

Verhalten eines wandgekühlten Festbettreaktors zur CO₂-Methanisierung bei instationären Betriebsbedingungen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Genehmigte Dissertation

von

Georg Simon Tauer, M.Sc.

aus

Bayreuth

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Peter Wasserscheid

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Oktober 2021

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth
2021

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. eingereicht und akzeptiert:

Beiträge in Fachzeitschriften

- G. Tauer, C. Kern, and A. Jess: Transient Effects during Dynamic Operation of a Wall-Cooled Fixed-Bed Reactor for CO₂ Methanation, *Chem. Eng. Technol.* 11 (2019), 2401-2409

Tagungs- und Kongressbeiträge

Posterbeiträge

- G. Tauer, J. Schmitt, C. Kern, A. Jess: *Transient CO₂ methanation on a nickel catalyst*, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2018, Würzburg, 07.-09. Mai 2018
- G. Tauer, C. Kern, A. Jess: *Effects of a Changing Volume Flow on the Transient Methanation of CO₂ in a Wall-Cooled Fixed-Bed Reactor*, DGMK-conference 2017-2, Dresden, 9.-11. Oktober 2017
- G. Tauer, C. Kern, A. Jess: *Effects of a Changing Volume Flow on the Transient Methanation of CO₂ in a Wall-Cooled Fixed-Bed Reactor*, MultiMod Summer School 2017, Porto Carras, 18.-22. September 2017
- G. Tauer, A. Duerksen, C. Kern, A. Jess: *Kinetic study of CO₂ methanation for modeling a Wall-Cooled Fixed-Bed Reactor under transient operation*, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017, Würzburg, 22-24. Mai 2017
- G. Tauer, C. Kern, A. Jess: *Influence of Transient Conditions on the Methanation of CO₂ from Biogas with Regenerative Hydrogen in a Wall-Cooled Fixed-Bed Reactor*, DGMK-conference 2016-3, Berlin, 26.-28. September 2016

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	VI
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Technik.....	3
2.1 Power-to-Gas als Strategie der Energiespeicherung	3
2.1.1. Grundlagen des Power-to-Gas-Konzepts.....	3
2.1.2. Aufbau einer Power-to-Gas Anlage.....	5
2.2 CO ₂ Methanisierung	9
2.2.1. Kinetische und thermodynamische Limitierung	9
2.2.2. Katalysatoren für die Methanisierung	12
2.2.3. Reaktionsmechanismen auf der Katalysatoroberfläche.....	12
2.3 Kinetische Ansätze.....	14
2.3.1. Adsorption auf der Katalysatoroberfläche.....	14
2.3.2. Kinetische Ansätze zur Beschreibung der CO ₂ -Methanisierung	15
2.3.3. Beschreibung der Adsorptionskinetik mit dem Linear-Driving-Force-Ansatz.....	17
2.4 Modellierung von wandgekühlten Festbettreaktoren.....	18
2.4.1. Allgemeine Differentialgleichungen zur Modellierung	18
2.4.2. Eindimensionale und zweidimensionale Betrachtung eines wandgekühlten Methanisierungs-Festbettreaktors	19
2.4.3. Berechnung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit.....	20
2.5 Instationäre Untersuchungen zur CO ₂ und CO Methanisierung	21
2.5.1. Kinetische Untersuchungen	21
2.5.2. Instationär modellierte Reaktoren	23
3 Umfang der Arbeit.....	27
4 Experimentelle Methoden und Modellierung	29
4.1 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung.....	29
4.1.1. Versuchsanlage für die experimentelle Ermittlung des formalkinetischen Ansatzes.....	29
4.1.2. Versuchsanlage für instationäre und isotherme Messungen	31
4.1.3. Thermogravimetrische Messung der Adsorptionsisotherme von Wasser unter Reaktionsbedingungen	32
4.1.4. Versuchsanlage für stationäre und instationäre Messungen am wandgekühlten Rohrreaktor	33
4.1.5. Methoden zur Katalysatorcharakterisierung	35
4.2 Versuchsauswertung.....	35
4.2.1. Messgrößen.....	35

4.2.2.	Auswertung kinetischer Daten.....	37
4.3	Modellierungsmethoden	37
4.3.1.	Annahmen und Vereinfachungen.....	37
4.3.2.	Massen- und Energiebilanzen.....	38
4.3.3.	Wärmeübergangs- und Stoffparameter	39
5	Versuchsergebnisse und Diskussion	43
5.1	Katalysatorcharakterisierung	43
5.2	Ermittlung eines formalkinetischen Ansatzes unter stationären Bedingungen	44
5.2.1.	Bestimmung der Reaktionsordnungen von CO ₂ und H ₂	44
5.2.2.	Bestimmung der Adsorptionenthalpien, Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors des Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatzes ohne Produktinhibierung	45
5.2.3.	Inhibierung der Methanisierung durch die Produkte H ₂ O und CH ₄	49
5.3	Untersuchungen zur intrinsischen Reaktionskinetik unter instationären und isothermen Bedingungen.....	54
5.3.1.	Einfluss des CO ₂ Partialdrucks.....	54
5.3.2.	Einfluss des H ₂ Partialdrucks	56
5.3.3.	Einfluss des H ₂ O Partialdrucks.....	57
5.3.4.	Einfluss der stöchiometrischen Partialdruckänderung der Edukte	60
5.3.5.	Reaktionsstart mit wasserbeladener Katalysatoroberfläche	61
5.4	Thermogravimetrische Wasserdampf-Adsorptionsmessungen unter Reaktionsbedingungen.....	63
5.4.1.	Vorstellung der Methode	63
5.4.2.	Bestimmung der Wasserdampf-Adsorptionsisothermen.....	65
5.4.3.	Modellierung der TGA-Messungen.....	66
5.4.4.	Modellierung des isothermen Festbettreaktors unter Berücksichtigung der Wasseradsorption	68
5.5	Modellierung eines wandgekühlten Rohrreaktors unter stationären Bedingungen	71
5.5.1.	Bildung eines 1-dimensionalen stationären Modells	71
5.5.2.	Korrektur des Modells	76
5.6	Instationäre Untersuchungen am wandgekühlten Rohrreaktor	79
5.6.1.	Adsorption der kinetisch relevanten Edukte und Produkte.....	79
5.6.2.	Entwicklung eines instationären Reaktormodells mit H ₂ O-Adsorption auf der Katalysatoroberfläche bei stufenartigem Lastwechsel	80
5.6.3.	Verifizierung des Reaktormodells mit Wasseradsorption bei konstant ansteigendem Lastwechsel	93
5.6.4.	Verifizierung des Reaktormodells mit Wasseradsorption mit einem hochkonzentrierten, stöchiometrischen H ₂ /CO ₂ Gemisch.....	95
5.6.5.	Warmstart mit stöchiometrischem H ₂ /CO ₂ -Gemisch.....	96

5.7	Einfluss der Modellierung mit und ohne Wasseradsorption auf das Zündverhalten	99
6	Zusammenfassung	105
7	Summary and outlook	111
8	Literaturverzeichnis.....	119
9	Anhang	129
9.1	Ergänzende Messungen	129
9.2	Koeffizienten zur Berechnung von Stoffeigenschaften.....	138
9.3	Abschätzung der Diffusionslimitierung mit Hilfe des Thiele-Moduls	139
	Danksagung	143

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen:

BET	Brunauer, Emmet, Teller
DSC	dynamische Differenzialkalorimetrie
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
PtG	Power-to-Gas
STP	Normbedingungen nach IUPAC (100 kPa, 273,15 K)
TGA	thermogravimetrische Analyse
TWh	Terawattstunde

Symbole (latein):

Symbol	Bedeutung	Einheit
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_{\text{ads}}H$	Adsorptionsenthalpie	J mol^{-1}
c_p	Wärmekapazität	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
k_d	gesamtheitlicher Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
M	molare Masse	kg mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
Nu	Nußelt-Zahl	
p	Druck	bar
Pe	Péclet-Zahl	
R	Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
u	Gasgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
x	Strecke	m
X	Beladung	$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$
X_{CO_2}	CO_2 -Umsatz	
y	Volumenanteil	

Symbole (griechisch):

Symbol	Bedeutung	Einheit
Δ	Differenz	
ε	Porosität	
η	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

ν	stöchiometrischer Vorfaktor	
ρ	Dichte	kg m^{-3}
τ	Tortuosität	
τ'	modifizierte Verweilzeit	$\text{s} \cdot \text{kg m}^{-3}$
ψ	Schüttungsporosität	
ω_0	Konstante für den Ansatz nach Astakhov und Dubinin	

Indizes:

Symbol (tiefgestellt)	Bedeutung
ads	adsorbiert
ad	adiabat
akt	aktuell
Ar	Argon
ax	axial
bed	Festbett
CH ₄	Methan
cool	Kühl-/Wandtemperatur Reaktor
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
d	Durchmesser
eff	effektiv
f	Fluid
g	Gas
gem	Gemisch
GGW	Gleichgewicht
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
He	Helium
i	Komponente
kat	Katalysator
Kn	Knudsen
krit	kritisch
L	Leerrohr
LDF	Linear Driving Force
m	Masse
mo	monomolekular
N ₂	Stickstoff
nass	Reaktionsgas nass (mit H ₂ O)
norm	normiert
ox	oxidiert
p	Partikel
r	Reaktor
rad	radial

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

red	reduziert
sat	Sattdampfdruck
sch	Schüttung
t	Zeit
tr	trocken
tot	total
u	Umgebung
V	Volumen
w,i	Wand innen

1 Einleitung

Der globale Anteil von Kohlendioxid in der Atmosphäre nimmt seit Beginn der Industrialisierung stetig zu und hat 2019 einen Wert von ca. 410 ppm erreicht [1, 2]. Aufgrund der Zunahme der Weltbevölkerung und einer (im globalen Mittel) steigenden Industrialisierung wird auch der Weltenergiebedarf weiter ansteigen [3]. Da der globale Energiebedarf bis heute hauptsächlich durch die fossilen Energieträger Erdöl, Erdgas und Kohle bereitgestellt wird, ist mit einem weiteren Anstieg der Kohlendioxidemissionen zu rechnen und den damit verbundenen Folgen. Daher ist es notwendig die fossilen Energieträger Erdgas, Erdöl und Kohle durch den Ausbau und die verstärkte Nutzung von regenerativen Energien zu ersetzen [1, 4, 5]. Zur Substitution fossiler Brennstoffe werden derzeit zumeist Windenergie, Photovoltaik und Kernenergie verwendet [6]. In Deutschland wurden in den letzten Jahren vor allem Windenergie und Photovoltaik stark ausgebaut [7]. Beide Technologien zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Energie nur fluktuierend bereitstellen und nicht kontinuierlich und bedarfsorientiert produzieren können [8–10].

Während zur Pufferung von kurzzeitigen Energieproduktions- und Verbrauchsspitzen verschiedene Technologien existieren, gibt es zur langfristigen Speicherung im großen Maßstab derzeit keine Alternative zu chemischen Energieträgern [1, 11]. Hierbei wird nach dem Power-to-Gas-Konzept Wasser durch Elektrolyse in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Aufgrund der aufwendigen Speicherung von Wasserstoff und seiner geringen Energiedichte kann H_2 anschließend mit CO_2 zu Methan umgesetzt werden [12]. Dieses so genannte synthetische Erdgas kann wiederum in das Erdgasnetz und seine angeschlossenen Speicher eingespeist werden und damit fossiles Erdgas substituieren. Bei Bedarf kann das synthetisch hergestellte Erdgas (SNG) sowohl zurückverstromt als auch im Wärme- und Verkehrssektor genutzt werden. Durch die Herstellung von synthetischem Erdgas wird weiterhin die Möglichkeit einer Sektorenkopplung zwischen dem Strom- und Gasnetz geschaffen.

Der Wasserstoffspeicher ist der zweit teuerste Investitionsposten einer Power-to-Gas-Anlage. Um diese Kosten zu minimieren, muss die Betriebsweise der PtG-Anlage an die Bereitstellung erneuerbarer Energien und somit der Verfügbarkeit von günstigem Strom gekoppelt werden, woraus sich eine dynamische Betriebsweise ergibt [13]. Der hieraus resultierende instationäre Reaktorbetrieb ist eine Herausforderung, da die Methanisierung eine stark exotherme Reaktion ist. Hier ist also zwingend eine zuverlässige Wärmeabfuhr notwendig, um ein thermisches Durchgehen des Reaktors zu verhindern [14].

Für die dynamische Betriebsweise von Reaktoren sind verschiedene instationäre Phänomene in der Literatur beschrieben, die den stabilen Reaktorbetrieb beeinflussen können [15]. Um den dynamischen Betrieb eines Methanisierungsreaktors zu simulieren, existieren Modellierungen, die jedoch stationäre kinetische Ansätze zu Grunde legen. Parallel berichten andere Autoren von instationären kinetischen Effekten bei der Methanisierung, was in der Konsequenz bedeutet, dass sich der Katalysator nicht so verhält, wie es stationäre kinetische Ansätze vorhersagen. Da noch keine instationäre Kinetik für die Methanisierung veröffentlicht wurde, muss ein verlässliches dynamisches Modell hinsichtlich seiner instationären Effekte auf der Katalysatoroberfläche validiert werden [16].

In dieser Arbeit wurden daher sowohl instationäre kinetische Effekte unter isothermen Bedingungen als auch das instationäre Reaktorverhalten des polytropen wandgekühlten Rohrreaktors experimentell näher untersucht und die Ergebnisse miteinander verknüpft. In Verbindung mit einem Reaktormodell sollte so ein mehrskaliger Einblick in das dynamische Verhalten des Methanisierungsreaktors ermöglicht werden.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Einbettung des Power-to-Gas Konzeptes im Energiemarkt eingegangen und es werden die dabei verwendeten Technologien vorgestellt. Danach wird auf die kinetische und thermodynamische Limitierung der CO₂-Methanisierung sowie postulierte Reaktionsmechanismen und kinetische Ansätze eingegangen. Abschließend wird die Modellierung wandgekühlter Festbettreaktoren vorgestellt, und es werden instationäre kinetische Untersuchungen sowie die dynamische Modellierung von Methanisierungsreaktoren betrachtet.

2.1 Power-to-Gas als Strategie der Energiespeicherung

2.1.1. Grundlagen des Power-to-Gas-Konzepts

Auf der Weltklimakonferenz 2015 in Paris haben sich die teilnehmenden Staaten auf das Ziel geeinigt, den globalen Temperaturanstieg auf 1,5 Grad gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter zu beschränken [17]. Hierfür ist es nötig, die Freisetzung von Treibhausgasen, insbesondere Kohlenstoffdioxid aus fossilen Rohstoffen wie Kohle, Erdöl und Erdgas, zu reduzieren. Aus diesem Grund und der begrenzten Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe ist es notwendig diese zu substituieren und den Energiebedarf aus regenerativen Energien zu decken. Die Bereitstellung erneuerbarer Energien ist sehr stark von der geographischen Lage des Einsatzortes und des Einsatzzweckes abhängig. Der regenerative Anteil am Endenergieverbrauch in Deutschland lag 2019 bei 42 % (\cong 225 TWh) im Stromsektor, 15 % (\cong 176 TWh) in der Wärmebereitstellung und 6 % (\cong 37 TWh) im Bereich des Verkehrs [7]. Die Hauptanteile innerhalb des „regenerativen“ Stromsektors setzen sich zusammen aus Windkraft (52 %), Photovoltaik (20 %), sowie Biogas (12 %) und Wasserkraft (8 %). Im Wärmesektor werden Holz und Holzkohle mit einem Anteil von über 60 %, bei einem Gesamtanteil der Biomasse am regenerativen Anteil von 86 % genutzt. Biodiesel und Bioethanol sind im Verkehrssektor mit 84 % des erneuerbaren Anteils vertreten [7]. Während im Wärme- und Verkehrssektor chemische Energieträger dominieren und derzeit wenig substituiert werden, ist es im Stromsektor möglich diese mit Windkraft und Photovoltaik weitgehend zu ersetzen; jedoch reicht der Status Quo nicht aus. Die EU strebt eine Reduzierung des CO₂-Ausstoßes von 80 % gegenüber 1990 an [18]. Im Stromsektor bedeutet das einen weiteren Ausbau von Windkraft und Photovoltaik, da das Ausbaupotential an Wasserkraft in Deutschland geographisch bedingt weitgehend erschöpft ist [7]. Photovoltaik sowie Windkraft produzieren jedoch nicht bedarfsorientiert und die Energiebereitstellung ist folglich vom Wetter abhängig. Diese Fluktuation kann derzeit noch durch Lastenmanagement geregelt werden, welches die Energieerzeugung an die Energienutzung anpasst. Das bedeutet aber, dass in Zeiten überschüssiger Energieproduktion eine kostspielige Abregelung von Produzenten bzw. eine Zuschaltung von Großverbrauchern nötig ist und in Bedarfszeiten umgekehrt eine Abschaltung von Großverbrauchern durchgeführt werden muss und zusätzlich regelbare Erzeuger, wie z.B. BHKWs und Gaskraftwerke zugeschaltet werden müssen.

Bei einem weiteren Ausbau von Windkraft und Photovoltaik werden zudem Energiespeicher benötigt, um große Mengen regenerativer Energie aufzunehmen und bei Bedarf wieder in das

Stromnetz einzuspeisen. Möglich sind hier Pumpwasserspeicher, Druckluftspeicher, Flowbatterien oder Power-to-Gas, d.h. die Speicherung in den chemischen Energieträgern Wasserstoff und/oder Methan [19]. Gegenüber den anderen genannten Speichern, bei denen zwar vergleichsweise hohe Kapazitäten, aber nur eine geringe Ausspeicherdauer von wenigen Tagen rentabel sind, können Methan und in gewissen Mengen auch Wasserstoff in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden; die existierenden Poren- und Kavernenspeicher mit einer Speicherkapazität (2019) von 259 TWh (entspricht 22 Mio. Tonnen Erdöläquivalenten) lassen sich auf diesem Wege nutzen [20, 21]. Somit übertrifft Power-to-Gas nicht nur hinsichtlich der Ausspeicherdauer sondern auch in der Kapazität alle anderen Speicherarten [1]. Zudem findet damit eine Sektorenkopplung zwischen dem Strom- und dem Gasnetz statt, wodurch der Anteil regenerativ erzeugter chemischer Energieträger im Wärme- und Verkehrssektor erhöht werden kann. Die Funktionsweise des Power-to-Gas-Konzepts zeigt Abbildung 2-1.

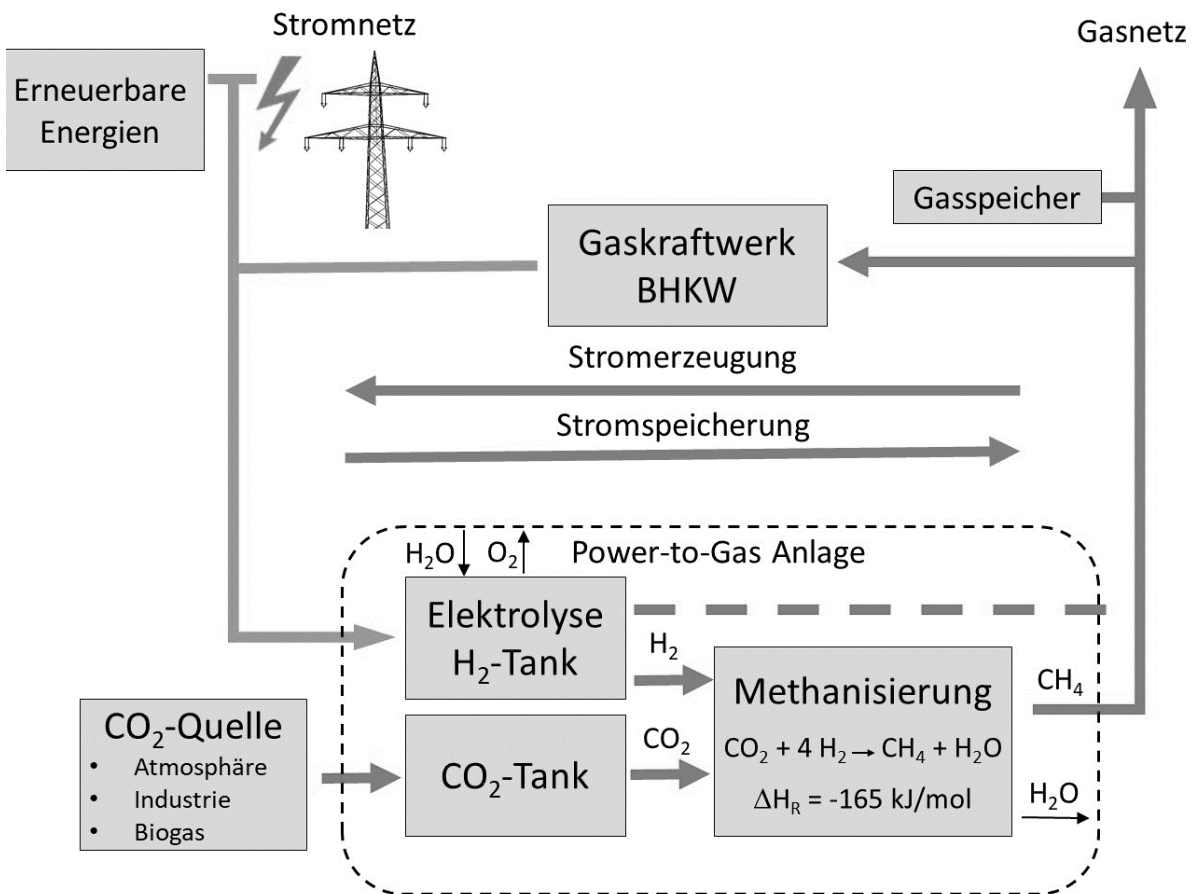


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Power-to-Gas-Prozesses nach [1].

Durch Elektrolyse findet eine Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff statt. Der entstehende Wasserstoff kann teilweise dem Gasnetz zugeführt werden, oder mit CO₂ in einem nachgeschalteten Prozess zu Methan, also synthetischem Erdgas (SNG), umgesetzt und anschließend ins Erdgasnetz eingespeist werden. Die H₂- und CO₂-Tanks dienen zur Zwischenspeicherung der Gase, da die Methanisierung abhängig von der fluktuierenden Wasserstoffproduktion ist. Methan aus dem Power-to-Gas-Verfahren kann fossiles Erdgas ohne Be-

schränkungen substituieren, wodurch die vorhandene Infrastruktur, Speicher- und Anwendungstechnologien genutzt werden können [1]. Bei Bedarf lässt es sich in einem Gaskraftwerk oder BHKW wieder zur Strom- und auch Wärmeerzeugung einsetzen.

Die Einspeisung von Wasserstoff ohne anschließende Methanisierung hat u.a. den Vorteil, dass kein CO₂ benötigt wird und damit Kosten eingespart werden können. Der maximale H₂-Anteil ist in der DVGW 262 mit 1 bis 5 Vol. %, je nach Einsatzzweck und Einspeiseort, festgelegt. Eine Toleranzerhöhung des Wasserstoffanteils auf 10 % ist anvisiert [1, 22], hängt jedoch insbesondere davon ab wie die angeschlossenen Verbraucher und die Gasinfrastruktur angepasst werden können. Hervorzuheben sind hierbei Gasturbinen, die einen maximalen Wasserstoffanteil von 1 % erlauben, sowie Porenspeicher, in denen nach Möglichkeit kein Wasserstoff gelagert werden soll, da dieser mit der Gesteinsmatrix der Lagerstätte reagieren und durch Mikroorganismen umgesetzt werden kann (u.a. zu H₂S). Weiterhin sind CNG-Tanks (CNG: Compressed Natural Gas) von Fahrzeugen nur bis zu einem Wasserstoffanteil von 2 % zugelassen, da eine Überschreitung den Strahl verspröden kann [1]. Weiterhin wird durch die Zumischung von Wasserstoff zu Erdgas/Methan die Energiedichte herabgesetzt und damit der Brennwert pro Normkubikmeter verringert; dies kann jedoch toleriert werden, solange der Brennwert innerhalb der Grenzen der DVGW 260 liegt [23]. Eine Einspeisung von Wasserstoff unterhalb der Beimischungsgrenze ist aber zu bevorzugen, da ein weiterer Prozessschritt vermieden und somit Kosten und Wirkungsgradverluste verringert werden. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass bei geringem Erdgasfluss die Beimischungsgrenze lokal schnell erreicht ist und bei höheren Einspeisemengen nicht auf die Methanisierung und Einspeisung von Methan verzichtet werden kann.

2.1.2. Aufbau einer Power-to-Gas Anlage

Der Aufbau einer Power-to-Gas-Anlage besteht aus der Bereitstellung von Einsatzmaterialien, die produziert (H₂) oder aufgereinigt (CO₂) werden müssen, den entsprechenden Tanks und einem Methanisierungsreaktor. Nachfolgend werden die Quellen für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, der Methanisierungsreaktor und das Gesamtsystem näher betrachtet.

Wasserstoff-Quelle

Die Hauptquelle von regenerativem Wasserstoff ist die Elektrolyse von Wasser mit regenerativ erzeugtem Strom. Hierbei werden drei Arten von Elektrolyseuren unterschieden.

- *Alkalische Elektrolyse (Alkaline electrolysis, AEL)*

Die alkalische Elektrolyse ist ein etabliertes und industriell erprobtes Standardverfahren mit hoher Kapazität und Standzeiten von bis zu 15 Jahren [24]. Beide Halbzellen sind durch eine ionenleitende Membran getrennt, in denen Wasser zirkuliert. Die Leitfähigkeit wird durch die Zugabe von KOH (25 - 30 Gew.-%) erhöht [25]. Das System besitzt einen Wirkungsgrad zwischen 60 und 71 % [26], unter optimalen Betriebsbedingungen bis zu 82 % [1]. Die Teillastfähigkeit ist sehr eingeschränkt; ein Unterschreiten von 25 bis 50 % der Leistung ist nicht möglich und die Anfahrzeit beträgt 30 Minuten [27], wodurch der dynamische Betrieb eingeschränkt wird [1, 25, 26].

- *Membranelektrolyse (Proton Exchange Membrane Electrolysis, PEM)*
Die PEM-Elektrolyse mit größerer Leistung ist erst seit den letzten 10 Jahren kommerziell erhältlich [28]. Hierbei werden durch eine protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran, auf denen die Elektroden aufgebracht sind, die Halbzellen voneinander getrennt. Die Vorteile gegenüber der alkalischen Elektrolyse liegen in einem erhöhten Wirkungsgrad (67-82 %) [1], einem schnellen Anfahrverhalten, der Teillastfähigkeit (0 - 100 %) sowie einer höheren Gasreinheit und höheren Elektrolysedrücken [13, 26, 28]. Dadurch sind PEM-Elektrolysen für den Einsatz unter dynamischen Bedingungen sehr gut geeignet, jedoch beschränkt die Polymermembran die Lebensdauer und sie sind durch das benötigte Elektrodenmaterial (Pt, Ru, Ir) kostenintensiver [4].
- *Hochtemperaturelektrolyse (Solid oxide electrolyser cell, SOEC)*
In der Hochtemperaturelektrolyse wird Wasserdampf anstelle von flüssigem Wasser bei Betriebstemperaturen von 700 bis 1000 °C gespalten. Die Halbzellen werden durch eine keramische Membran aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid getrennt. Die Elektroden sind direkt mit der Membran verbunden, durch die O²⁻-Ionen von der nickel dotierten Kathode zur Anode, die mit Lanthanperowskiten stabilisiert wird, transportiert werden [25]. SOECs sind derzeit noch in der Entwicklungsphase und erste Demonstrationsanlagen wurden erst 2016 in Betrieb genommen [28]. Ihre Last ist dynamisch anpassbar [29], jedoch unter möglichst geringer thermischer Belastung der Keramik [4]. Der Wirkungsgrad liegt im Bereich der PEM-Elektrolyse [1], jedoch kann zur Überwindung des Phasenübergangs von flüssig zu gasförmig und zum Erreichen der Betriebstemperatur Wärmeenergie aus anderen Prozessen eingespeist werden. Daher ist diese Elektrolyse in Kombination mit exothermen Prozessen, wie der Methanisierung von CO₂, durch einen erhöhten Gesamtwirkungsgrad der Anlage den anderen beiden Elektrolysemethoden überlegen und für Power-to-Gas-Anlagen hochattraktiv [30, 31].

Kohlenstoffdioxid-Quelle

Obwohl CO₂ im Gegensatz zu H₂ nicht durch Energieeinsatz erzeugt werden muss und viele mögliche Quellen existieren, sind die Kosten für die Aufreinigung und Bereitstellung von reinem CO₂ entscheidend für seinen Einsatz in Power-to-Gas-Anlagen [32].

Industrieprozesse

Grundsätzlich können CO₂-Emissionen aller Industrieprozesse nach entsprechender Aufreinigung in einer Power-to-Gas-Anlage genutzt werden. CO₂-Konzentration und Reinheit beeinflussen hierbei maßgeblich die Effizienz und damit die Attraktivität dieser Stoffströme [33]. Häufig diskutiert werden daher Kohlekraftwerke (35 - 46 €/t_{CO2}), Stahlerzeugung (26 - 41 €/t_{CO2}), Ammoniaksynthese (23 - 54 €/t_{CO2}) und die Zementherstellung (33 - 69 €/t_{CO2}) als CO₂-Quellen [32, 33]. Während bei der Zementherstellung Kohlendioxid unter anderem durch Zersetzung von Kalkstein produziert wird und damit unvermeidbar ist, werden die CO₂-Emissionen der anderen Prozesse von fossilen Energieträgern verursacht, weshalb alternative CO₂-Quellen langfristig zu bevorzugen sind [33, 34]. Beispielsweise fällt bei der Ammoniaksynthese CO₂ als Abfallprodukt bei der Herstellung großer Mengen von Wasserstoff aus der

Dampfreformierung, der Rückreaktion der Methanisierung, an. Die Nutzung fossiler CO₂-Quellen kann für eine Übergangsperiode sinnvoll sein, jedoch ist für eine langfristige Lösung die Gewinnung aus Biomasse oder Luft zu bevorzugen [34].

Biomasse

Als biogene CO₂-Quelle wird derzeit primär Biogas (5 - 9 €/t_{CO2}), das durchschnittlich aus 60 % Methan und 40 % CO₂ besteht, genutzt [32, 33]. Zusätzliche Spurengase (< 1 %) wie H₂S, Chloride, Ammoniak oder Siloxane werden über Filtereinheiten abgetrennt [35]. Aus dem aufgereinigten Gasstrom kann reines CO₂ über eine Druckwechseladsorption gewonnen, oder das mit Methan „verdünnte“ CO₂ (also das gereinigte Biogas) kann direkt dem Methanisierungsreaktor zugeführt werden [22, 36, 37]. Eine weitere Bereitstellung von CO₂ erfolgt aus der Bioethanolherstellung (5 - 9 €/t_{CO2}), aus Fermentationsprozessen oder durch Holzvergasung [1, 33, 36, 38, 39].

Atmosphäre

Der enorme Vorteil von Luft als CO₂-Quelle ist die Standortunabhängigkeit. Die Kosten sind aufgrund des geringen Anteils von ca. 400 ppm und der mit der Abtrennung verbundenen hohen Energiekosten für diese kleinen Anteile vergleichsweise hoch (150 - 320 €/t_{CO2}); jedoch werden bei einem großflächigen Einsatz dieser Technologie Kosten von unter 100 €/t_{CO2} prognostiziert [29, 33, 40]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass auch an einer CO₂-Gewinnung aus Meerwasser geforscht wird [41, 42].

Methanisierungsreaktor

Sabatier und Senderens entdeckten 1902 die katalytische Methanisierung von Kohlendioxid mit Wasserstoff [43]. Die Reaktion (siehe Gl. (2.1)) ist exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von -165 kJ·mol⁻¹, was 20,5 % des Heizwertes des eingesetzten Wasserstoffs entspricht [44].



Hierbei werden meistens Nickelkatalysatoren eingesetzt. Auf weitere katalytisch aktive Metalle, Trägermaterialien und die Deaktivierung wird in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen. Neben der katalytischen Methanisierung ist auch eine biologische Methanisierung möglich; der Vorteil liegt in den moderaten Temperaturen (20 - 70 °C), drucklosem Betrieb und der Unempfindlichkeit für Verunreinigungen (z.B. Schwefel) [13, 45]. Von Nachteil sind die Stofftransportlimitierung durch den Übergang von der Gas- in die Flüssigphase, eine niedrige Löslichkeit von H₂ in Wasser sowie eine Zufütterung von Nährstoffen und eine geringe Lastflexibilität [13, 45]. Weiterhin kann die freiwerdende Reaktionsenthalpie aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus praktisch nicht für weitere Prozesse genutzt werden.

Aus thermodynamischen Gründen begünstigen niedrige Temperaturen und höhere Drücke einen hohen Umsatz (vgl. Kap. 2.2.1). Daher muss bei der katalytischen Methanisierung in einer Power-to-Gas-Anlage eine effektive Wärmeabfuhr aus dem Reaktor gewährleistet werden. Weiterhin wird eine dynamische Betriebsweise bevorzugt, da die Bereitstellung von regenerativem Wasserstoff an die Verfügbarkeit von preiswertem Strom gekoppelt ist und damit die kostenintensiven Speichertanks für Wasserstoff kleiner ausfallen können [13, 46].

Im Folgenden werden die gängigen Reaktorsysteme für die CO₂-Methanisierung hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile beim Einsatz in einer Power-to-Gas-Anlage kurz diskutiert.

Festbettreaktor

Bereits seit Jahrzehnten wird synthetisches Erdgas (SNG) durch Vergasung von Kohle und anschließender CO-Methanisierung großtechnisch in adiabaten Festbettreaktoren nach dem TREMP oder Lurgi-Verfahren hergestellt. Hierbei werden mehrere Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung des Produktgases in Reihe geschaltet, um einen hohen Umsatz zu erreichen. Zur Begrenzung der Maximaltemperatur wird der Einsatzgasstrom mit rückgeführtem Produktgas verdünnt [47–50]. Adiabate Festbettreaktoren sind somit etabliert und ihre Abwärme kann zur Hochdruckdampferzeugung genutzt werden, jedoch sind sie nur bedingt teillastfähig [1, 51].

Für die CO₂-Methanisierung werden wandgekühlte Festbettreaktoren z.B. als Rohrbündelreaktoren oder Reaktoren mit Plattenkühlung z.B. bei der Audi e-gas-Anlage in Werlte eingesetzt [13]. Eine Wärmeabfuhr über die Wand (oder Platten) hat einen geringeren Temperaturhub zur Folge, wodurch auf eine Reaktorkaskade und Produktgasrückführung, die ansonsten für einen Vollumsatzes notwendig wären, verzichtet werden kann, was wiederum eine gute Teillastfähigkeit zur Folge hat [52]. Von Nachteil sind Temperaturgradienten und damit verbunden die Gefahr der Zündung, der auftretende Druckverlust und eine aufwendige Katalysatorbefüllung des Rohrbündelreaktors.

Während gekühlte Festbettreaktoren bereits kommerziell erhältlich sind, beschäftigt sich die Forschung intensiv mit strukturierten Reaktoren, um durch ein hohes Oberfläche-zu-Volumenverhältnis die Wärmeabfuhr zu verbessern und den Druckverlust zu minimieren [13, 53].

Wirbelschichtreaktor

Der Vorteil des Wirbelschichtreaktors liegt in der effektiven Wärmeabfuhr, wodurch eine annähernd isotherme Temperaturführung gewährleistet ist. Durch den Einsatz von kleinen Katalysatorpartikeln wird eine kinetische Limitierung durch Stofftransportvorgänge verringert. Nachteile sind die hohe mechanische Beanspruchung des Katalysators, eine nur bedingte Teillastfähigkeit und die Austragung von Katalysatorpartikeln [54, 55]. Derzeit werden Wirbelschichtreaktoren als Pilotanlagen betrieben und erforscht [13, 56].

Dreiphasenreaktor

Im Blasensäulenreaktor ist der Katalysator in einem Fluid suspendiert, wodurch eine effektive Wärmeabfuhr und auch der Austausch des Katalysators während des Betriebs ermöglicht wird. Nachteilig sind die kinetische Limitierung durch den Stoffübergang, die Verdampfung und Zersetzung des Fluids sowie eine mögliche Rückvermischung [54]. Eine dynamische Prozessführung ist möglich [57]. Dreiphasenreaktoren besitzen derzeit noch den Status von Pilotanlagen [13].

Gesamtsystem

Der Hauptzweck einer Power-to-Gas-Anlage ist die Speicherung von (nicht benötigter) elektrischer Energie in Form von Wasserstoff oder synthetischem Erdgas. Durch die fluktuierende Bereitstellung regenerativer Energie sind lastflexible Prozesse notwendig, da eine dauerhafte

Verfügbarkeit von Wasserstoff noch nicht gewährleistet ist und große Speichertanks für Wasserstoff nicht wirtschaftlich sind [58, 59]. Eine Optimierung der Anlage hinsichtlich der örtlichen Gegebenheiten ist unumgänglich, da es keine „One-Solution-Konfiguration“ gibt. Sowohl die Bereitstellung von elektrischer Energie, die damit verbundenen Volllaststunden der Anlage und die CO₂-Quelle als auch die nötigen Abnehmer für die Produkte Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und Wärme haben einen Einfluss auf die Wahl der einzusetzenden Technologien [39, 59]. Die größte Demonstrationsanlage ist derzeit mit 3 x 2 MW alkalischen Elektrolyseuren und anschließender Methanisierung im gekühlten Festbettreaktor die Audi e-gas-Anlage in Werlte (Strom-zu-Gas Wirkungsgrad 54 %) [37, 58]. Die entstehende Abwärme aus der Methanisierung wird zur Hygienisierung der Einsatzstoffe für die Biogasanlage und die Aminwäsche zur CO₂-Bereitstellung verwendet [37]. Bei den derzeitigen Power-to-Gas-Projekten werden größtenteils alkalische Elektrolyseure und die lastflexibleren PEM-Elektrolyseure eingesetzt, während bisher nur wenige Projekte mit Hochtemperatur-Elektrolyseuren arbeiten [39]. Hierbei zeigt die Demonstrationsanlage des HELMETH-Projekts das Potential einer Kopplung der Abwärmenutzung aus der Methanisierung mit einer Hochtemperatur-Elektrolyse durch einen Strom-zu-Gas-Wirkungsgrad von 76 % [60].

2.2 CO₂ Methanisierung

2.2.1. Kinetische und thermodynamische Limitierung

Die Geschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion wird zum einen von der chemischen Oberflächenreaktion und zum anderen durch die Stofftransportprozesse zum aktiven Zentrum hin sowie dem Abtransport der Produkte von den aktiven Zentren und aus dem Partikel heraus beeinflusst.

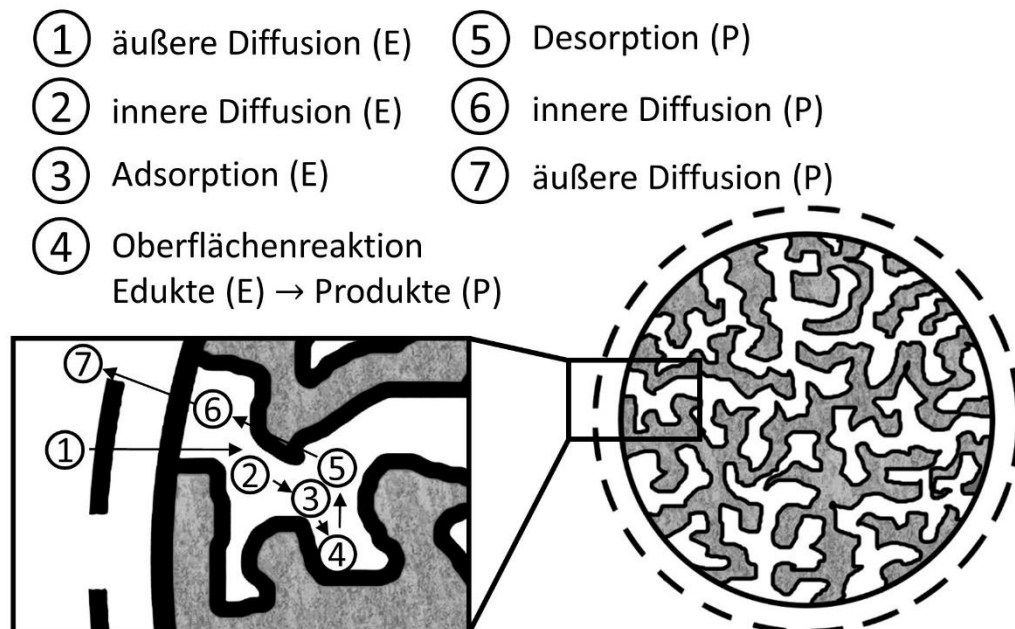
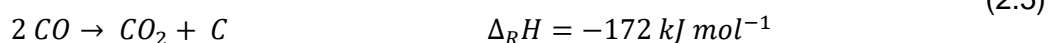
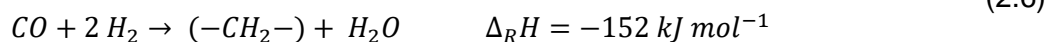


Abbildung 2-2: Ablauf einer heterogen katalysierten Gasreaktion [51].

