°C	mol.-%	mol.-%	mol.-%	%	°C								
Case 1	15000	4018	0,20166	0,82984	4,00	27	95	318	328	346	333	321	240	85,08	12,62	0,00	100,00	321	
Case 2	20000	5659	0,26858	1,10690	4,01	27	99	320	327	342	331	320	236	84,91	12,74	0,00	100,00	321	
Case 3	25000	7219	0,33595	1,38440	4,00	28	107	323	327	338	329	319	229	83,14	14,36	0,02	99,70	321	
Case 4	28000	8140	0,37655	1,55037	4,01	31	122	328	325	332	325	318	214	83,48	13,96	0,08	98,91	321	
Case 5	30000	8780	0,40332	1,66146	4,01	36	146	333	323	325	321	317	193	84,74	12,62	0,19	97,58	321	
Case 6	20000	5309	0,26858	1,10690	6,00	27	96	320	330	340	330	320	239	83,96	13,65	0,00	100,00	321	
Case 7	25000	6907	0,33595	1,38440	5,98	27	100	321	328	337	328	319	234	82,64	14,91	0,00	100,00	321	
Case 8	28000	7897	0,37655	1,55037	6,01	28	108	324	327	332	325	319	227	83,45	14,10	0,00	100,00	321	
Case 9	30000	8516	0,40332	1,66146	6,01	31	125	329	324	327	322	318	211	83,64	13,88	0,01	99,85	321	
Case 10	25000	5256	0,33595	1,38440	8,00	26	97	320	329	335	327	319	238	83,19	14,38	0,00	100,00	321	
Case 11	28000	6613	0,37655	1,55037	8,03	28	110	324	325	328	323	318	227	82,57	14,96	0,00	100,00	321	
Case 12	30000	8217	0,40332	1,66146	8,04	32	126	328	323	324	321	318	211	84,16	13,42	0,00	100,00	321	
Case 13	25000	6444	0,33595	1,38440	10,01	27	98	320	326	329	324	319	236	82,58	15,15	0,00	100,00	321	
Case 14	28000	7328	0,37655	1,55037	10,00	27	102	322	325	328	323	319	232	82,49	15,23	0,00	100,00	321	
Case 15	30000	7939	0,40332	1,66146	10,03	28	110	324	324	325	322	318	225	81,51	16,17	0,00	100,00	321	

Tabelle 18: Simulationsergebnisse des zweistufigen Modells mit übernommenen axialen T-Profil aus den Versuchsreihen

Zahlenwerte des Kinetikabgleichs mit vorgegebenem T-Profil in zweistufiger Ausführung									
Szenario	GHSV	Druck	n_{in}	x_{CO_2in}	n_{out} 1.Stufe	x_{CO_2out} 1.Stufe	n_{out} 2.Stufe	x_{CO_2out} 2.Stufe	CO ₂ -Umsatz Gesamt
-	h ⁻¹	bar	mol/min	-	mol/min	-	mol/min	-	%
Case 1	15000	4,00	1,03150	0,19550	0,46538	0,12868	0,32897	0,07861	87,18
Case 2	20000	4,00	1,37548	0,19526	0,73137	0,14645	0,54032	0,11014	77,84
Case 3	25000	4,57	1,72035	0,19528	0,84376	0,13783	0,67369	0,10975	77,99
Case 4	28000	5,00	1,92692	0,19542	0,91043	0,13389	0,75970	0,11103	77,60
Case 5	30000	5,33	2,06478	0,19533	0,94707	0,13024	0,81836	0,11156	77,36
Case 6	20000	5,97	1,37548	0,19526	0,77292	0,15206	0,55857	0,11471	76,14
Case 7	25000	6,00	1,72035	0,19528	1,02796	0,15784	0,79170	0,13058	69,23
Case 8	28000	6,01	1,92692	0,19542	1,13136	0,15637	0,90850	0,13372	67,74
Case 9	30000	6,00	2,06478	0,19533	1,18361	0,15389	0,99270	0,13578	66,58
Case 10	25000	8,00	1,72035	0,19528	0,96250	0,15167	0,76108	0,12580	71,50
Case 11	28000	8,00	1,92692	0,19542	1,04227	0,14855	0,87555	0,12935	69,92
Case 12	30000	8,00	2,06478	0,19533	1,08702	0,14562	0,93825	0,12918	69,95
Case 13	25000	10,00	1,72035	0,19528	0,90690	0,14568	0,75939	0,12554	71,62
Case 14	28000	10,10	1,92692	0,19542	0,99998	0,14429	0,85889	0,12702	71,03
Case 15	30000	10,00	2,06478	0,19533	1,03696	0,14062	0,91410	0,12600	71,44