Dies lässt sich, wie in Abbildung 2-2 gezeigt, in sieben Schritte gliedern: 1) Filmdiffusion der Edukte von der Gasphase im Reaktor durch die Grenzschicht zur äußeren Oberfläche, 2) Porendiffusion der Edukte hin zu den aktiven Zentren, 3) Adsorption der Edukte an den aktiven

Zentren auf der inneren Katalysatoroberfläche, 4) chemische Oberflächenreaktion der Edukte zu den Produkten (siehe Kapitel 2.2.2), 5) Desorption der Produkte von den aktiven Zentren in die Poren, 6) Porendiffusion der Produkte zur äußeren Oberfläche, 7) Diffusion der Produkte durch die laminare Grenzschicht zurück in die Gasphase. Die Schritte 3 bis 5 lassen sich mit dem Arrhenius-Gesetz bzw. durch die intrinsische Kinetik beschreiben, während die Stofftransportprozesse (1,2,6,7) einer geringeren Temperaturabhängigkeit (bei Gasen: $T^{1,75}$) folgen [44]. Die Reaktionsrate steigt somit bei einer Temperaturerhöhung stärker an als die Diffusionsgeschwindigkeit, was dazu führt, dass sich bei höheren Temperaturen ein Konzentrationsgradient der Edukte und Produkte zuerst innerhalb der Poren und bei weiterem Temperaturanstieg auch in der Grenzschicht zwischen Partikel und freier Gasphase ausbildet. Bei höheren Temperaturen ist somit nicht mehr die chemische Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend, sondern die Diffusion in den Poren bzw. der Grenzschicht; die Reaktion wird dann von der Porendiffusion und/oder der Filmdiffusion limitiert.

Neben der Limitierung durch die (effektive) Kinetik kann die Reaktion auch durch ihr thermodynamisches Gleichgewicht und Nebenreaktionen begrenzt sein. Als Nebenreaktionen bei der Methanisierung von CO_2 (Gl. (2.2)) können nachstehende Reaktionen auftreten (Gl. (2.3) - (2.6)):

Methanisierung von CO_2 :**Wassergas-Shift Reaktion:****Methanisierung von CO :****Boudouard-Reaktion:****Fischer-Tropsch-Synthese:**

Neben der Methanisierung von CO_2 kann über die Wassergas-Shift-Reaktion CO gebildet werden, das ebenfalls methanisiert, oder in der Fischer-Tropsch-Synthese polymerisiert werden kann. Eine Verkokung des Katalysators kann durch die Boudouard-Reaktion erfolgen. Das thermodynamische Gleichgewicht unter Ausschluss einer Polymerisierung von CO (Fischer-Tropsch-Synthese) ist in Abbildung 2-4 und unter Vernachlässigung der Koksbildung in Abbildung 2-3 dargestellt. Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt ein höherer Druck die Bildung von Koks, CO und CO_2 hin zu höheren Temperaturen. Eine Erhöhung des H_2/CO_2 -Verhältnisses zeigt ebenfalls eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zu C , CO und CO_2 bei höheren Temperaturen. An dieser Stelle wird für eine detailliertere Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts der Methanisierung von CO_2 auf die Literatur verwiesen [61].

In dieser Arbeit wurden Temperaturen von 170 bis 230 °C bei einem Gesamtdruck von 1 bar untersucht. Hierdurch sind Beeinträchtigungen durch das thermodynamische Gleichgewicht erst bei sehr hohen Umsätzen zu erwarten.

Die Wahl eines leicht überstöchiometrischen H₂/CO₂-Verhältnisses am Reaktoreingang erlaubt ein erhöhtes Verhältnis von H₂/CO₂ am Reaktorausgang, das zu einem höheren Gleichgewichtsumsatz führt. Zusätzlich verringert der durch die Methanisierung entstehende Wasserdampf die Bildung von Koks.

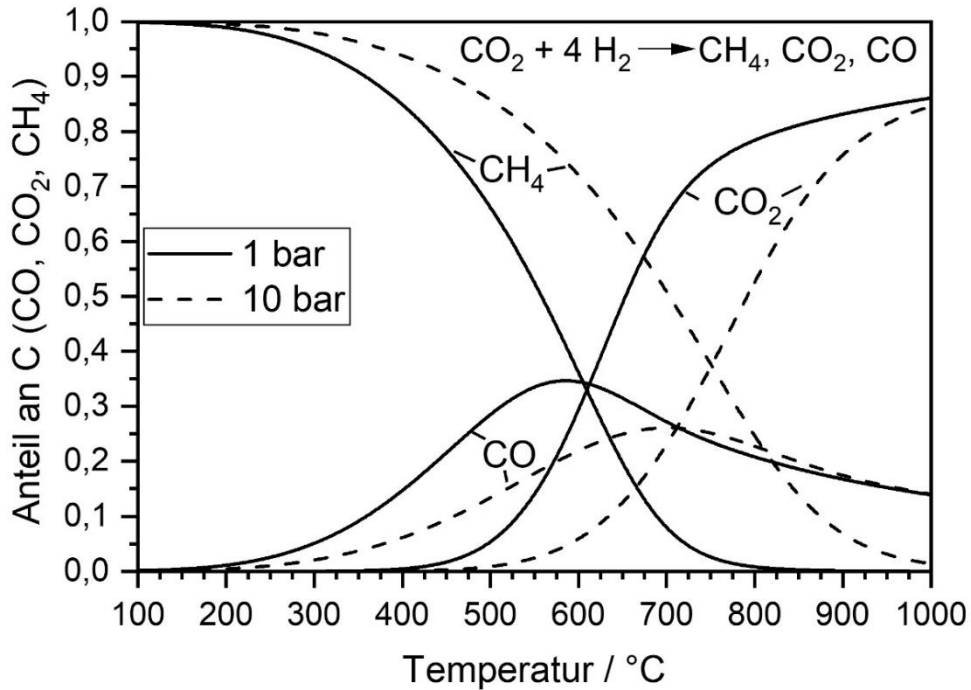


Abbildung 2-3: Thermodynamischer Gleichgewichtsanteil der Kohlenstoffverbindungen CH₄, CO und CO₂ bei 1 und 10 bar; H₂/CO₂-Verhältnis: 4:1.

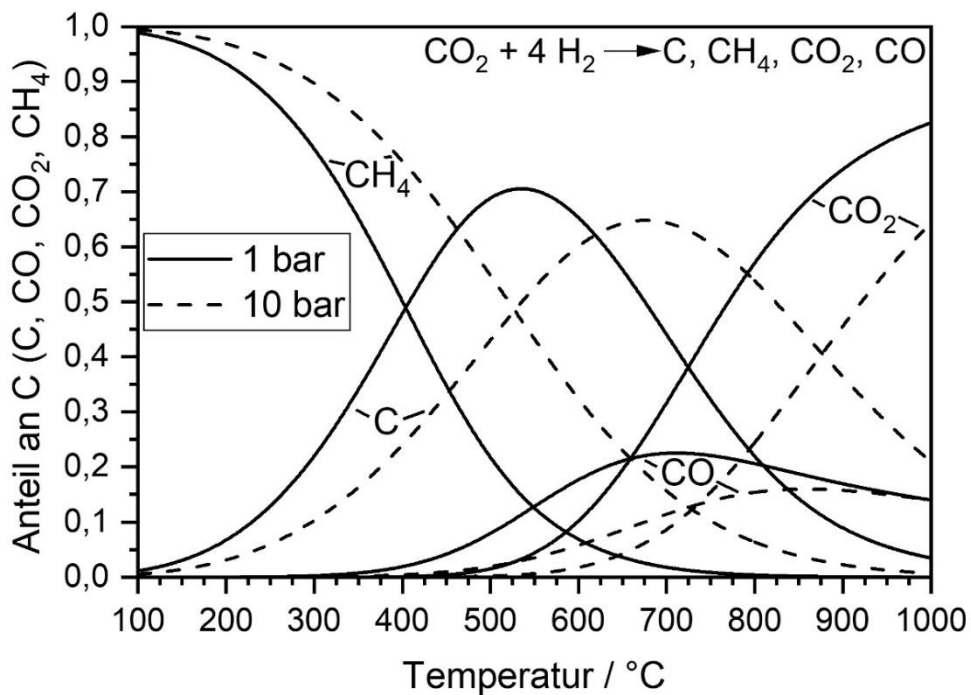


Abbildung 2-4: Thermodynamischer Gleichgewichtsanteil der Kohlenstoffverbindungen CH₄, CO, CO₂ und C bei 1 und 10 bar; H₂/CO₂-Verhältnis: 4:1.

2.2.2. Katalysatoren für die Methanisierung

Die Methanisierung von CO₂ wird von den nachfolgend genannten Übergangsmetallen katalysiert [62]. Hervorgehoben sind die Metalle, die nach Mills und Steffgen von kommerziellem Interesse sind [63].

- Aktivität: **Ru** > Rh > **Ni** > **Fe** > **Co** > Os > Pt > Ir > **Mo** > Pd > Ag > Au
- Selektivität: Pd > Pt > Ir > **Ni** > Rh > **Co** > **Fe** > **Ru** > **Mo** > Ag > Au

Daraus ergibt sich, dass Nickel mit einer vergleichsweise hohen Aktivität und Selektivität sowie einem niedrigen Preis standardmäßig als Katalysator verwendet wird. Für die Methanisierung bei niedrigen Temperaturen wird aufgrund der hohen Aktivität Ruthenium eingesetzt [48]. Als Trägermaterialien werden verschiedene Oxide mit hoher innerer Oberfläche verwendet wie γ -Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂, oder Zeolithe. Durch einen Einsatz von Promotoren kann die Aktivität sowie die thermische Stabilität verbessert werden. An dieser Stelle sei für weitere Informationen auf Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen [64–66].

Eine Deaktivierung bei Nickelkatalysatoren lässt sich auf folgende Gründe zurückführen:

- **Vergiftung** durch die irreversible Chemisorption von Spezies auf den aktiven Zentren, insbesondere H₂S [67],
- **Verflüchtigung** von Nickel durch Bildung von gasförmigem Ni(CO)₄ z.B. bei 230 °C in einem H₂/CO-Gasstrom [68],
- **Sinterung** der dispergierten Nickelpartikel oder des Trägermaterials und damit einhergehend einer Verringerung der aktiven Zentren [69, 70] und
- **Fouling** durch Verkokung der Nickeloberfläche gemäß der Boudouard-Reaktion [48].

Vor dem Einsatz werden Nickelkatalysatoren durch H₂ bei 300 bis 600 °C reduziert, wobei die Reduktionstemperatur einen Einfluss auf die Aktivität hat [48, 71]. Eine Vorbehandlung durch eine sich abwechselnde Reduktion-Oxidation-Reduktion (ROR) führt zu einer höheren Selektivität sowie Langzeitstabilität [72].

2.2.3. Reaktionsmechanismen auf der Katalysatoroberfläche

Der Mechanismus der CO₂-Methanisierung ist nicht eindeutig geklärt. Ergebnisse, die hierzu in der Literatur veröffentlicht wurden, legen nahe, dass kein einheitlicher Mechanismus existiert, sondern der auftretende Mechanismus abhängig vom gewählten Metall sowie seiner Dispergierung und Konzentration, dem Trägermaterial und den Reaktionsbedingungen ist. Experimentelle mechanistische Studien wurden teilweise bei Raumtemperatur und im Ultrahochvakuum durchgeführt, was nur bedingt aussagekräftig für den Mechanismus unter Reaktionsbedingungen ist [65]. Studien mittels DFT-Berechnungen können abhängig von ihren Annahmen fehlerbehaftet sein und nehmen häufig ein idealisiertes System an, wodurch sie lediglich Möglichkeiten für eine Reaktionsfolge aufzeigen, jedoch keinen Beleg für einen Mechanismus darstellen.

Während in der Literatur Einigkeit darüber besteht, dass H₂ auf dem Metall adsorbiert, kann CO₂ auf dem Trägermaterial [73–75] oder dem Metall [76, 77] adsorbieren, was bedeutet, dass

sowohl das Metall als auch der Träger als aktives Zentrum fungieren kann. Für Nickel auf Aktivkohle beobachteten Swalus et al. eine sehr gute Adsorption von H₂ auf Nickel, jedoch eine schwache von CO₂ [78]. Dem gegenüber konnten Cárdenaz-Arenas et al. über DRIFTS-Spektroskopie auf einem Ni/Al₂O₃-Katalysator keine Reaktionsbeteiligung des Trägermaterials feststellen [79]. Hu et al. identifizierten drei Nickelphasen auf γ -Al₂O₃, welche unterschiedliche Aktivitäten aufweisen [80]. Die Aktivität des Nickelkatalysators in Abhängigkeit von der Beladung wurde von Rahmani et al. näher untersucht [81]. Bei dem Ni/Al₂O₃ wurde ein Aktivitätsmaximum bei einem Nickelanteil von 20 Gew.-% festgestellt, da mit zunehmender Beladung die Kristallitgröße ansteigt und die Dispergierung abnimmt. In Abbildung 2-5 sind mögliche Reaktionsmechanismen nach [82–85] zusammengefasst.

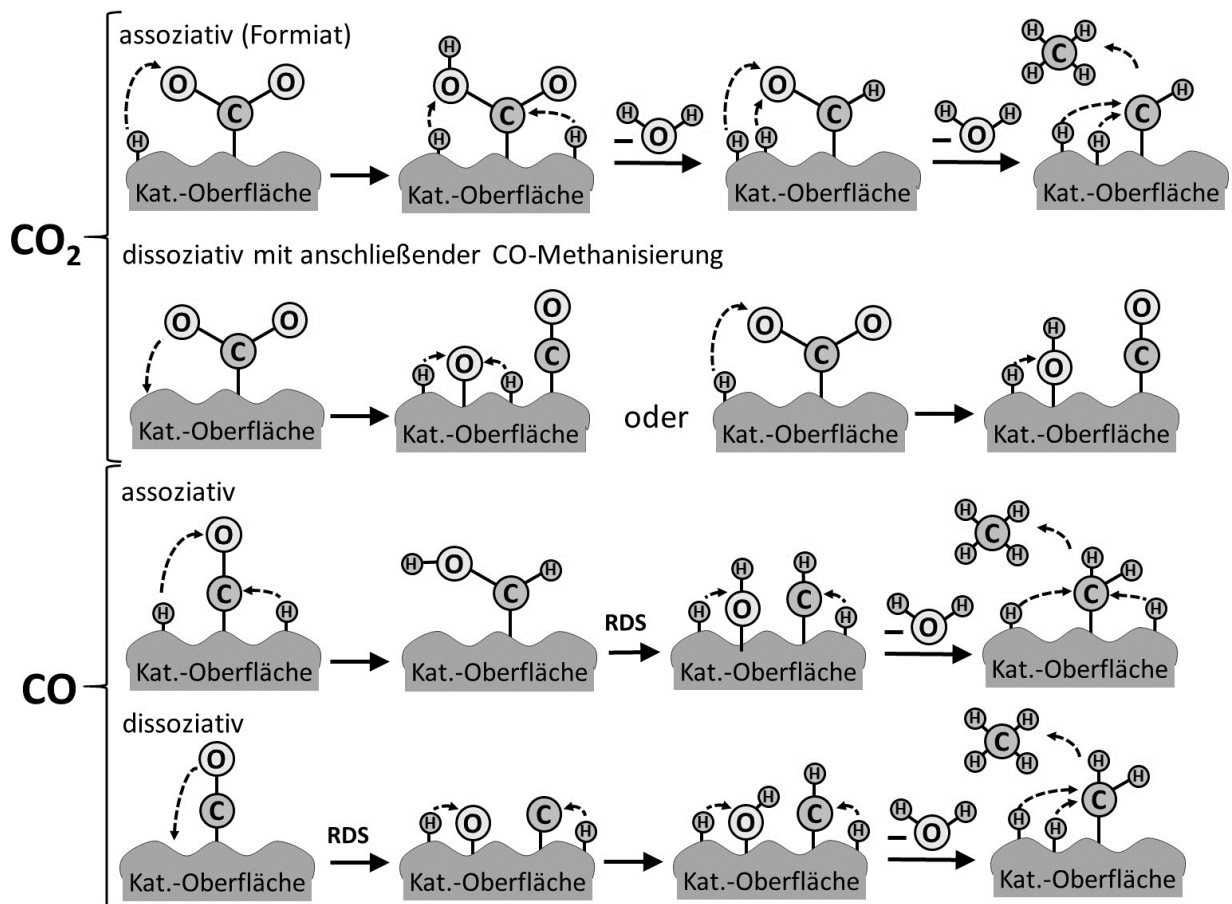


Abbildung 2-5: In der Literatur postulierte Reaktionsmechanismen der CO₂ und CO-Methanisierung.

Die Mechanismen unterscheiden, ob sie assoziativ, folglich mit Unterstützung von Wasserstoff, oder dissoziativ ablaufen. Der Reaktionspfad des assoziativen Mechanismus der CO₂-Methanisierung erfolgt über die Bildung einer Formiat Spezies, anschließender Wasserabspaltung zum Formyl sowie einer weiteren Wasserabspaltung zum teilhydrierten C-Körper und anschließender Hydrierung. Dieser Weg wird sowohl unter der Annahme eines aktiven Zentrums für CO₂ auf dem Trägermaterial postuliert [73, 74], als auch für den vollständigen Reaktionsablauf auf dem Aktivmetall [85–87]. Bei dem dissoziativen Mechanismus werden zwei Möglichkeiten diskutiert: 1) Die Dissoziation von CO₂ nach Adsorption auf dem aktiven Zentrum (Metall) ohne weiteren Reaktionspartner (links) [75, 88, 89] und 2) eine Adsorption von CO₂ auf der Katalysatoroberfläche mit anschließender Hydrierung zu *COOH und einer darauffol-

genden Dissoziation zu *OH und *CO (rechts) [83]. In beiden Fällen wird das adsorbierte Kohlenmonoxid *CO nach den vorgeschlagenen Mechanismen für die CO-Methanisierung hydriert. Hier werden ebenfalls zwei Reaktionspfade vorgeschlagen: 1) Beim assoziativen Mechanismus wird unter Wasserstoffbeteiligung eine adsorbierte Formylspezies (*CHO) gebildet, die nach anschließender *OH-Abspaltung sowie der Hydrierung des adsorbierten *CH-Körpers zu Methan reagiert. 2) Beim dissoziativen Reaktionspfad wird unter Abspaltung von *O bzw. mit Wasserstoffunterstützung zur Abspaltung von *OH [90, 91] eine C-Spezies auf der Katalysatoroberfläche gebildet, die anschließend hydriert wird [92]. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der dissoziativen CO₂-Methanisierung mit anschließender CO-Methanisierung wird die Spaltung der C-O-Bindung angenommen [84, 89].

Häufig werden bei den Untersuchungen auch Di-Carbonate und Carbonate beobachtet, die über den so genannten Formiat-Mechanismus oder als Nebenreaktionen mit adsorbierten *O bzw. *OH-Gruppen auf dem Trägermaterial oder dem Metall gebildet werden. Hierbei kann es sich um Intermediate des Reaktionspfads oder um „Beobachter“(engl. Spectators) handeln [65, 93].

Für weitergehende Informationen sei an dieser Stelle auf Übersichtsartikel verwiesen [48, 64–66, 71, 82, 94].

2.3 Kinetische Ansätze

2.3.1. Adsorption auf der Katalysatoroberfläche

Im Folgenden wird auf gängige Adsorptionsmodelle zur Beschreibung der monomolekularen Beladung einer Oberfläche in Abhängigkeit vom Partialdruck eingegangen.

Adsorption nach Langmuir

Langmuir traf bei seinem Ansatz drei Annahmen [95]:

- Die Adsorption führt höchstens zu einer Monolage adsorbierter Moleküle.
- Die Oberfläche ist einheitlich, das heißt, dass alle Bindungsstellen gleichwertig sind.
- Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle werden vernachlässigt.

Mit diesen Annahmen ergibt sich im Gleichgewicht eine Oberflächenbedeckung θ , die aus der Beladung X und der vollständigen Beladung bei einer monomolekularen Schicht X_{mo} bestimmt wird. Weiterhin kann selbige auch durch die Langmuir-Isotherme, die vom Partialdruck der Komponente A p_A und einer temperaturabhängigen Adsorptionskonstanten $K_{ads,A}$ abhängig ist, beschrieben werden (siehe Gl. (2.7)) [44, 96].

$$\theta = \frac{X}{X_{mo}} = \frac{K_{ads,A} p_A}{1 + K_{ads,A} p_A} \quad \text{mit } K_{ads,A} = K_{ads,0} e^{\left(\frac{-\Delta_{ads}H}{RT}\right)} \quad (2.7)$$

Adsorption nach Freundlich

Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme, die auf einer physikalischen Herleitung basiert, ist die Freundlich-Isotherme empirischen Ursprungs. Die Beladung wird durch einen Potenzansatz ermittelt und ist abhängig vom Partialdruck p_A sowie den Parametern a und n , wodurch sich die Isotherme in einem weiten Partialdruckbereich anpassen lässt (siehe Gl. (2.8)) [44, 96].

$$X = a \cdot p_A^n \quad \text{mit } n \leq 1 \quad (2.8)$$

Adsorption nach Dubinin

Ausgangspunkt für die Gleichung nach Dubinin (siehe Gl. (2.9)) ist die Potentialtheorie von Polányi, nach der das Adsorptionspotential von Temperatur und Dampfdruck abgeleitet wird. Astakhov und Dubinin haben hieraus eine Gleichung für Adsorbenzien unter der Annahme eines homogenen Porendurchmessers abgeleitet [96, 97]. Für $m = 1$ gehen die Gleichungen in die Form nach Freundlich über.

$$X_{GGW}(p_{H_2O}) = \omega_0 e^{\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^m\right]} \quad \text{mit } A = RT \ln\left(\frac{p_{H_2O,sat}}{p_{H_2O}}\right) \quad (2.9)$$

2.3.2. Kinetische Ansätze zur Beschreibung der CO₂-Methanisierung

Zur Beschreibung der Umsatzrate von CO₂ zu Methan werden in der Literatur verschiedene formalkinetische Ansätze genannt. Bis heute ist der Mechanismus der Reaktion nicht zufriedenstellend geklärt, da abhängig vom Trägermaterial, der Aktivkomponenten und Präparation des Katalysators unterschiedliche Reaktionsmechanismen nachgewiesen werden konnten (siehe Kap. 2.2.3). Somit ist ein allgemeingültiger Ansatz über die kinetische Beschreibung der Elementarreaktionen nicht möglich. Im Folgenden werden ausschließlich Ansätze betrachtet, in denen Nickel als Aktivmetall verwendet wurde.

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung der Kinetik ist ein Potenzansatz, der ohne zugrundeliegende physikalische Annahmen angewandt werden kann. Einige Potenzansätzen aus der Literatur sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tabelle 2-1: Potenzansätze für die Methanisierung von CO₂ auf einem Nickelkatalysator.

J. Müller, V. Pour, A. Regner (1968) [98]	150 - 220 °C 1 bar	$r_{m,CH_4} = k(T) p_{CO_2}^{0,5}$	(2.10)
R. Maatman, S. Hiemstra (1979) [99]	210 - 315 °C 1 bar	$r_{m,CH_4} = k(T) p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5}$	(2.11)
J. H. Chiang, J.R. Hopper (1983) [100]	277 - 343 °C 6,9 - 17,2 bar	$r_{m,CH_4} = k(T) p_{CO_2}^{0,66} p_{H_2}^{0,21}$	(2.12)
M. Martinez Molina, C. Kern, A. Jess (2016) [101]	200 - 260 °C 1 bar	$r_{m,CH_4} = k(T) c_{CO_2}^{0,3} c_{H_2}^{0,2}$	(2.13)

Komplexere Ansätze, die die Oberflächenbeladungen der Edukte berücksichtigen, lassen sich beispielsweise mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz darstellen, der die konkurrierende Adsorption auf der Katalysatoroberfläche mit einbezieht und sich aus der Langmuir-Adsorptionsisotherme herleitet. Ein Beispiel hierfür ist der Ansatz nach Chiang und Hopper (Gl. (2.16)).

Unter der Annahme von mechanistischen Gegebenheiten, wie der Berücksichtigung eines geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, einer dissoziativen Adsorption oder der Berücksichtigung einer weiteren an der Reaktion teilnehmenden Spezies lässt sich ein so genannter Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatz (LHHW) aufstellen. Einige in der Literatur postulierte Ansätze zeigt Tabelle 2-2.

Tabelle 2-2: Komplexe kinetische Ansätze zur Beschreibung der Methanisierung von CO₂ auf einem Nickelkatalysator.

J. N. Dew et al. (1955) [102]	280 - 400 °C 2 - 30 bar	$r_{m,CH_4} = \frac{k p_{CO_2} p_{H_2}^4}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2})^5}$	(2.14)
T. Van Herwijnen, et. al. (1973) [103]	200 - 230 °C 1 bar	$r_{m,CH_4} = \frac{k(T) p_{CO_2}}{1 + K_{CO_2} p_{CO_2}}$	(2.15)
J. H. Chiang, J.R. Hopper (1983) [100]	277 - 343 °C 7 - 17 bar	$r_{m,CH_4} = \frac{k(T) p_{CO_2} p_{H_2}}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2})}$	(2.16)
G.D. Weather- bee, C.H. Barthol- omew (1982) [89]	230 - 330 °C 1,4 - 1,75 bar	$r_{m,CH_4} = \frac{k(T) p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_1 p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5} + K_2 \frac{p_{CO_2}^{0,5}}{p_{H_2}^{0,5}} + K_3 p_{CO_2}\right)^2}$	(2.17)
J. Xu, G.F. Fro- ment (1989) [104]	300 - 400 °C 3 - 10 bar	$r_{m,CH_4} = \frac{k_3 p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{k_3} p_{H_2}^{0,5}}{p_{H_2}^{3,5} DEN^2}$ $DEN = \left(1 + K_1 p_{CO} + K_2 p_{H_2} + \frac{K_3 p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_4 p_{CH_4}\right)$	(2.18)
F. Koschany et al. (2016) [105]	180 - 340 °C 1 - 15 bar	$r_{m,CH_4} = \frac{k(T) p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_{p,bar}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + K_{CO_2} p_{CO_2}^{0,5}\right)^2}$	(2.19)

Dew et al. [102] untersuchten Mitte der 1950er Jahre die CO₂-Methanisierung an einem Nickel-Kieselguhr-Katalysator (60 Gew.-% Ni) bei Drücken bis 30 bar (siehe Gl. (2.14)). Das unverdünnte H₂/CO₂-Verhältnis lag bei 0,2 bis 11. Für das Katalysatorfestbett wurden 3x3 mm Katalysatorpellets ohne Verdünnung eingesetzt. Die Autoren beobachteten eine Katalysatordeaktivierung, die sie auf thermisches Sintern zurückführten. An dieser Stelle sei angemerkt, dass mögliche Temperaturunterschiede im Festbett sowie Stofftransportlimitierungen bei der Erstellung des Ansatzes nicht berücksichtigt wurden.

Van Herwijnen et al. entwickelten eine Kinetik zur Methanisierung von CO und CO₂ im Hinblick auf den Einsatz zur Gasreinigung (siehe Gl. (2.15)). Hierbei wurde bei einem Gesamtdruck von 1 bar der CO₂-Partialdruck von 0,002 bis 0,024 bar in einer Wasserstoffatmosphäre variiert. Ein Einfluss der geringen Produktkonzentrationen auf die Reaktionsrate konnte nicht nachgewiesen werden, weshalb der Ansatz ausschließlich vom CO₂-Partialdruck abhängig ist; in Anwesenheit von CO (Anteil > 200 ppm) beobachteten die Autoren eine Hemmung der CO₂-Methanisierung.

Chiang und Hopper untersuchten einen Ni/SiO₂-Katalysator (58 Gew.-% Nickel) bei höheren Drücken (7 – 17 bar) sowie Gasanteilen von 20 bis 30 % CO₂ und 67 bis 80 % H₂. Der Umsatz betrug maximal 25 % und der Einfluss von Wasser wurde nicht berücksichtigt. Die Autoren postulierten sowohl einen Potenzansatz (Gl. (2.12)) (6,9 % Standardabweichung gegenüber den Messdaten) als auch einen Langmuir-Hinshelwood Ansatz (Gl. (2.16)) (4,6 % Standardabweichung gegenüber den Messdaten).

Weatherbee and Bartholomew [89] untersuchten einem Ni/Si₂-Katalysator (3 Gew.-% Nickel) bei 230 bis 330 °C und einem Gesamtdruck von 1,4 bis 1,75 bar. Der CO₂-Anteil wurde von 0,2 bis 2 %, der H₂-Anteil von 2 bis 10 % (Rest N₂) variiert. Die Autoren stellten unter der Annahme verschiedener Reaktionspfade, geschwindigkeitsbestimmender Schritte und dominierender Intermediate auf der Oberfläche über 30 unterschiedliche Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätze auf. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Ansatz (siehe Gl. (2.17)), der den Bindungsbruch der C-O-Bindung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt mit anschließender Hydrierung des Kohlenstoffatoms postulierte, erzielt.

Xu und Froment [104] untersuchten mit einem Katalysator für die Dampfreformierung (15 % Ni auf MgAl₂O₄) neben der CO₂-Methanisierung auch die Dampfreformierung und die Wasser-gas-Shift-Reaktion. Der Temperaturbereich bewegte sich zwischen 300 und 400 °C bei einem Gesamtdruck von 3 bis 10 bar. Das molare H₂/CO₂ Verhältnis lag bei 0,5 und 1.

Koschany et al. [105] verwendeten einen Ni/Al₂O₃-Katalysator in einem Temperaturbereich von 180 bis 340 °C und einem Druck von 1 bis 15 bar. Das H₂/CO₂-Verhältnis wurde zwischen 0,25 und 8 variiert. Ebenso wurde der Einfluss von Methan und Wasser auf die Reaktionsrate untersucht. Aus einem Datensatz mit 258 Experimenten wurde unter Verwendung des Bartlett-Tests der Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatz mit der statistisch besten Übereinstimmung ausgewählt (siehe Gl. (2.19)). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ansatzes ist die Formyl-Bildung, bei der der Reaktionspfad über atomaren Kohlenstoff und eine anschließende Hydrierung zu CH₄ verläuft.

Die hohe Variation der Ansätze hat ihren Ursprung in den unterschiedlichen Rahmenbedingungen und Zielsetzungen der Experimente. Im Hinblick auf die vorliegende Arbeit, in der ein hochkonzentrierter CO₂-Gasstrom stöchiometrisch mit H₂ in einem Rohrreaktor umgesetzt werden soll, sind nur wenige Ansätze zu verwenden. Da ein vollständiger CO₂-Umsatz angestrebt wird, ist die Berücksichtigung von Wasser notwendig. Diese Bedingungen erfüllt ausschließlich der Ansatz von Koschany et al. [105], der neben seiner breiten Datengrundlage mechanistische Annahmen beinhaltet, was die Zuverlässigkeit einer Extrapolation erhöht.

2.3.3. Beschreibung der Adsorptionskinetik mit dem Linear-Driving-Force-Ansatz

Der empirische Linear Driving Force-Ansatz (LDF) wurde von Glückauf und Coates entwickelt (siehe Gl. (2.20)). Dieser Ansatz ist als Vereinfachung zur Beschreibung der instationären Fickschen Diffusion eines Stoffes in einem porösen, sphärischen Partikel hergeleitet worden [106, 107]. Hierbei wurde die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Adsorptionsprozess angenommen.

$$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial t} = k_{LDF}(X_{GGW} - X_{H_2O}) \quad (2.20)$$

Der für die Adsorption geschwindigkeitsbestimmende k_{LDF} -Faktor wird nach Gl. (2.21) berechnet und ist von einem empirisch bestimmten Faktor, dem effektiven Diffusionskoeffizienten und dem äquivalenten sphärischen Kugeldurchmesser abhängig [108].

$$k_{LDF} = \frac{60 \cdot D_{eff}}{d_p^2} \quad (2.21)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient (vgl. Gl. (2.22)) berechnet sich aus der Porosität, der Tortuosität, dem Diffusionskoeffizienten des Stoffes i sowie dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten des Stoffes i (siehe Gl. (2.23)).

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_{Kn}} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

$$D_{Kn} = \frac{d_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (2.23)$$

Mit der Näherung in Gl. (2.20) lässt sich der Stoffaustausch zwischen dem Adsorbens und seiner Umgebung auch unabhängig von den zugrundeliegenden Stofftransportwiderständen empirisch beschreiben [109]. Der k_{LDF} -Koeffizient in dieser Arbeit wird ebenfalls als empirischer Faktor für die auftretenden Stofftransportwiderstände verwendet.

2.4 Modellierung von wandgekühlten Festbettreaktoren

2.4.1. Allgemeine Differentialgleichungen zur Modellierung

Die Gleichungen zur Modellierung lassen sich allgemein nach Gl. (2.24) darstellen, die besagt, dass die Akkumulation im Kontrollvolumen (KV) der Summe aus den Zuflussraten von Konvektion und Diffusion sowie einer Quelle (Reaktionsterm) entspricht [110].

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Akkumulations} \\ \text{rate in KV} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Zuflussrate} \\ \text{durch Konvektion} \\ \text{in KV} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Zuflussrate} \\ \text{durch Diffusion} \\ \text{in KV} \end{array} \right\} + \{ \text{Quelle in KV} \} \quad (2.24)$$

Diese allgemeine Form kann sowohl auf die Stoff- als auch auf die Energiebilanzierung angewendet werden. Für eine pseudohomogene Beschreibung des Systems gelten die allgemeinen Bilanzen nach Gl. (2.25) (Stoffbilanz) und Gl. (2.26) (Energiebilanz).

$$\varepsilon \frac{\delta c_i}{\delta t} = -div(c_i u_L) + div(D_i^{eff} grad c_i) + v_i r_V \quad (2.25)$$

$$\frac{\delta(\rho_g c_{p,g} T)}{\delta t} = -div(\rho_g c_{p,g} u_L T) + div(\lambda_f^{eff} grad T) + v_i r_V \cdot (-\Delta_R H) \quad (2.26)$$

Für den Fall eines heterogenen Systems werden für die Festphase und die fluiden Phasen jeweils weitere Massen- und Energiebilanzen erstellt, die über Quellterme miteinander verknüpft werden. Während ein pseudohomogenes System aufgrund seiner Einfachheit häufig

herangezogen wird, ist ein heterogenes System dagegen weniger fehlerbehaftet, da unter Reaktionsbedingungen der Wärmeübergang vom Katalysator in die fluide Phase und der dazugehörige Temperaturgradient berücksichtigt werden [111].

Die Massen- und Energiebilanzen müssen für den jeweiligen Anwendungsfall entsprechend angepasst und gegebenenfalls mit entsprechenden Annahmen vereinfacht werden, um die Rechenzeit zu minimieren [110]. Für das Modell in dieser Arbeit wird dies in Kapitel 4.3 durchgeführt.

2.4.2. Eindimensionale und zweidimensionale Betrachtung eines wandgekühlten Methanisierungs-Festbettreaktors

In einem wandgekühlten Rohrreaktor strömt das Fluid konvektiv in axialer Richtung vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang. Diffusive Gradienten in radialer und auch in axialer Richtung besitzen eine untergeordnete Rolle. Der Austrag der erzeugten Wärme findet konvektiv am Reaktorausgang und über die gekühlte Reaktorwand statt. In den Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde die erzeugte Wärme zu mehr als 99 % über die gekühlte Reaktorwand abgeführt (siehe Ergebnisse in Kapitel 5.5 und 5.6). Beim Wärmeabtransport über die gekühlte Reaktorwand sind die dominierenden Parameter die (effektive) Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung und der Wärmeübergang vom Fluid auf die Reaktorwand.

In einem eindimensionalen Modell wird lediglich eine Änderung in axialer Richtung betrachtet und allen Parametern eine radiale Unabhängigkeit unterstellt. Zur Berechnung wird das α_w -Modell verwendet, welches die radial ortsunabhängige, effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{rad} und den Wärmeübergang von Fluid auf die Reaktorwand $\alpha_{w,i}$ beinhaltet. An der Reaktorwand wird also ein Temperatursprung angenommen. Hiermit lässt sich in Abhängigkeit der Reaktorgeometrie nach Wasch und Froment der Wärmedurchgangskoeffizient k_d bestimmen (siehe Gl. (2.27)) [112].

$$k_d = \left(\frac{d_r}{8 \lambda_{rad}} + \frac{1}{\alpha_{w,i}} \right)^{-1} \quad (2.27)$$

Da im eindimensionalen Modell mit einer Durchschnittstemperatur gerechnet wird, ist für dieses Modell bei der Anwendung für exotherme Reaktionen Vorsicht geboten. Der angenommene Temperatursprung an der Wand hat eine erhöhte Temperatur in Wandnähe und damit überschätzte Reaktionsraten zur Folge [113]. Somit existieren unterschiedliche Formeln zur Beschreibung des Wärmedurchgangskoeffizienten; als weiteres Beispiel sei hier die Korrelation nach Dixon genannt, die zusätzlich die Biot-Zahl beinhaltet (vgl. Gl. (2.28)) [114].

$$k_d = \left(\frac{d_r}{6 \lambda_{rad}} \cdot \frac{Bi + 3}{Bi + 4} + \frac{1}{\alpha_{w,i}} \right)^{-1} \quad (2.28)$$

Der Vorteil des eindimensionalen α_w -Modells ist seine einfachere Auflösung und damit der geringere Rechenaufwand. Zur exakteren Berechnung des radialen Temperaturfelds wird auf das zweidimensionale $\Lambda_r(r)$ -Modell verwiesen. Die radiale Wärmeleitfähigkeit wird radial abhängig von der Ruhebettwärmeleitfähigkeit sowie der Strömungsverteilung berechnet (vgl. Gl.

(2.29)) [113]. Die Berechnung ist nach Winterberg et al. in den Gleichungen (2.29) bis (2.31) angegeben [115].

$$\Lambda_r(r) = \lambda_{bed}(r) + K_1 Pe_0 \frac{u_{0,r=0}}{u_0} f(R-r) \lambda_g \quad (2.29)$$

$$f(R-r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_2 d_p}\right)^n & \text{für } 0 \leq R-r \leq K_2 d_p \\ 1 & \text{für } K_2 d_p \leq R-r \leq R \end{cases} \quad (2.30)$$

$$K_1 = \frac{1}{6,25} \quad K_2 = 0,40 + 0,6 \exp(-Re_0/230) \quad n = 2 \quad (2.31)$$

Hierbei sind die Parameter K_1 , K_2 und n abhängig von der Partikelgeometrie; in Gl. (2.31) werden diese für Zylinder mit ungefähr gleicher Länge und Durchmesser angegeben [116]. Diese Werte wirken sich nur auf den strömungsabhängigen Anteil der Wärmeleitfähigkeit aus. Die Steigung dieses Anteils wird mit dem Steigungsparameter K_1 bestimmt. Der Verlauf des strömungsabhängigen Anteils in Wandnähe sowie die radiale Ausdehnung dieses Übergangsbereichs wird durch den Dämpfungsparameter K_2 und n festgelegt [113, 115].

Der Einfluss der Porosität und damit der Ungleichverteilung von Fest- und Fluidphase sowie seine Auswirkung auf die Wärmeleitfähigkeit wird über den strömungsunabhängigen Anteil λ_{bed} berechnet (siehe Kap. 2.4.3). Die höhere Porosität in Wandnähe führt dort zu einer geringeren Wärmeleitung [117]. Gleichzeitig wird die Wärmefreisetzung im Wandbereich durch die verringerte lokale Katalysatordichte herabgesetzt. Die Beschreibung der radialen Wärmeleitfähigkeit über das $\Lambda_r(r)$ -Modell ist insbesondere bei der verknüpften Berechnung von Wärme- und Stofftransport – wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde – das exaktere Modell, was auch Schlereth und Hinrichsen für die Methanisierung gezeigt haben [118]. Für eine detailliertere Beschreibung radialer Temperaturprofile und den Einfluss verschiedener Parameter auf die Methanisierung wird auf ein stationäres, zweidimensionales heterogenes Modell in der Literatur verwiesen [119]. Trotz vieler Vorteile ist das zweidimensionale Modell mit einem höheren Rechenaufwand verbunden, weshalb in dieser Arbeit auf ein eindimensionales, radial unabhängiges Reaktormodell zurückgegriffen wurde.

2.4.3. Berechnung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit einer nicht durchströmten Schüttung wird von der Wärmeleitfähigkeit der Partikel λ_p , der Wärmeleitfähigkeit des hohlraumfüllenden Fluids λ_g und der Schüttungsporosität ψ bestimmt, die als primäre Einflussparameter bezeichnet werden [113]. Zur Ermittlung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit λ_{bed} gibt es in der Literatur eine Reihe von Ansätzen, die in folgenden Übersichtsartikeln näher ausgeführt werden [120, 121].

Die Berechnung der Ruhebettwärmeleitfähigkeit λ_{bed} wird anhand des Modells von Zehner/Bauer/Schlünder erläutert, das von Tsotsas und Martin für den praktischen Gebrauch empfohlen wird [121, 122]. Hierbei besteht die zylindrische Einheitszelle aus zwei gegenüberliegenden Partikelhälften und dem umgebenden Fluid. Das Modell basiert auf der Annahme von

parallelen Wärmestromlinien, die durch Verformung der kugelförmigen Partikel korrigiert werden. Die Ruhebettwärmeleitfähigkeit λ_{bed} wird nach Gl. (2.32) berechnet. Die Porosität bestimmt den Anteil der Wärmeleitfähigkeit des Fluids und des Partikels.

$$\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} = 1 - \sqrt{1 - \psi} + \sqrt{1 - \psi} \cdot k_c \quad (2.32)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Partikels (vgl. Gl. (2.33) und (2.34)) ist von dem Verformungsparameter B dem Formparameter C_f sowie der Wärmeleitfähigkeit des Partikelmaterials λ_p und des Fluids λ_g abhängig. Die Herleitungen zu (2.32) bis (2.34) finden sich in [123].

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \frac{k_p}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad (2.33)$$

$$N = 1 - \left(\frac{B}{k_p} \right) \quad k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_g} \quad B = C_f \left(\frac{1 - \psi}{\psi} \right)^{10/9} \quad (2.34)$$

Für Zylinder besitzt der Formparameter C_f einen Wert von 2,5 und für Kugeln von 1,25 sowie für gebrochenes Gut einen Wert von 1,4. Der Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen beeinflusst die Ruhebettwärmeleitfähigkeit durch lokale Änderungen der Porosität, hat jedoch abgesehen davon keinen signifikanten Effekt. Die Schüttung kann daher als monodispers angenommen werden [124]. Wie aus Gl. (2.32) ersichtlich besitzt λ_{bed} eine starke Abhängigkeit von der Porosität und damit von der Ungleichverteilung der Katalysatorpartikel [125]. Die Porosität schwankt wiederum abhängig von der Partikelgeometrie, des Partikelmaterials und der Füllmethode [126].

Die Berechnungen durch das Zehner/Bauer/Schlünder-Modell können mit weiteren sogenannten sekundären Parametern noch verfeinert werden. Hierzu zählen unter anderem die Wärmestrahlung, die Druckabhängigkeit und eine Abflachung der Partikel, die eine höhere Kontaktfläche zwischen den Partikeln ermöglicht. Hierfür wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [113, 121, 123].

2.5 Instationäre Untersuchungen zur CO₂ und CO Methanisierung

2.5.1. Kinetische Untersuchungen

Klusacek und Stuchly untersuchten die instationäre CO-Methanisierung an einem Ni/SiO₂-Katalysator [127]. Hierbei änderten sie stufenartig die Gaszusammensetzung bei 458 K von einer reinen H₂-Atmosphäre hin zu einem CO/H₂ Gemisch (11 % CO). Ihre Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden: Die Wasserbildung durchläuft ein Maximum und sinkt anschließend auf einen stationären Wert ab. Dagegen steigt die Methanbildung langsam auf einen stationären Wert. Beim Zurückschalten von CO/H₂ auf H₂ schwingt die Methanbildungsrate um den Faktor 5 über, sinkt aber anschließend ab.

Die Autoren begründen das Überschwingen der Wasserbildung mit einer schnellen CO-Spaltung und der Abreaktion des Sauerstoffs zu Wasser. Die folgende Hydrierung ist durch mangelnde Verfügbarkeit und eine geringe Speicherkapazität von Wasserstoff auf dem Katalysator verzögert, wodurch die Methanbildungsrate nur langsam auf ihren stationären Wert ansteigt.

Das Methanmaximum beim Wechsel auf reinen Wasserstoff erklären sie mit der stark konkurrierenden Adsorption von CO und H₂, welche die Verfügbarkeit von H₂ während der Anwesenheit von CO beschränkt. Die nicht vollständigen C*-Körper auf der Katalysatoroberfläche werden durch die Abwesenheit von CO und den Überschuss an Wasserstoff hydriert, wodurch Methan gebildet wird, obwohl kein CO zugegen ist.

Wang et al. untersuchten auf einem Pd/Al₂O₃-Katalysator bei 513 K mit DRIFTS- und Massenspektroskopie die CO₂-Methanisierung [71]. Hierbei wurde der Katalysator mit Wasserstoff kurz vorbeladen und anschließend ein CO₂-Strom (2 Vol.-% in He) eingestellt. Im nächsten Schritt wurde stufenartig auf reines Helium umgeschaltet und nach 25 Minuten auf einen H₂-Strom (8 Vol.-% in He) gewechselt. Der Wasserstoff auf dem Katalysator reagiert im ersten Schritt mit CO₂ zu adsorbierten Formiat-Spezies auf der Katalysatoroberfläche und adsorbiertem CO. Durch die geringe Menge an Wasserstoff auf dem Katalysator kann keine Methanbildung stattfinden. Das Formiat und CO verbleibt auch während des Spülvorgangs mit Helium auf der Katalysatoroberfläche und reagiert erst nach dem Zuschalten von H₂ zu Methan ab. Dieses Experiment wurde ohne H₂-Vorbeladung wiederholt, wodurch weder Formiat noch adsorbiertes CO auf der Oberfläche gebildet wurden, weshalb beim Zuschalten von Wasserstoff im letzten Schritt keine Methanbildung zu beobachten war. In weiteren Untersuchungen wurden unter He-Verdünnung ein H₂- bzw. CO₂-Strom im Reaktor eingestellt und stufenartig der jeweilige Reaktionspartner stöchiometrisch hinzugeschaltet. Durch Zuschalten von CO₂ zum H₂/He-Gasstrom durchläuft die Methanbildung ein Maximum und stellt sich anschließend auf einen stationären Wert ein. Die Autoren führen hierfür als Begründung an, dass im stationären Zustand CO₂-Intermediate auf der Oberfläche vorhanden sind, welche die stationäre Reaktionsrate absenken. Da die Intermediate beim Zuschalten von CO₂ noch nicht vorhanden sind, ist die Reaktionsrate dementsprechend für eine kurze Zeitspanne höher. Wird die Zufuhr von CO₂ gestoppt, durchläuft die Methanbildung ebenfalls ein Maximum. Eine geringe Methanbildung findet in der darauffolgenden Sequenz trotz des Fehlens von CO₂ statt, da auf dem Katalysator adsorbiertes CO und Formiat zu Methan umgesetzt wird. Zuschalten und Abschalten der H₂-Zufuhr zu einem CO₂/He-Gasstrom bewirkt kein Überschwingen der Methanbildung und eine sofortige Einstellung des stationären Zustands.

Der von Wang et al. beobachtete instationäre Verlauf der Methanbildungsrate unter Zu und Abschalten des anderen Reaktanten wurde ebenfalls von Vesselli et al. beschrieben [128]. Auf einem ungeträgerten Nickelkatalysator fügten sie bei 360 °C einem mit Argon verdünnten H₂- bzw. CO₂-Strom den jeweils anderen Reaktanten hinzu und entfernten den Reaktanten wieder aus dem Gemisch. Beim Versuchsablauf H₂/Ar -> H₂/Ar/CO₂ -> H₂/Ar konnte ein Überschwingen der Methanbildung und des CO₂-Umsatzes beim Zu- und Abschalten von CO₂ beobachtet werden. Die Autoren begründen dies mit einem kurzzeitig dominierenden zweiten schnelleren Reaktionsmechanismus, dem so genannten „hydrogen-assisted pathway“ [83]. Wird der Zufluss von CO₂ abgestellt, nimmt selbiges nicht mehr an der konkurrierenden Adsorption teil, was eine hohe Wasserstoffbeladung des Aktivmetalls und damit eine schnelle Abreaktion der C*-Körper auf der Katalysatoroberfläche zu Methan zur Folge hat. Die Beobachtungen, die

beim Versuch CO₂/Ar -> CO₂/Ar/H₂ -> CO₂/Ar gemacht wurden, folgen ebenfalls den Ergebnissen von Wang et al. [71], d.h. zu einem langsamen Anstieg zur stationären Reaktionsrate und anschließendem Absinken der Reaktionsrate.

Mutz et al. untersuchten den Reduktionsgrad von Nickel (23 Gew.-% Ni/CaO₂-Al₂O₃) für das Szenario eines plötzlichen Ausfall des Wasserstoffstroms im Reaktionsgasstrom (15 % H₂/3,75 % CO₂ in He) bei 400 °C [129]. Hierbei wird eine Teiloxidation des Nickels in Abwesenheit von Wasserstoff festgestellt. Nach der Rückkehr zu den ursprünglichen Reaktionsbedingungen erhöht sich der Reduktionsgrad jedoch nicht mehr zum Ausgangswert, was eine verringerte Reaktionsrate mit sich bringt. Die Autoren gehen davon aus, dass die Oxidation des Aktivmetalls durch Verunreinigungen im CO₂-Gasstrom hervorgerufen wurde.

Kreitz et al. haben hingegen einen Aktivitätsverlust bei Abwesenheit von H₂ nicht feststellen können [130]. In ihren Untersuchungen auf einem Ni/Al₂O₃-Katalysator wechselten sie sprunghaft zwischen H₂/Ar und CO₂/He-Strömen ab. Abhängig von der Zyklusdauer und variierenden Zeiten für die jeweiligen Ströme untersuchten sie die Antwort des Katalysators. Hierbei zeigt sich eine weitaus höhere Speicherkapazität des Katalysators für CO₂ im Vergleich zu H₂. Die Methanisierung findet daher größtenteils während des H₂/Ar-Zyklus mit den adsorbierten C*-Körpern statt. Die Methanbildungsrate erreicht hierbei ein kurzzeitiges Maximum nach dem Wechsel zum H₂/Ar-Gemisch. Dieses Maximum sinkt kurz darauf wieder ab, was mit der Abreaktion der C*-Körper auf der Katalysatoroberfläche erklärt wird. Durch eine stark periodische Betriebsweise kann keine Erhöhung der mittleren Reaktionsrate gegenüber der stationären Reaktionsrate erreicht werden.

2.5.2. Instationär modellierte Reaktoren

Die dynamische Betriebsweise eines durchströmten Festbettreaktors kann verschiedene instationäre Effekte hervorrufen. Hierzu zählen unter anderem eine Mehrzahl möglicher stationärer Zustände (multiple steady-states), wandernde Hotspots durch geänderte Strömungsgeschwindigkeiten sowie ein so genanntes Wrong-Way-Behaviour [15, 131]. Bei letzterem wird durch eine sprunghaft herabgesetzte Eingangstemperatur eine langsam wandernde Niedrigtemperaturzone durch den Reaktor induziert. Hieraus ergibt sich eine Verringerung der Reaktionsrate, was zu erhöhten Reaktivgaskonzentrationen im nachfolgenden Reaktorbereich führt. Während sich die Niedrigtemperaturzone aufgrund der thermischen Trägheit des Katalysatorbettes nur langsam durch den Reaktor fortsetzt, erreichen die erhöhten Reaktivgaskonzentrationen schnell den nachfolgenden Bereich, was zu einem instabilen Betrieb führen kann. Detailliertere Ausführungen und weitere mögliche instationäre Effekte sind von Yakhnin und Menzinger zusammengefasst worden [131].

Fache et al. untersuchten die instationäre Betriebsweise eines wandgekühlten Festbettreaktors im Hinblick auf eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit und das Anfahrverhalten [132]. Für eine höhere Reaktorstabilität der exothermen Methanisierung wurde der Katalysator mit SiC verdünnt. Es wurde die Kinetik nach Xu und Froment (siehe Gl. (2.18)) herangezogen [104]. Die Autoren legen dar, dass aufgrund der Restriktionen für eine sichere instationäre Betriebsweise die Reaktorperformance im Vergleich zu einer stationären Reaktorauslegung

negativ beeinflusst wird. Bei den Untersuchungen zur Katalysatorverdünnung stellen die Autoren fest, dass ein Verdünnungsprofil, das auf hohe Last ausgelegt ist und einen Gradienten besitzt, sich für den Anfahrprozess als unvorteilhaft gegenüber einer Katalysatorverdünnung ohne Gradienten erweist. In einer späteren Veröffentlichung untersuchten Fache et al. den Einfluss einer Volumenstromerhöhung auf den CO₂-Umsatz [133]. In ihren Simulationen zeigen sie, dass der kurzzeitige Umsatzeinbruch bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit durch eine induktiv heizbare Katalysatorverdünnung mit einer angepassten Heizkurve stark verringert werden kann.

Try et al. entwickelten ein multidimensionales heterogenes Modell für einen Festbettreaktor für die CO₂-Methanisierung unter Verwendung des kinetischen Modell nach Xu und Froment [15, 104]. Die Simulationen zeigen ein Unter- bzw. Überschwingen der Maximaltemperatur bei Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit sowie ein Wrong-Way-Behaviour bei Absenkung der Gaseingangstemperatur. Wandernde Hotspots wurden bei einem Wechsel von gezündeten zu nichtgezündetem Zustand beobachtet.

Bremer et al. modellierten mit den kinetischen Ansätzen von Xu und Froment sowie von Koschany (Gl. (2.19)) einen wandgekühlten Festbettreaktor ($r = 0,01$ m) mit dem Ziel über dynamische Betriebsführung einen instabilen Reaktorbetriebspunkt oberhalb des Zündpunkts jedoch unterhalb eines gezündeten Reaktorzustands zu stabilisieren um damit eine höhere Ausbeute zu erzielen [53, 104, 105, 134]. Durch die Wärmekapazität des Festbettes findet eine Temperaturänderung im Festbett verzögert statt, was im Modell über den Akkumulationsterm berücksichtigt wird. Die Kühlmitteltemperatur wird adaptiv geregelt, sodass diese abhängig vom Umsatz sinkt oder steigt. Sofern die Regelzeit der Reaktorkühltemperatur geringer ist als die verzögerte Wärmeakkumulation, ist eine Stabilisierung der Reaktionszone an einem instabilen Betriebspunkt durchführbar. Die Autoren zeigen, dass durch diese Methode eine höhere Hotspottemperatur ohne Reaktorzündung und Katalysatordeaktivierung möglich ist. Auf das Startverhalten des Reaktors gehen die Autoren in einer weiteren Veröffentlichung ein [134].

Fischer et al. vergleichen das dynamische Verhalten eines wandgekühlten Festbettreaktors unter Verwendung von vier unterschiedlichen Modellen [135]. Hierbei verwenden sie sowohl ein pseudohomogenes als auch ein heterogenes Modell mit jeweils eindimensionaler beziehungsweise zweidimensionaler Auflösung. Die Kinetik von Koschany et al. wird verwendet [105, 135]. Hierbei stellten die Autoren fest, dass sich bei den pseudohomogenen Modellen ein stationärer Zustand schneller einstellt als bei heterogenen Modellen. Die Verzögerung hat ihren Ursprung bei der Einstellung des Gleichgewichts des intrapartikulären Stoff- und Wärmetransport. Weiterhin zeigen sie, dass der Temperaturgradient zwischen der äußeren Schicht des Katalysatorpellets und der Gasphase vernachlässigbar ist. Jedoch liegt der Temperaturgradient hin zum Zentrum des Katalysatorpartikels bei ca. 10 K. Eine Reaktorzündung wird von 2D-Modellen bei niedrigerer Kühltemperatur vorausgesagt. In der Reaktormitte des zweidimensionalen Modells herrscht modellbedingt eine höhere Maximaltemperatur was eine höhere Reaktionsrate nach sich zieht und ein Durchgehen des Reaktors begünstigt. In einer weiteren Veröffentlichung untersuchten Fischer und Freund das dynamische Verhalten unter Verwendung des pseudohomogenen eindimensionalen Reaktormodells und des kinetischen LHHW-Ansatzes von Koschany et al. [105, 136]. Die Autoren beobachteten in der Simulation

nach Lastreduktion ein Wrong-Way-Behavior, was zu einem thermischen Durchgehen des Reaktors führt. Sie legen dar, dass mit einer stationären konservativen Reaktorauslegung für den instationären Fall Potentiale ungenutzt bleiben. Eine adaptive Kühltemperaturregelung, angepasst an die jeweilige Last, ermöglicht höhere Raum-Zeit-Ausbeuten im dynamischen Betrieb.

Theurich et al. simulierten sowohl adiabate Reaktoren mit Rückführung als auch wandgekühlte Festbettreaktoren [137–140]. Hier wurde ebenfalls die Kinetik nach Koschany et al. herangezogen [105]. Bei adiabaten Reaktoren mit Gasrückführung bewirkt eine instationäre Betriebsweise eine dynamische Rückkopplung. Die Regelung der Gasrückführung muss anhand der instationären Betriebsweise angepasst werden. Wandgekühlte Reaktoren besitzen eine kürzere Anfahrzeit, jedoch benötigen sie für den instationären Betrieb eine schnelle Prozesskontrolle. Bei Laständerung werden kurzzeitige Umsatzeinbrüche bei ansteigendem Volumenstrom bzw. ein Umsatzüberschwingen bei absinkendem Volumenstrom experimentell beobachtet. Für ihre instationären Modelle verwenden die Autoren ausschließlich stationäre kinetische Ansätze und gehen davon aus, dass diese sich ohne Verzögerung an die neuen Bedingungen anpassen. Jedoch zeigen die Autoren (siehe Kapitel 2.5.1), dass instationäre Vorgänge Einflüsse auf die Kinetik besitzen. Es ist daher notwendig die Kinetik für instationäre Rahmenbedingungen zu validieren.

3 Umfang der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung instationärer kinetischer Effekte sowie deren Einfluss auf das dynamische Verhalten eines wandgekühlten Rohrreaktors. Zudem wird ein dynamischer Reaktor zur Methanisierung von CO₂ modelliert und experimentell validiert. Die im Rohrreaktor experimentell beobachteten instationären Effekte, die das pseudohomogene eindimensionale Modell nicht erklären kann, sollten identifiziert werden. Weiterhin sollte eine Modellerweiterung vorgestellt werden, die instationäre kinetische Effekte stärker berücksichtigt.

Der Umfang und die Ziele der Arbeit lassen sich in die nachfolgend genannten sechs Teilbereiche gliedern:

I. Erstellung einer stationären Kinetik

Die intrinsische Reaktionskinetik der CO₂-Methanisierung bei stationären Bedingungen sollte mit auf einem kommerziellen Nickelkatalysator unter differentiellen Bedingungen ermittelt werden. Im Temperaturbereich von 170 bis 230 °C sollen die Anteile von CO₂ (4 - 20 %) und H₂ (5 - 80 %) unter Umgebungsdruck und mit Hilfe von Stickstoff als Verdünnungsgas variiert werden. Die Versuche sollten bei niedrigen Umsätzen (< 10 %) und isothermen Bedingungen ($\Delta T < 1$ K) in einem ölgekühlten Festbettreaktor mit einer verdünnten Katalysatorschüttung durchgeführt werden. Eine Produktinhibierung durch Wasser und/oder Methan sollte ebenfalls untersucht und im formalkinetischen Ansatz berücksichtigt werden. Hierfür wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatz (LHHW) herangezogen.

II. Untersuchung von instationären Einflüssen auf den ermittelten kinetischen Ansatz

Im zweiten Teilbereich sollte das Verhalten des Katalysators bei Lastwechselexperimenten, also dem stufenartigen Erhöhen oder Absenken eines Edukts bzw. Produkts, untersucht werden. Ziel war es, festzustellen, wie lange der Katalysator benötigt, um sich auf die neuen Bedingungen einzustellen. Daraus lässt sich ermitteln, in welchem Rahmen die stationäre Kinetik für instationäre Betriebsweisen Gültigkeit besitzt. Hierbei sollte jeder Stoff, der zur Berechnung des LHHW-Ansatzes nötig ist, untersucht werden. Weiterhin sollte im Hinblick auf den späteren Anwendungszweck ein Lastwechselverhalten der Edukte bei gleichbleibender Stöchiometrie sowie ein Reaktionsstart unter Wasserbeladung des Katalysators durchgeführt werden.

III. Bestimmung der Wasseradsorptionsisotherme unter Reaktionsbedingungen

Für den Einsatz im instationären Reaktormodell (siehe Teilbereich V) wurde eine Adsorptionsisotherme von Wasser unter Reaktivbedingungen (48 % H₂, 11,5 % CO₂) in einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) ermittelt. Hierfür sollte zunächst eine Messmethode mit den getroffenen Annahmen vorgestellt werden; anschließend sollten auch Messungen im Temperaturbereich von 150 bis 220 °C bei einem Wasseranteil im Gasstrom von 5 bis 14 % durchgeführt werden. Die Adsorptions- und Desorptionskurven der TGA-Messungen sollten mit einem k_{LDF} -Modell modelliert werden. Mit einem

eindimensionalen pseudohomogenen isothermen Reaktormodell, das um die Adsorptionsisotherme als heterogene Festphase erweitert wird, sollte eine entsprechende instationäre Messung aus II. modelliert werden.

IV. Modellierung eines wandgekühlten Festbettreaktors

Unter Verwendung der stationären Kinetik aus Teilbereich I und Korrelationen aus der Literatur sollte ein stationäres eindimensionales Modell des polytropen Reaktors erstellt und mit Experimenten validiert werden. Ziel war es, diese Ergebnisse auf einen technischen Reaktor zu übertragen. Daher sollte der Katalysator nicht verdünnt werden und die Reaktordimensionen sollten technischen Dimensionen gerecht werden (Reaktordurchmesser: 2 cm, Festbettlänge: 0,9 m). Als Gaszusammensetzung werden zwei Modellgemische verwendet: Die Methanisierung von Biogas, welches aus CO_2 und CH_4 besteht, und die Methanisierung von reinem CO_2 unter stöchiometrischer Zugabe von Wasserstoff. Mithilfe von Anpassungsparametern im Modell wurden Abweichungen von den Messungen korrigiert.

V. Instationäre Untersuchungen am wandgekühlten Rohrreaktor

In diesem Unterkapitel wurden die durchgeführten Lastwechselexperimente am gekühlten Rohrreaktor beschrieben und anschließend mit dem im Bereich IV entwickelten und korrigierten Modell dargestellt. Hierbei sollten die auftretenden instationäre Effekte, die durch das Modell nicht abgebildet werden, näher untersucht und bewertet werden. An dieser Stelle sollte zusätzlich zu dem pseudohomogenen eindimensionalen Modell ein weiteres Modell eingeführt werden, das die Wasseradsorption auf dem Katalysator berücksichtigt.

VI. Einfluss der Wasseradsorption auf das instationäre Zündverhalten

Die Modelle mit und ohne Berücksichtigung der Wasseradsorption wurden hinsichtlich der Vorhersage des Zündpunktes im instationären Betrieb miteinander verglichen. Das Zündverhalten des Reaktors im stationären Betrieb sollte mit Korrelationen aus der Literatur betrachtet werden.

4 Experimentelle Methoden und Modellierung

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Versuchsanlagen und die experimentelle Herangehensweise erläutert. Anschließend wird die Bestimmung der Messgrößen, die zur Ermittlung der Reaktionskinetik und der Temperaturprofile nötig sind, behandelt. Abschließend wird auf die Methoden zur Modellierung und die verwendeten Formeln für die Berechnung der Stoff- und Wärmeübergangparameter eingegangen.

4.1 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

4.1.1. Versuchsanlage für die experimentelle Ermittlung des formalkinetischen Ansatzes

Der Aufbau der Versuchsanlage ist als Fließbild in Abbildung 4-1 dargestellt. Die Einsatzgase werden Gasflaschen entnommen und anschließend über Druckminderer und Massendurchflussregler (MFCs) (*Brooks 5850E*) der Anlage zugeführt. Über ein Dreiwegeventil (3W1) kann der Gasstrom durch einen öltemperierten H₂O-Sättiger geleitet werden. Alternativ kann trockenes Einsatzgas über einen Bypass (3W2) am Reaktor vorgeleitet werden, um den Eingangsvolumenstrom und die Gaskonzentrationen ohne Katalysatorkontakt zu messen. Das Katalysatorfestbett (FBR) befindet sich in einem doppelwandigen, thermoöltemperierten Rohrreaktor aus Stahl, der einen Innendurchmesser von 14 mm besitzt. Zur Temperaturregelung wird ein *LAUDA USH-400* Hochleistungsthermostat eingesetzt. Die Temperatur im Katalysatorfestbett wird mit einem Thermoelement in einem mittig positionierten Führungsrohr (Außendurchmesser = 2 mm) gemessen. Die Temperatur der beheizten Zuleitungen liegt mindestens 20 K oberhalb der Sättigertemperatur, um die Kondensation von Wasserdampf zu verhindern. Das Katalysatorfestbett besteht aus 1,50 g nicht reduziertem Katalysator (NiSat 310 RS) und 7,51 g SiO₂-Sand zur Verdünnung mit einer Schüttungshöhe von 48 mm. Wasser wird aus dem Produktgas über eine Kühlfallenkaskade, die aus einer Kühlfalle bei Raumtemperatur, einer Eiskühlfalle (T = 0 °C) und einer Trockeneis-Isopropanol-Kühlfalle (T = -78 °C) besteht, auskondensiert. Ein Teilstrom von 30 l h⁻¹ (STP – 0 °C, 1 bar) wird zur Quantifizierung der Gaskomponenten durch eine Gasanalyse (*Fisher-Rosemount NLT 2*) geleitet. Die Messung der Volumenanteile von CO, CO₂ und CH₄ erfolgt mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) und der von H₂ mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Tabelle 4-1: Nomenklatur für R&I Fließbilder

Abkürzung	Anlagenelement	Abkürzung	Anlagenelement
3W	Dreiwege-Ventil	MFC	Massendurchflussregler
AH	Absperrhahn	MKP	Membrankolbenpumpe
DM	Druckminderer	PV	Pneumatik-Ventil
FBR	Festbettreaktor	RM	Rotameter
FI	manueller Durchflussmesser	TI/TIR	Thermoelement

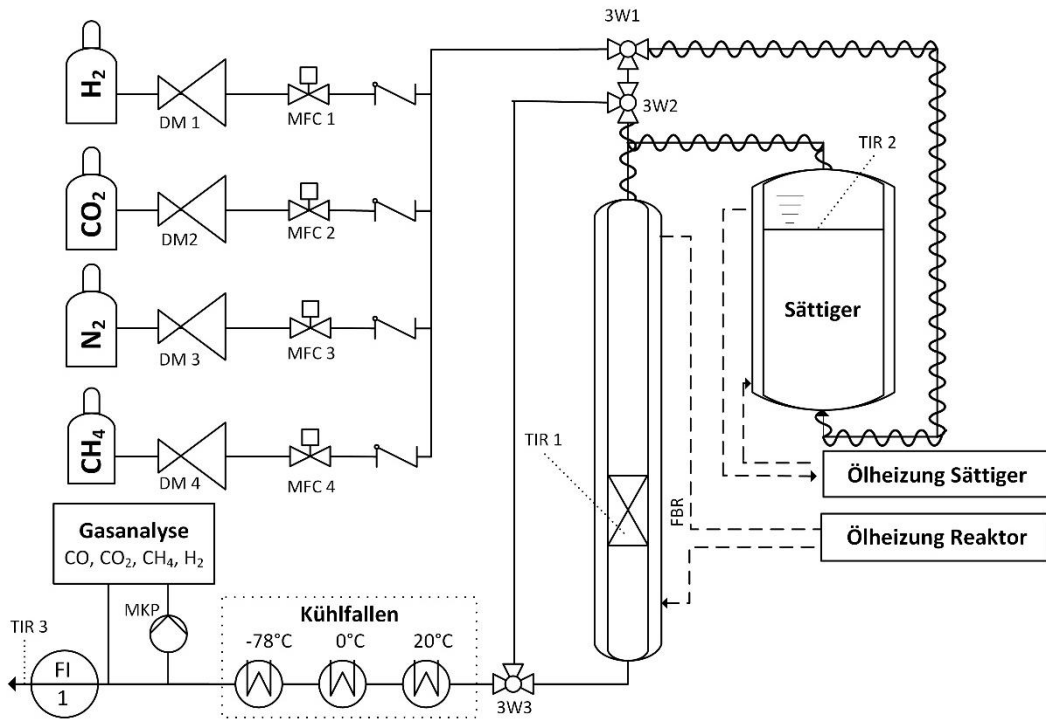


Abbildung 4-1: R&I Fließbild der Anlage zur Messung der stationären Kinetik;

Mit Seifenblasenströmungsröhren (50 ml und 500 ml) wird der trockene Volumenstrom am Reaktorausgang bestimmt. Die MFCs und der Ölthermostat des Reaktors werden über einen PC durch ein Visual Basic Skript angesteuert. In Intervallen von 10 s werden die Messwerte der Gasanalyse, der Thermoelemente und der Massendurchflussregler aufgezeichnet. Der Katalysator wurde mit einem Gasgemisch von 10 % H₂ in N₂ für 2 h bei 290 °C und einem Gesamtvolumenstrom von 100 l h⁻¹ (STP) reduziert. Die Messungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurden bei Umgebungsdruck (= Anlagendruck) von ca. 1 bar und einem Gesamtvolumenstrom von 50 l h⁻¹ (STP) durchgeführt. Vor jedem Messzyklus wurden über den Bypass die Gaszusammensetzung und der Volumenstrom überprüft. Anschließend wurde eine Temperaturvariation von 170 °C bis 230 °C durchgeführt. Jede ausgewählte Temperatur wurde 45 min konstant gehalten, so dass sich stationäre Reaktionsbedingungen einstellen konnten; die stationären Messpunkte wurden dann für die Auswertung verwendet. Der Wasserdampfdruck p_s in Abhängigkeit der Sättigertemperatur wurde nach der Wagner-Gleichung (siehe. Gl. (4.1)) und den Koeffizienten im Anhang (Kap. 9.2 –Tabelle 9-1) berechnet [141].

$$\ln \frac{p_s}{p_c} = \frac{T_c}{T} \left[A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) + B \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1,5} + C \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2,5} + D \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^5 \right] \quad (4.1)$$

4.1.2. Versuchsanlage für instationäre und isotherme Messungen

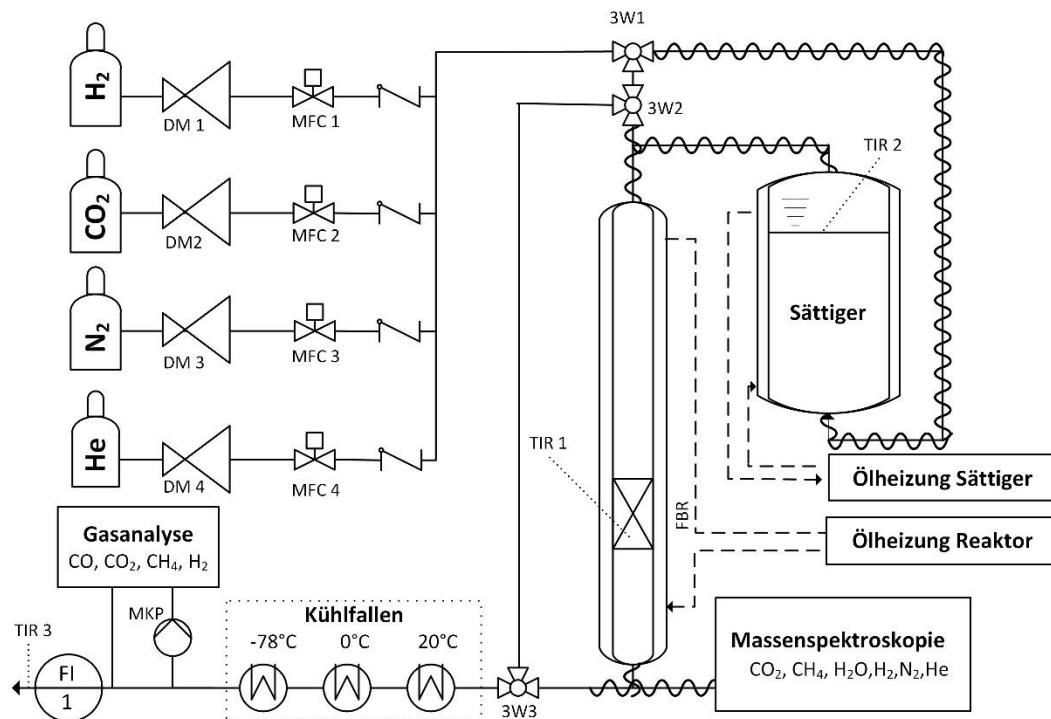


Abbildung 4-2: R&I Fließbild der Anlage zur Messung der instationären, kinetischen Effekte

Die Versuchsanlage für instationäre und isotherme Messungen (Abbildung (4.3)) ist analog zur Versuchsanlage, die in Kapitel 4.1.1 beschrieben wird, aufgebaut, jedoch wurden folgende Änderungen am Versuchsaufbau vorgenommen: 1) In der Gaszuleitung wurde Methan durch Helium, das als Standard für die Berechnung des Volumenstroms dient, ersetzt. 2) Am Reaktorausgang wurde über beheizbare Rohrleitungen ein Massenspektrometer (*Pfeiffer Vacuum Omnistar GSD 320*) angeschlossen (Messbereich: m/z 1 – 300). 3) Das Katalysatorfestbett bestand aus 1,80 g nicht reduziertem Katalysator (NiSat 310 RS) und 7,5 g γ - Al_2O_3 zur Verdünnung (Sasol Germany GmbH) mit einer Schüttungshöhe von 70 mm. 4) Die Änderung der MFCs erfolgte in Intervallen von 3 s. Das Messintervall der Massenspektrometrie betrug 1,8 s. Zur Detektion der Verbindungen bzw. Atome wurden folgende Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse verwendet: H_2 (2), He (4), CH_4 (15), H_2O (18), N_2 (28), CO_2 (44).

Die Reduktion erfolgte analog zu den Angaben in Kapitel 4.1.1. Die Messungen wurden bei Umgebungsdruck (ca. 1 bar) und bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 l h^{-1} (STP) durchgeführt. Vor jedem Messzyklus wurden über den Bypass die Gaszusammensetzungen und die Volumenströme der jeweiligen Messschritte überprüft. Mit der Gaszusammensetzung des ersten Messschritts wurde der Reaktor auf 220 °C hochgeheizt und die Temperatur für 1,5 h konstant gehalten. Nachfolgend wurden in 20-Minuten-Intervallen die Reaktionsbedingungen stufenartig ($< 6 \text{ s}$) verändert. Hierbei wurde nur ein Parameter verändert und das Antwortsignal des Reaktors mittels Massenspektrometrie untersucht. Der Volumenstrom von Helium wurde über die Versuchsdauer konstant bei 1 l h^{-1} (STP) gehalten um kurzzeitige Volumenstromänderungen durch Ad-/Desorptionsvorgänge auf der Katalysatoroberfläche zu identifizieren. Die stark verzögerten Messwerte der Gasanalyse dienten nur zur Kontrolle.

4.1.3. Thermogravimetrische Messung der Adsorptionsisotherme von Wasser unter Reaktionsbedingungen

Mit einer thermogravimetrischen Analyse (TGA - Hitachi STA 7300) wurde die Massenzunahme/-abnahme des Katalysators unter Reaktionsbedingungen mit und ohne Wasserdampfzugabe untersucht. Der Messzyklus bestand hierzu aus vier Teilschritten: 1) Reduktion/Regeneration des Katalysators, 2) Zugabe der Reaktivgasmischung, 3) Adsorption von Wasserdampf und 4) Desorption von Wasserdampf in Gegenwart der Reaktivgasmischung.

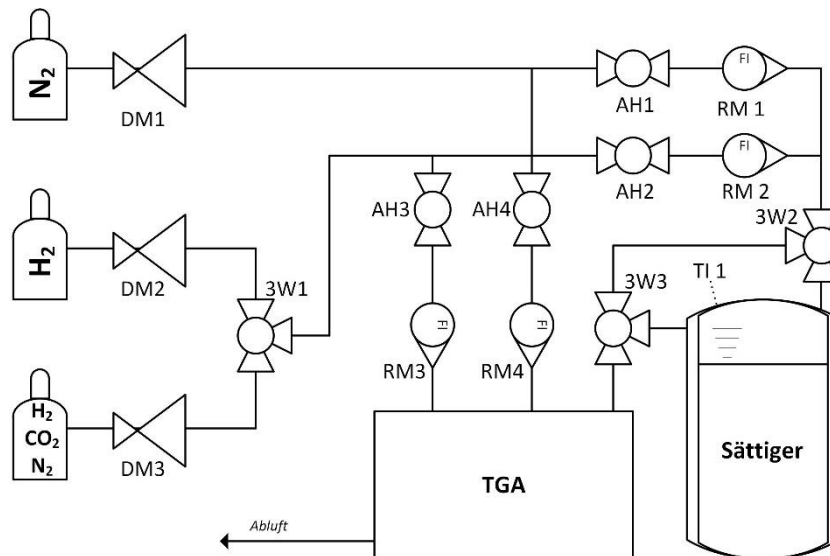


Abbildung 4-3: R&I Fließbild zur Messung der Adsorptionsisotherme von Wasser unter Reaktionsbedingungen

Die Einsatzgase wurden aus Gasflaschen entnommen und anschließend über Druckminderer der Anlage (Abbildung 4-3) zugeführt. Über ein Dreiwegeventil (3W1) konnte nun entweder H₂ (Reduktion) oder eine Reaktivgasmischung (15 % CO₂, 63 % H₂, 22 % N₂) der TGA-Apparatur zugeleitet werden. Die Zuführung der Gase erfolgte direkt oder über einen H₂O-Sättiger. Die Volumenströme (Gesamtvolumenstrom 30 l h⁻¹) wurden über Rotameter (RM1-4) eingestellt. Für die Messungen wurden 10 bis 15 mg Katalysator (NiSat 310 RS - nicht reduziert) eingesetzt. Zu Beginn jedes Messzyklus wurde der Katalysator für 3 h mit 10 % H₂ in N₂ bei 30 l h⁻¹ (STP) reduziert. Die Ofentemperatur wird auf 350 °C eingestellt, wodurch sich im Reaktor eine Probenstemperatur (= Reduktionstemperatur) von 310 °C ergab (aufgrund nicht vorgeheizter Gase). Anschließend wurde der Ofen bei einem N₂-Strom von 30 l h⁻¹ auf Messtemperatur abgekühlt und 30 min isotherm gehalten. Danach wurde der N₂-Strom durch eine verdünnte Reaktivgasmischung (10,5 % CO₂, 48 % H₂, 40,5 % N₂) ersetzt und weitere 20 min isotherm gefahren. Im darauffolgenden Adsorptionsschritt wurde ein Teil des Stickstoffs durch Wasserdampf (5 %, 9,4 % und 13,6 %) für eine Dauer von 30 min ersetzt. Danach wurde der Wasserdampf im Reaktivgasstrom vollständig durch Stickstoff substituiert und die Desorption von Wasserdampf über einen Zeitraum von 30 min gemessen. Zur Regeneration des Katalysators wurden die oben angegebenen Reduktionsbedingungen wieder für 1 h eingestellt. Alle Temperaturwechsel wurden mit einer Temperaturreihe von 10 K/min durchgeführt.