Tabelle 19: Simulationsergebnisse der Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur in zweistufiger Ausführung

Zahlenwerte der Implementierung des Thermalölkreislaufes mittels vorgegebener Austrittstemperatur in zweistufiger Ausführung												
Szenario	GHSV	Druck	n_{in}	x_{CO_2in}	n_{out}	x_{CO_2out}	CO ₂ -Umsatz	x_{CH_4out}	x_{H_2-out}	$n_{H_2O_ges}$	T _{MAX, Stufe1}	T _{MAX, Stufe2}
-	h ⁻¹	bar	mol/min	-	mol/min	-	%	-	-	mol/min	°C	°C
Case 1	4000	4	0,27349	0,19576	0,05962	0,00008	99,99	0,89789	0,09761	0,10680	673	360
Case 2	6000	4	0,41135	0,19523	0,09058	0,00016	99,98	0,88638	0,10904	0,16018	670	360
Case 3	8000	4	0,54876	0,19512	0,12125	0,00051	99,94	0,88260	0,11247	0,21349	667	363
Case 4	10000	4	0,68662	0,19558	0,15090	0,00127	99,86	0,88864	0,10566	0,26753	664	365
Case 5	12000	4	0,82448	0,19535	0,18265	0,00218	99,75	0,87959	0,11381	0,32051	661	367
Case 6	15000	4	1,03150	0,19550	0,22972	0,00417	99,53	0,87367	0,11773	0,40039	656	369
Case 7	20000	4	1,37548	0,19526	0,31281	0,00820	99,05	0,85038	0,13698	0,53065	648	371
Case 8	25000	4	1,72035	0,19528	0,39946	0,01320	98,43	0,82776	0,15458	0,65957	634	374
Case 9	28000	4	1,92692	0,19542	0,45295	0,01664	98,00	0,81463	0,16426	0,73600	624	375
Case 10	30000	4	2,06478	0,19533	0,49076	0,01884	97,71	0,80292	0,17376	0,78595	617	375
Case 11	4000	6	0,27349	0,19576	0,05953	0,00005	99,99	0,89934	0,09764	0,10689	697	355
Case 12	6000	6	0,41135	0,19523	0,09050	0,00029	99,97	0,88712	0,10962	0,16029	695	355
Case 13	8000	6	0,54876	0,19512	0,12126	0,00091	99,90	0,88209	0,11402	0,21357	693	355
Case 14	10000	6	0,68662	0,19558	0,15117	0,00208	99,77	0,88628	0,10867	0,26750	691	356
Case 15	12000	6	0,82448	0,19535	0,18327	0,00338	99,62	0,87542	0,11822	0,32033	689	357
Case 16	15000	6	1,03150	0,19550	0,23117	0,00607	99,30	0,86628	0,12466	0,39982	686	358
Case 17	20000	6	1,37548	0,19526	0,31597	0,01098	98,71	0,83903	0,14701	0,52928	679	359
Case 18	25000	6	1,72035	0,19528	0,40390	0,01617	98,06	0,81559	0,16525	0,65763	673	360
Case 19	28000	6	1,92692	0,19542	0,45767	0,01943	97,64	0,80331	0,17427	0,73395	669	360
Case 20	30000	6	2,06478	0,19533	0,49533	0,02136	97,38	0,79287	0,18278	0,78399	666	360