4.1.4. Versuchsanlage für stationäre und instationäre Messungen am wandgekühlten Rohrreaktor

Die Anlage zur Messung stationärer und instationärer Temperaturprofile im wandgekühlten Einzelrohrreaktor ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Die Einsatzgase wurden Gasflaschen entnommen und anschließend über Druckminderer und MFCs (*Brooks 5850E*) in die Anlage eingeleitet. Über die Pneumatikventile (PV 1-3) konnte der Gasstrom über den Sättiger in den Reaktor, direkt in den Reaktor oder über den Bypass am Reaktor vorbei geleitet werden. Hierbei wurde der Gasstrom zum Reaktor über einen Heizschlauch (Länge 2 m) auf die gewählte Reaktortemperatur erwärmt. Der doppelwandige Stahlreaktor (Innendurchmesser 20 mm;

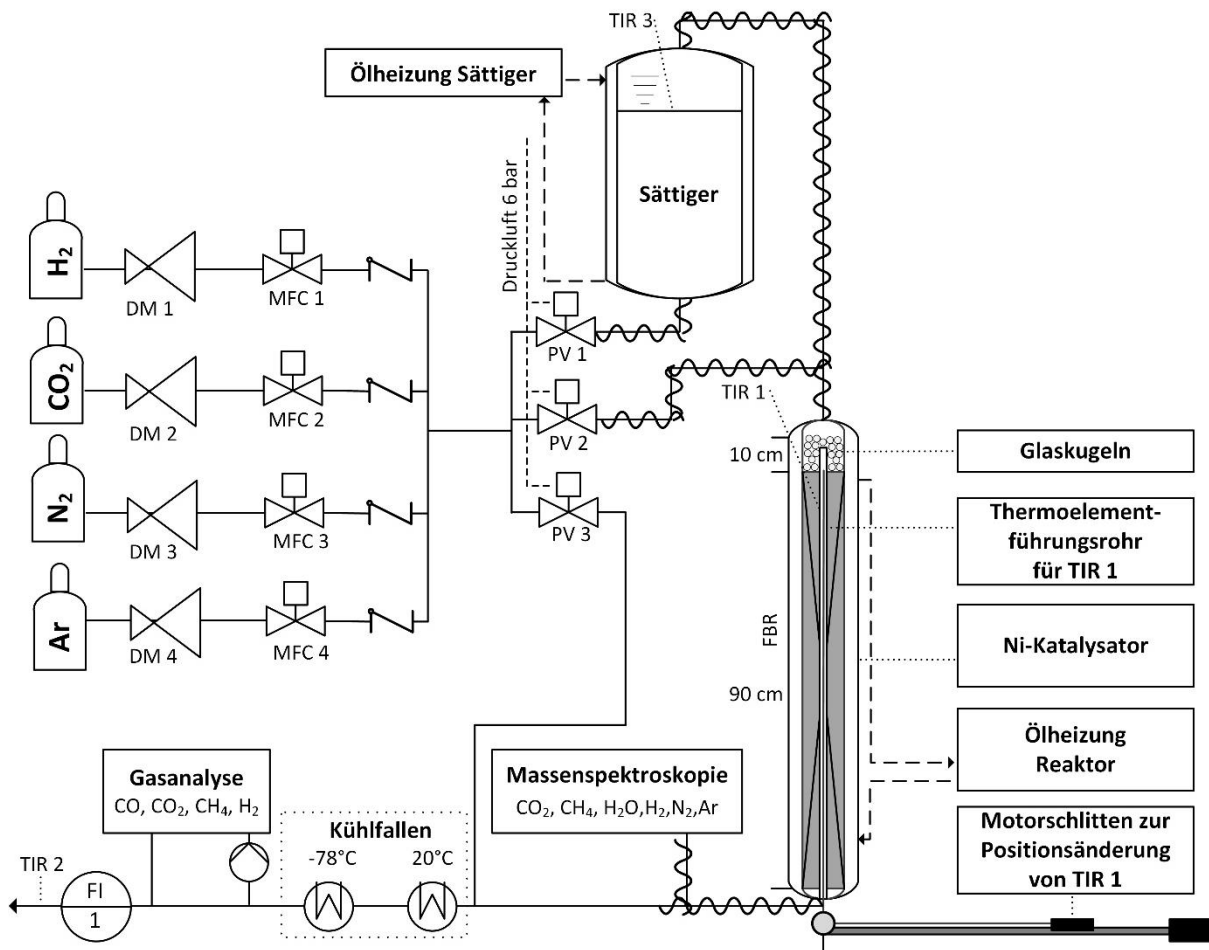



Abbildung 4-4: R&I Fließbild der Anlage zur Messung stationärer und instationärer Temperaturprofile; Reaktordurchmesser = 2 cm;

Länge 1 m) wurde über einen Hochleistungsthermostaten (*LAUDA USH-400*) temperiert. Die Schüttung im Reaktor bestand aus einem 90 cm Katalysatorfestbett (FBR - 200 g Ni-Sat 310 RS), dem eine 10 cm Glaskugelschüttung (Durchmesser 6 mm) zur Gastemperierung am Eingang vorgelagert ist. Die Temperaturmessung im Katalysatorfestbett wurde mit einem über einen Motorschlitten verschiebbaren Thermoelement (TIR 1) durchgeführt, das sich in einem mittig positionierten Führungsrohr (Außendurchmesser = 3 mm) befand. Am Reaktoraustritt wurde der Gasstrom, mit einer Abzweigung (Leitungstemperatur $\geq 120\text{ °C}$) zum MS-Spektrometer (*Pfeiffer Vacuum Omnistar GSD 320*), durch die Kühlfallen (Raumtemperatur 20 °C ; Trockeis/Isopropanol -78 °C) geführt, um das Wasser aus dem Produktgas zu

entfernen. Ein Teilstrom von 30 l h^{-1} (STP – $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar) wurde zur Quantifizierung der Gas-komponenten durch eine Gasanalyse (*Fisher-Rosemount NGA 2000*) geleitet. Die Messung der Volumenanteile von CO , CO_2 und CH_4 erfolgte mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR); H_2 wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) gemessen. Der Volumenstrom wurde mit Seifenblasenströmungsmessern (FI 1) von 25 ml, 200 ml und 1000 ml ge-messen. Die Einstellungen der MFCs, des Hochleistungsthermostaten und der Pneumatikven-tilen sowie die Verschiebung des Motorschlittens zur Positionsänderung des Thermoelements im Reaktor wurden über einen PC (Visual Basic) gesteuert. Die Änderungen im instationären Betrieb erfolgten in Intervallen von 3 s. Über die Software wurden auch die Werte der MFCs, die Temperaturen (Reaktor, Sättiger, Umgebung, Ölheizung), die Ventilstellung und die Werte der Gasanalyse in Intervallen von 6 s aufgezeichnet. Das Messintervall des Massenspektro-meters betrug 1,8 s. Zur Detektion der Verbindungen bzw. Atome wurden folgende m/z-Ver-hältnisse verwendet: H_2 (2), CH_4 (15), H_2O (18), N_2 (28), Ar(40), CO_2 (44). Die Messungen wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt. Der Katalysator wurde mit einem Gasgemisch aus 10 % H_2 in N_2 für 3 h bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Gesamtvolumenstrom von $200 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ (STP) redu-ziert. Zur Messung der stationären Temperaturprofile wurde unter Reaktionsgasbedingungen der Reaktor auf die ausgewählte Wandtemperatur aufgeheizt. Diese Betriebsbedingungen wurden für 2 h gehalten und anschließend das Temperaturprofil mit einer Schrittweite von 5 mm bei einer Messschrittdauer von 12 s aufgenommen. Zur Umsatzermittlung wurden die Werte der Gasanalyse verwendet.

Tabelle 4-2: Messzyklus für instationäre Messungen am Rohrreaktor

Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
konstanter Volumenstrom und Gaszusammensetzung	lineare Änderung des Volumenstroms / Gaszusammensetzung	konstanter Volumenstrom und Gaszusammensetzung	lineare Änderung des Volumenstroms/ Gaszusammensetzung
Dauer: 30 min	Dauer: 12 s - 30 min	Dauer: 30 min	Dauer: 12 s - 30 min
Thermoelement-Position bleibt gleich	Thermoelement-Position bleibt gleich	Thermoelement wird nach 25 min verschoben	Thermoelement-Position bleibt gleich



Bei den instationären Messungen bestand die Herausforderung darin ein zeitlich abhängiges Temperaturprofil mit einem Thermoelement aufzunehmen. Hierzu wurde der Messzyklus an unterschiedlichen Thermoelementpositionen wiederholt. Der Messzyklus (siehe Tabelle 4-2) ist in vier Phasen untergliedert. Zu Beginn wurden ein konstanter Volumenstrom mit gleichbleibender Gaszusammensetzung in den Reaktor geleitet (Phase 1). Dann wurde der Volumenstrom oder die Gaszusammensetzung linear verändert (Phase 2). In Phase 3 wird, ebenso wie in Phase 1, ein konstanter Volumenstrom und eine gleichbleibende Gaszusammensetzung eingeleitet. Fünf Minuten vor Ende der Phase 3 wurde das Thermoelement verschoben, so dass in Phase 4 und in Phase 1 des neu beginnenden Messzyklus die Temperatur an einer

anderen Stelle im Reaktor gemessen werden konnte. In Phase 2 und 4 wurden die Reaktionsbedingungen verändert, während in den Phasen 1 und 3 die Auswirkung der Änderung auf den Reaktor beobachtet wurde. Die Auflösung des Temperaturprofils ist abhängig von den gemessenen Thermoelementpositionen und korreliert somit mit den Wiederholungen des Messzyklus. Für eine gute Auflösung im Hotspot-Bereich (in Gegenwart von Reaktivgas) wurden die Messpositionen des Thermoelements in Intervallen von 0,5 cm (4 cm – 10 cm), 1 cm (0 – 4 cm und 10 – 12 cm), 2 cm (12 – 20 cm) und 5 cm (20 – 90 cm) verändert. Bei Messungen, in denen keine Methanisierung stattfand, betragen die Intervalle der Messpositionen 2 cm (0 – 20 cm) und 5 cm (20 – 90 cm). Zur Umsatzermittlung wurden die Ergebnisse der Massenspektroskopie herangezogen.

4.1.5. Methoden zur Katalysatorcharakterisierung

Dynamische Differenzialkalorimetrie (DSC)

Die Wärmekapazität des nicht reduzierten Katalysators wurde mittels dynamischer Differenzialkalorimetrie (*Netzsch DSC 200 F3*) bestimmt. Hierfür wurden 10 bis 15 mg Katalysator verwendet. Die DSC-Messung erfolgte in einem Temperaturbereich von 20 bis 300 °C (Heizrampe von 10 K/min) und mit einem N₂-Strom von 50 ml/min.

Stickstoffphysisorption

Durch N₂-Physisorption wurde die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt. Hierzu wurde der Katalysator 24 h Vakuum bei 100 °C ausgeheizt und in einem *Gemini V* (Fa. *Micromeritics*) vermessen.

Quecksilberporosimetrie

Mit der Quecksilberporosimetrie wurde die Rohdichte des porösen Katalysators bestimmt. Dafür wurde ein *AutoPore III* (Fa. *Micromeritics*) verwendet.

Heliumpyknometer

Die Bestimmung der Katalysatordichte wurde über Heliumpyknometrie mit einem *Porotec Pycnomatic ATC* durchgeführt.

ICP-OES-Spektroskopie

Die Bestimmung des Nickel-Gehaltes des Katalysators wurde mit einem ICP-OES-Spektrometer durchgeführt (*Optima 7300DV*; Fa. *Perkin Elmer*). Die Probe wurde mit Königswasser aufgeschlossen. Hierzu wurde die mit Königswasser versetzte Probe in einem Mikrowellenofen (*Multiwave 3000* Fa. *Anton Paar*) (bei T = 240 °C; t = 60 min) aufgelöst.

4.2 Versuchsauswertung

4.2.1. Messgrößen

Der Eingangsvolumenstrom des trockenen Gases $\dot{V}_{tr, ein, u}$ wird über den Bypass geleitet und mit dem Seifenblasenströmungsrohr gemessen. Unter der Annahme, dass sich die Gase unter den Reaktionsbedingungen ideal verhalten, kann nach Gl. (4.2), der trockene Volumenstrom $\dot{V}_{tr, ein, STP}$ bei Standardbedingungen (STP: 1 bar, 273,15 K) bestimmt werden.

$$\dot{V}_{tr, ein, STP} = \frac{T_{STP}}{T_u} \cdot \frac{p_u}{p_{STP}} \cdot \dot{V}_{tr, ein, u} \quad (4.2)$$

Der Eingangsvolumenstrom von Wasserdampf $\dot{V}_{H_2O, ein, STP}$ wird über den Sattdampfdruck nach der Wagner-Gleichung (Gl. (4.1)) [113] bei der Sättigertemperatur bestimmt (Gl. (4.3)).

$$\dot{V}_{H_2O, ein, STP} = \frac{\dot{V}_{tr, ein, STP} \cdot p_{sat, H_2O}}{p_u} \quad (4.3)$$

Der trockene und nasse Ausgangsvolumenstrom ohne CH_4 im Eingangsstrom wird über die Stöchiometrie der Reaktion berechnet (Gl. (4.4), (4.5)). Die Messung über das Seifenblasenströmungsrohr dient lediglich zur Kontrolle.

$$\dot{V}_{tr, aus, STP} = \frac{\dot{V}_{tr, ein, STP}}{1 + 4 \cdot y_{CH_4, tr}} \quad (4.4)$$

$$\dot{V}_{nass, aus, STP} = \frac{\dot{V}_{nass, ein, STP}}{1 + 2 \cdot y_{CH_4, nass}} \quad (4.5)$$

Der Umsatz von CO_2 wird nach Gl. (4.6) berechnet. Die Selektivität zu CH_4 lag im Rahmen der Messgenauigkeit bei 100 %. Daher kann die Kohlenstoffmassenbilanz über die Messwerte von CO_2 und CH_4 am Eingang und CO_2 sowie CH_4 am Reaktorausgang geschlossen werden.

$$X_{CO_2} = \frac{\Delta \dot{n}_{CH_4}}{\dot{n}_{CO_2, ein}} = \frac{\dot{n}_{CH_4, aus} - \dot{n}_{CH_4, ein}}{\dot{n}_{CO_2, ein}} \quad (4.6)$$

Für Messungen ohne CH_4 im Eingangsstrom kann Gl. (4.7) verwendet werden.

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CH_4, aus}}{y_{CH_4, aus} + y_{CO_2, aus}} \quad (4.7)$$

Die modifizierte Verweilzeit wird auf die Masse des oxidierten Katalysators bezogen und mit Gl. (4.8) bestimmt.

$$\tau' = \frac{m_{Kat, ox}}{\dot{V}_{nass, ein}(p, T)} \quad (4.8)$$

Der Molenstrom einer Komponente i zum Zeitpunkt t wird mit Hilfe des Standards bestimmt (Gl. (4.9)). Bei isothermen Messungen wurde Helium, bei den Messungen der Temperaturprofile wurde Argon als Standard verwendet. Für den Gasanteil des Standards $y_{He, STD}$ und den Molenstrom $\dot{n}_{nass, aus}$ wurden die Werte 60 s vor Änderung der Bedingungen herangezogen.

$$\dot{n}_{i, t} = \frac{y_{He, STD}}{y_{He, aus}} \cdot \frac{\dot{V}_{nass, aus, STP} \cdot p_{STP}}{R \cdot T_{STP}} = \frac{y_{He, STD}}{y_{He, aus}} \cdot \dot{n}_{nass, aus, STP} \quad (4.9)$$

Der normierte Volumenstrom wird aus den Gasanteilen des Standards nach Gl. (4.10) berechnet.

$$\dot{V}_{norm} = \frac{y_{He, STD}}{y_{He, aus}} \quad (4.10)$$

4.2.2. Auswertung kinetischer Daten

Die massenbezogene Reaktionsrate von CO_2 wird aus dem Umsatz von CO_2 , dem Eingangspartialdrucks von CO_2 , der mittleren Schüttungstemperatur und der modifizierten Verweilzeit nach Gleichung (4.11) berechnet. Sofern nicht anders angegeben wird die Reaktionsrate in dieser Arbeit auf CO_2 bezogen.

$$r_{m,\text{CO}_2} = -\frac{\delta c_{\text{CO}_2}}{\delta \tau'} \approx \frac{|\Delta c_{\text{CO}_2}|}{\tau'} = \frac{X_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2,\text{ein}}}{R \cdot T_{\text{sch}} \cdot \tau'} \quad (4.11)$$

Zur Ermittlung der kinetischen Daten wird der Umsatz gering ($< 10\%$) gehalten, wodurch die gemessene Reaktionsrate als differentiell betrachtet werden kann. Daher wird der Einfluss von Konzentrationsgradienten und die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit über die Bettlänge vernachlässigt. Als Ausgangspunkt für den kinetischen Ansatz wurde ein Langmuir-Hinshelwood Ansatz gewählt, der in Kapitel 5.2 entwickelt wird (siehe Gl. (4.12)).

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{\text{CO}_2}^a \cdot p_{\text{H}_2}^b}{(1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}^a + K_2 \cdot p_{\text{H}_2}^b)^2} \quad \text{mit } k_m = k_{0,m} e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad \text{und } K_i = k_{0,i} e^{\left(\frac{\Delta_{\text{ads},iH}}{RT}\right)} \quad (4.12)$$

4.3 Modellierungsmethoden

4.3.1. Annahmen und Vereinfachungen

Zur Modellierung der Methanisierung in einem wandgekühlten Einzelrohrreaktor wird ein sogenanntes instationäres, eindimensionales Modell zur numerischen Simulation verwendet. Es werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- **pseudohomogenes Modell**

Die Gas- und Festphase werden hinsichtlich der Temperatur und Gaszusammensetzung einheitlich betrachtet. Es wird eine ideale Pfropfenströmung mit einer radial gleichbleibenden Strömungsgeschwindigkeit angenommen.

- **konstante Porosität**

Es wird eine gleichbleibende Schüttungsporosität unterstellt. Damit können Randeffekte vernachlässigt und eine örtlich unabhängige Katalysatordichte angenommen werden.

- **vernachlässigbare axiale und radiale Massentransportprozesse**

Axiale und radiale Diffusionseffekte (D_{ax} , D_{rad}) werden vernachlässigt.

- **konstante Ruhebettwärmeleitfähigkeit**

Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung im Ruhezustand λ_{bed} wird unabhängig von der Gaszusammensetzung als konstant betrachtet.

- **vernachlässigbarer Druckverlust**

Der gemessene Druckverlust der Schüttung lag unter von 100 mbar, weshalb dieser in der Modellierung vernachlässigt werden kann.

- **konstante Wandtemperatur**

Die Temperatur des Thermoöls und damit die Wandtemperatur werden als konstant über die Schüttungslänge angenommen.

- **keine Diffusionslimitierung (wie in Kapitel 9.3 diskutiert)**

Es tritt keine Massentransportlimitierung auf, wodurch ein Porennutzungsgrad von 100 % angenommen werden kann.

4.3.2. Massen- und Energiebilanzen

Für die Modellierung müssen die allgemeinen Massen- (Gl. (2.25)) und Energiebilanzen (Gl. (2.26)) an die Anforderungen angepasst werden. Das Differentialgleichungssystem wird dem Programm Matlab unter Verwendung eines ODE 23-Solvers für die zeitliche Abhängigkeit und mit einer Schrittweite von 1 mm in axialer Richtung gelöst.

Die Methanisierung von CO₂ ist mit ihrer Stöchiometrie von 5 zu 3 eine volumenreduzierende Reaktion (vgl. Gl. (2.1)). Ohne Zugabe eines Verdünnungsgases und bei vollständigem Umsatz entspricht dies einer Volumenreduktion von 40 %, die nicht vernachlässigt werden kann. Der Konvektionsterm ($div(c_i u_L)$) wird unter Anwendung der Produktregel für die axiale Dimension umgeformt ($\frac{u_L \delta c_i}{\delta x} + \frac{c_i \delta u_L}{\delta x}$) und ist somit von der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit sowie der Gaskonzentration abhängig. Die Diffusion in axialer und radialer Dimension wird nicht berücksichtigt. Somit ergibt sich die Massenbilanz für den eindimensionalen, instationären Fall nach Gl. (4.13).

$$\varepsilon \frac{\delta c_i}{\delta t} = - \left(\frac{u_L \delta c_i}{\delta x} + \frac{c_i \delta u_L}{\delta x} \right) + v_i \rho_{sch} r_m \quad (4.13)$$

In der Energiebilanz wird die Wärmekapazität des Feststoffs, die axiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom Umsatz berücksichtigt. Die Wärmeabfuhr wird über das α_w -Modell, das einen angenommenen Temperatursprung an der Reaktorwand beinhaltet, und den Wärmedurchgangskoeffizienten k_d modelliert. Die Energiebilanz für den eindimensionalen, instationären Fall zeigt Gl. (4.14).

$$\begin{aligned} (\varepsilon \rho_g c_{p,g} + \rho_{sch} c_{p,sch}) \frac{\delta T}{\delta t} = & -\rho_g c_{p,g} \left(\frac{u_L \delta T}{\delta x} + \frac{T \delta u_L}{\delta x} \right) + \frac{4}{d_r} k_d (T_{cool} - T) \\ & + \lambda_{sch,ax}^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \Delta_R H \rho_{sch} r_m \end{aligned} \quad (4.14)$$

Für den stationären Fall werden die Massen- und Energiebilanz aus Gl. (4.13) und (4.14) umgeformt (siehe Gl. (4.15) und (4.16)).

$$\frac{\delta c_i}{\delta x} = - \frac{\frac{c_i \delta u_L}{\delta x} + v_i \rho_{sch} r_m}{u_L} \quad (4.15)$$

$$\frac{\delta T}{\delta x} = \frac{-\rho_g c_{p,g} \frac{T \delta u_L}{\delta x} + \frac{4}{d_r} k_d (T_{cool} - T) + \lambda_{sch,ax}^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \Delta_R H \rho_{sch} r_m}{\rho_g c_{p,g} u_L} \quad (4.16)$$

Aus der Volumenstromänderung über die Länge des Festbettes ergibt sich die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit über der Reaktorlänge. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Stöchiometrie der Methanisierung und mit der Reaktionsrate nach Gl. (4.17).

$$\frac{\delta u_L}{\delta x} = -2 \frac{r_m \cdot \rho_{sch}}{c_{tot}} \quad (4.17)$$

Die Änderung der H₂O-Beladung auf dem Katalysator (siehe hierzu die Kapitel 5.4 und 5.6) wird nach Gl. (4.18) berechnet. Der k_{LDF} -Faktor wird empirisch bestimmt.

$$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial t} = k_{LDF}(X_{GGW} - X_{H_2O}) \quad (4.18)$$

Unter Erweiterung des eindimensionalen, instationären Reaktormodells mit dem Adsorptionsmodell ergeben sich Änderungen in der Berechnung der Massenbilanz (Gl. (4.19)) und der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit (Gl. (4.20)).

$$\varepsilon \frac{\delta c_{H_2O}}{\delta t} = - \left(\frac{u_L \delta c_{H_2O}}{\delta x} + \frac{c_{H_2O} \delta u_L}{\delta x} \right) + v_i \rho_{sch} r_m - k_{LDF}(X_{GGW} - X_{H_2O}) \cdot \frac{\rho_{sch,red}}{M_{H_2O}} \quad (4.19)$$

$$\frac{\delta u_L}{\delta x} = -2 \frac{r_m \cdot \rho_{sch}}{c_{tot}} + \left(- \frac{\delta X_{H_2O}}{\delta t} \cdot \frac{\rho_{sch,red}}{c_{tot} \cdot M_{H_2O}} \right) \quad (4.20)$$

Die Randbedingungen sind für den Reaktoreingang mit Gl. (4.21) und für den Reaktorausgang mit Gl.(4.22) gegeben

$$T_{ein}, c_{i,ein}, u_{ein} \quad (\text{für } z = 0) \quad (4.21)$$

$$T_{aus}, c_{i,nass,aus}, u_{aus} \quad (\text{für } z = L_r) \quad (4.22)$$

4.3.3. Wärmeübergangs- und Stoffparameter

Alle Stoffparameter, sofern nicht anders vermerkt, werden abhängig für jeden Rechenschritt über der Reaktorlänge neu berechnet. Die Wärmeabfuhr über die Reaktorwand wird nach Gl. (4.23) über den Wärmedurchgangskoeffizienten k_d bestimmt. Hierbei wird die Wärmeleitung der Wand und der Wärmeübergang von der Reaktorwand zum Thermoöl vernachlässigt, da beide Größen wesentlich höher sind als λ_{rad} und $\alpha_{w,i}$. Der radiale Wärmetransport innerhalb der Schüttung wird unter Berücksichtigung der Reaktorgeometrie mit Hilfe des Reaktordurchmessers d_r , eines Vorfaktors und λ_{rad} berechnet. Um aus der mittleren radialen Temperatur des eindimensionalen Reaktormodells die Maximaltemperatur in der Reaktormitte zu berechnen, wird Gl. (4.24) herangezogen. Nähere Ausführungen zu Gl. (4.23) und (4.24) können [44] entnommen werden.

$$k_d = \left(\frac{d_r}{8\lambda_{rad}} + \frac{1}{\alpha_{w,i}} \right)^{-1} \quad (4.23)$$

$$T_{max} = \frac{T \cdot (1 + 2 \cdot C_1) - T_{cool} \cdot C_1}{1 + C_1} \quad \text{mit} \quad C_1 = \frac{\alpha_{w,i} \cdot d_r}{8\lambda_{rad}} \quad (4.24)$$

Die hier relevanten dimensionslosen Kennzahlen [141] werden entsprechend den Gleichungen (4.25) bis (4.28) berechnet.

$$Re_p = \frac{u_L \cdot d_p \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (4.25)$$

$$Pr = \frac{c_{p,g} \cdot \eta_g}{\lambda_g} \quad (4.26)$$

$$Pe = Re_p \cdot Pr \quad (4.27)$$

$$Nu_{w,i} = \left(1,3 \cdot 5 \cdot \frac{d_p}{d_r}\right) \cdot \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + (0,19 \cdot Re_p^{0,75} \cdot Pr^{0,33}) \quad (4.28)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient an der inneren Reaktorwand berechnet sich nach Gl. (4.29).

$$\alpha_{w,i} = \frac{Nu_{w,i} \cdot \lambda_g}{d_p} \quad (4.29)$$

Der sphärische Partikeldurchmesser der zylindrischen Katalysatorpartikel wird nach Gl. (4.30) bestimmt; l_{Kat} ist die gemittelte Katalysatorlänge und d_{Kat} entspricht dem Katalysatordurchmesser. Die Bettporosität wird mit Gl. (4.31) berechnet.

$$d_p = d_{Kat} \sqrt[3]{\frac{3 \cdot l_{Kat}}{2 \cdot d_{Kat}}} \quad (4.30)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_{kat} - \rho_{sch}}{\rho_{kat}} \quad (4.31)$$

Die Stoffeigenschaften werden abhängig von Umsatz und Einsatzgas für jeden Diskretisierungsschritt berechnet. Zur Berechnung der Gasdichte wird Gl. (4.32) herangezogen.

$$\rho_g \left[\frac{kg}{mol} \right] = \sum_{i=1}^n c_i M_i \quad \text{mit} \quad c_i = y_i \cdot c_{tot} \quad (4.32)$$

Die Wärmekapazität der einzelnen Gase (Gl. (4.33)) und des Gasgemisches (Gl. (4.34)) werden nach der PPDS-Gleichung [141] berechnet. Anhang 9.2 können die Koeffizienten zur Berechnung aller Stoffparameter entnommen werden.

$$c_{p,i} \left[\frac{J}{mol K} \right] = B_i + (C_i - B_i) \cdot \left(\frac{T}{B_i + T} \right)^2 \cdot \left[1 - \frac{A_i}{A_i - T} \left(D + E \frac{A_i}{A_i - T} + F \left(\frac{T}{A_i + T} \right)^2 + G \left(\frac{T}{A_i + T} \right)^3 \right) \right] \quad (4.33)$$

$$c_{p,g} = \sum_{i=1}^n y_i c_{p,i} \quad (4.34)$$

Zur Berechnung der Wärmeleitung der Einzelkomponenten wird Gl. (4.35) verwendet.

$$\lambda_i \left[\frac{W}{m K} \right] = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \quad (4.35)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wird aus den Leitfähigkeiten der Einzelkomponenten nach Wassiljewa [142] mit der Mason-Saxena-Modifikation berechnet (Gl. (4.36)).

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad \text{mit} \quad A_{ij} = \frac{\varepsilon \left[1 + (\lambda_i/\lambda_j)^{1/2} (M_i/M_j)^{1/4} \right]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (4.36)$$

Nach Gl. (4.37) [141] wird die dynamische Viskosität der Einzelkomponenten ermittelt. Die dynamische Viskosität der Gasmischung wird nach der Methode von Wilke (Gl. (4.38)) [142] berechnet.

$$\eta_i \text{ [Pa s]} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \quad (4.37)$$

$$\eta_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad \text{mit} \quad \phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4} \right]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (4.38)$$

Die radiale Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus einem statischen Anteil (λ_{bed}) und einem dynamischen, von der Strömungsgeschwindigkeit abhängigen Anteil zusammen und wird nach Gl. (4.39) [141] berechnet.

$$\lambda_{rad} = \lambda_{bed} + \frac{Pe \cdot \lambda_g}{K} \quad \text{mit} \quad K = 4,6 \cdot \left(2 - \left(1 - \frac{2 \cdot d_p}{d_r} \right)^2 \right) \quad (4.39)$$

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, beginnend mit der Katalysatorcharakterisierung. In Kap. 5.2 und 5.3 wird ein stationärer formalkinetischer Ansatz entwickelt (Kap. 5.2), der hinsichtlich seiner Gültigkeit unter instationären Bedingungen (Kap. 5.3) durch sprungartige Änderung der Gaszusammensetzung näher untersucht wird. In den Kapiteln 5.5 und 5.6 wird ein technischer Einzelrohrreaktor, welcher bei hohen Umsätzen und aufgrund der Exothermie der Reaktion ein Temperaturprofil ausbildet, unter stationären (Kap. 5.5) und instationären (Kap. 5.6) Bedingungen vermessen und modelliert. Zur Simulation ausgeprägter instationäre Effekte aus Kap. 5.3 wird in Kap. 5.4 eine Wasseradsorptionsisotherme bestimmt. Im Kap. 5.7 wird das Zündverhalten des Reaktors mit einem in der Literatur weit verbreiteten Reaktormodell und dem entwickelten Reaktormodell verglichen.

5.1 Katalysatorcharakterisierung

In dieser Arbeit wurde der kommerzielle Katalysator NiSat 310 RS von Clariant verwendet. Die Katalysatorpartikel sind zylindrische Extrudate mit unterschiedlichen Längen, die vor der Verwendung zerkleinert wurden. In Tabelle 5-1 sind wichtige physikalische Eigenschaften des Katalysators zusammengefasst. Die Übersicht der hierfür verwendeten Messmethoden befindet sich in Kapitel 4.1.5.

Tabelle 5-1: Eigenschaften des Katalysators in oxidiert Form

Feststoffdichte ρ_{FS}	3690 $kg\ m^{-3}$
Partikeldichte (mit Porenvolumen) ρ_p	1390 $kg\ m^{-3}$
Schüttdichte (im Reaktor) ρ_{sch}	720 $kg\ m^{-3}$
Tortuosität τ [143]	3,5
Partikelporosität ε_p	0,62
Schüttungsporosität ε_{sch}	0,47
BET Oberfläche	184 $m^2\ g^{-1}$
Ni-Anteil auf Al_2SiO_5/Al_2O_3	56,7 Gew.-%
Partikeldurchmesser d_{kat}	1,6 mm
mittlere Partikellänge l_{kat}	2,6 mm
äquivalenter Partikeldurchmesser d_p	2,1 mm
mittlerer Porendurchmesser	6,6 nm
Wärmekapazität des Katalysators c_p bei 190 °C	843 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$

5.2 Ermittlung eines formalkinetischen Ansatzes unter stationären Bedingungen

In diesem Unterkapitel wird eine Geschwindigkeitsgleichung für stationäre Bedingungen mit einem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Ansatz bestimmt. Hierzu wird in Kapitel 5.2.1 die Bestimmung der Reaktionsordnungen der Edukte sowie in Kapitel 5.2.2 die Bestimmung der Aktivierungsenergie, Adsorptionseenthalpien und Häufigkeitsfaktoren bei niedrigen Umsätzen und damit einer Vernachlässigung der Produktinhibierung beschrieben. Abschließend wird in Kapitel 5.2.3 auf die Inhibierung der Methanisierung durch die Produkte eingegangen und der formalkinetische Ansatz daraufhin erweitert. Ebenso wird in diesem Kapitel unter Zuhilfenahme von Literatur das thermodynamische Gleichgewicht in dem entwickelten Ansatz berücksichtigt.

5.2.1. Bestimmung der Reaktionsordnungen von CO₂ und H₂

Die Kinetik der CO₂-Methanisierung kann mit einem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) Ansatz unter Verwendung von Gleichung (5.1) beschrieben werden, wobei hier zunächst eine Produktinhibierung vernachlässigt wird.

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{CO_2}^a \cdot p_{H_2}^b}{(1 + K_1 \cdot p_{CO_2}^a + K_2 \cdot p_{H_2}^b)^2} \quad (5.1)$$

Zur Ermittlung der Reaktionsordnungen wurde die Reaktionsrate für CO₂ bzw. H₂ bestimmt. Die graphische Auswertung der experimentellen Daten zeigt Abbildung 5-1. Die Reaktionsraten wurden bei geringen Partialdrücken für beide Komponenten bestimmt, da hierdurch der Hemmterm für die jeweils untersuchte Komponente vernachlässigt werden kann.

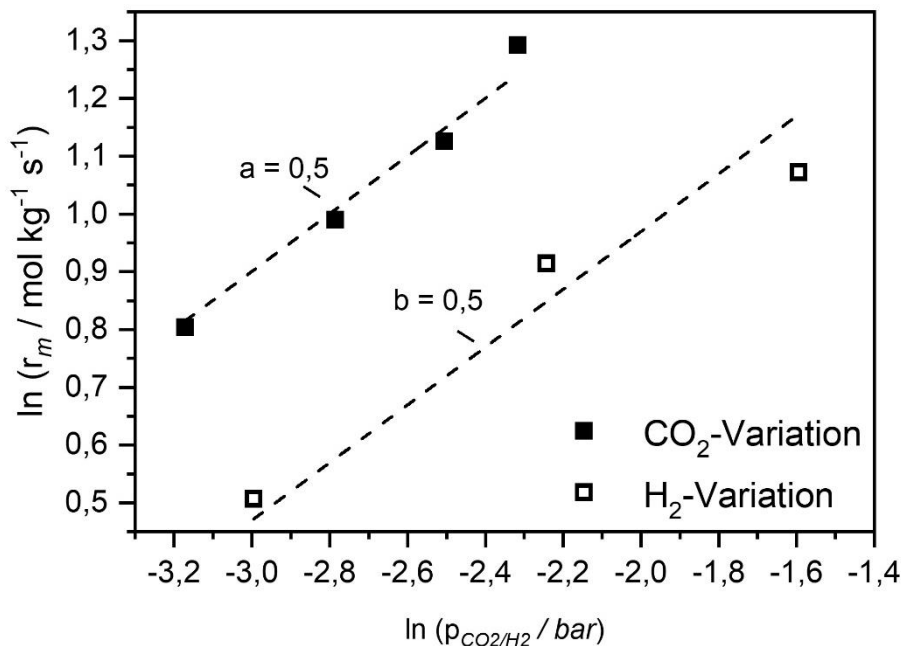


Abbildung 5-1: Bestimmung der Reaktionsordnung von CO₂ bei T = 220°C, p_{H₂} = 0,6 bar, p_{CO₂} = 0,04-0,1 bar, Rest N₂, p_{ges} = 1 bar, τ = 60 s kg m⁻³ (links) Bestimmung der Reaktionsordnung von H₂ bei T = 220°C, p_{H₂} = 0,05-0,2 bar, p_{CO₂} = 0,1 bar, Rest N₂, p_{ges} = 1 bar, τ = 60 s kg m⁻³ (STP bei 220°C) (rechts).

Gleichung (5.1) kann nun in linearisierter Form für Kohlendioxid mit Gleichung (5.2) und für Wasserstoff mit Gleichung (5.3) wiedergegeben und zur Bestimmung der Reaktionsordnung herangezogen werden.

$$\ln(r_m) = \ln\left(\frac{k_m \cdot p_{H_2}^b}{(1 + K_2 \cdot p_{H_2}^b)^2}\right) + a \cdot \ln(p_{CO_2}) \quad \text{mit } K_1 \cdot p_{CO_2}^a \ll K_2 \cdot p_{H_2}^b + 1 \quad (5.2)$$

$$\ln(r_m) = \ln\left(\frac{k_m \cdot p_{CO_2}^a}{(1 + K_1 \cdot p_{CO_2}^a)^2}\right) + b \cdot \ln(p_{H_2}) \quad \text{mit } K_2 \cdot p_{H_2}^b \ll K_1 \cdot p_{CO_2}^a + 1 \quad (5.3)$$

Sowohl für CO₂ als auch für H₂ ergab sich eine Reaktionsordnung von 0,5. Mechanistisch kann das durch eine dissoziative Adsorption beider Gase auf der Katalysatoroberfläche erklärt werden [89, 105]. Hierbei dissoziiert CO₂ zu CO* und O*, wobei die anschließende Dissoziation von CO* den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt; H₂ dissoziiert auf der Nickel-Oberfläche zu zwei H*. Hieraus folgt, dass sowohl CO₂ als auch H₂ jeweils zwei aktive Zentren besetzen.

5.2.2. Bestimmung der Adsorptionenthalpien, Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors des Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatzes ohne Produktinhibierung

Mit den experimentell bestimmten Reaktionsordnungen von CO₂ und H₂ kann der LHHW-Ansatz in Gl. (5.1) in Form von Gl. (5.4) geschrieben werden. Die Adsorptionenthalpien und Häufigkeitsfaktoren lassen sich dann aus der Linearisierung von Gleichung (5.4) bestimmen.

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_1 \cdot p_{CO_2}^{0,5} + K_2 \cdot p_{H_2}^{0,5})^2} \quad \text{mit } k_m = k_{0,m} e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad \text{und } K_i = k_{0,i} e^{\left(\frac{-\Delta_{ads,i}H}{RT}\right)} \quad (5.4)$$

Es ergibt sich Gl. (5.5) für die CO₂-Variation, deren Verlauf anhand der experimentellen Daten in Abbildung 5-2 dargestellt ist.

$$\sqrt{\frac{p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{r_m}} = \frac{K_1}{k_m^{0,5}} \cdot p_{CO_2}^{0,5} + \frac{1 + K_2 \cdot p_{H_2}^{0,5}}{k_m^{0,5}} \quad (5.5)$$

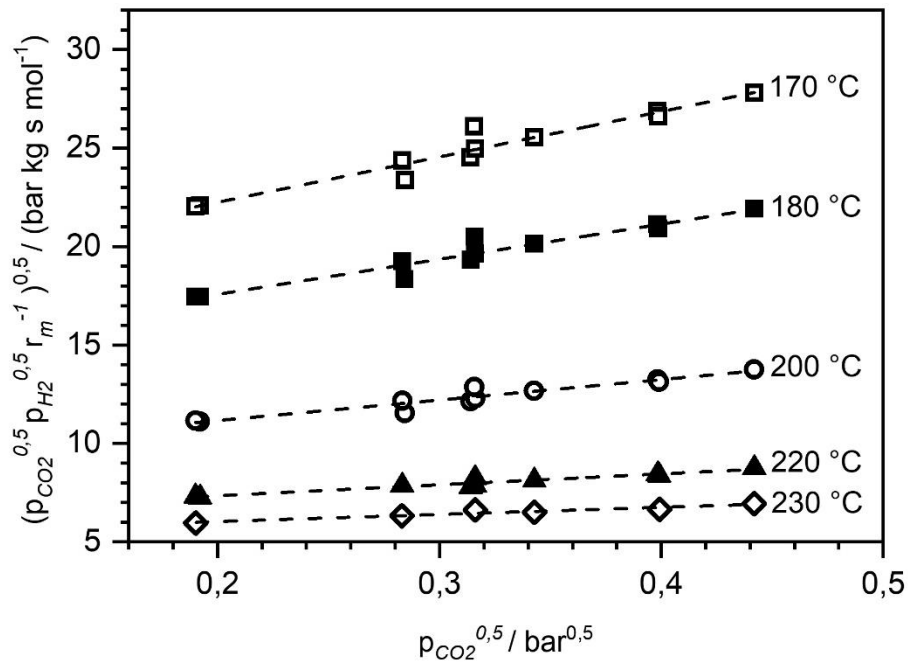


Abbildung 5-2: Linearisierung der CO₂-Temperatur-Variation für den LHHW-Ansatz; p_{H₂} = 0,4 bar, CO₂ = 0,04-0,2 bar, Rest N₂, p_{ges} = 1 bar, τ = 60 s kg m⁻³ (STP bei 220°C)

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und dem Fit. Lediglich bei niedrigeren Temperaturen ist eine leichte Streuung erkennbar, die den geringen Umsätzen und der Analytik geschuldet ist. Die Steigung und der Achsenabschnitt für die weiteren Berechnung sind in Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-2: Ermittelte temperaturabhängige Steigungen m_{CO₂} und Achsenabschnitte t_{CO₂} aus der Linearisierung der CO₂-Temperatur-Variation von Abbildung 5-2

Temperatur in °C	m _{CO₂} ≅ K ₁ · k _m ^{-0,5}	t _{CO₂} ≅ (1 + K ₂ p _{H₂} ^{0,5}) · k _m ^{-0,5}
170	23,04	17,64
180	17,83	14,01
200	10,40	9,09
220	5,54	6,24
230	3,60	5,32

Für die H₂-Variation ergibt sich entsprechend Gl. (5.6), deren Verlauf anhand der experimentell ermittelten Daten in Abbildung 5-3 dargestellt ist.

$$\sqrt{\frac{p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{r_m}} = \frac{k_2}{k_m^{0,5}} \cdot p_{H_2}^{0,5} + \frac{1 + k_1 \cdot p_{CO_2}^{0,5}}{k_m^{0,5}} \quad (5.6)$$

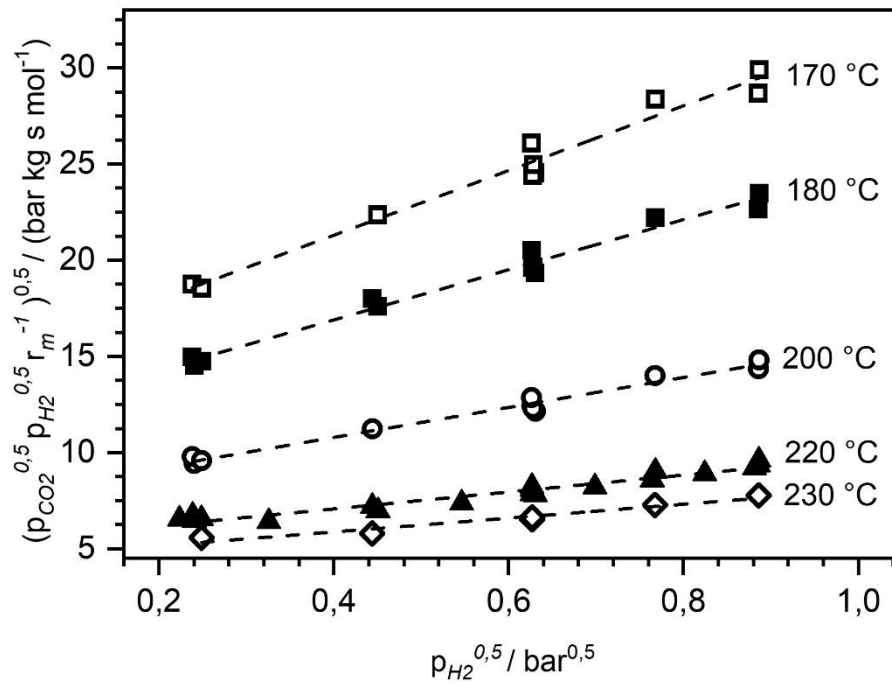


Abbildung 5-3: Linearisierung der H₂-Temperatur-Variation für den LHHW-Ansatz; p_{H₂} = 0,05-0,8 bar, CO₂ = 0,1 bar, Rest N₂, p_{ges} = 1 bar, τ = 60 s kg m⁻³ (STP bei 220°C)

Die ermittelten Werte für die Steigung und den Achsenabschnitt befinden sich in Tabelle 5-3. Wie bei der CO₂-Variation ist bei niedrigen Temperaturen eine geringe Streuung der Messwerte zu erkennen. Eine gute Übereinstimmung zum Fit ist ebenfalls wieder gegeben.

Tabelle 5-3: Ermittelte temperaturabhängige Steigungen m_{H₂} und Achsenabschnitte t_{H₂} aus der Linearisierung der H₂-Temperatur-Variation von 0,04 bis 0,8 bar

Temperatur in °C	m _{H₂} ≅ K ₂ · k _m ^{-0,5}	t _{H₂} ≅ (1 + K ₁ p _{CO₂} ^{0,5}) · k _m ^{-0,5}
170	16,93	14,49
180	13,03	11,69
200	7,79	7,67
220	4,40	5,30
230	3,60	4,43

Mit den Werten aus Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3 werden die temperaturabhängigen Werte k_m, k₁ und k₂ bestimmt (Tabelle 5-4) Über einen Arrhenius-Plot werden die Häufigkeitsfaktoren, die Aktivierungsenergie (Abbildung 5-4) und die Adsorptionenthalpien (Abbildung 5-5) ermittelt.

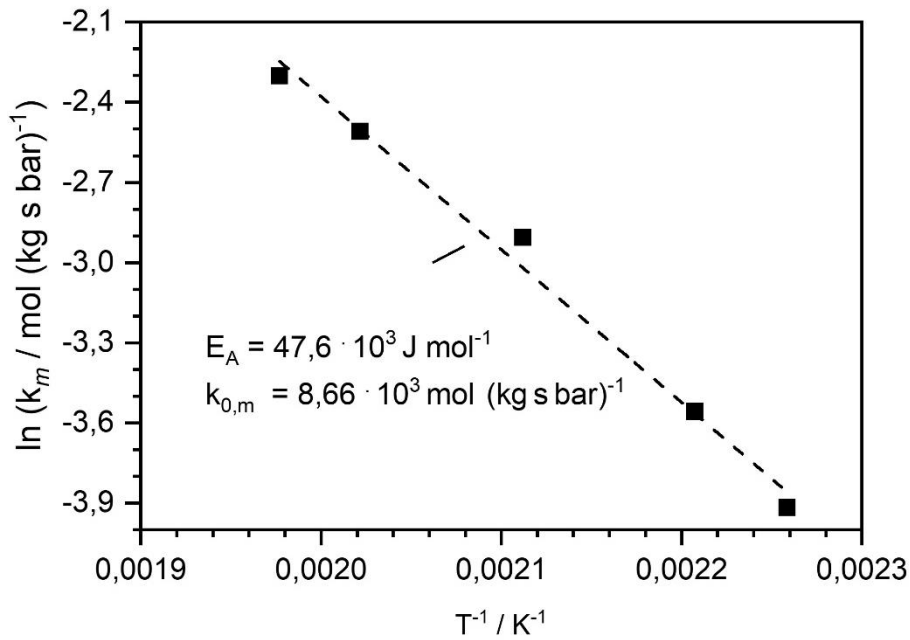


Abbildung 5-4: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors $k_{0,m}$.

Tabelle 5-4: Ermittelte temperaturabhängige Werte für k_m , k_1 und k_2 ; die Werte zur Berechnung wurden **Tabelle 5-2** und **Tabelle 5-3** entnommen

Temperatur in °C	k_m $mol \cdot (kg \cdot s \cdot bar)^{-1}$	k_1 $bar^{-0,5}$	k_2 $bar^{-0,5}$
170	$1,99 \cdot 10^{-2}$	3,27	2,38
180	$2,85 \cdot 10^{-2}$	3,04	2,19
200	$5,47 \cdot 10^{-2}$	2,47	1,81
220	$8,14 \cdot 10^{-2}$	1,60	1,25
230	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,19	1,11

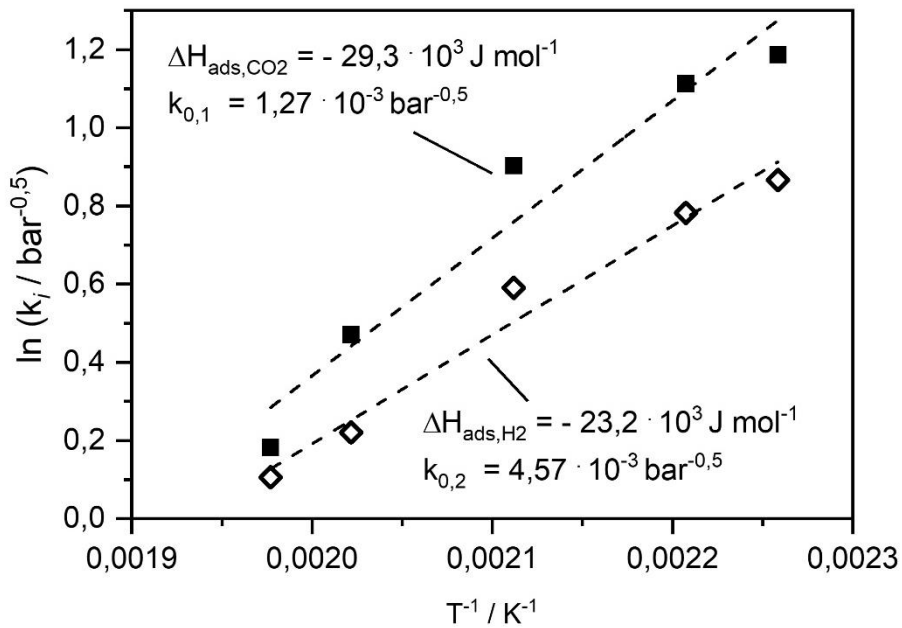


Abbildung 5-5: Bestimmung der Häufigkeitsfaktoren $k_{0,1-2}$ und Adsorptionenthalpien $E_{ads,H_2/CO_2}$

Der auf diesem Weg ermittelte formalkinetische Ansatz ist in Gl. (5.7) dargestellt. In Abbildung 5-6 sind sowohl die experimentell bestimmten Reaktionsraten als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich aus der Modellierung ergeben, als Funktion der Partialdrücke für den Temperaturbereich 170 °C bis 230 °C aufgetragen. Das Modell bildet die Messpunkte gut ab, jedoch wurde bei geringen Umsätzen und somit geringen CH₄- und H₂O-Konzentration gemessen, weshalb im nachfolgenden Kapitel der Einfluss der Produkte auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher beleuchtet wird.

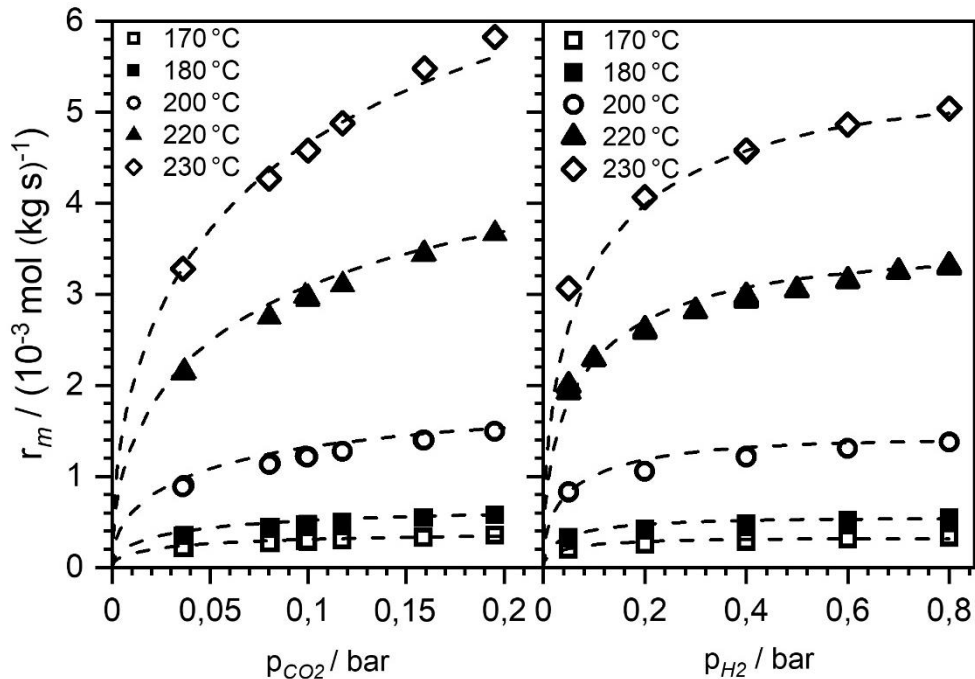


Abbildung 5-6: Modellierte Reaktionsraten und Messergebnisse der CO₂-Temperatur Variation $p_{H_2} = 0,4$ bar (links) und H₂-Temperatur-Variation (rechts); $p_{CO_2} = 0,1$ bar, $p_{ges} = 1$ bar, Rest N₂, $T = 170 - 230$ °C.

$$r_m = \frac{8,66 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \cdot e^{\left(\frac{47,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right)} \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + 1,27 \cdot 10^3 \text{ bar}^{-0,5} e^{\left(\frac{-29,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right)} \cdot p_{CO_2}^{0,5} + 4,57 \cdot 10^3 \text{ bar}^{-0,5} e^{\left(\frac{-23,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right)} \cdot p_{H_2}^{0,5}\right)^2} \quad (5.7)$$

5.2.3. Inhibierung der Methanisierung durch die Produkte H₂O und CH₄

Die in Kapitel 5.2.2 vorgestellte Kinetik (siehe Gl. (5.7)) wird nun auf die Inhibierung durch die Produkte untersucht. Hinsichtlich CH₄ konnte kein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, was mit Angaben aus der Literatur übereinstimmt [144]. Hierzu wurde bei 230 °C Methan im Feedgas durch N₂ ersetzt, ausgehend von einer Gaszusammensetzung von 15 % CO₂, 60 % H₂, 25 % CH₄.

Hingegen wird eine Inhibierung der Methanisierung durch Wasser beobachtet. Um zu untersuchen, inwieweit diese Inhibierung wiederum abhängig von H₂ oder CO₂ ist [104, 105] wurde die Kinetik im Hemmterm um einen Term erweitert, der eine Inhibierung durch Wasser und

den Einfluss von H₂ und CO₂ beschreibt (Gl. (5.8)). Abbildung 5-7 zeigt die graphische Bestimmung der Reaktionsordnung von Wasser, die mit Gl. (5.9) bestimmt wurde.

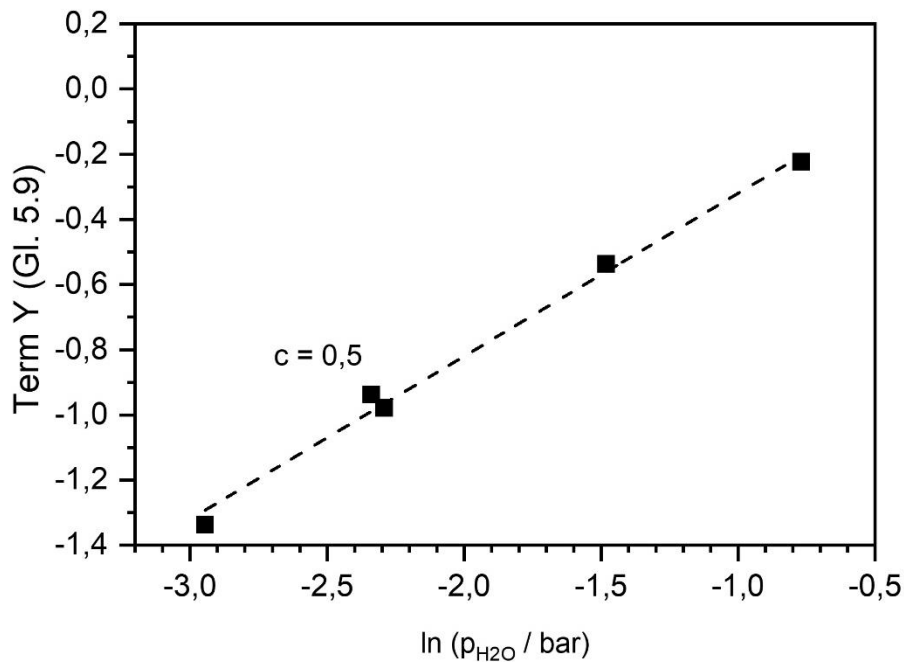


Abbildung 5-7: Bestimmung der Reaktionsordnung von H₂O bei T = 220°C, p_{H2} = 0,4 bar, p_{CO2} = 0,1 bar, p_{H2O} = 0,05-0,5 bar Rest N₂, p_{ges} = 1 bar, τ = 60 s kg m⁻³.

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_1 \cdot p_{CO_2}^{0,5} + K_2 \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_3 \cdot \frac{p_{H_2O}^c}{p_{H_2}^d \cdot p_{CO_2}^e}\right)^2} \quad (5.8)$$

$$\ln \left(\underbrace{\sqrt{\frac{k_m \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{r_m}} - (1 + k_1 p_{CO_2}^{0,5} + k_2 p_{H_2}^{0,5})}_Y \right) = c \cdot \ln(p_{H_2O}) + \ln \left(\frac{k_3}{p_{CO_2}^e \cdot p_{H_2}^d} \right) \quad (5.9)$$

Für die Reaktionsordnung von Wasser in der Gasphase wurde ein Wert von $c = 0,5$ bestimmt. In der Literatur wird in der Regel eine Ordnung von 1 angegeben [104, 105]. Als Grund hierfür wird in der Literatur angeführt, dass Wasser als nicht reaktiver Partner entweder ein aktives Zentrum belegt oder auf der Oberfläche unter Abspaltung eines H-Atoms dissoziiert und die verbleibende OH*-Spezies ein aktives Zentrum belegt. Die in dieser Arbeit bestimmte Reaktionsordnung von 0,5 lässt sich zum einen damit erklären, dass zwei aktiven Zentren durch Wasser besetzt werden. Zum anderen erscheint es nicht ausgeschlossen, dass Wasser an verschiedenen Reaktionsschritten auf der Katalysatoroberfläche beteiligt ist. Unter der Annahme, dass die Hydrierung der adsorbierten CO-Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, was durch die Reaktionsordnung von CO₂ untermauert wird, wird in einem vorgelagerten Reaktionsschritt ein O-Atom von CO₂ abgespalten, das dann zu Wasser hydriert wird. Es kann also angenommen werden, dass diese Reaktion durch einen höheren Wasseranteil auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst wird und somit Auswirkungen auf das dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerte Gleichgewicht haben. Es ist aber an dieser Stelle

festzuhalten, dass der Einfluss des Wasserdampfs auf die Reaktionsgeschwindigkeit mechanistisch nicht geklärt ist. Um eine Abhängigkeit der Inhibierung durch Wasser von H_2 oder CO_2 zu bestimmen wird bei konstantem H_2O -Anteil im Feedgas der H_2 - und CO_2 -Partialdruck jeweils variiert und die Reaktionsordnung nach Gleichung (5.10) (für H_2) und (5.11) (für CO_2) ermittelt (siehe Abbildung 5-8).

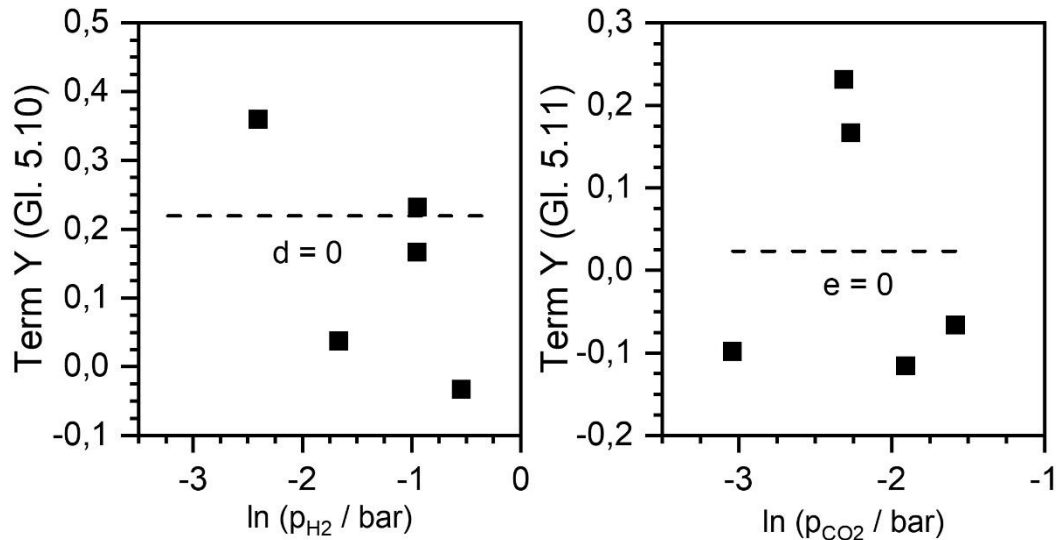


Abbildung 5-8: Bestimmung der Reaktionsordnung von H_2 (links) und CO_2 (rechts) im Hemmterm von H_2O bei $T = 220^\circ C$, $p_{H_2O} = 0,1$ bar Rest N_2 , $p_{ges} = 1$ bar, $\tau = 60$ s $kg\ m^{-3}$; H_2 -Variation: $p_{H_2} = 0,08-0,4$ bar, $p_{CO_2} = 0,1$ bar.

$$\ln \left(\underbrace{\sqrt{\frac{k_m \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{r_m}} - (1 + k_1 p_{CO_2}^{0,5} + k_2 p_{H_2}^{0,5})}_{\gamma} \right) = -d \cdot \ln(p_{H_2}) + \ln \left(\frac{k_3 \cdot p_{H_2O}^{0,5}}{p_{CO_2}^e} \right) \quad (5.10)$$

$$\ln \left(\underbrace{\sqrt{\frac{k_m \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5}}{r_m}} - (1 + k_1 p_{CO_2}^{0,5} + k_2 p_{H_2}^{0,5})}_{\gamma} \right) = -e \cdot \ln(p_{CO_2}) + \ln \left(\frac{k_3 \cdot p_{H_2O}^{0,5}}{p_{H_2}^d} \right) \quad (5.11)$$

Aus den Messdaten lässt sich keine Abhängigkeit der Wasserinhibierung von H_2 oder CO_2 ableiten. Somit lässt sich der inhibierende Einfluss von H_2O im Hemmterm ohne die Partialdrücke von H_2 und CO_2 ausdrücken, womit sich der Nenner in Gl. (5.8) vereinfacht. In Abbildung 5-9 (links) ist der entsprechende Arrhenius-Plot anhand der experimentell ermittelten Daten aufgetragen. Ein Vergleich von Messung und kinetischem Modell (Gl. (5.12)) mit variierenden Wasserpartialdrücken ist in Abbildung 5-9 (rechts) für die Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt.

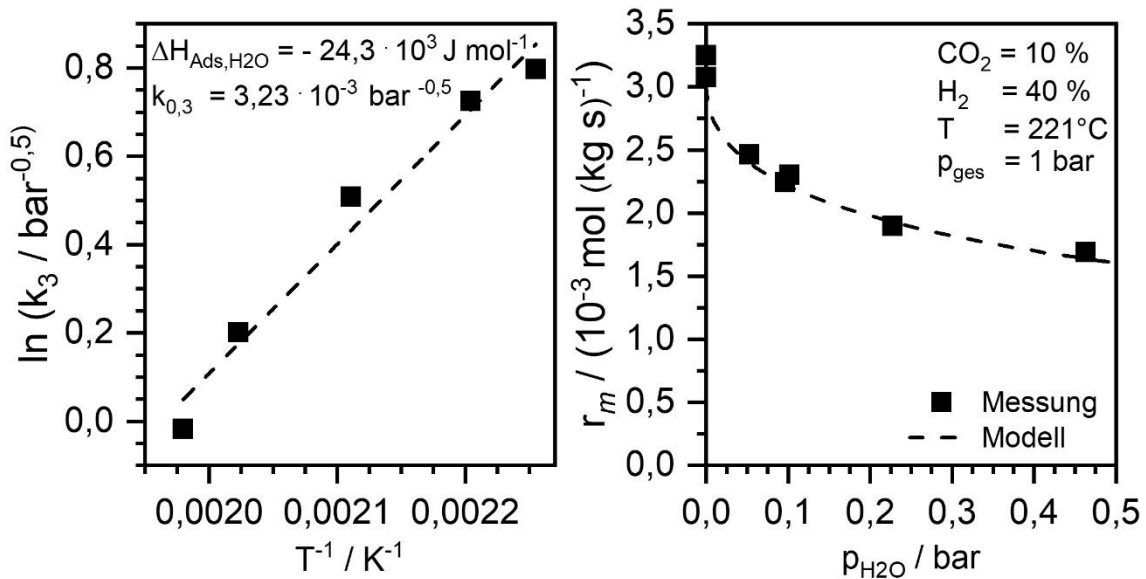


Abbildung 5-9: Bestimmung des Häufigkeitsfaktors $k_{0,3}$ und der Adsorptionsenthalpie $E_{\text{ads,H}_2\text{O}}$; $T = 170\text{-}230^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 0,4 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ bar}$ (links) Einfluss von H_2O auf die Reaktionsrate bei $T=221^\circ\text{C}$ $p_{\text{H}_2} = 0,4 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0\text{-}0,5 \text{ bar}$ (rechts) Rest N_2 , $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $\tau = 60 \text{ s kg m}^{-3}$

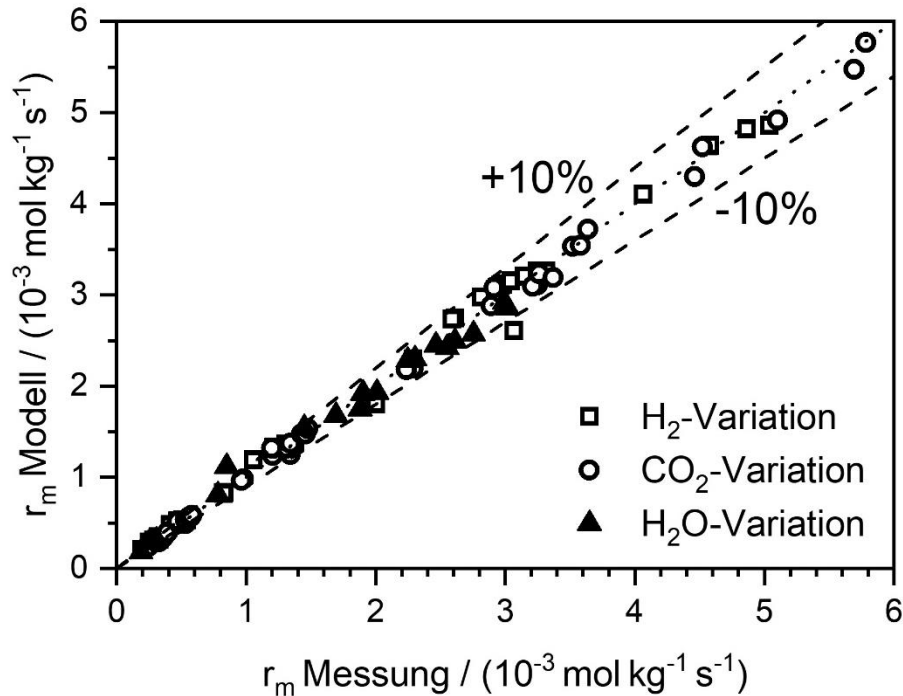
Der Vergleich von Messung und Modell (Abbildung 5-9 rechts) zeigt, dass die Reaktionsrate durch H_2O -Inhibierung bereits bei geringen Wasseranteilen stark abfällt. Dies bestätigt die Annahme, dass bereits in den differentiellen Messungen zur Bestimmung der Parameter von CO_2 und H_2 ein Einfluss durch entstehendes Produktwasser gegeben war. Dies steht im Gegensatz zur ursprünglichen Vereinfachung einer differentiellen Betrachtung, dass sich bei niedrigen Umsätzen auch die Partialdrücke über die Reaktorschüttung nicht ändern, und somit entstehendes Produktwasser keinen Einfluss auf die Reaktionsrate hat. Der inhibierende Einfluss des Wassers, der bereits bei niedrigen Umsätzen auftritt, hat zur Folge, dass die Reaktionsrate bei niedrigen CO_2 -Umsätzen ($< 10 \%$) und niedrigen H_2O -Konzentrationen unterschätzt wird. Die differentielle Betrachtung war aus methodischen Gründen allerdings nicht anders möglich. Eine nähere Betrachtung der Inhibierung durch Wasser bei sehr niedrigen Umsätzen und ihre technische Relevanz werden in Kapitel 5.5.2 näher betrachtet. Um die Güte der Modellierung mit dem gewählten LHHW-Ansatz und den Messdaten aufzuzeigen, wurde ein Paritätsdiagramm erstellt. Der Parityplot in Abbildung 5-10 zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen den Messungen und dem LHHW-Ansatz bei differentieller Betrachtung gegeben ist; die Abweichung liegt bei $\pm 10\%$.

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5}}{(1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5} + K_2 \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} + K_3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5})^2} \quad (5.12)$$

$$\text{mit } k_m = k_{0,m} e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \text{ und } K_i = K_{0,i} e^{\left(-\frac{\Delta_{\text{ads},i}H}{RT}\right)}$$

Tabelle 5-5: Parameter für den entwickelten LHHW-Ansatz aus differentieller Betrachtung für Gl. (5.12)

$k_{0,m}$	$8,66 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}}$	$K_{0,2} (\text{H}_2)$	$4,57 \cdot 10^{-3} \text{bar}^{-0,5}$
E_A	$47,6 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{\text{ads,H}_2}$	$-23,2 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$K_{0,1} (\text{CO}_2)$	$1,27 \cdot 10^{-3} \text{bar}^{-0,5}$	$K_{0,3} (\text{H}_2\text{O})$	$3,23 \cdot 10^{-3} \text{bar}^{-0,5}$
$\Delta H_{\text{ads,CO}_2}$	$-29,3 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{\text{ads,H}_2\text{O}}$	$-24,3 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$


Abbildung 5-10: Parityplot der gemessenen Umsätze und differenziell über das Modell bestimmte Umsätze

Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion, und damit die Rückreaktion, nach Aparicio [145] berücksichtigt. Im untersuchten Temperaturbereich zeigt sich, dass das Gleichgewicht bei stöchiometrischer Eingangszusammensetzung fast vollständig auf der Produktseite liegt und zu einem Umsatz von 99 % führt. Dementsprechend spielt eine Betrachtung des Gleichgewichts in den folgenden Untersuchungen eine untergeordnete Rolle und wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Der LHHW-Ansatz unter Berücksichtigung der Rückreaktion kann mit Gl. (5.13) und den Werten aus Tabelle 5-5 ausgedrückt werden. Die hierfür benötigte temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante $K_{p,\text{bar}}$ wird nach Gl. (5.14) berechnet.

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4 \cdot K_{p,\text{bar}}}\right)}{\left(1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5} + K_2 \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} + K_3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}\right)^2} \quad (5.13)$$

$$K_{p,\text{bar}} [\text{bar}^{-2}] = 137 T^{-3,998} \cdot e^{\left(\frac{158,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R \cdot T}\right)} = \frac{p_{\text{CH}_4,\text{GGW}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O},\text{GGW}}^2}{p_{\text{CO}_2,\text{GGW}} \cdot p_{\text{H}_2,\text{GGW}}^4} \quad (5.14)$$

5.3 Untersuchungen zur intrinsischen Reaktionskinetik unter instationären und isothermen Bedingungen

Der LHHW-Ansatz ist für die Berechnung der Reaktionsrate bei stationären Bedingungen ermittelt worden und besitzt dadurch keine zeitliche Abhängigkeit. Um diesen Ansatz für instationäre Modellierungen zu verwenden, ist es notwendig die Grenzen der Gültigkeit unter instationären Bedingungen zu untersuchen. Hierzu werden stufenweise Lastwechsel-Experimente (Step-Change-Experimente) durchgeführt, in denen der Partialdruck einer oder mehrerer Komponenten stufenartig erhöht oder abgesenkt wird, und das Verhalten des isothermen Reaktors daraufhin beobachtet wird. Zunächst werden jeweils Partialdruckänderungen von CO_2 (Kap. 5.3.1), H_2 (Kap. 5.3.2) und H_2O (Kap. 5.3.3), also die Parameter des Hemmterms, untersucht. Für den Betrieb des technischen Rohrreaktors ist insbesondere das Verhalten einer stöchiometrischen Partialdruckänderung der Edukte (Kap. 5.3.4) sowie das Warmstartverhalten bei vorangegangener hoher H_2O -Konzentration im Feedgas (Kap. 5.3.5) relevant.

5.3.1. Einfluss des CO_2 Partialdrucks

Um den Einfluss des CO_2 -Partialdrucks auf den zeitlichen Verlauf der Reaktionsrate zu untersuchen, wurde bei einem konstanten H_2 -Anteil (40 %) der Anteil von CO_2 von 2,5 % stufenartig auf 10 % angehoben (Abbildung 5-11). Um den Gesamtvolumenstrom konstant zu halten wurde der Stickstoffanteil im Gas entsprechend gesenkt. Die Änderung des CO_2 -Partialdrucks wurde über PC-gesteuerte MFCs und die Signale wurden massenspektroskopisch detektiert, wobei die Messwerte alle 1,8 s aufgenommen wurden. Durch die Trägheit der Durchflussregler, von denen je nach Versuch mindestens zwei MFCs ihre Durchflussrate ändern, sind aus methodischen Gründen die Messungen erst 10 s nach dem Umschaltvorgang belastbar.

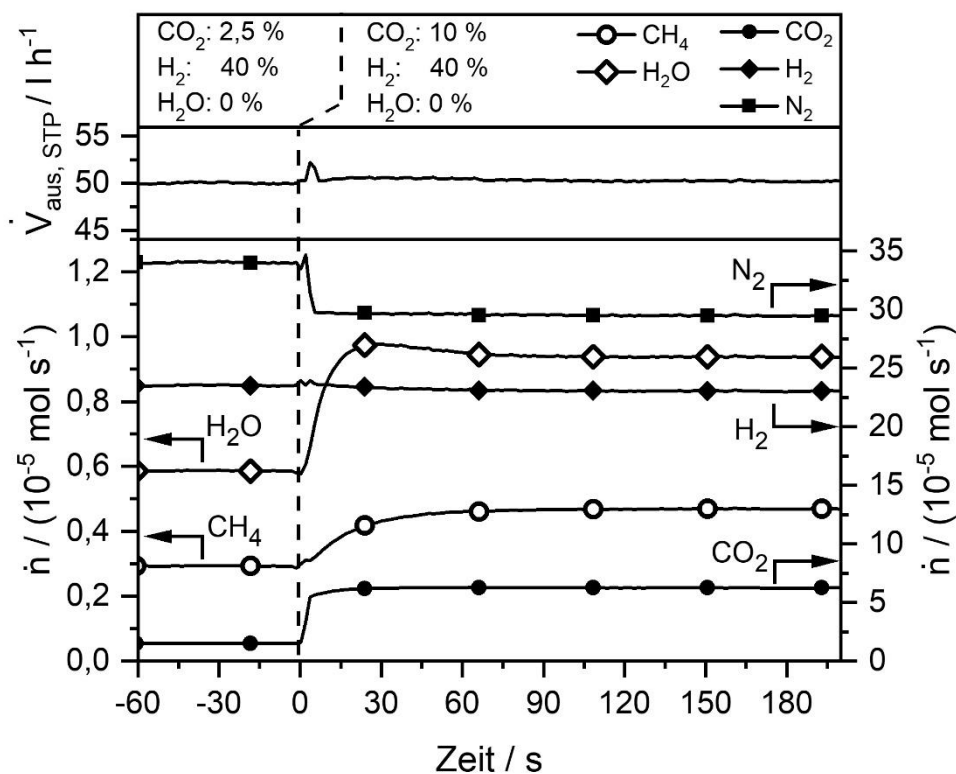


Abbildung 5-11: Änderung der Molenströme nach ansteigender Partialdruckänderung von CO_2 . bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunktabstand: $1,8 \text{ s}$ – zur optischen Verfacung werden gemessene Messpunkte durch eine Linie verbunden. Stationärer Umsatz vor Step-Change ($X_{\text{CO}_2, \text{pre}}$): $16,3 \%$; nach Step-Change ($X_{\text{CO}_2, \text{post}}$): $7,0 \%$.

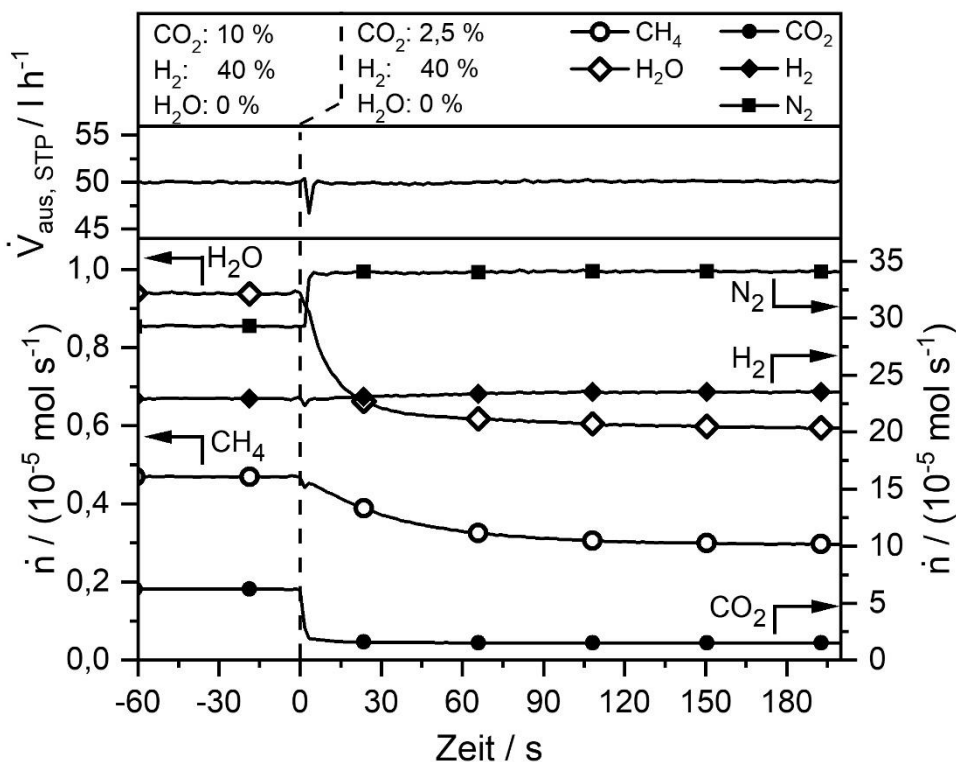


Abbildung 5-12: Änderung der Molenströme nach abfallender Partialdruckänderung von CO_2 . bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunktabstand: $1,8 \text{ s}$; $X_{\text{CO}_2, \text{pre}}$: $7,0 \%$; $X_{\text{CO}_2, \text{post}}$: $16,3 \%$.

Der ansteigende Molenstrom von Kohlendioxid (Abbildung 5-11) stellt sich im Vergleich zu Wasser und Methan schneller auf seinen stationären Endwert (200 s) ein. Während bei H₂O ein leichtes Überschwingen beobachtet wird, zeigt sich ein zeitlich verzögerter Anstieg der Methanbildung. Das unterschiedliche Verhalten der Bildungsrate von CH₄ und H₂O stützt dabei die mechanistische Annahme, dass CO₂ dissoziativ auf dem Katalysator adsorbiert und das gebildete Sauerstoffatom schnell mit H₂ auf der Katalysatoroberfläche zu Wasser abreagiert [88]. Nach ca. 2 min sind die Bildungsrate von CH₄ und H₂O konstant.

Bei abnehmendem Partialdruck von CO₂ (siehe Abbildung 5-12) fällt sowohl die CH₄- als auch die H₂O-Bildung über einen Zeitraum von ca. 180 s konstant ab, wohingegen der CO₂-Molenstrom schon nach ca. 30 s konstant verläuft, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass auf der Katalysatoroberfläche noch teilhydrierte C*-Intermediate gebunden sind, die mit im Überschuss vorliegendem H₂ abreagieren. Die Reaktionsrate erreicht innerhalb von 3 min einen stationären Wert.

5.3.2. Einfluss des H₂ Partialdrucks

Die Änderung des H₂-Partialdrucks ausgehend von einem H₂/CO₂ Verhältnis von 1:1 hin zu einer stöchiometrischen Gaszusammensetzung (H₂/CO₂ = 4:1) wird in Abbildung 5-13 gezeigt. Der Molenstrom von H₂O im Produktgasstrom sollte aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion doppelt so hoch sein wie der CH₄-Molenstrom. Es wird eine zunächst überschwingende Methanbildung beobachtet während die H₂O-Bildung konstant ansteigt. Vor dem Step-Change befindet sich aufgrund der niedrigeren Reaktionsrate eine geringere H₂O-Beladung auf der Katalysatoroberfläche, die die Reaktion inhibiert. Eine höhere Reaktionsrate mit geringerer

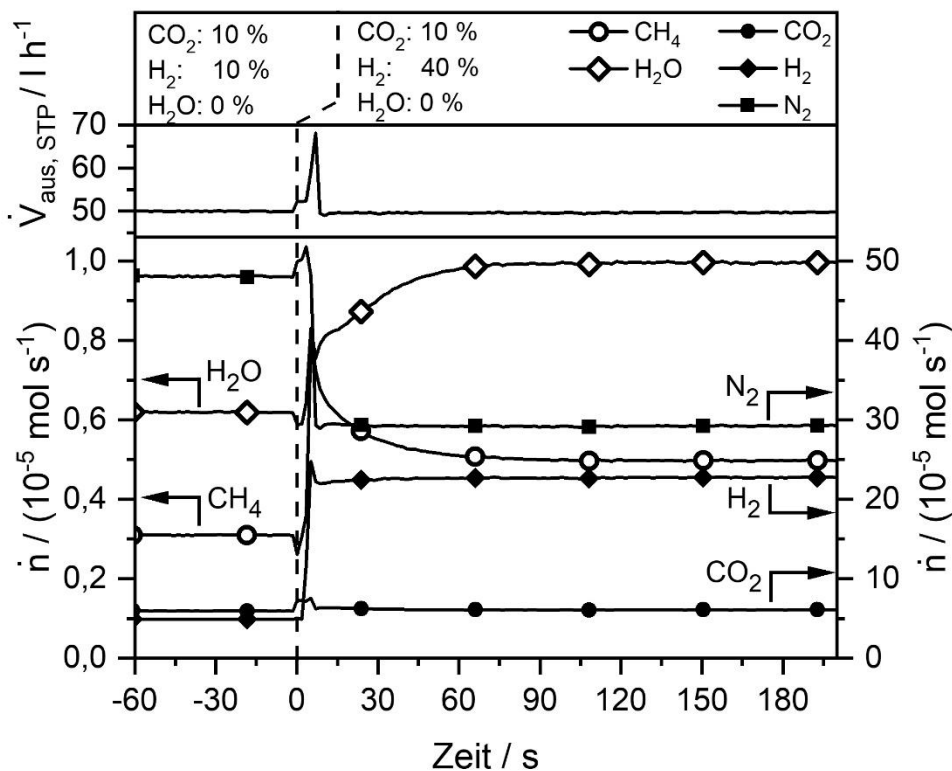


Abbildung 5-13: Änderung der Molenströme nach ansteigender Partialdruckänderung von H₂. bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N₂, $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunkt-Abstand: 1,8 s; $X_{\text{CO}_2, \text{pre}}: 5,1 \%$; $X_{\text{CO}_2, \text{post}}: 7,0 \%$.

Oberflächenbeladung des Inhibitors führt zu einem kurzzeitigen Überschwingen der Methanbildung. Dabei wird Wasser, das durch die Methanisierung gebildet wird, auf der Katalysatoroberfläche akkumuliert und die Methanbildung bis auf ihren stationären Wert abgesenkt.