Case 21	4000	8	0,27349	0,19576	0,05950	0,00010	99,99	0,89977	0,09788	0,10693	714	353
Case 22	6000	8	0,41135	0,19523	0,09051	0,00052	99,94	0,88672	0,11051	0,16032	713	353
Case 23	8000	8	0,54876	0,19512	0,12143	0,00143	99,84	0,88035	0,11596	0,21353	711	353
Case 24	10000	8	0,68662	0,19558	0,15161	0,00298	99,66	0,88278	0,11198	0,26734	709	354
Case 25	12000	8	0,82448	0,19535	0,18405	0,00460	99,47	0,87049	0,12265	0,32001	707	354
Case 26	15000	8	1,03150	0,19550	0,23243	0,00757	99,13	0,86005	0,13012	0,39927	705	355
Case 27	20000	8	1,37548	0,19526	0,31805	0,01272	98,49	0,83174	0,15328	0,52835	700	355
Case 28	25000	8	1,72035	0,19528	0,40502	0,01701	97,95	0,81245	0,16828	0,65721	698	355
Case 29	28000	8	1,92692	0,19542	0,45872	0,02014	97,55	0,80072	0,17687	0,73358	696	355
Case 30	30000	8	2,06478	0,19533	0,49764	0,02261	97,21	0,78784	0,18729	0,78301	691	356
Case 31	4000	10	0,27349	0,19576	0,05947	0,00018	99,98	0,90020	0,09780	0,10695	728	352
Case 32	6000	10	0,41135	0,19523	0,09058	0,00080	99,91	0,88580	0,11157	0,16030	726	352
Case 33	8000	10	0,54876	0,19512	0,11850	0,00203	99,77	0,91484	0,08131	0,21503	725	352
Case 34	10000	10	0,68662	0,19558	0,15203	0,00377	99,57	0,87953	0,11487	0,26716	723	353
Case 35	12000	10	0,82448	0,19535	0,18466	0,00552	99,37	0,86666	0,12599	0,31974	722	353
Case 36	15000	10	1,03150	0,19550	0,23338	0,00867	99,00	0,85543	0,13408	0,39885	720	353
Case 37	20000	10	1,37548	0,19526	0,31897	0,01351	98,40	0,82852	0,15615	0,52796	716	353
Case 38	25000	10	1,72035	0,19528	0,40718	0,01835	97,78	0,80671	0,17311	0,65621	713	354
Case 39	28000	10	1,92692	0,19542	0,46062	0,02120	97,41	0,79627	0,18070	0,73273	710	354
Case 40	30000	10	2,06478	0,19533	0,49764	0,02272	97,20	0,78775	0,18770	0,78312	709	354

Tabelle 20: Abmessungen des Rohrbündelreaktors und Thermalölabschätzung für 800-20000 kg CO₂/Tag

Abmessungen der hochskalierten Rohrbündelreaktoren (Triangle Pitch)									
ausgewählter Betriebspunkt	Input CO ₂	Rohranzahl N _T	Durchmesser Rohrbündel D _b	Innendurchmesser Hülle (10mm Abstand zum Rohrbündel)	Außendurchmesser Gehäuse bei s = 4mm Wandstärke	Volumenstrom Thermalöl	Volumenstrom Thermalöl	Querschnitt für Durchfluss	Fließ-Geschwindigkeit Thermalöl
-	kg/Tag	-	m	m	m	m ³ /h	l/min	m ²	m/s
1	800	81	0,239	0,259	0,267	53,533	892,221	0,032	0,462
1	1000	101	0,265	0,285	0,293	66,664	1111,068	0,038	0,484
1	10000	1011	0,778	0,798	0,806	666,641	11110,680	0,243	0,761
1	20000	2021	1,076	1,096	1,104	1333,282	22221,360	0,429	0,863
2	800	65	0,216	0,236	0,244	34,679	577,980	0,027	0,354
2	1000	81	0,240	0,260	0,268	43,433	723,878	0,032	0,374
2	10000	813	0,703	0,723	0,731	434,327	7238,776	0,204	0,592
2	20000	1626	0,972	0,992	1,000	868,653	14477,553	0,359	0,672
3	800	49	0,189	0,209	0,217	43,264	721,072	0,022	0,549
3	1000	61	0,210	0,230	0,238	54,207	903,444	0,026	0,580
3	10000	612	0,616	0,636	0,644	542,067	9034,442	0,162	0,932
3	20000	1223	0,851	0,871	0,879	1084,133	18068,883	0,285	1,058