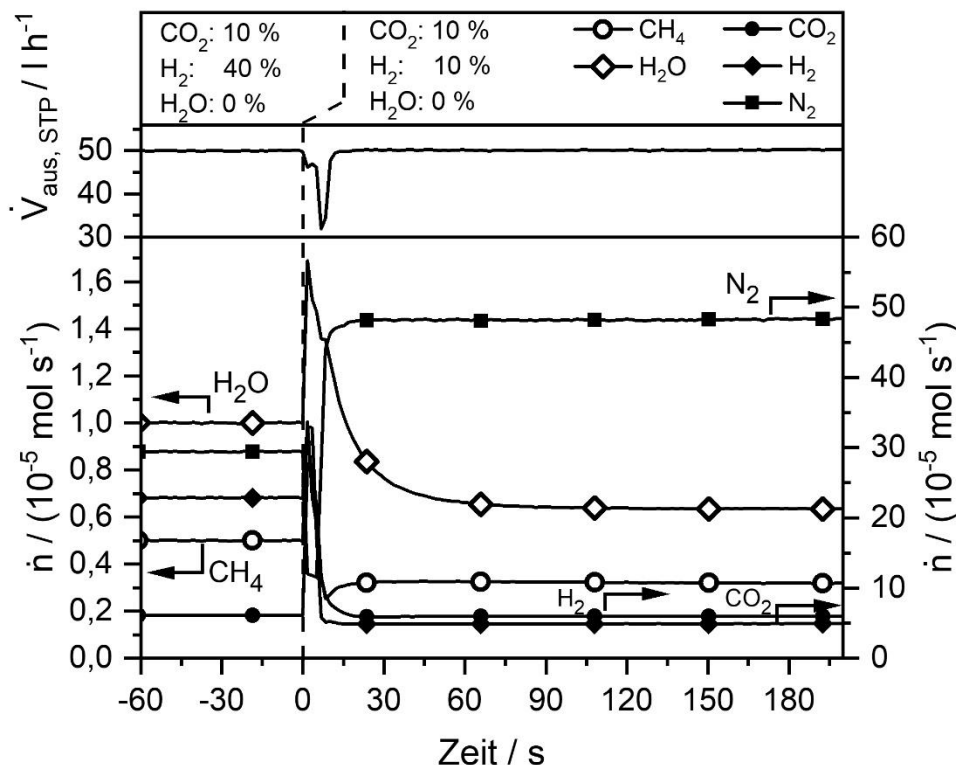


Abbildung 5-14: Änderung der Molenströme nach abfallender Partialdruckänderung von H_2 bei $T = 221^\circ C$, $p_{ges} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunktabstand: $1,8 \text{ s}$; $X_{CO_2,pre} = 7,0 \%$; $X_{CO_2,post} = 5,1 \%$.

In Abbildung 5-14 ist bei abfallendem H_2 -Partialdruck (H_2/CO_2 4:1 zu 1:1) nach dem Step-Change eine Desorption von H_2O zu erkennen. Die Oberflächenbeladung steht im Gleichgewicht mit dem H_2O -Anteil im Gasstrom. Dadurch dass Wasser ausschließlich durch die Reaktion gebildet wird, bedeutet ein höherer Wasseranteil im Produktgas im Vergleich zum stationären Zustand hier eine erhöhte H_2O -Beladung auf der Katalysatoroberfläche, die eine Verringerung der Methanbildung zur Folge hat. Im Vergleich zur Partialdruckänderung von CO_2 ist bei einer H_2 -Partialdruckänderung eine schnellere Einstellung des Systems auf neue Bedingungen zu beobachten.

5.3.3. Einfluss des H_2O Partialdrucks

Der H_2O -Partialdruck wird experimentell über einen Sättiger, der über einen Dreiwegehahn zu- oder abgeschaltet werden kann, verändert bzw. eingestellt (siehe Kap. 4.1.2). Führt man Wasserdampf über den Sättiger in den Reaktor, so muss das Einlaufverhalten des Sättigers beispielsweise durch schwankende Partialdrücke berücksichtigt werden. In Abbildung 5-15 wird das Verhalten des Reaktors bei ansteigendem H_2O -Partialdruck gezeigt. Hierbei ist zu beobachten, dass der Volumenstrom, der aus dem He-Signal ermittelt wird, kurzzeitig auf 200 l h^{-1} ansteigt, was nicht erklärbar ist. Es ist davon auszugehen, dass die Verringerung des He-Anteils im Gasstrom, und die daraus berechnete Volumenschwankung, durch das

Umschalten auf den Betrieb mit Sättiger zurückzuführen ist. Daher wird der Volumenstrom mit einem linearen Verlauf zwischen den Werten bei $t = 0$ und $t = 60$ s (grauer Bereich) korrigiert.

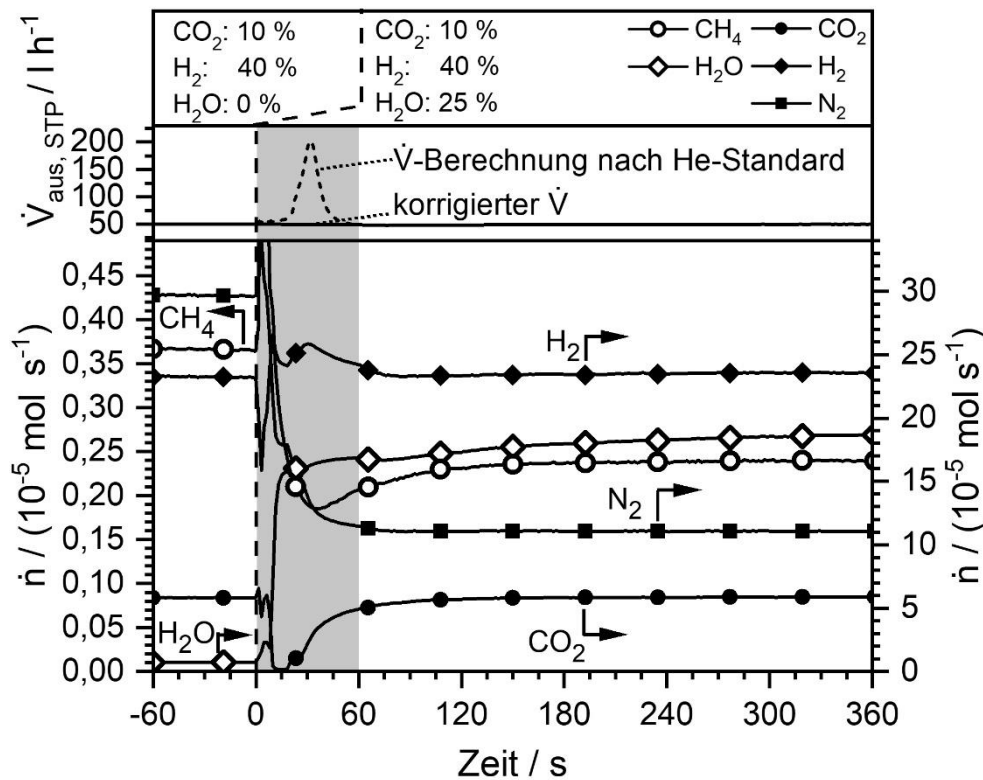


Abbildung 5-15: Änderung der Molenströme nach ansteigender Partialdruckänderung von H_2O bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunktstand: $X_{\text{CO}_2, \text{pre}}: 7,0 \%$; $X_{\text{CO}_2, \text{post}}: 4,6 \%$. Die Molenströme wurden über den korrigierten Volumenstrom berechnet.

Bereits drei Minuten nach dem Lastwechsel ist die Methanbildungsrate konstant. Bei abfallendem H_2O -Partialdruck (Abbildung 5-16) ist dies nicht der Fall. Die Reaktionsrate benötigt in diesem Fall ca. sechs Minuten, also doppelt so lange, bis sie den stationären Wert erreicht. Der normierte Volumenstrom liegt, abgesehen von der kurzen Veränderung nach dem Umschalten, etwa zwei Minuten oberhalb seines Endwertes. Dies liegt daran, dass überschüssiges Wasser von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Dieser Vorgang kann zeitlich detaillierter aufgelöst in Abbildung 5-17 entnommen werden, die den Molenstrom von CH_4 und H_2O 30 s nach dem Umschaltvorgang zeigt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die verringerte Methanbildung mit einem erhöhten H_2O -Anteil im Produktgas, folglich einer erhöhten H_2O -Beladung auf der Katalysatoroberfläche, einhergeht. Die Reaktionsrate nach dem Umschaltvorgang ist somit stark abhängig vom Wasseranteil auf der Katalysatoroberfläche.

Die verzögerte Einstellung einer stationären Reaktionsrate, die abhängig von der Wasserbeladung auf dem Katalysator ist, ist für den instationären Reaktorbetrieb relevant. Bei Lastwechsel ändern sich an jeweils gleichen Reaktorpositionen der Umsatz und damit auch der Wassergehalt im durchströmenden Gas. Bei vorangegangener höherer Katalysatorbeladung an Wasser ist eine kurzzeitig verminderte Reaktionsrate die Folge, was in Kapitel 5.6 noch ausführlicher diskutiert wird.

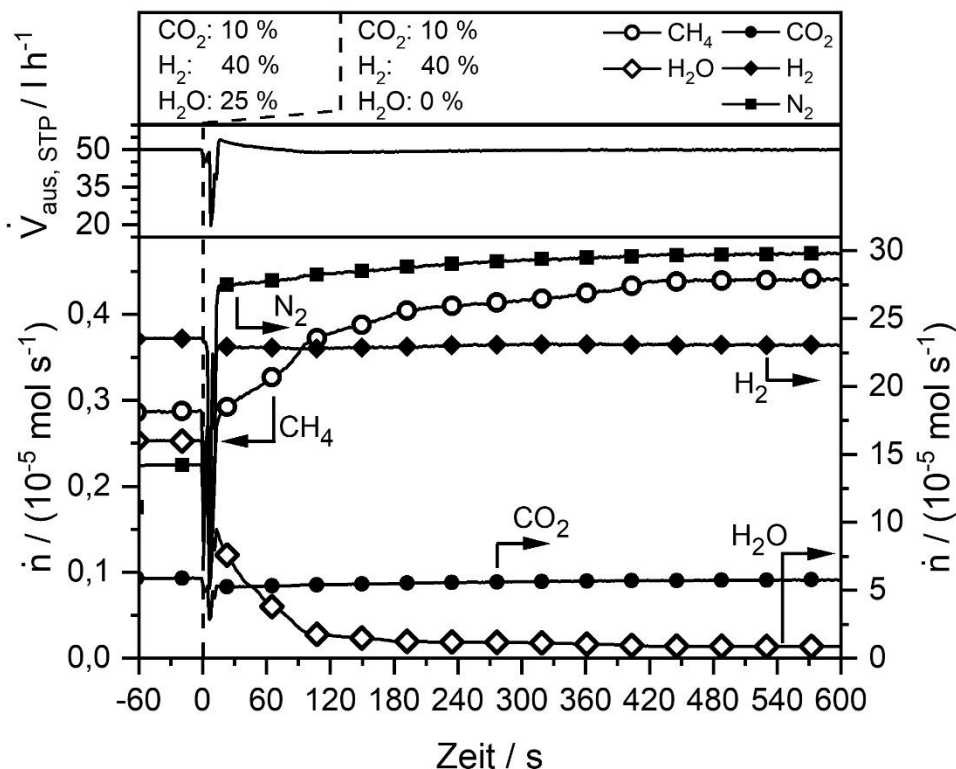


Abbildung 5-16: Änderung der Molenströme nach absteigender Partialdruckänderung von H_2O bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunkt- abstand: $1,8 \text{ s}$; $X_{\text{CO}_2, \text{pre}}: 4,6 \%$; $X_{\text{CO}_2, \text{post}}: 7,0 \%$.

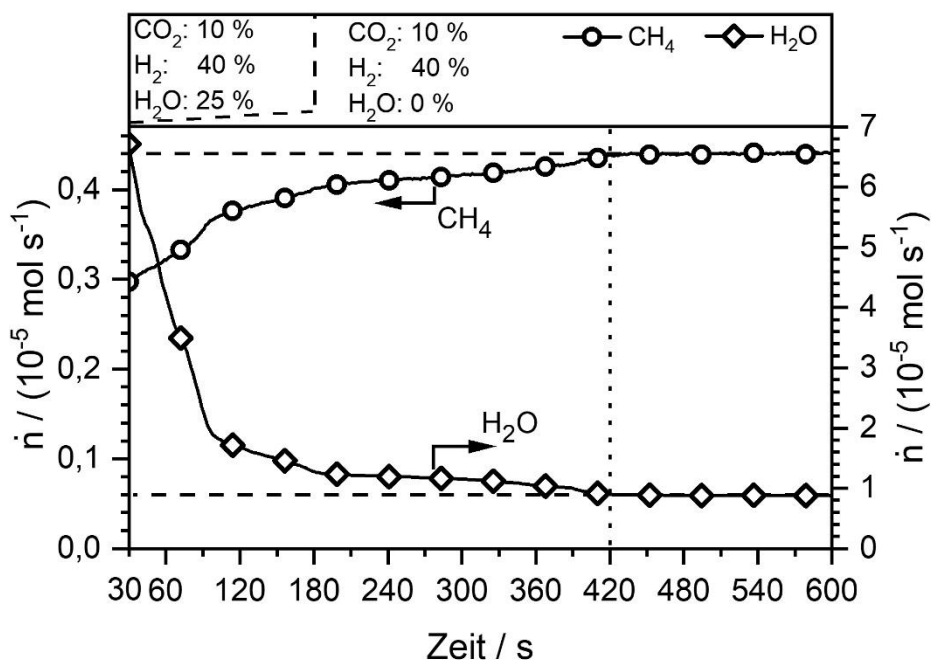


Abbildung 5-17: Änderung der Molenströme nach absteigender Partialdruckänderung von H_2O bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messpunkt- abstand $1,8 \text{ s}$; $X_{\text{CO}_2, \text{pre}}: 4,6 \%$; $X_{\text{CO}_2, \text{post}}: 7,0 \%$.

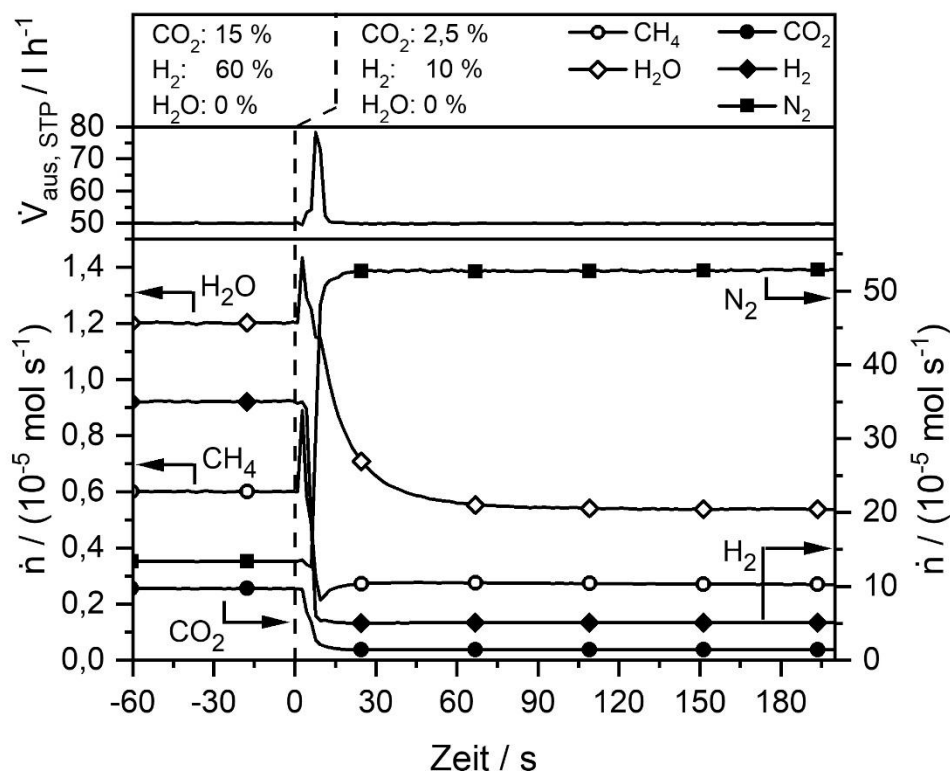


Abbildung 5-19: Änderung der Molenströme nach absteigender, stöchiometrischer Partialdruckänderung von H_2 und CO_2 bei $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1\text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72\text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9\text{ s}$. Messpunktabstand: $1,8\text{ s}$; $X_{\text{CO}_2, \text{pre}} = 5,8\%$; $X_{\text{CO}_2, \text{post}} = 15,5\%$.

5.3.5. Reaktionsstart mit wasserbeladener Katalysatoroberfläche

Bei niedriger Last (hoher Verweilzeit) werden bereits im vorderen Reaktorbereich hohe Umsätze und somit hohe Wasserkonzentrationen erreicht, während im hinteren Reaktorbereich keine weitere Reaktion stattfindet, aber die Wasserbeladung auf dem Katalysator durch die hohe Wasserkonzentration im Produktgas zunimmt. Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit diese Ausgangssituation einen Einfluss bei einem plötzlichen Reaktionsstart, beispielsweise bei einem Wechsel zu höherer Last, die Methanisierung beeinflusst. Abbildung 5-20 zeigt den Molenstrom von Methan bzw. Abbildung 5-21 den von Wasser am Reaktorausgang als Funktion der Zeit.

Es zeigt sich ein starker Einfluss der Wasservorbeladung des Katalysators auf den Reaktionsstart der Methanisierung. Ohne Wasservorbeladung auf der Katalysatoroberfläche (0 % Vorbeladung) ist ein zeitlich begrenztes Überschwingen der Methanbildungsrate auf den vierfachen stationären Wert und damit verbunden eine leichte H_2O -Überproduktion, die in der Zeit von 10 bis 30 s nach Reaktionsstart zunächst leicht hemmt und anschließend wieder in einen stationären Wert läuft. Ist die Wasserbeladung im Vorfeld der Reaktion auf dem Katalysator bereits erhöht, benötigt das System länger um eine stationäre Reaktionsrate zu erreichen. Hierbei korreliert die gehemmte Methanbildung mit dem verbleibenden Überschuss an H_2O auf der Katalysatoroberfläche.

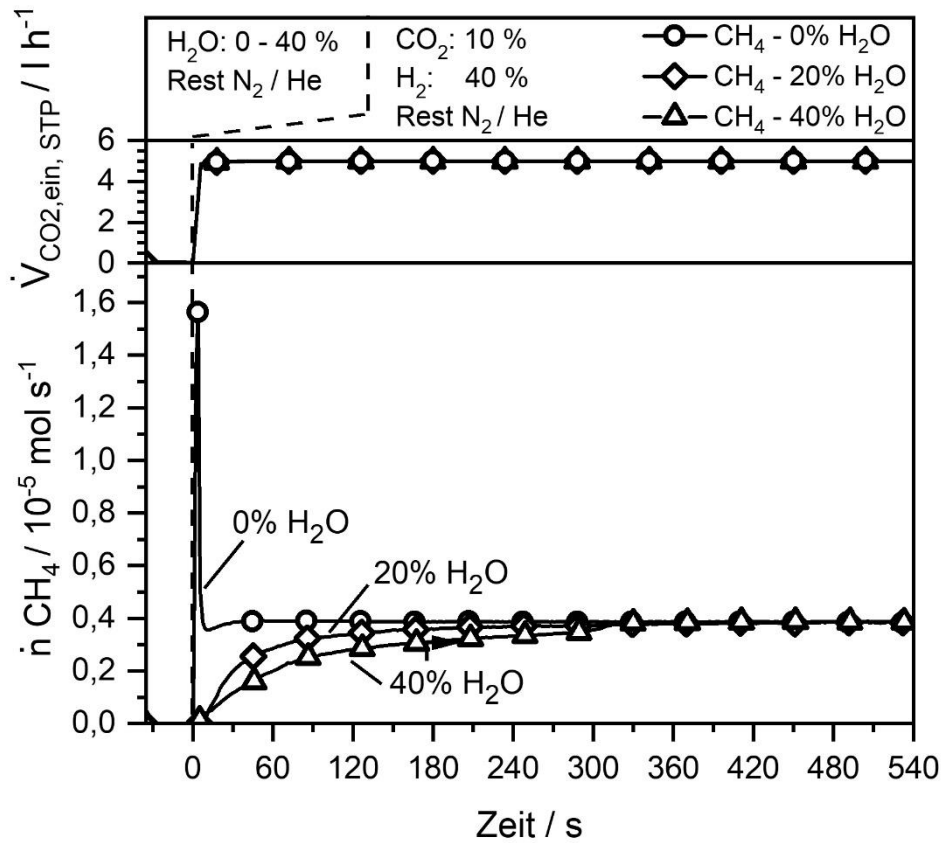


Abbildung 5-20: Molenstrom von CH₄ nach Reaktionsstart am Reaktorausgang mit einer Vorbeladung von 0%, 20% und 40% H₂O. T = 221°C, p_{ges} = 1 bar, Rest Ar/N₂, τ = 72 s kg m⁻³; Umschaltzeit < 9 s. Messpunkt Abstand: 1,8 s; X_{CO₂,post}: 7,0 %.

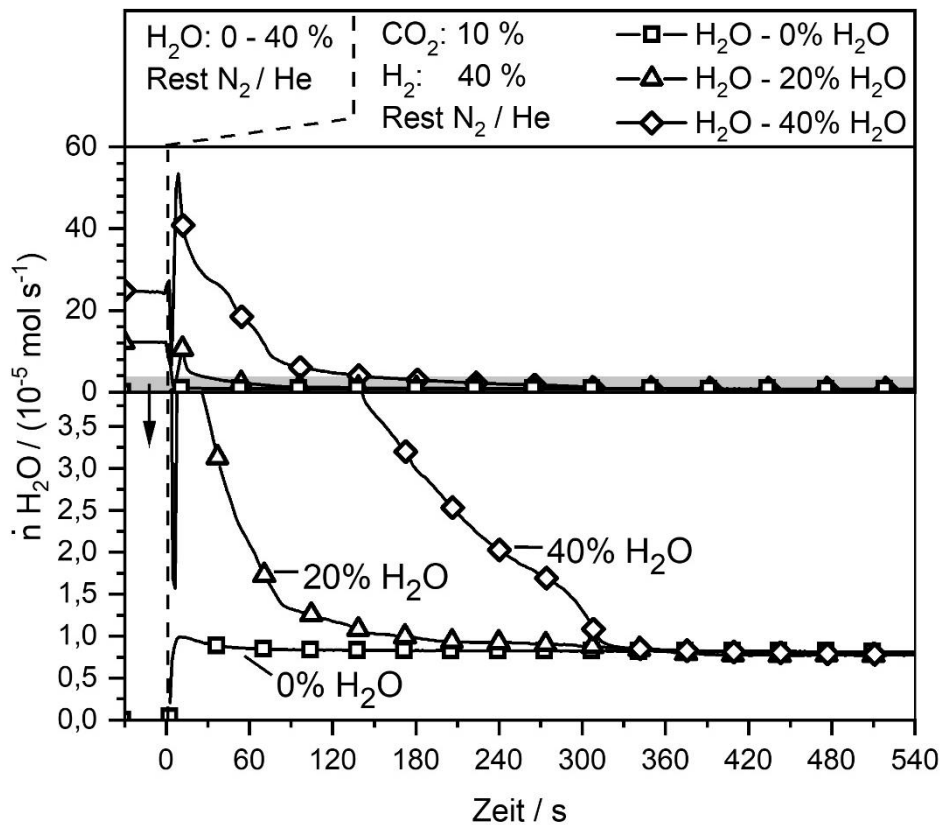


Abbildung 5-21: Molenstrom von H₂O nach Reaktionsstart mit einer Vorbeladung von 0%, 20% und 40% H₂O. T = 221°C, p_{ges} = 1 bar, Rest Ar/N₂, τ = 72 s kg m⁻³; Umschaltzeit < 9 s. Messpunkt Abstand: 1,8 s; X_{CO₂,post}: 7,0 %.

Für den instationären Reaktorbetrieb wird aus den Untersuchungen, die in Kapiteln 5.3.1 bis 5.3.5 beschrieben wurden, folgendes abgeleitet:

- 1) Werden die Partialdrücke von CO_2 oder H_2 verändert, treten instationäre Effekte auf, die weitere Untersuchungen auf der Katalysatoroberfläche erfordern, um die Vorgänge auf der Oberfläche besser zu verstehen und die Reaktion in einer Modellierung abbilden zu können. Dies ist jedoch eher von akademischem Interesse, da sowohl die Dauer als auch der Einfluss im technischen instationären Betrieb vernachlässigbar sind.
- 2) Werden die Partialdrücke von CO_2 und H_2 hingegen stöchiometrisch erhöht oder verringert, ist im Rahmen der Messgenauigkeit der Einfluss auf die Methanisierung gering.
- 3) Den größten Einfluss auf die Reaktionsrate hat in der instationären Umschaltphase eine Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche (siehe Abbildung 5-17 und Abbildung 5-20). Sofern im instationären Betrieb die Wasserbeladung auf dem Katalysator höher ist als im stationären Betrieb, ist die tatsächliche Reaktionsrate geringer als die berechnete stationäre Kinetik. Umgekehrt bedeutet das: Sobald im instationären Betrieb die Wasserbeladung unterhalb ihres stationären Wertes liegt, ist die tatsächliche Reaktionsrate höher als es die stationäre Kinetik voraussagt. Beide Fälle werden in Kapitel 5.6 am technischen und gekühlten Rohrreaktor näher diskutiert und die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt.

5.4 Thermogravimetrische Wasserdampf-Adsorptionsmessungen unter Reaktionsbedingungen

In Kapitel 5.3 wurden instationäre Effekte bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Edukte hauptsächlich auf den Einfluss der Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt. Diese Annahme soll nun mit einem einfachen Adsorptionsmodell unter Reaktivbedingungen, das mit dem LHHW-Ansatz in einem eindimensionalen, zeitabhängigen Modell verknüpft wird, modelliert werden. Hierfür wird zu Beginn die Methode zur Bestimmung der Beladungen bei variierenden Bedingungen erläutert. Anschließend wird die Bestimmung der Isotherme von Wasser auf dem Katalysator unter Reaktivbedingungen dargelegt. Am Ende des Kapitels wird die Modellierung anhand der Messungen in der TGA vorgestellt und anschließend die Übertragung des Modells auf den isothermen Reaktor gezeigt.

5.4.1. Vorstellung der Methode

Da es sich bei der vorliegenden Reaktion um eine konkurrierende Adsorption handelt, wird die Adsorptionsisotherme von Wasserdampf unter Reaktivbedingungen, also in Anwesenheit von CO_2 und H_2 , bestimmt. Es gelten folgende Annahmen und Vereinfachungen:

- Der Einfluss des H_2 - und CO_2 -Partialdrucks auf die Wasserbeladung wird vernachlässigt.
- Das Ad-/Desorptionsgleichgewicht hat sich nach 30 Minuten vollständig eingestellt.
- Die Masse von H_2 und CO_2 auf der Katalysatoroberfläche wird vernachlässigt.
- Die Masse des Katalysators bleibt (abgesehen von der Wasserdampfadsorption) konstant (keine Oxidation).

In Abbildung 5-22 wird beispielhaft ein Messintervall mit den für die Auswertung relevanten Messpunkten dargestellt. Die Vorbehandlung des Katalysators wurde in Kapitel 4.1.3 erläutert.

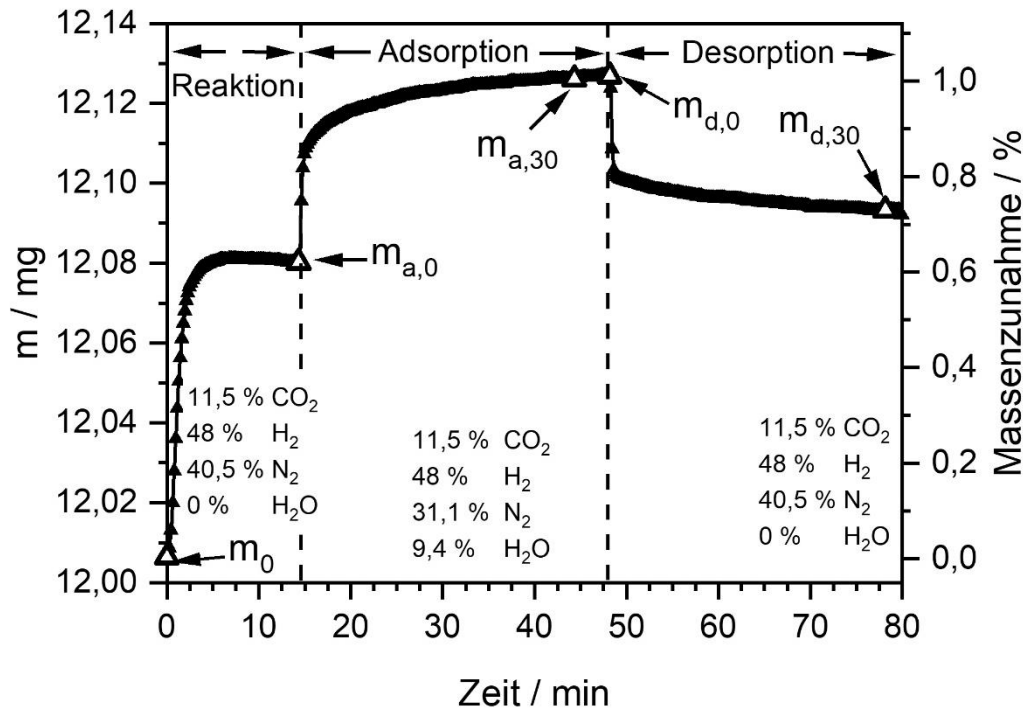


Abbildung 5-22: Messzyklus der Adsorptionsmessungen; Volumenstrom durch TGA: 30 l·h⁻¹; T_{Probe}: 223 °C.

Der Katalysator wird für drei Stunden bei 310 °C mit einer H₂/N₂-Mischung reduziert und dann mit Stickstoff überströmt ($m_{\text{Kat}} = m_0$). Zu Beginn des Messzyklus wird ein vorgemischtes Reaktivgas, das mit Stickstoff verdünnt worden ist, zugeschaltet. In Folge der Reaktion wird Wasser gebildet, das sich auf dem Katalysator akkumuliert und eine Massenzunahme bewirkt. Die Adsorption von CO₂ und H₂ erfolgt in den ersten Sekunden und hat keine signifikanten Auswirkungen auf die Massenzunahme, weshalb sie vernachlässigt wird. Nachdem ein stationärer Wert ($m_{a,0}$) erreicht worden ist, werden dem Eduktgasstrom über den Sättiger variierende Wasserdampfanteile beigemischt. Die Massenzunahme der Probe steigt zunächst stark, flacht anschließend ab und erreicht auch nach mehreren Stunden keinen stationären Wert. Deshalb wurde der Messwert, der dreißig Minuten nach der Zugabe von Wasserdampf detektiert worden ist, als stationäre Wasserbeladung unter den gegebenen Bedingungen festgelegt ($m_{a,30}$). Die Massenzunahme bei variierenden Temperaturen und Wasseranteilen im Feedgas ist in Tabelle 5-6 gezeigt. Zur Messung der Desorption wurde im Anschluss auf Reaktivgasbedingungen ohne Wasserbeimischung umgeschaltet. Hier ist ebenfalls zu beobachten, dass der stationäre Wert nicht innerhalb der ersten 30 min erreicht wird ($m_{d,30} > m_{a,0}$). Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass bei höheren Temperaturen das Wasser wieder vollständig von der Oberfläche desorbiert. Die Annahme, dass sich das Ad-/Desorptionsgleichgewicht nach 30 Minuten vollständig einstellt, ist somit nicht gerechtfertigt, allerdings aus experimentellen Gründen notwendig.

Tabelle 5-6: Ermittelte Massenzunahme aus der Wasserbeladung der Probe unter Reaktivbedingungen (11,5 % CO₂, 48 % H₂, Rest N₂/H₂O) bei variierenden Wasseranteilen von 5 – 14 Vol.-% und Temperaturen.

Probentemperatur in °C	$\frac{m_{a,30} - m_0}{m_0}$	$\frac{m_{a,30} - m_0}{m_0}$	$\frac{m_{a,30} - m_0}{m_0}$
	5 % H ₂ O	9,6 % H ₂ O	13,6 % H ₂ O
150	1,32 %	1,61 %	-
185	1,11 %	1,20 %	1,25 %
223	0,75 %	1,02 %	1,07 %

5.4.2. Bestimmung der Wasserdampf-Adsorptionsisothermen

Die Wasserbeladungen auf der Probe (Tabelle 5-6) können über das Adsorptionspotential A (siehe Gl. (5.15)) nach Polanyi [97] aufgetragen werden; diese Auftragung kann Abbildung 5-23 entnommen werden. Aus der Regressionsgerade lassen sich die Konstanten ω_0 und E bestimmen (siehe Tabelle 5-7). Hieraus lassen sich Isothermen nach Astakhov und Dubinin [146] bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmen (siehe Abbildung 5-24). Der Vorteil der Methode von Polanyi besteht darin, dass die Formulierung über das Adsorptionspotential eine Temperaturunabhängigkeit mitbringt, was die spätere Modellierung vereinfacht. Daher wird auch ein vom kinetischen Ansatz abweichendes Adsorptionsverhalten, bei dem ein Verhalten nach Langmuir angenommen wird, in Kauf genommen.

$$X_{GGW}(p_{H_2O}) = \omega_0 e^{\left(\frac{-A}{E}\right)} \quad \text{mit} \quad A = RT \ln\left(\frac{p_{H_2O,sat}}{p_{H_2O}}\right) \quad (5.15)$$

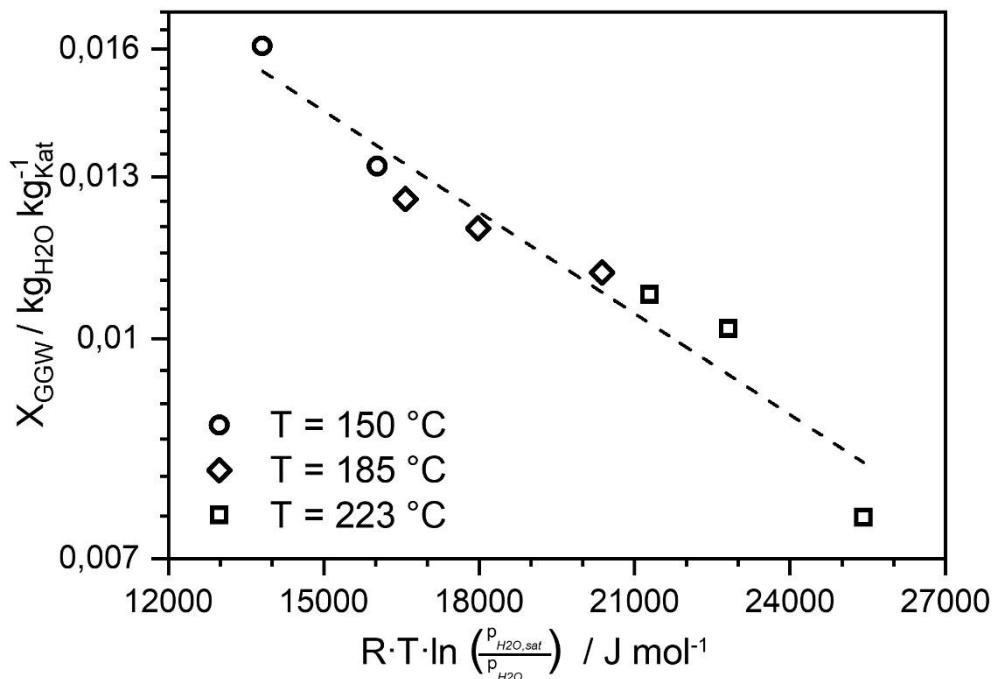


Abbildung 5-23: Messpunkte mit Fit für die Gleichung nach dem Adsorptionspotential nach Polanyi; T = 150-223°C, 48% H₂, 11,5% CO₂, 0,05-0,14 bar H₂O, Rest N₂

Tabelle 5-7: Aus Abbildung 5-23 für den Ansatz in Gl. (5.15) ermittelte Konstanten

$$\omega_0 = 0,0329 \frac{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg}_{\text{Kat}}}$$

$$E = 18,28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

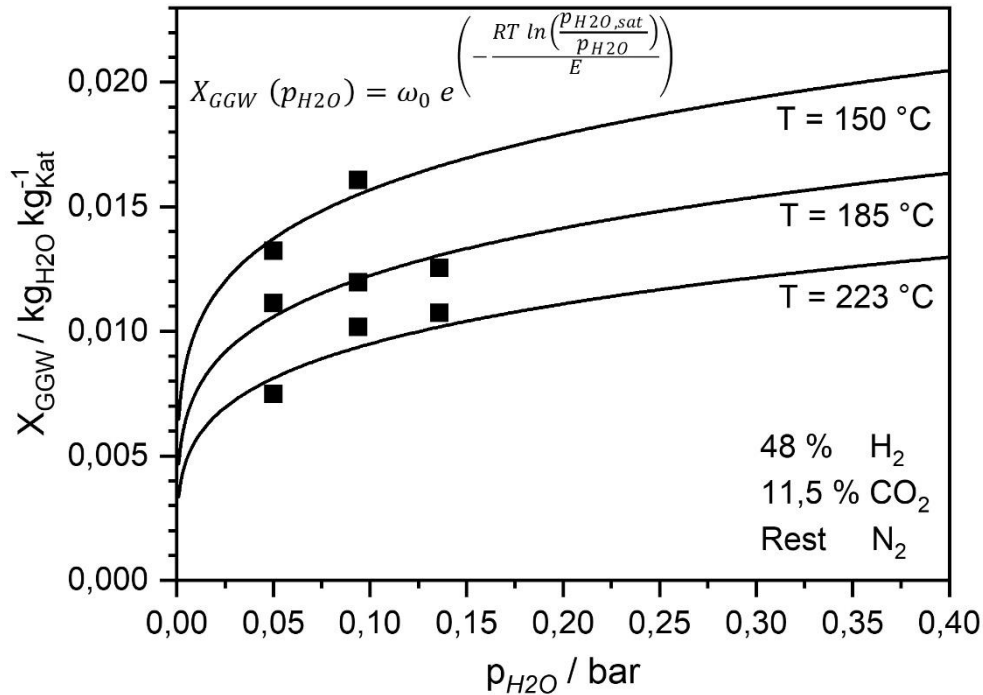


Abbildung 5-24: Nach Gl. (5.15) ermittelte Isothermen und Messpunkte bei 150°C, 185°C und 223°C.

5.4.3. Modellierung der TGA-Messungen

Zur Modellierung der diffusiven Stofftransportwiderstände wird ein „Linear-Driving-Force“-Ansatz nach Glueckauf [107] verwendet. Ursprünglich für poröse Feststoffpartikel hergeleitet, beinhaltet dieser Ansatz einige Vereinfachungen, um das Diffusionsverhalten linear und mit geringem Rechenaufwand zu beschreiben. Der k_{LDF} -Faktor (vgl. Gl. (5.16)), der die Stofftransportwiderstände darstellt, kann auch empirisch ermittelt werden [109].

$$\frac{\partial X_{akt}}{\partial t} = k_{LDF}(X_{GGW} - X_{akt}) \quad (5.16)$$

In Abbildung 5-25 zeigt die normierten Adsorptionsmessungen (grau) mit unterschiedlichen k_{LDF} -Faktoren modelliert; in Abbildung 5-26 findet sich entsprechend die Desorption. Es zeigt sich, dass keine Modellierung das Verhalten der Messungen exakt nachbilden kann. Das liegt zum einen an den Vereinfachungen durch den k_{LDF} -Ansatz und zum anderen an der Streuung der Messdaten. Weiterhin werden die Proben in einem horizontal überströmten System (TGA) gemessen, was ebenfalls lokale Konzentrationsgradienten an der Feststoff-Gasphasengrenze der Probe zur Folge haben kann. Ungefähr 50 bis 70 % der Massenzunahme findet innerhalb der ersten Minute statt, weshalb die Priorität im Modell auf eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Messwerten in diesem Zeitraum gelegt wird. Die Adsorptionsmessungen zeigen, dass ein k_{LDF} -Wert von 0,02 am besten übereinstimmt.

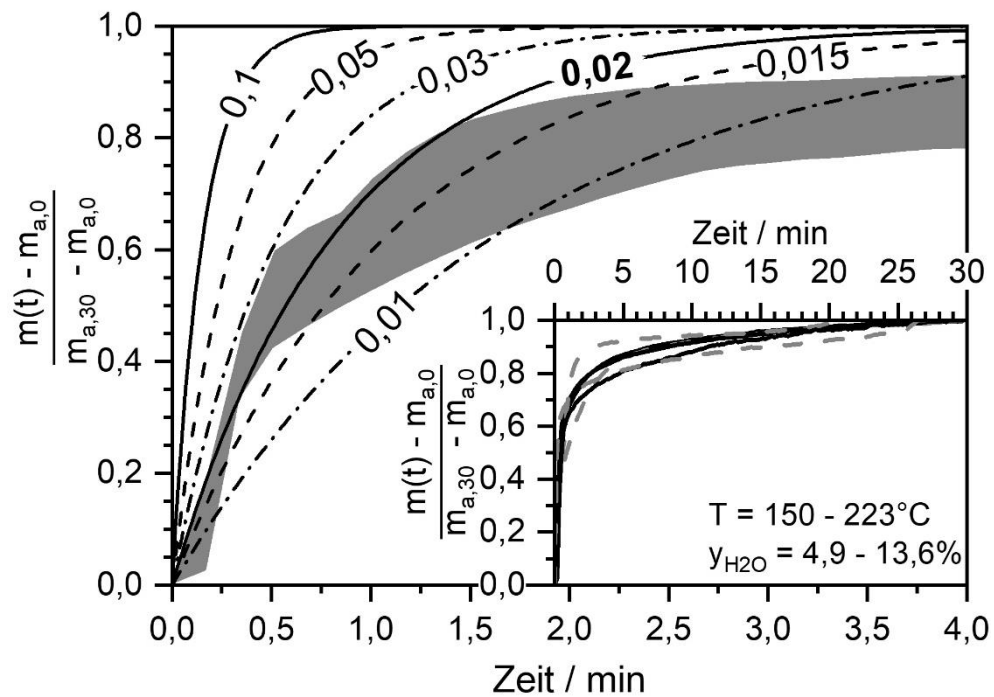


Abbildung 5-25: Modellierung der Adsorption von H₂O auf dem Katalysator mit verschiedenen k_{LDF} Werten; Eine detaillierte Auftragung der Einzelmessungen befindet sich in Abbildung 9-1.