11 Literaturverzeichnis

- [1] F. Graf, R. Schoof, and M. Zdrallek, Eds., *Power-to-Gas: Grundlagen – Konzepte – Lösungen*, 1st ed. Essen: Vulkan Verlag, 2021.
- [2] K. Ghaib and F.-Z. Ben-Fares, “Power-to-Methane: A state-of-the-art review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 433–446, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.
- [3] prakash, “Power-to-Methane: Current Scenario in EU,” *FutureBridge*, 10 Aug., 2021. <https://www.futurebridge.com/uncategorized/power-to-methane-current-scenario-in-eu/> (accessed: Apr. 27 2022).
- [4] A. Buttler and H. Spliethoff, “Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2440–2454, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [5] <https://www.dbi-gruppe.de/dbi-gruppe.html>, *DBI Gruppe*.
- [6] Umweltbundesamt, *Treibhausgase*. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.at/klima/treibhausgase> (accessed: Jan. 10 2022).
- [7] Österreichische Energieagentur, *Gaspreisindex - Österreichische Energieagentur*. [Online]. Available: <https://www.energyagency.at/fakten-service/energiepreise/gaspreisindex.html> (accessed: Jan. 10 2022).
- [8] B. Martin, “Erneuerbares-Gas-2040,”
- [9] *Nutzenergieanalyse*. [Online]. Available: https://pic.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/energie_und_umwelt/energie/nutzenergieanalyse/index.html (accessed: Jan. 19 2022).
- [10] A. Bazzanella and D. Krämer, Eds., *Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂: Ergebnisse der BMBF-Fördermaßnahme*. Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, 2017.
- [11] *Bundesnetzagentur - Presse - Power-to-Gas*. [Online]. Available: https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/2011/111122_PowerToGas.html (accessed: Jan. 24 2022).
- [12] Matthias Heymann, “Die Geschichte der Windenergienutzung S.54,” 1890-1990.
- [13] Matthias Heymann, “Die Geschichte der Windenergienutzung S.64-66,” 1890-1990.
- [14] Wikipedia, *Power-to-Gas*. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Power-to-Gas&oldid=219011821> (accessed: Jan. 24 2022).
- [15] R. Bonholzer, “Anwendung von Gaspermeation zur Produktgasaufbereitung in Power-to-Gas-Konzepten,”
- [16] *Biogas Netzeinspeisung: Brenntechnische Daten*. [Online]. Available: <https://www.biogas-netzeinspeisung.at/rechtliche-planung/einspeisung-in-das-oeffentliche-gasnetz/gasbegleitstoffe-brenntechnische-daten.html> (accessed: Jan. 26 2022).
- [17] ÖVGW G B210, “Regenerative Gase - Biogas,”
- [18] Ann Cornell, “Hydrogen production by electrolysis,”
- [19] K. Ghaib, “Wasserelektrolyse,” in *essentials, Das Power-to-Methane-Konzept: Von den Grundlagen zum gesamten System*, K. Ghaib, Ed., Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017, pp. 3–10.
- [20] K. Ghaib, Ed., *Das Power-to-Methane-Konzept: Von den Grundlagen zum gesamten System*. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.