Etwa 70 % der Wasserbeladung desorbieren (siehe Abbildung 5-26) innerhalb der ersten 30 Sekunden. Dieses Verhalten lässt sich am besten mit einem k_{LDF} -Wert von 0,05 abbilden. Während der Desorptionsvorgang im Experiment auch nach 30 Minuten noch nicht vollständig abgeschlossen ist (vgl. Kap. 5.4.1), sagt das Modell eine vollständige Desorption von überschüssigem Wasser bereits nach zwei bis drei Minuten voraus. Mithilfe des k_{LDF} -Modells können die TGA-Messungen nicht zufriedenstellend abgebildet werden, weshalb das Modell im Folgenden am isothermen Festbettreaktor getestet wird.

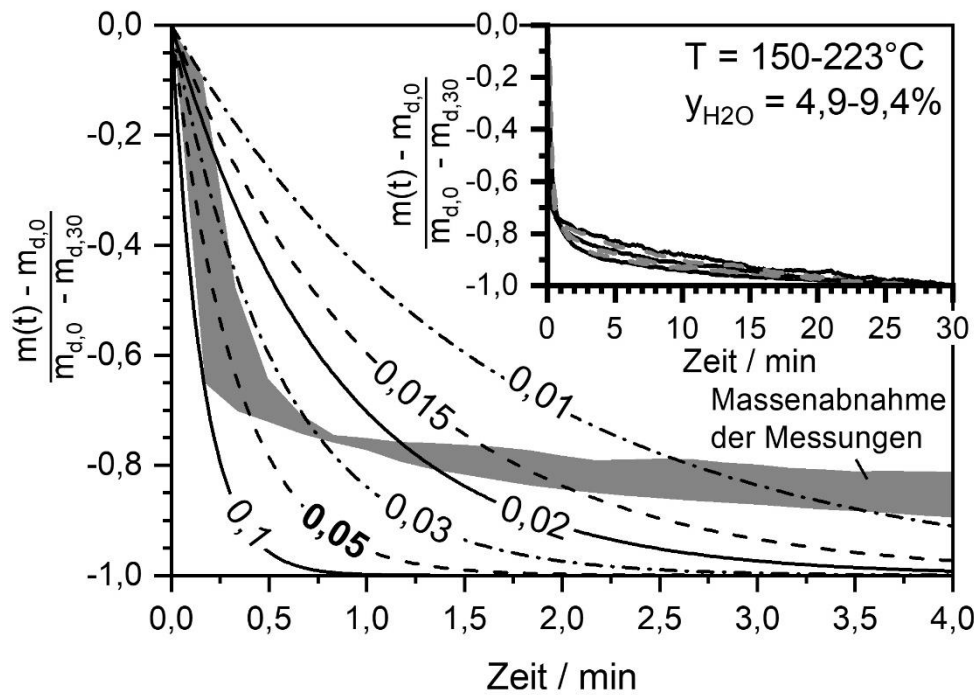


Abbildung 5-26: Modellierung der Desorption von H_2O auf dem Katalysator mit verschiedenen k_{LDF} Werten; Eine detaillierte Auftragung der Einzelmessungen befindet sich in Abbildung 9-2.

5.4.4. Modellierung des isothermen Festbettreaktors unter Berücksichtigung der Wasseradsorption

Als Ausgangspunkt und zum Vergleich wird ein eindimensionales Modell eines isothermen Festbettreaktors ohne Berücksichtigung der Adsorption herangezogen. Hierzu werden die Massenbilanz nach Gl. (4.13), die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit nach Gl. (4.17) und die Reaktionsrate nach Gl. (5.12) verwendet.

Um den Einfluss der Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche in das Modell zu integrieren, wird in eine Festphase/feste Oberfläche im Modell eingefügt. Für die Änderung der Wasserbeladung auf der Festphase wird Gl. (4.18) verwendet. Das Reaktormodell mit Adsorptionsmodell (im Weiteren als k_{LDF} -Modell bezeichnet) wird mit der Massenbilanz aus Gl. (4.19) und der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit nach Gl. (4.20) modelliert. Die Berechnung der Reaktionsrate erfolgt nach einer Modifizierung von Gl. (5.12). Hierbei wird Gl. (5.15) so umgeformt, dass der H_2O -Partialdruck aus der Wasserbeladung statt aus dem Partialdruck im durchströmenden Gas berechnet wird (siehe Gl. (5.17)). An dieser Stelle sei erwähnt, dass das durch Methanisierung entstehende Wasser sowohl im Modell ohne Adsorption als auch im k_{LDF} -Modell in der Massenbilanz der Gasphase berücksichtigt wird. Um die physikalischen Vorgänge korrekt wiederzugeben, müsste im k_{LDF} -Modell das Wasser auf der Festphase verbleiben und erst von dort in die Gasphase übergehen. Das führt jedoch dazu, dass die Reaktionsrate aus dem kinetischen Ansatz bei k_{LDF} -Werten < 1 unterschätzt wird, da sich Wasser auf der Festphase akkumuliert und der aus der Wasserbeladung errechnete H_2O -Partialdruck für den LHHW-Ansatz höher ausfällt als in der Gasphase. Wird das entstehende Wasser in der Massenbilanz der Festphase berücksichtigt, so führt das im stationären Fall dazu, dass

der H_2O -Partialdruck, wenn dieser für die Kinetik über die Festphase berechnet wird (Gl. (5.17)) höhere Werte annimmt als in der Gasphase tatsächlich vorhanden sind. Das ergibt eine zusätzliche Hemmung der Reaktion, die wiederum abhängig vom k_{LDF} -Wert ist. In Abbildung 5-27 wird die normierte Messung aus Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17 gezeigt die modellierten Kurven mit verschiedenen k_{LDF} -Werten dargestellt.

$$r_m = \frac{k_m \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5}}{\left(1 + K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5} + K_2 \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} + K_3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}\right)^2} \quad \text{mit} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}}}{e^{\left(\frac{-E \cdot \ln \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_0}}{RT}\right)}} \quad (5.17)$$

$$\text{mit } k_m = k_{0,m} e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad \text{und} \quad K_i = k_{0,i} e^{\left(\frac{-\Delta_{\text{ads},i}H}{RT}\right)}$$

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Berechnung mit dem k_{LDF} -Modell die zeitlich ver-

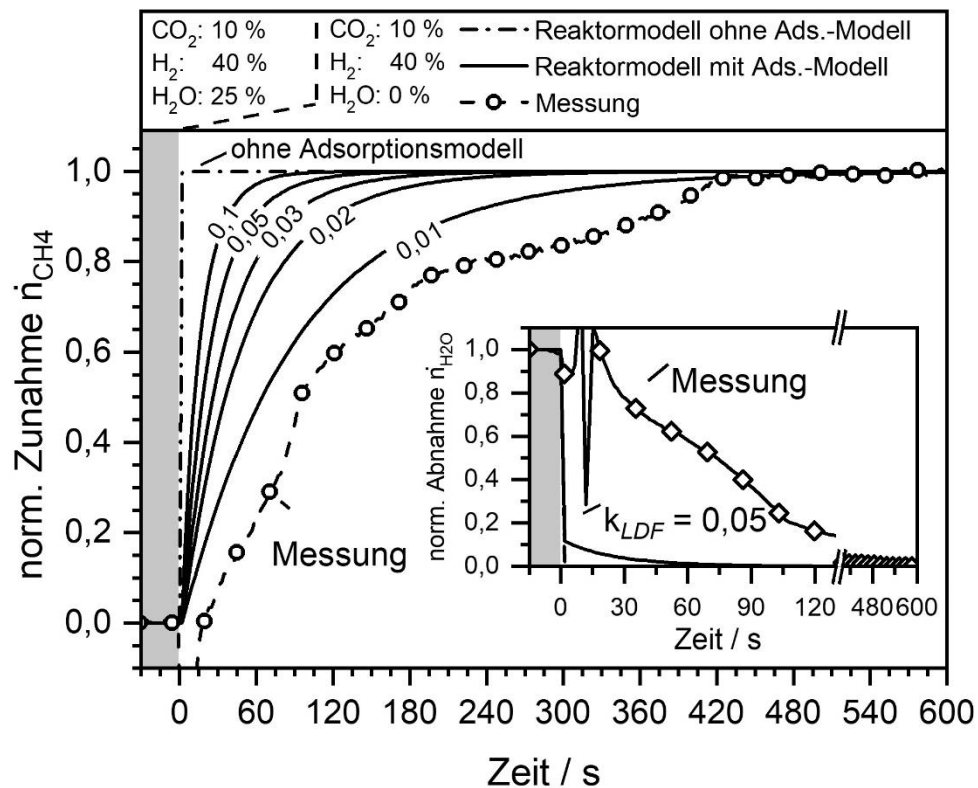


Abbildung 5-27: Messung und Modellierung der normierten Molenstromzunahme mit variierenden k_{LDF} Werten von CH_4 und H_2O bei abfallendem H_2O -Partialdruck $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ge}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messungspunktabstand $1,8 \text{ s}$. Nicht normierte Molenströme siehe Abbildung 9-3.

zögerte Einstellung eines stationären Zustands, die sich in der Messung zeigt, im Trend abgebildet werden kann. Während bei einem Reaktormodell mit vernachlässigter Wasseradsorption (Standardmodell) eine Einstellung auf neue stationäre Bedingungen innerhalb von wenigen Sekunden erfolgt, benötigt das k_{LDF} -Modell je nach k_{LDF} -Wert zwischen 90 und 600 s. Die normierte Abnahme von Wasser zeigt, dass sie deutlich unter dem Messwert liegt, was bedeutet, dass erheblich mehr Wasser in der Katalysatorschüttung gebunden ist als das Modell vorhersagt. An dieser Stelle sei nochmal auf die Zusammensetzung des Festbettes verwiesen. Zur Verdünnung des Katalysators wurde aus strömungstechnischen Gründen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet (siehe 4.1.2.), das ebenfalls Wasser adsorbiert. Um dies zu berücksichtigen, wurde

mithilfe von Morimoto [147] die Beladung von Wasser auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ abgeschätzt. Unter der Voraussetzung, dass sich die Isotherme von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vergleichbar zu der des Katalysators verhält, wurde angenommen, dass die Wasserbeladung des verdünnten katalytischen Festbetts bei gleichen Bedingungen jetzt eine 19-fach höhere Speicherkapazität besitzt. In Abbildung 5-28 ist die Modellierung aus Abbildung 5-27 mit einer 19-fachen Wasserspeicherkapazität der Schüttung dargestellt.

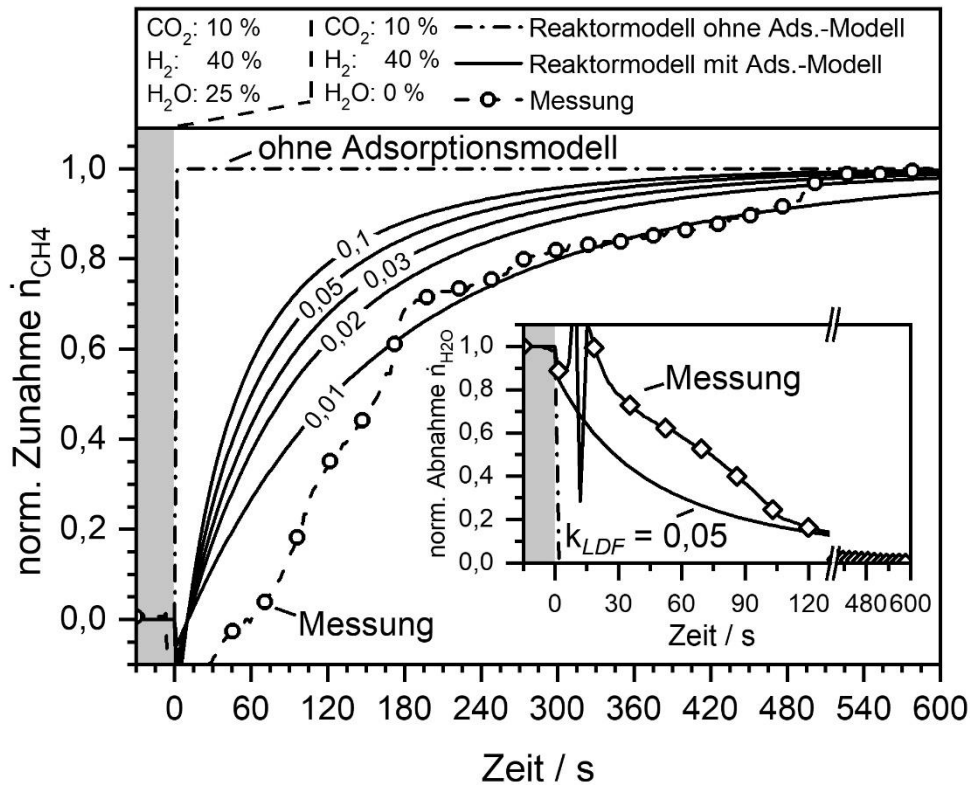


Abbildung 5-28: Normierte Messung und Modellierung des Molenstroms mit variierenden k_{LDF} Werten von CH_4 und H_2O bei abfallendem H_2O -Partialdruck bei 19-facher H_2O Speicherkapazität des Festbetts. $T = 221^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N_2 , $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit $< 9 \text{ s}$. Messungspunktabstand $1,8 \text{ s}$.

Die Modellierungen mit dem k_{LDF} -Modell zeigen eine verbesserte Übereinstimmung zu den experimentellen Daten. Auch der gemessene Molenstrom von H_2O am Reaktorausgang deckt sich nun besser mit dem Modell. Der Effekt einer langsameren stationären Einstellung der Reaktionsrate lässt sich wie folgt erklären:

Die Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche und der Wasseranteil im Gasstrom stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei einer Reduktion des Wasseranteils im Gasstrom, was am Reaktoreingang zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ stattfindet, desorbiert Wasser von der Katalysatoroberfläche in die Gasphase, die das Festbett durchströmt. Entscheidend für die Menge, die von der Katalysatoroberfläche desorbiert, ist neben dem geschwindigkeitsbestimmenden k_{LDF} -Faktor der Gradient zwischen aktueller Beladung und Gleichgewichtsbeladung. Letztere ist abhängig vom Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase. Während im ersten Segment des Reaktors immer die Eingangsgaszusammensetzung vorliegt, sind die Gaszusammensetzungen in den darauffolgenden Segmenten von den vorherigen abhängig. Eine höhere Wasserkapazität der Katalysatorschüttung hat zur Folge, dass sich die Differenz zwischen Beladung

und Gleichgewichtsbeladung langsamer verringert. Je größer diese Differenz ist, desto mehr Wasser geht von der Festphase in die Gasphase über. Im darauffolgenden Segment verringert ein höherer Wasseranteil in der Gasphase die Differenz zwischen Beladung und Gleichgewicht und somit die Triebkraft der Desorption. Die Desorption von überschüssigem Wasser auf der Katalysatoroberfläche erfolgt somit nicht an allen Stellen des Reaktors gleichzeitig, sondern beginnt am Reaktoreingang und wandert zum Reaktorausgang.

Die instationären Einflüsse durch die Wasserbeladung auf der Oberfläche eines Reaktors korrelieren somit mit der Wasseraufnahmekapazität des Katalysators, der Kinetik der Desorption und der Länge des Festbettreaktors.

5.5 Modellierung eines wandgekühlten Rohrreaktors unter stationären Bedingungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Modellierung eines wandgekühlten Rohrreaktors im stationären Zustand vorgestellt mit den Messergebnissen verglichen. Der Fokus liegt hierbei auf dem Wärmetransport und der Korrektur der Kinetik aus Kap. 5.2.

5.5.1. Bildung eines 1-dimensionalen stationären Modells

Zur Bildung des eindimensionalen (axial) stationären Modells wird von der allgemeinen Stoff- und Wärmebilanz entsprechend Gl. (2.25) und Gl. (2.26) ausgegangen und für den stationären Fall angewendet (siehe Gl. (5.18) und (5.19)). Das Modell unterstellt eine radial konstante Verteilung von Temperatur und Gaszusammensetzung, was zwar nicht der Wirklichkeit entspricht, aber die Rechenzeit des Modells signifikant verkürzt. Verwendet wird die radiale Durchschnittstemperatur, die unter Anwendung von Gl. (4.24) in die Maximaltemperatur bei $r = 0$ umgerechnet wird (Herleitung siehe [44]); diese Maximaltemperatur wurde auch experimentell bestimmt. Alle verwendeten Annahmen für das Modell und die Berechnung der Parameter finden sich in Kap. 4.3 und werden an dieser Stelle nicht mehr wiederholt.

$$\frac{\delta c_i}{\delta x} = - \frac{c_i \delta u_L}{\delta x} + \frac{v_i \rho_{sch} r_m}{u_L} \quad (5.18)$$

$$\frac{\delta T}{\delta x} = \frac{-\rho_g c_{p,g} \frac{T \delta u_L}{\delta x} + \frac{4}{d_r} k_d (T_{cool} - T) + \lambda_{sch,ax}^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \Delta_R H \rho_{sch} r_m}{\rho_g c_{p,g} u_L} \quad (5.19)$$

Die Massenbilanz in Gl. (5.18) ist abhängig von der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit $\left(\frac{c_i \delta u_L}{\delta x}\right)$ die durch die Stöchiometrie der Reaktion hervorgerufen wird, sowie von der Konvektion (u_L) und der Reaktionsrate (r_m).

Gl. (5.19) zeigt die Energiebilanz, die abhängig von der Konvektion ($\rho_g c_{p,g} u_L$) und von der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit $\left(\frac{T \delta u_L}{\delta x}\right)$ ist. Der Wärmeabtransport aus dem System findet über die Reaktorwand statt und wird mit dem allgemeinen Wärmedurchgangskoeffizienten k_d berechnet. Die verwendeten Parameter hierfür sind die radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{rad} ,

der Wärmeübergangskoeffizient an der Reaktorwand $\alpha_{w,i}$ (Gl. (4.23)) und die Temperaturdifferenz. Die Wärmeleitung in axialer Richtung wird mit $\lambda_{sch,ax}^{eff}$ berücksichtigt. Der Quellterm wird durch die Enthalpie der Reaktion $\Delta_R H$ und die Reaktionsrate bestimmt. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Gaszusammensetzungen bei drei unterschiedlichen Volumenströmen und Wandtemperaturen von 170 °C (siehe Anhang) sowie 180 °C durchgeführt.

Die gemessenen und modellierten Temperaturprofile und Umsätze bei einer Wandtemperatur (= Reaktorkühltemperatur T_{cool}) von 180 °C sind in Abbildung 5-29 dargestellt.

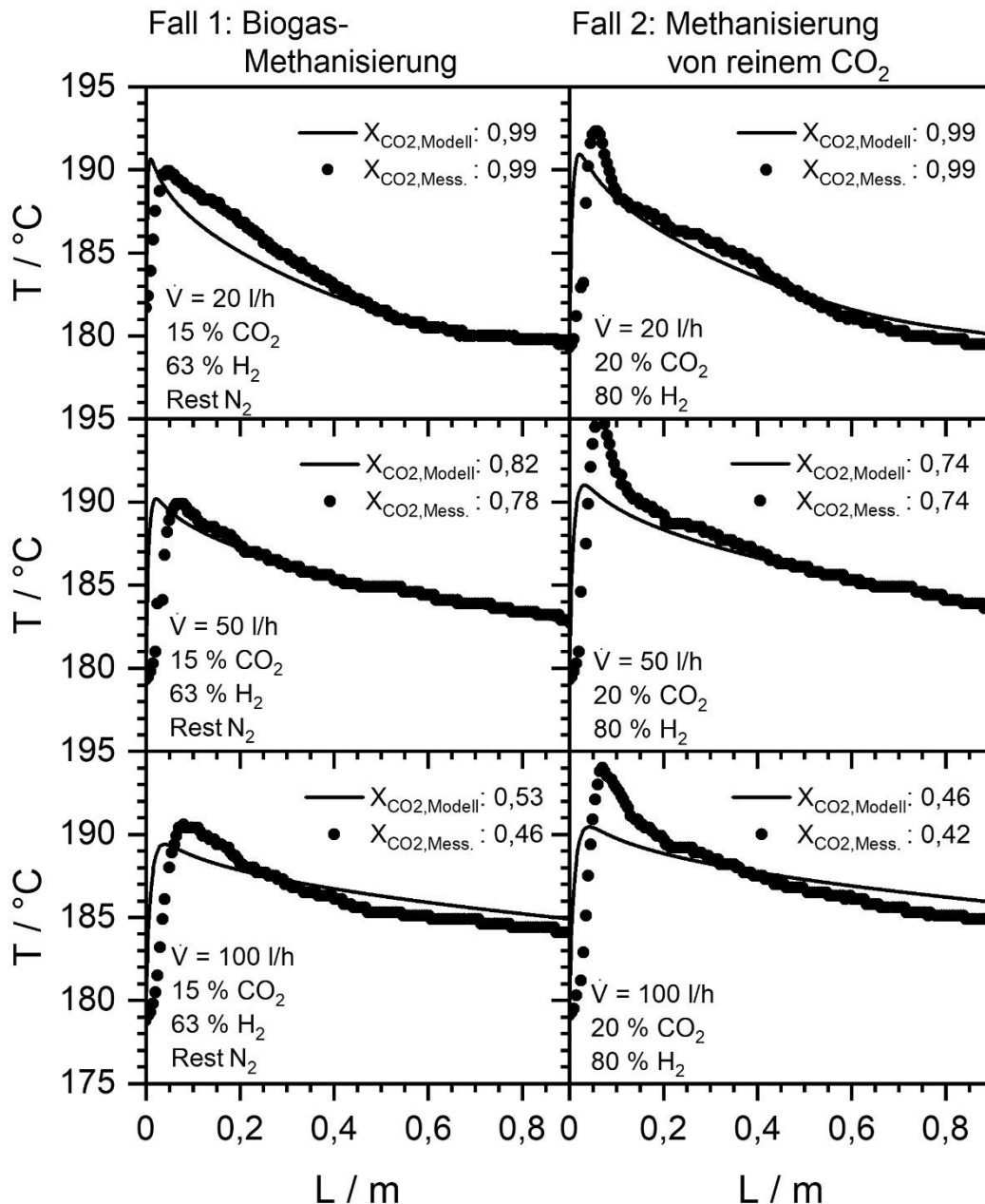


Abbildung 5-29: Gemessene und modellierte Temperaturprofile bei einer Eingangszusammensetzung von 63 % H₂ mit 15 % CO₂, Rest N₂ (Methansubstitution) und 80 % H₂ mit 20 % CO₂ bei einer Reaktorkühltemperatur (T_{cool}) von 180°C.

Als Gaszusammensetzungen wurden verwendet:

- Methanisierung von Biogas (63 % H₂, 15 % CO₂, 22 % N₂): Hierbei wird von einem Biogas mit 60 % CH₄ und 40 % CO₂ ausgegangen, das leicht überstöchiometrisch mit H₂ versetzt wird. Da CH₄ keinen Einfluss auf die Reaktionsrate hat (siehe Kap. 5.2) wird es aus analytischen Gründen durch Stickstoff substituiert.
- Methanisierung von CO₂ (80 % H₂, 20 % CO₂): Hierbei wird von reinem CO₂ ausgegangen, beispielsweise aus einer Druckwechseladsorption, welches für die Methanisierung stöchiometrisch mit H₂ versetzt wird.

Charakteristische Parameter zur Reaktormodellierung befinden sich in Tabelle 5-8.

Tabelle 5-8: Berechnete Parameter für die Reaktormodellierung der Methanisierung von Biogas und reinem CO₂ bei einer Reaktorkühltemperatur von 180 °C.

	Biogas-Methanisierung		reine CO ₂ -Methanisierung	
	$\dot{V} = 20 \text{ l/h}$	$\dot{V} = 100 \text{ l/h}$	$\dot{V} = 20 \text{ l/h}$	$\dot{V} = 100 \text{ l/h}$
Wärmedurchgangskoeffizient k_d	76	83 – 85	75 – 77	83 – 85
Wärmeübergangskoeffizient α_w	239 – 244	258 – 266	238 – 245	260 – 269
radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{rad}	0,28	0,31	0,28	0,31
Wärmekapazität c_p	31 – 35	31 – 33	32 – 38	32 – 34

Das modellierte Temperaturprofil gibt die Messwerte insbesondere beim Biogassubstitut (links) gut wieder. Bei einer Zusammensetzung von 80 % H₂ und 20 % CO₂ wird allerdings der Hotspot unterschätzt. Die Umsätze werden vor allem beim Biogassubstitut für zu höhere Volumenströme durch das Modell systematisch überschätzt. Während im Folgenden die Einflüsse unterschiedlicher Wärmeabfuhrparameter näher diskutiert werden, wird die Kinetik in 5.5.2. näher behandelt.

Die radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{rad} der Katalysatorschüttung besteht aus dem statischen λ_{bed} und einem dynamischen Anteil, der von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist (siehe Gl. (4.39)). Zur Berechnung der Ruhebettleitfähigkeit wird das Modell nach Zehner-Bauer-Schlünder herangezogen [113, 122]. Für den reduzierten Katalysator sind die benötigten Eigenschaften nicht bekannt, weshalb Werte aus dem oxidierten Zustand (ρ_{FS}, ρ_p), eine Wärmeleitfähigkeit des Partikels analog zu Ghaib [52] ($5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und eine zylindrische Geometrie herangezogen werden. Hiermit wird eine Ruhebettwärmeleitfähigkeit λ_{bed} von $0,27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt, die jedoch einigen Unsicherheiten unterliegt. Die Wärmeleitfähigkeiten abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit sind in Abbildung 5-30 dargestellt.

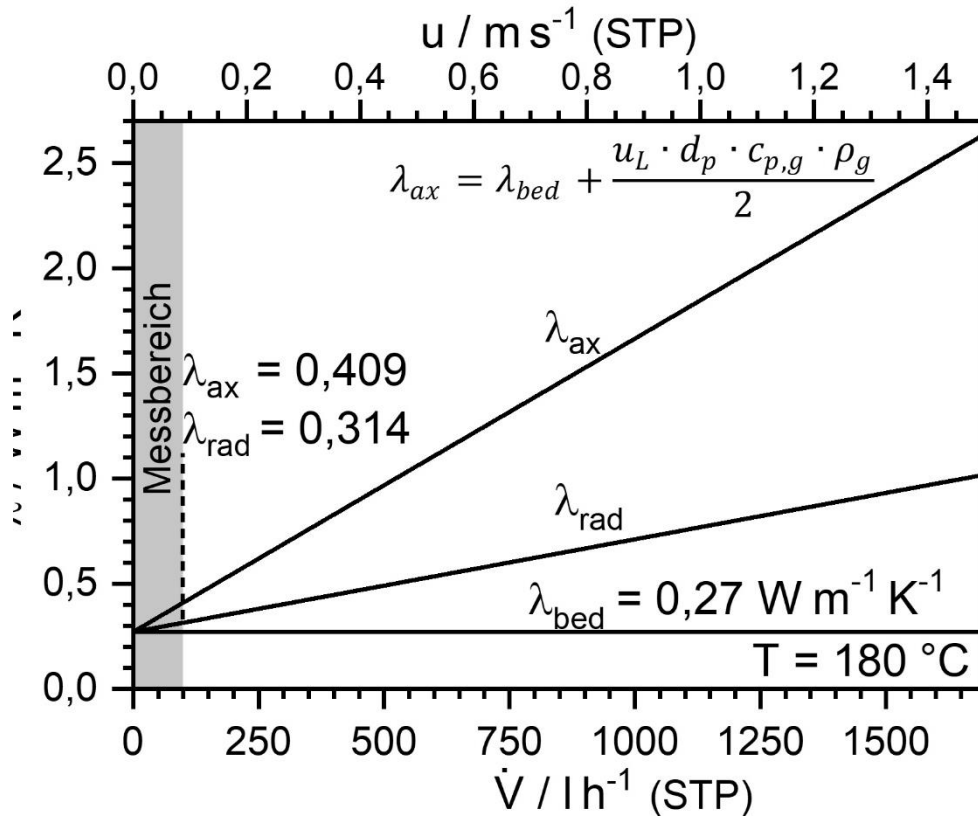


Abbildung 5-30: Abhängigkeit radialer λ_{rad} (Gl. (4.39)) und axialer Wärmeleitfähigkeit λ_{ax} vom Volumenstrom (STP) bei einem Reaktordurchmesser von 0,02 m und einem mittleren Partikeldurchmesser von 2,1 mm bei einer Temperatur von 180 °C. Die Gaszusammensetzung entspricht einer Mischung von 80 % H_2 und 20 % CO_2 bei einem Umsatz von 50 %.

Da die Ruhebettwärmeleitfähigkeit, die als Vereinfachung ebenfalls für die axiale Wärmeleitfähigkeit herangezogen wird, bei den gewählten Reaktionsbedingungen der dominierende Parameter für die radiale Wärmeleitfähigkeit ist, wird dieser Wert (Abbildung 5-31) bei der Modellierung im Bereich von $0,24$ bis $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ variiert.

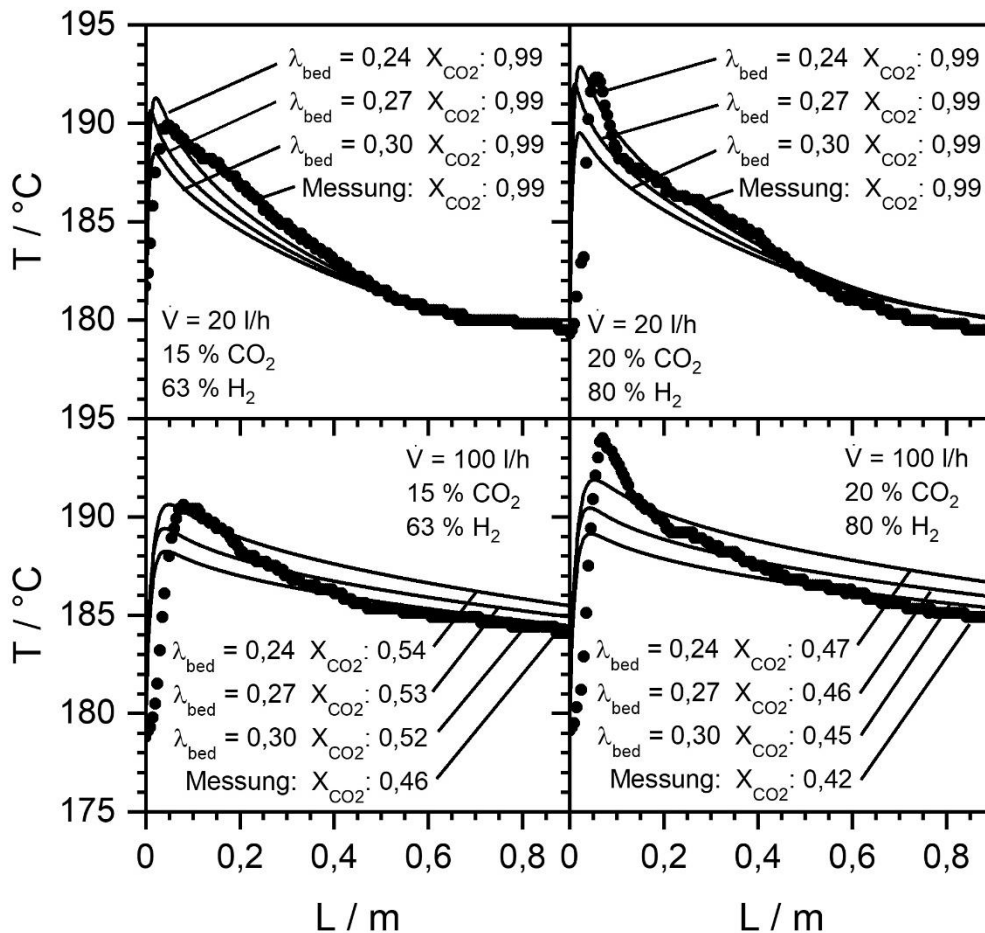


Abbildung 5-31: Gemessene und modellierte Temperaturprofile bei einer Eingangszusammensetzung von 63% H₂ mit 15% CO₂, Rest N₂ (Biogassubstitution) und 80% H₂ mit 20% CO₂ bei einer Reaktorkühltemperatur (T_{cool}) von 180°C. Modellierungen mit Werten von 0,24, 0,27 und 0,30 W m⁻¹K⁻¹ für die Ruhebettwärmeleitfähigkeit.

Bei einer Änderung von λ_{bed} bleibt der Verlauf des Temperaturprofils erhalten (siehe Abbildung 5-31) und wird lediglich zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen verschoben, was nur zu einer minimalen Umsatzänderung führt. Mithilfe von λ_{bed} lässt sich somit nur eine systematische Unter- oder Überschätzung der Temperatur korrigieren. Die Modellierungen zeigen, dass mit einem λ_{bed} -Wert von 0,27 das Modell die Messungen am besten wiedergibt.

In Abbildung 5-32 wird der Einfluss der axialen Wärmeleitfähigkeit gezeigt. Hierbei ist festzustellen, dass bei höheren Volumenströmen der Einfluss der axialen Wärmeleitfähigkeit vernachlässigbar ist. Bei geringen Volumenströmen ist der Einfluss im Hotspotbereich hingegen deutlich erkennbar. Zur Vereinfachung wird für die axiale Wärmeleitfähigkeit die Ruhebettwärmeleitfähigkeit angenommen. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die axiale Wärmeleitfähigkeit im Zündverhalten des Reaktors einen entscheidenden Einfluss hat (Kapitel 5.7). Die Modellierung ohne axiale Wärmeleitfähigkeit sagt bei niedrigem Volumenstrom ($0,016 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \cong 18 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) eine Zündtemperatur von 7 K, bei hohem Volumenstrom ($0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \cong 226 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) eine Zündtemperatur 1 K unterhalb der Zündtemperatur unter Berücksichtigung axialer Wärmeleitung vorher. Es kann festgehalten werden, dass der Hotspot trotz möglicher Veränderungen in der Wärmeleitfähigkeit nicht ausreichend abgebildet werden kann und bei höheren Volumenströmen ein zu hoher Umsatz vorhergesagt wird.

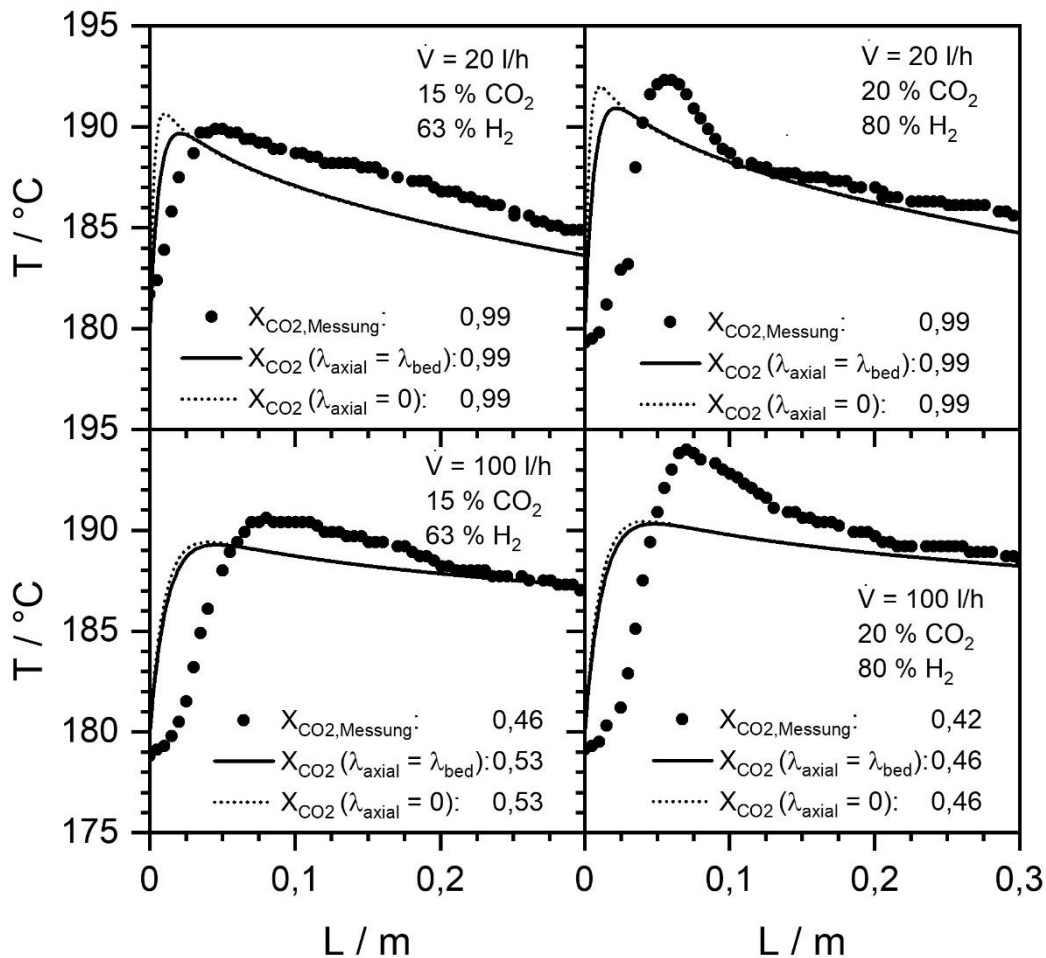


Abbildung 5-32: Gemessene und modellierte Temperaturprofile bei einer Eingangszusammensetzung von 63 % H₂ mit 15 % CO₂, Rest N₂ (Biogassubstitution) und 80 % H₂ mit 20 % CO₂ bei einer Reaktorkühltemperatur (T_{cool}) von 180°C. Modellierung mit und ohne Einfluss der axialen Wärmeleitfähigkeit λ_{axial} .

5.5.2. Korrektur des Modells

Die kinetischen Messungen in Kapitel 5.2 wurden unabhängig von den in Kapiteln 5.5 und 5.6 untersuchten Szenarien im technischen Einzelrohrreaktor durchgeführt. Daher stimmen die gemessenen Zusammensetzungen bei der Kinetik nur in wenigen Fällen mit der auftretenden Gaszusammensetzung im technischen Rohrreaktor überein. (Hierzu wird auf eine graphische Darstellung der kinetischen Messwerte im Anhang verwiesen (Abbildung 9-5).) Folglich wird eine Korrektur des kinetischen Modells über Versuche im gekühlten Rohrreaktor durchgeführt.

Die inhibierende Wirkung von Wasser auf die Reaktionsrate selbst bei geringen Umsätzen wurde in Kapitel 5.2.3 erwähnt und die in Kapitel 5.3.5 vorgestellten Ergebnisse haben dies bestätigt. Daher ist davon auszugehen, dass der ermittelte kinetische Ansatz die Reaktionsrate bei geringen Umsätzen ebenfalls unterschätzt, da der Einfluss von Produktwasser in den Messungen vernachlässigt wurde. Dies wird aus den Temperaturprofilen, die in Kap. 5.5.1 abgebildet sind deutlich. Hier ist eine Unterschätzung des Hotspots als Folge einer zu geringen Reaktionsrate zu sehen. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass die modellierten Umsätze für

höhere Volumenströme überschätzt werden, was darauf zurückzuführen ist, dass die Reaktionsrate bei mittleren und höheren Umsätzen überschätzt wird. Es wird daher ein Korrekturfaktor A in die Kinetik eingefügt, der bei niedrigen Wasserpartialdrücken die Aktivität um bis zu 11 % erhöht und bei Wasseranteilen von > 10 % die Aktivität um 10 % absenkt. Die Aktivitätsfunktion ist in Abbildung 5-33 dargestellt und der Einfluss auf den Umsatz in Abbildung 5-34.

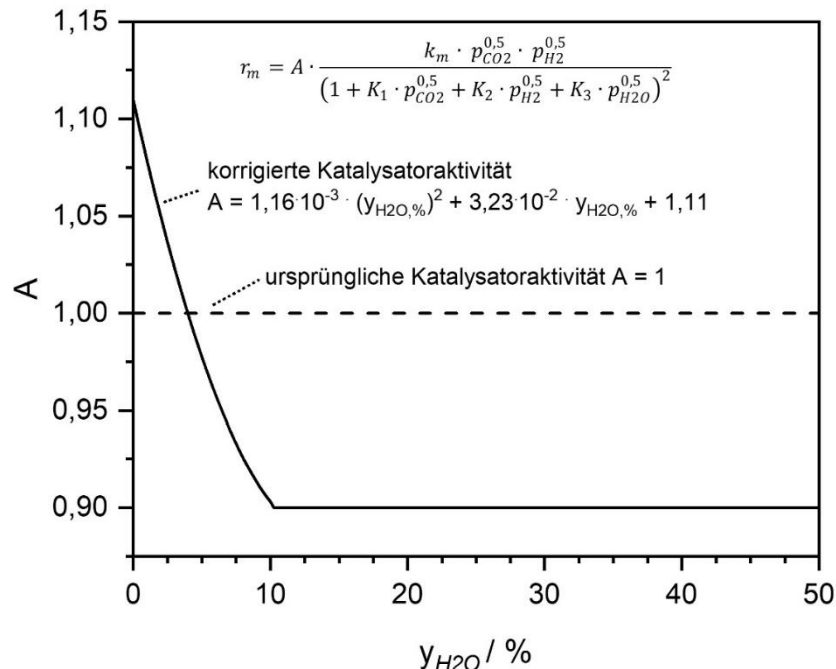


Abbildung 5-33: Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit des H₂O-Partialdrucks (Volumenanteil).