- [21] T. Hamacher, "Wasserstoff als strategischer Sekundärenergieträger," in *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*, J. Töpler and J. Lehmann, Eds., 2nd ed., Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017, pp. 1–23.
- [22] M. Lehner, *Power-To-Gas*, 1st ed. Cham: Springer International Publishing AG, 2014. [Online]. Available: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=1782134>
- [23] A. Tremel, *Electricity-based Fuels*. Cham: Springer, 2018.
- [24] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [25] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, "Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 52, pp. 30470–30492, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- [26] FfE München, *Elektrolyse – Die Schlüsseltechnologie für Power-to-X - FfE München*. [Online]. Available: <https://www.ffe.de/veroeffentlichungen/elektrolyse-die-schluesseltechnologie-fuer-power-to-x/> (accessed: Jan. 31 2022).
- [27] Tom Smolinka *et al.*, "Studie IndWEDe Industrialisierung der Wasser-elektrolyse in -Deutschland: -Chancen und -Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und -Wärme,"
- [28] M. Klell, H. Eichseder, and A. Trattner, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung*, 4th ed. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018. [Online]. Available: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=5356050>
- [29] J. Fernando, "Capital Expenditure (CapEx)," *Investopedia*, 18 Nov., 2003. <https://www.investopedia.com/terms/c/capitalexpenditure.asp> (accessed: May 2 2022).
- [30] D. Parra, X. Zhang, C. Bauer, and M. K. Patel, "An integrated techno-economic and life cycle environmental assessment of power-to-gas systems," *Applied Energy*, vol. 193, pp. 440–454, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.02.063.
- [31] Katrin Salbrechter, Markus Lehner, Sascha Grimm, "Standardisierte Biogasaufbereitung und Methanisierung," 2021.
- [32] S. Rönsch *et al.*, "Review on methanation – From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [33] JKU, "Methanisierung von Wasserstoff," vol. 2014.
- [34] SM, CS, BG, LH, JK, and JMK, "Technischer_Stand_und_Flexibilität_des_Power-to-Gas-Verfahrens,"
- [35] A.-M. Wonneberger, "DVGW-1658 Abschlussbericht G 3-01-13 biologischen Methanisierung.indd,"
- [36] Marcel Frohreich, "Dynamische Simulation von flexiblen Power-to-Gas Systemen," vol. 2017.
- [37] M. Schmidt, "Technologiebericht 4.2a Power-to-gas (Methanisierung chemisch-katalytisch),"
- [38] Sandun D Fernando, "Insulin Analogues: Reviewing the Pros and Cons in Managing Diabetes Mellitus," *J Pharmacogenomics Pharmacoproteomics*, vol. 2, no. 3, 2011, doi: 10.4172/2153-0645.1000106.
- [39] A. Krammer, A. Medved, M. Peham, P. Wolf-Zöllner, K. Salbrechter, and M. Lehner, "Dual Pressure Level Methanation of Co-SOEC Syngas," *Energy Technol.*, vol. 9, no. 1, p. 2000746, 2021, doi: 10.1002/ente.202000746.
- [40] M. Götz *et al.*, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review," *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.

- [41] M. Held, D. Schollenberger, S. Sauerschell, S. Bajohr, and T. Kolb, "Power-to-Gas: CO₂ Methanation Concepts for SNG Production at the Engler-Bunte-Institut," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 92, no. 5, pp. 595–602, 2020, doi: 10.1002/cite.201900181.
- [42] J. Lefebvre, "Three-phase CO₂ methanation: methanation reaction kinetics and transient behavior of a slurry bubble column reactor,"
- [43] F. Rachow, "Prozessoptimierung für die Methanisierung von CO₂ - Vom Labor zum Technikum,"
- [44] Dominik Schollenberger, "Nutzung von Wabenreaktoren zur Methanisierung bei PtG-Prozessen," 2013.
- [45] J. Gao *et al.*, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 6, p. 2358, 2012, doi: 10.1039/C2RA00632D.
- [46] Ana Roza Medved, "Dissertation_Medved_Final,"
- [47] D. W. Green and M. Z. Southard, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th Edition*, 9th ed. New York, N.Y.: McGraw-Hill Education; McGraw Hill, 2019. [Online]. Available: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071834087>
- [48] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, and A. Orth, "Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system," *Energ Sustain Soc*, vol. 4, no. 1, 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [49] G. A. Mills and F. W. Steffgen, "Catalytic Methanation," *Catalysis Reviews*, vol. 8, no. 1, pp. 159–210, 1974, doi: 10.1080/01614947408071860.
- [50] S. OZDOGAN, "Carbon and carbon monoxide hydrogenation on nickel: Support effects," *Journal of Catalysis*, vol. 83, no. 2, pp. 257–266, 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90053-2.
- [51] C. BARTHOLOMEW, "Effects of support on the kinetics of carbon hydrogenation on nickel," *Journal of Catalysis*, vol. 91, no. 1, pp. 78–84, 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90290-8.
- [52] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, 1-2, pp. 17–60, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [53] M. Kiskinova and D. Goodman, "Modification of chemisorption properties by electronegative adatoms: H₂ and CO on chlorided, sulfided, and phosphided Ni(100)," *Surface Science*, vol. 108, no. 1, pp. 64–76, 1981, doi: 10.1016/0039-6028(81)90358-7.
- [54] T. Nguyen, L. Wissing, and M. S. Skjøth-Rasmussen, "High temperature methanation: Catalyst considerations," *Catalysis Today*, vol. 215, pp. 233–238, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.03.035.
- [55] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, and S. M. Biollaz, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009," *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1763–1783, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.01.027.
- [56] S. Rönsch and A. Ortwein, "Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 83, no. 8, pp. 1200–1208, 2011, doi: 10.1002/cite.201100013.
- [57] D. Schlereth, P. J. Donaubaue, and O. Hinrichsen, "Metallic Honeycombs as Catalyst Supports for Methanation of Carbon Dioxide," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 38, no. 10, pp. 1845–1852, 2015, doi: 10.1002/ceat.201400717.
- [58] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [59] J. Werther, "Fluidized-Bed Reactors," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [60] M. Götz, "Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor," 2014.

- [61] DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., “store-and-go Roadmap,” Oct. 2020.
- [62] R. Schlautmann *et al.*, “Renewable Power-to-Gas: A Technical and Economic Evaluation of Three Demo Sites Within the STORE&GO Project,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 93, no. 4, pp. 568–579, 2021, doi: 10.1002/cite.202000187.
- [63] Andreas Zauner, “Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization: D7.7,”
- [64] C&CS catalysts & chemical specialties GmbH, “Catalogue_Catalysts & Chemical Specialties,” 2020. [Online]. Available: www.candcs.de
- [65] Binderbauer P., “Dokumentation des Prozessleitsystems der Versuchsanlage zur chemischen Methanisierung,” Bachelorarbeit, 2017.
- [66] Dalemans Gas Detection, “D 420 Toxische Gase und Sauerstoffdetektor,” [Online]. Available: http://www.dalemans.com/downloads/dalemans-ft-detd-420_d_def_low_v1r1_de.pdf
- [67] Rechtsinformationssystem des Bundes (RIS), “Grenzwerteverordnung Stoffliste Anhang I/2021,” [Online]. Available: https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/Bundesnormen/NOR40232501/II_156_2021_Anhang_I_2021.pdf
- [68] Dalemans Gas Detection, “DAX 420 Knallgasdetektor,” [Online]. Available: http://www.dalemans.com/downloads/dalemans-ft-detdax420_d_v2r0_de.pdf
- [69] L. Kiewidt and J. Thöming, “Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation,” *Chemical Engineering Science*, vol. 132, pp. 59–71, 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.03.068.
- [70] T. J. Kukurugya Jan, *Matlab*. Technical Univeristy of Kosice, 2011. Accessed: Nov. 28 2011.
- [71] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, *VDI-Wärmeatlas: S. 653; S. 1523 ff.*, 11th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.
- [72] A. Krammer, M. Peham, and M. Lehner, “2D heterogeneous model of a polytropic methanation reactor,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 62, p. 102059, 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102059.
- [73] S. Rönsch, J. Köchermann, J. Schneider, and S. Matthischke, “Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 2, pp. 208–218, 2016, doi: 10.1002/ceat.201500327.
- [74] E. Tsotsas and E.-U. Schlünder, “Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall,” *Chemical Engineering Science*, vol. 45, no. 4, pp. 819–837, 1990, doi: 10.1016/0009-2509(90)85005-X.
- [75] Karim Khodier, “Experimentelle Untersuchung und Simulation der Methanisierung von Kuppelgasen aus integrierten Hüttenwerken,” 2016. Accessed: Nov. 4 2016.
- [76] J. KLOSE, “Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst,” *Journal of Catalysis*, vol. 85, no. 1, pp. 105–116, 1984, doi: 10.1016/0021-9517(84)90114-3.
- [77] J. Xu and G. F. Froment, “Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics,” *AIChE J.*, vol. 35, no. 1, pp. 88–96, 1989, doi: 10.1002/aic.690350109.
- [78] J. Zhang, N. Fatah, S. Capela, Y. Kara, O. Guerrini, and A. Y. Khodakov, “Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas,” *Fuel*, vol. 111, pp. 845–854, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.057.
- [79] R. Brogan, “SHELL AND TUBE HEAT EXCHANGERS,” in *A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering*: Begellhouse, 2006.

-
- [80] John E. Edwards, "Design and Rating of Shell and Tube Heat Exchangers: MNL 032A," Aug. 2008.