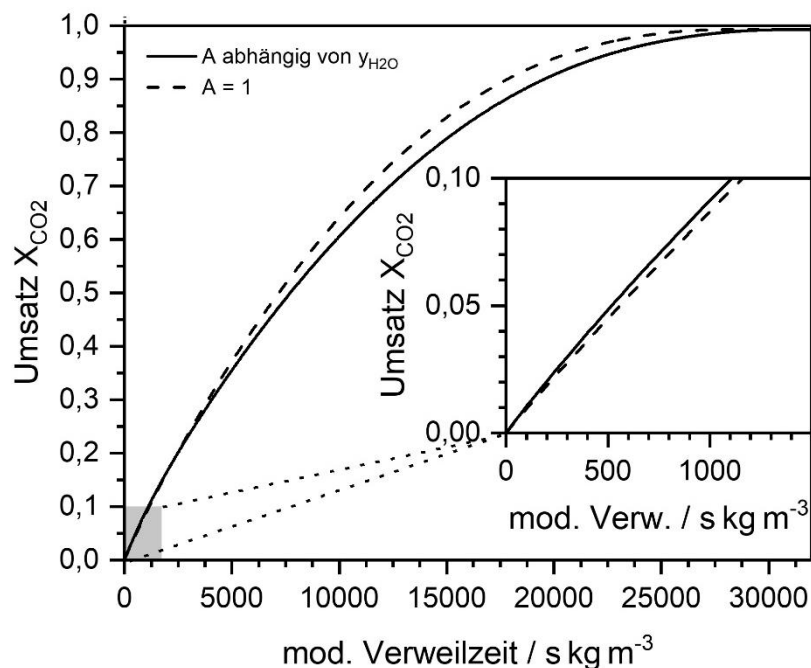


Abbildung 5-34: Einfluss der korrigierten Aktivitätsfunktion auf den Umsatz in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit bei einer stöchiometrischen Eingangszusammensetzung von H₂ und CO₂ und $T_{cool} = 180^\circ\text{C}$.

Hierbei wird deutlich, dass die Auswirkung der Korrektur bei niedrigen Umsätzen gering ist, jedoch bei höheren Umsätzen erkennbar wird. Im integral bestimmten Parityplot (Anhang Abbildung 9-6) ist zu sehen, dass bei geringen Umsätzen die Werte von Messung und Modell

besser übereinstimmen als ohne Korrektur. Die Auswirkungen auf die Modellierung des Temperaturprofils wird in Abbildung 5-35 gezeigt. (Verwiesen sei an dieser Stelle auf den Anhang Abbildung 9-7 für die Messungen und Modellierungen bei einer Wandtemperatur von 170 °C.) Aufgrund des Korrekturfaktors ist eine verbesserte modellierte Temperatur am Hotspot und gegen Reaktorende zu beobachten. Nicht nur die Übereinstimmung von Messung und Modell werden verbessert, sondern auch die Abweichung der Umsätze. An dieser Stelle sei erwähnt, dass neben den dargestellten Temperaturprofilen auch weitere Profile, z.B. aus Kapitel 5.6, zur Beurteilung des Aktivitätsfaktors herangezogen wurden.

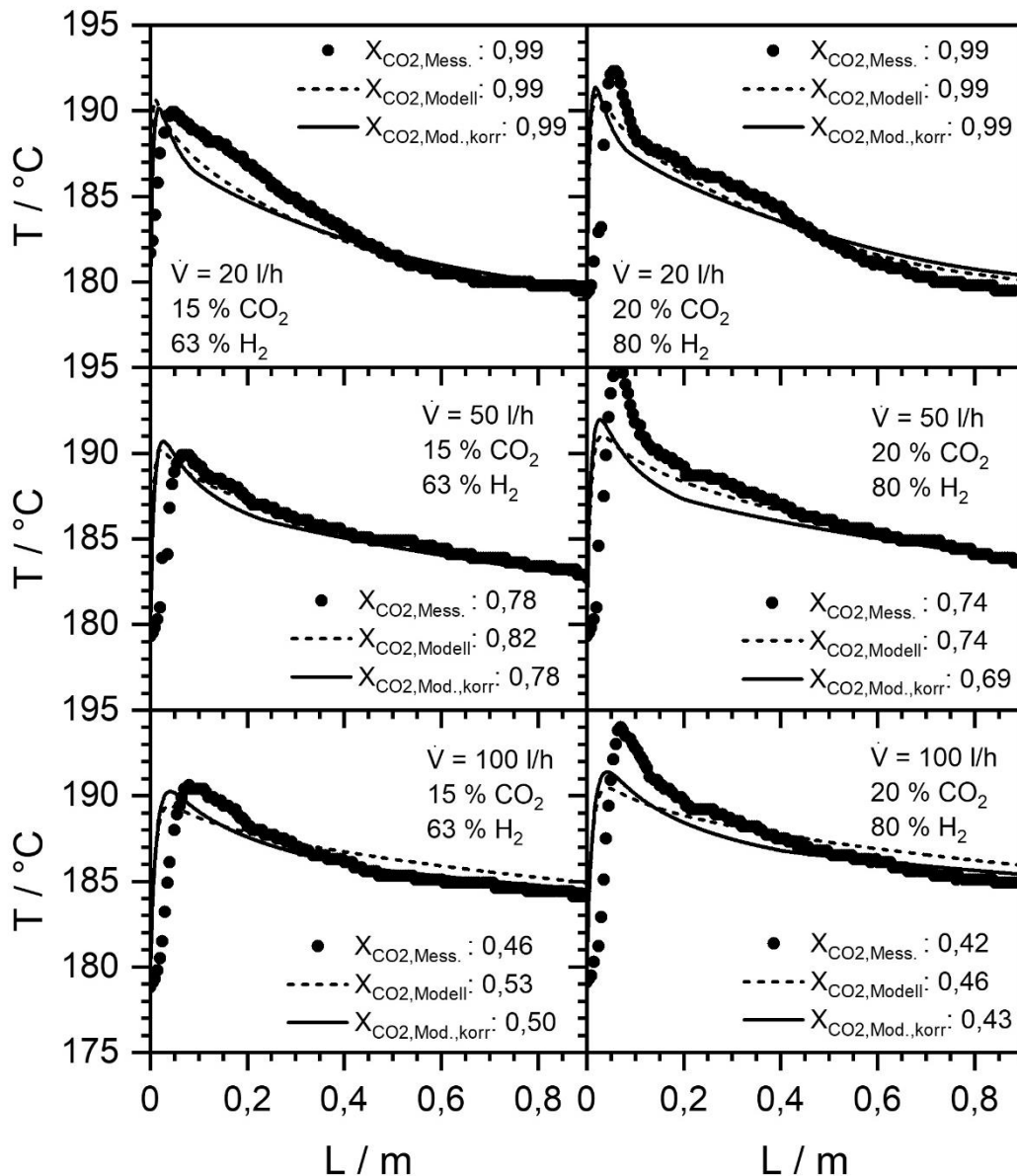


Abbildung 5-35: Gemessene und modellierte Temperaturprofile bei einer Eingangszusammensetzung von 63 % H₂ mit 15 % CO₂, Rest N₂ (Biogassubstitution) und 80 % H₂ mit 20 % CO₂ bei einer Reaktorkühltemperatur (T_{cool}) von 180°C. Modellierungen mit (Modell, korr) und ohne (Modell) korrigiertem Aktivitätsfaktor A.

5.6 Instationäre Untersuchungen am wandgekühlten Rohrreaktor

In diesem Kapitel wird das Verhalten eines technischen Einzelrohrreaktors bei instationärer Betriebsweise beschrieben und mit unterschiedlichen Modellen dargestellt, die sich die Ergebnisse der vorherigen Kapitel zu Nutze machen und zusammenfügen. Mithilfe der stationären Kinetik aus Kap. 5.2 wurde in Kap. 5.5 ein Modell eines wandgekühlten Rohrreaktors entwickelt und korrigiert. Weiterhin wurden kinetische Einflüsse einer instationären Betriebsweise in Kap. 5.3 identifiziert und sollen unter Verwendung eines Adsorptionsmodells für Wasser aus Kap. 5.4 in einem weiteren Modell berücksichtigt werden. Zu Beginn werden hierfür die Ergebnisse der Adsorption der Edukte und von Wasser auf der Katalysatoroberfläche ohne Reaktion vorgestellt. In Kap. 5.6.2 werden notwendige Parameter für das Modell mit Wasseradsorption ermittelt und mit dem in Kap. 5.5 gezeigten gängigen Literaturmodell verglichen. Diese Modelle werden im Anschluss (Kap. 5.6.3– Kap. 5.6.5) bei unterschiedlichen Laständerungen angewendet und mit den Messungen verglichen.

5.6.1. Adsorption der kinetisch relevanten Edukte und Produkte

Für die Untersuchung der instationären Effekte im technischen Rohrreaktor ist das Verhalten des Reaktors auf die für die Kinetik relevanten Stoffe (CO_2 , H_2 und H_2O) ohne Reaktion wichtig. Hierfür wurden auf eine unbeladene Katalysatoroberfläche ein 10 %-iger Anteil an CO_2 , H_2 oder H_2O in N_2 gegeben (siehe Abbildung 5-36).

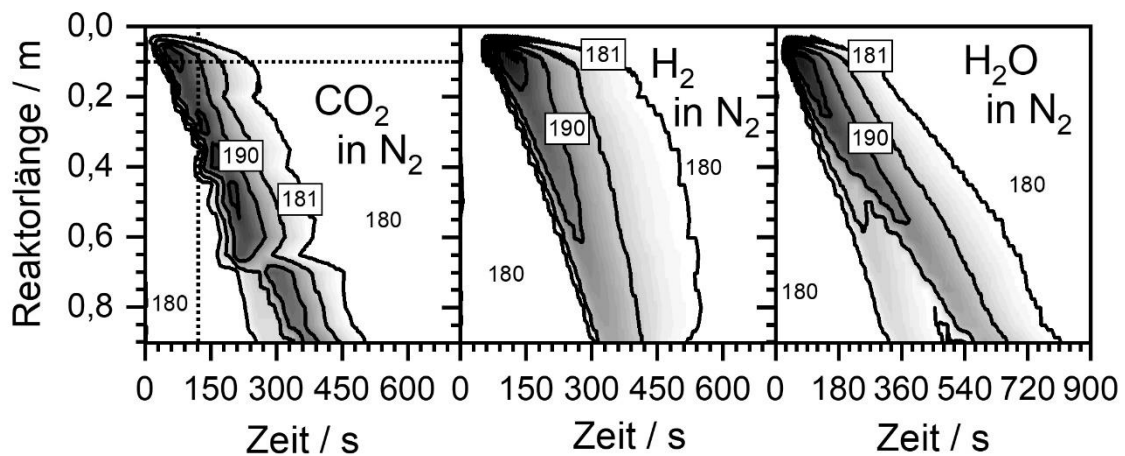


Abbildung 5-36: Temperaturprofil des Rohrreaktors bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$ nach Zugabe von 10% H_2 , CO_2 , H_2O in N_2 . $\tau = 7328 \text{ s kg m}^{-3} (\text{STP})$

Für CO_2 sind entlang der gestrichelten Linien (vgl. Abbildung 5-36) in Abbildung 5-37 Temperaturprofile über der Zeit an der Reaktorposition $l = 10 \text{ cm}$ und über die gesamte Reaktorlänge 120 s nach Zugabe von CO_2/N_2 aufgetragen. Bei allen relevanten Stoffen wird eine Temperaturerhöhung beobachtet, die sich durch den Rohrreaktor zieht. Da keine Reaktion stattfindet, wird die Temperaturerhöhung durch die Adsorptionenthalpie hervorgerufen. Im instationären Reaktorbetrieb ist bei Umschaltvorgängen folglich die Adsorptionenthalpie messbar und in der Interpretation zu berücksichtigen. Auf eine Quantifizierung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

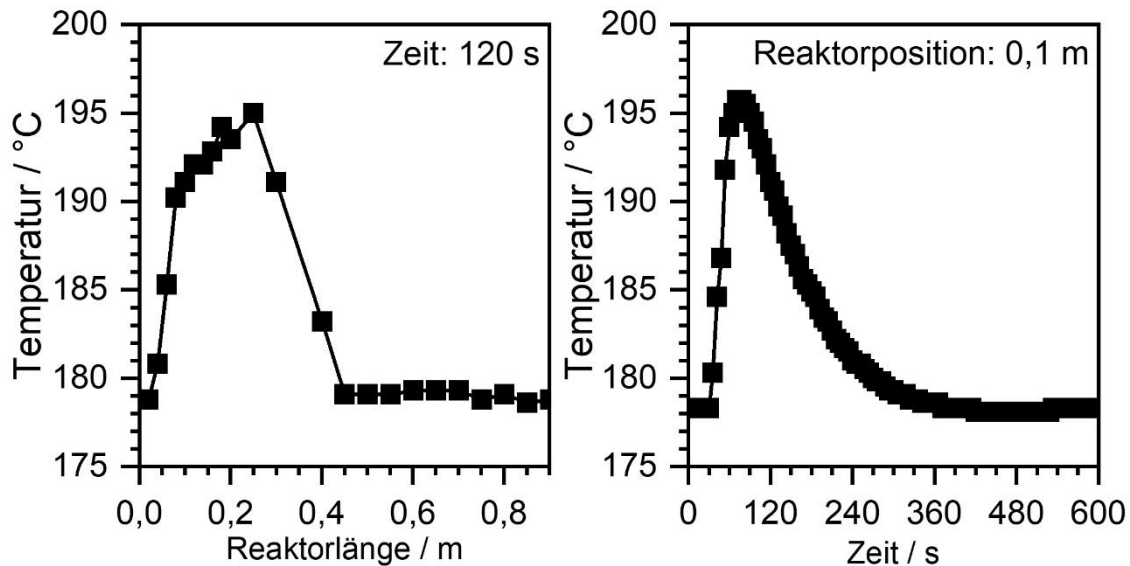


Abbildung 5-37: Temperaturprofil bei $T_{cool} = 180^\circ\text{C}$ nach Zugabe von 10 % CO_2 in N_2 ; Temperatur über Reaktorlänge bei $t = 120\text{ s}$ (links); Temperatur bei Reaktorposition 0,1 m (rechts); $\tau = 7328\text{ s kg m}^{-3}\text{ (STP)}$.

5.6.2. Entwicklung eines instationären Reaktormodells mit H_2O -Adsorption auf der Katalysatoroberfläche bei stufenartigem Lastwechsel

Die experimentellen Messungen in diesem Kapitel wurden mit einer synthetischen Biogaszusammensetzung (63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2) bei einer Wandtemperatur von 180°C durchgeführt. Im Folgenden wird ein ansteigender Lastwechsel von 15 l h^{-1} auf 100 l h^{-1} innerhalb von 12 s vorgestellt. Die Reaktion des Reaktors wird gemessen und mit der Massen- und Energiebilanz aus Gl. (5.20) und (5.21) modelliert.

$$\varepsilon \frac{\delta c_i}{\delta t} = - \left(\frac{u_L \delta c_i}{\delta x} + \frac{c_i \delta u_L}{\delta x} \right) + v_i \rho_{sch} r_m \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon \rho_g c_{p,g} + \rho_{sch} c_{p,sch}) \frac{\delta T_i}{\delta t} = & -\rho_g c_{p,g} \left(\frac{u_L \delta T}{\delta x} + \frac{T \delta u_L}{\delta x} \right) + \frac{4}{d_r} k_d (T_{cool} - T) \\ & + \lambda_{sch,ax}^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \Delta_R H \rho_{sch} r_m \end{aligned} \quad (5.21)$$

Hierbei zeigt sich in der Gegenüberstellung von Messung und Modell (Abbildung 5-38), dass das Modell eine schnellere Einstellung auf stationäre Bedingungen vorhersagt und auch das Übergangsverhalten im Trend anders verläuft. Besonders hervorgehoben sollen hier die Markierungen 1 und 2. Das Hotspotverhalten bei Markierung 1, nochmal deutlicher in Abbildung 5-39 dargestellt, zeigt, dass das Modell einen direkten Temperaturanstieg vorhersagt. In der Messung fällt die Hotspottemperatur allerdings zuerst, bevor sie anschließend auf den stationären Wert ansteigt. Ferner zeigt sich, dass die Hotspotposition leicht zum Reaktoreingang hin verschoben ist und sich die Umsätze im Modell schneller als in der Messung an die neuen Bedingungen anpassen. Weiterhin ist bei Markierung 2 (Abbildung 5-38) in der Messung ein kurzer Temperaturanstieg zu beobachten, der durch die Adsorptionenthalpie der Edukte erklärt werden kann. Während die Ungenauigkeiten der Modellierung hinsichtlich letztgenannter Punkte eher vernachlässigbar erscheinen ist die Vorhersage eines entgegengesetzten Trends bei der Hotspottemperatur für ein belastbares Modell ungenügend.

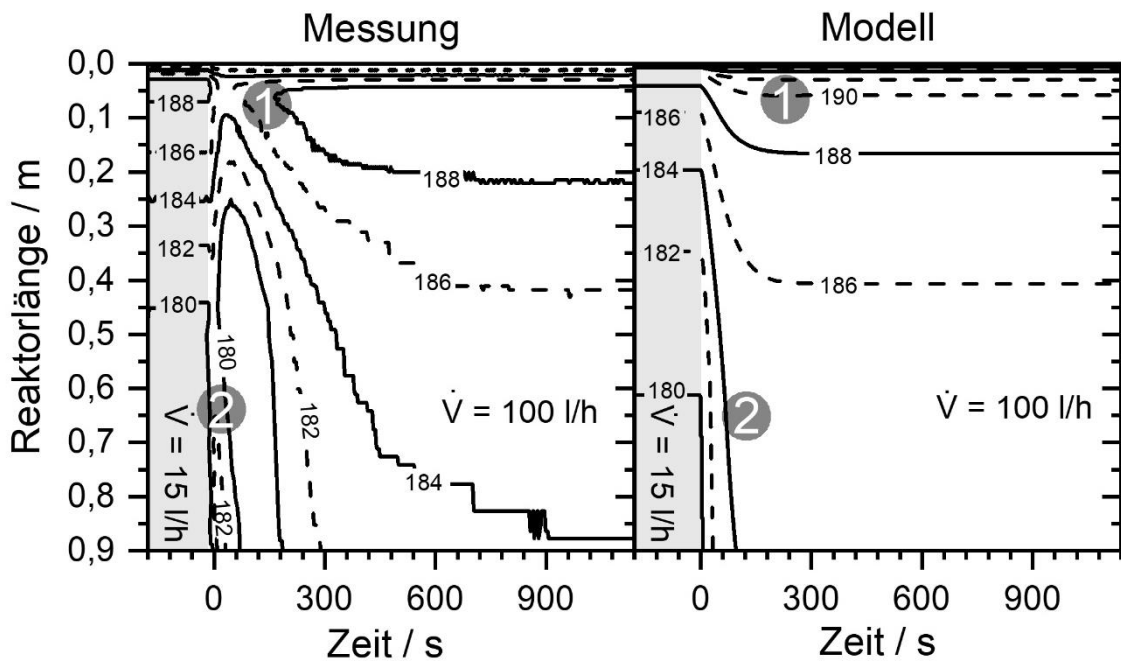


Abbildung 5-38: Temperaturprofil über der Reaktorlänge nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. Messung (links), Modell (rechts). Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

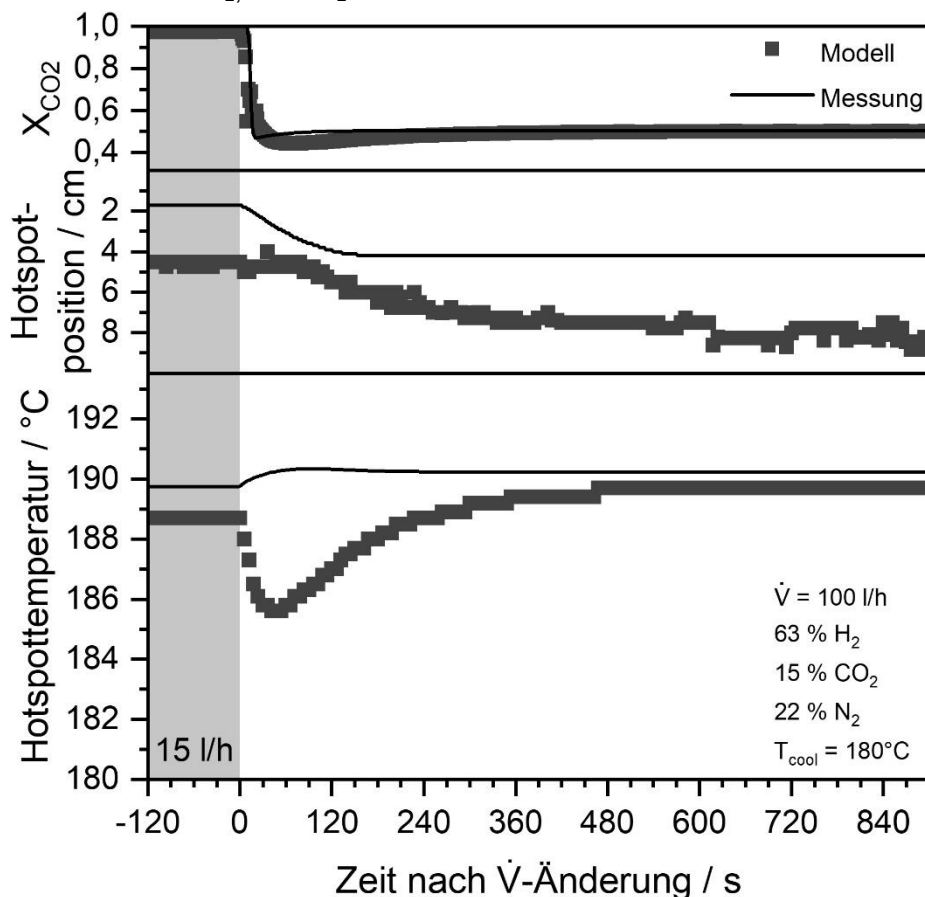


Abbildung 5-39: CO_2 -Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über der Zeit nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

Die Abnahme und der anschließende Anstieg der Temperatur haben ihren Ursprung in der verzögerten Einstellung der Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche. Hierdurch ist die Reaktionsrate niedriger als vom Modell vorhersagt, weshalb im Folgenden das in Kap. 5.4.4 verwendete Reaktormodell mit dem eindimensionalen pseudohomogenen Modell kombiniert wird. Die Reaktionsrate wird somit aus der Gaskonzentration von CO_2 und H_2 , sowie der Wasserbeladung der Katalysatoroberfläche nach Gl. (5.17) bestimmt. Hierbei befindet sich die Wasserbeladung über das k_{LDF} -Modell nach Gl. (5.15), Gl. (5.16) und Gl. (4.19) im Austausch mit der Gasphase. Als konstante Temperatur zur Berechnung der Wasserbeladung wird die Kühltemperatur herangezogen. Eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit wird mit Gl. (4.20) berechnet. In Abbildung 5-40 wird der Umsatz und die Hotspottemperatur der Messung, des Modells ohne Adsorption und des Reaktormodells mit Adsorptionsmodell (k_{LDF} -Modell) bei verschiedenen k_{LDF} -Werten dargestellt.

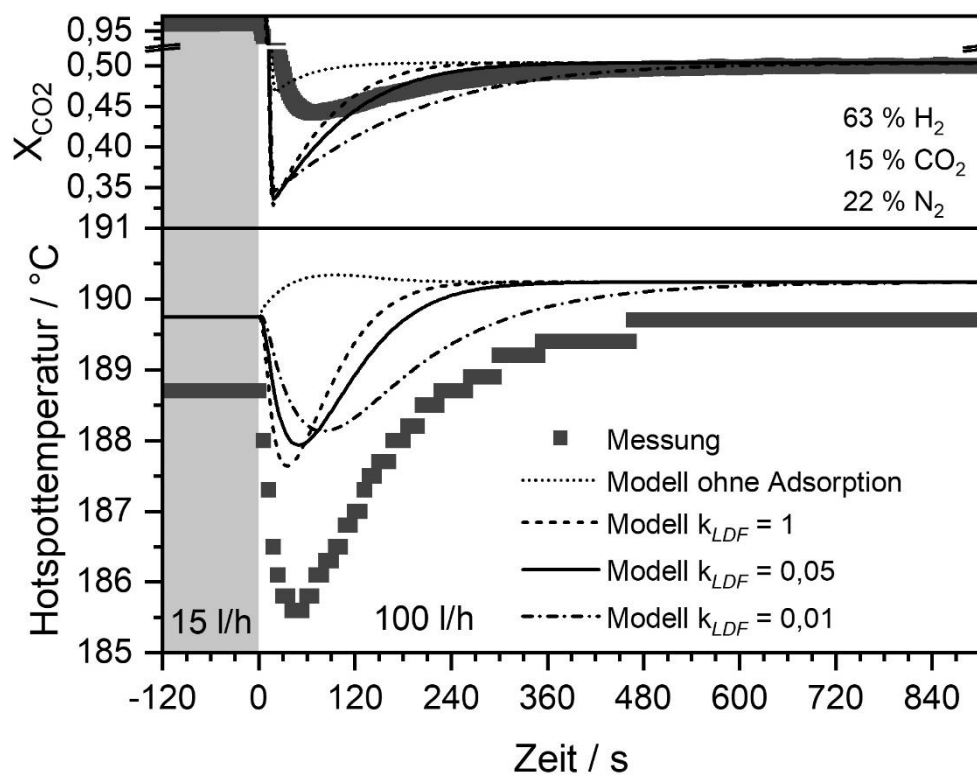


Abbildung 5-40: CO_2 -Umsatz und Hotspottemperatur gemessen und modelliert mit k_{LDF} -Werten von 1, 0,05 und 0,01 über die Zeit nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

Durch die Verwendung des k_{LDF} -Modells kann unabhängig vom k_{LDF} -Wert der Temperaturverlauf am Hotspot und die verzögerte Einstellung des Umsatzes dargestellt werden. Selbst bei einem Wert von $k_{LDF} = 1$, der bedeutet, dass sich das Gleichgewicht zwischen Katalysatoroberfläche und der Gasphase sofort einstellt, wird der gemessene Temperaturverlauf im Trend abgebildet. Die Implementierung der Wasserbeladung stellt ein träges Element in der Massenbilanz der instationären Reaktormodellierung dar, welches die Einstellung des Gleichgewichtes und somit den Umschaltvorgang beeinflussen kann. Eine Vernachlässigung der

Speicherkapazität des Katalysators, wie in gängigen Reaktormodellen üblich, kann zu verfälschten Prognosen durch die Reaktormodellierung führen. Zwar stellt ein k_{LDF} -Wert von 1 den Trend des Hotspotverlaufes dar, jedoch kommt sowohl in der Umsatzmodellierung als auch der Hotspotmodellierung ein k_{LDF} -Wert von 0,05 der Realität am nächsten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Einstellung des Gleichgewichts von Wasser auf der Oberfläche geringfügig gehemmt ist. Die verzögerte Einstellung der Hotspottemperatur korreliert mit der Reaktionsrate, die in Abbildung 5-41 zu sehen ist.

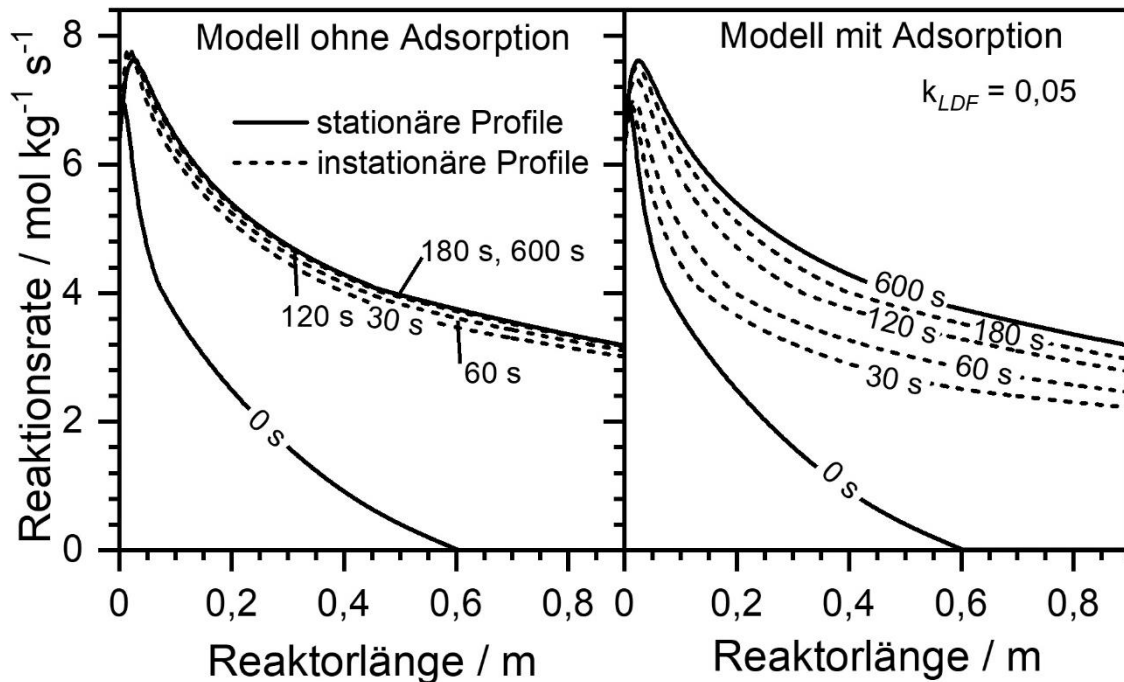


Abbildung 5-41: Änderung des Temperaturprofils über die Reaktorlänge bei unterschiedlichen Zeiten nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180^{\circ}C$. Links ohne Adsorptionsmodell, rechts Modellierung mit kombinierten Adsorptionsmodell und $k_{LDF} = 0,05$; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

Während bei einem Modell ohne Adsorption die Reaktionsrate aufgrund der sich schnell einstellenden neuen Bedingungen nach ca. 30 s fast seinen Endwert erreicht, stellen sich Reaktionsraten beim k_{LDF} -Modell erst verzögert ein. Am Hotspot ist ein kurzzeitiges Absinken der Reaktionsrate, bedingt durch die inhibierende Wirkung von verbleibendem Wasser auf der Katalysatoroberfläche, erkennbar. Aus der zeitgleich verbesserten Wärmeabfuhr, verursacht durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit, folgt der kurzzeitige Temperaturabfall, dessen nachfolgender Anstieg mit der zunehmenden Reaktionsrate nach einer Minute korreliert. Die Reaktionsrate ist hierbei von der Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche abhängig, die in Abbildung 5-42 dargestellt ist. Hier zeigt sich, dass im vorderen Reaktorbereich die Beladung in den ersten 30 s schneller abnimmt als im hinteren Bereich, da der Wasseranteil in der Gasphase im hinteren Bereich aufgrund des desorbierten Wassers noch vergleichsweise hoch und somit die Triebkraft zur Desorption gering ist. Nach 120 s ist im vorderen Reaktorbereich annähernd der Endwert erreicht, während im hinteren Reaktorbereich erst zwei Drittel des überschüssigen Wassers desorbiert sind.

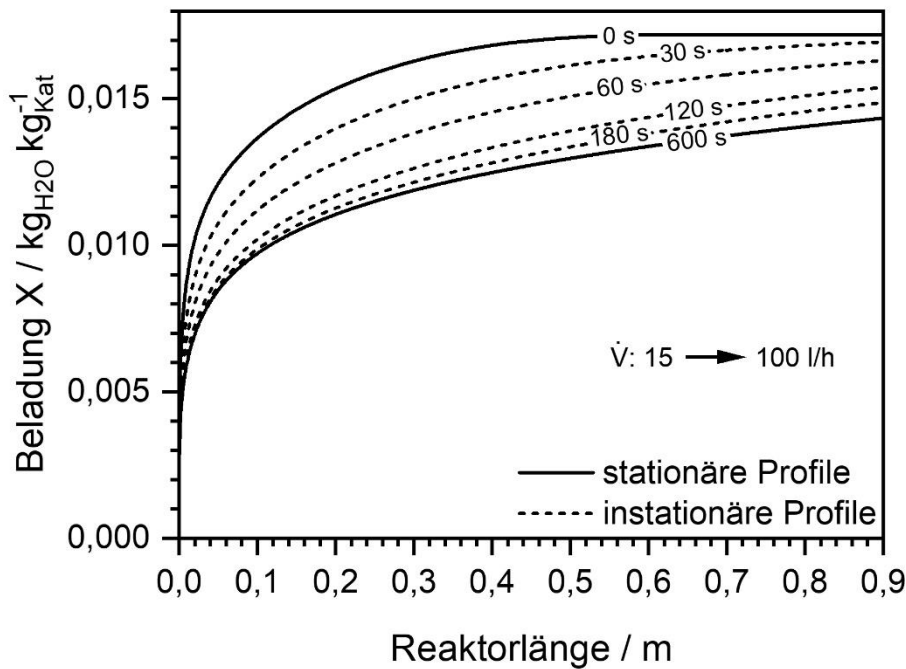


Abbildung 5-42: Änderung der modellierten Katalysatorbeladung mit H_2O über die Reaktorlänge bei unterschiedlichen Zeiten nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. $k_{\text{LDF}} = 0,05$; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

In Abbildung 5-43 sind die gemessenen Anteile von Methan und Wasser am Reaktorausgang und die entsprechenden Modellierungen der CH_4 - und H_2O -Anteile aufgetragen. Hierbei ist zu erkennen, dass die Modellierung ohne Adsorptionsmodell die Messwerte im Übergangsbereich (0 -300 s) am schlechtesten abbildet. Sowohl der Methan-, als auch der Wasseranteil werden vom k_{LDF} -Modell bei einem k_{LDF} -Wert von 0,05 (analog zur Hotspotmodellierung) am besten wiedergegeben.

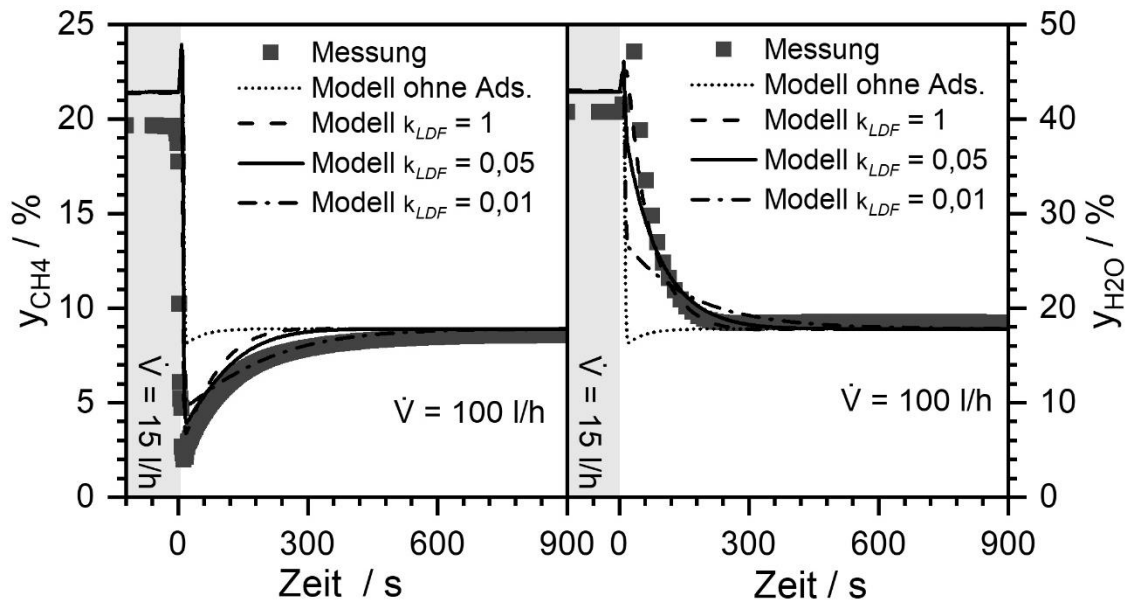


Abbildung 5-43: Änderung des molaren Anteils von CH_4 und H_2O am Reaktorausgang nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$; Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

In Abbildung 5-44 sind die zeitlich abhängigen Temperaturprofile der Messung und des k_{LDF} -Modells ($k_{LDF} = 0,05$) gegenübergestellt. Hierbei ist festzustellen, dass der Hotspotverlauf im Trend abgebildet werden kann (Markierung 1), allerdings kann die Adsorption der Edukte (Markierung 2) nicht dargestellt werden, da dies nicht im Modell berücksichtigt wurde. Als Ergänzung hierzu zeigt Abbildung 5-46 zu verschiedenen Zeiten den Vergleich der Messung, des Modells ohne Adsorption und des k_{LDF} -Modell.

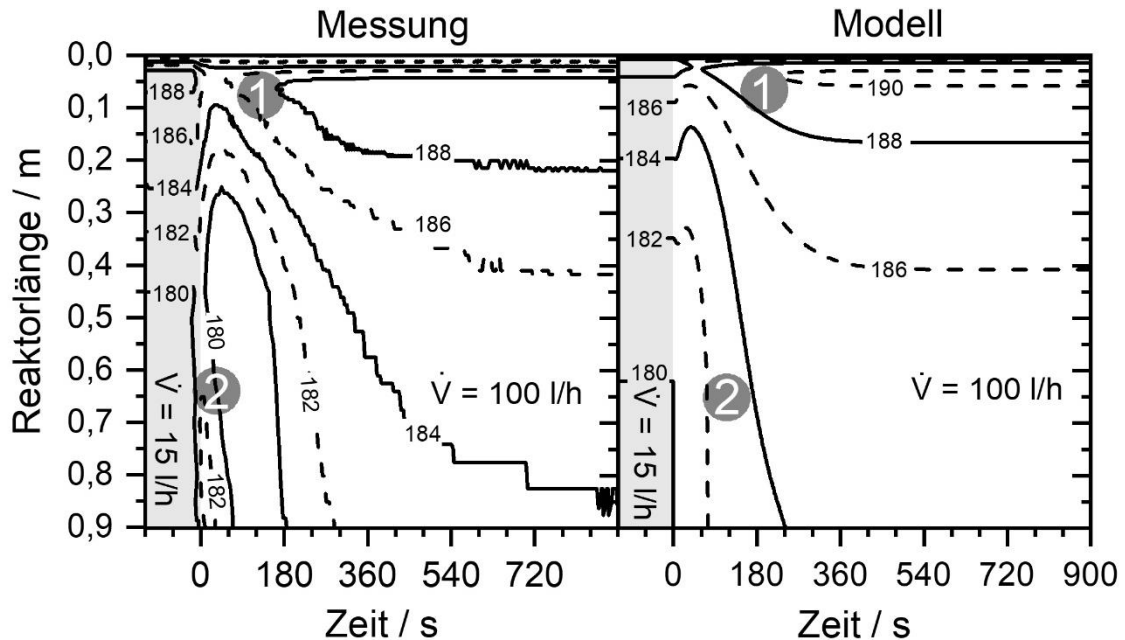


Abbildung 5-44: Temperaturprofil über die Reaktorlänge nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180^\circ\text{C}$. Messung (links), kombiniertes Modell mit Adsorption (rechts). Umschaltdauer bei konstanter Volumenerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

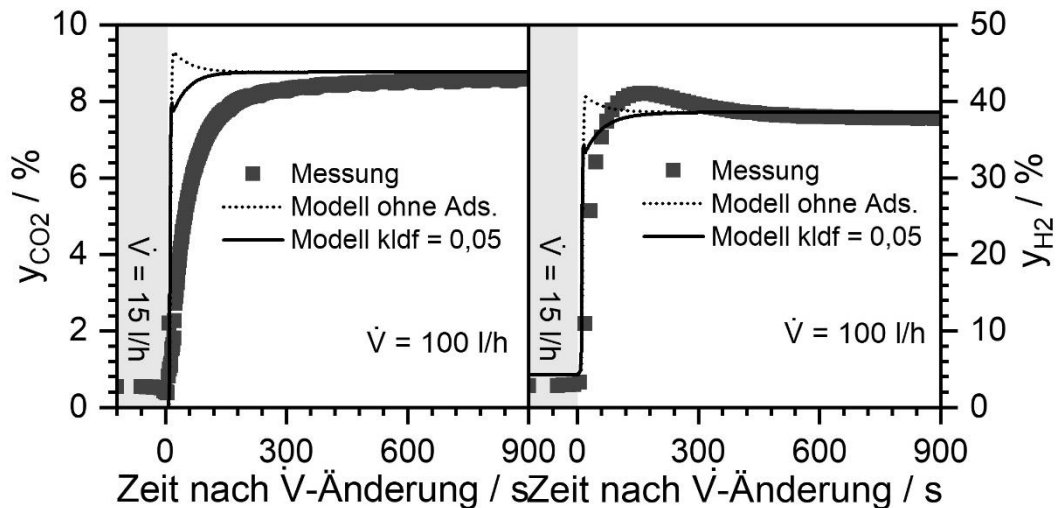


Abbildung 5-45: Änderung des molaren Anteils von CO_2 und H_2 am Reaktorausgang nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180^\circ\text{C}$; Umschaltdauer bei konstanter Volumenerhöhung = 12 s; Zusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

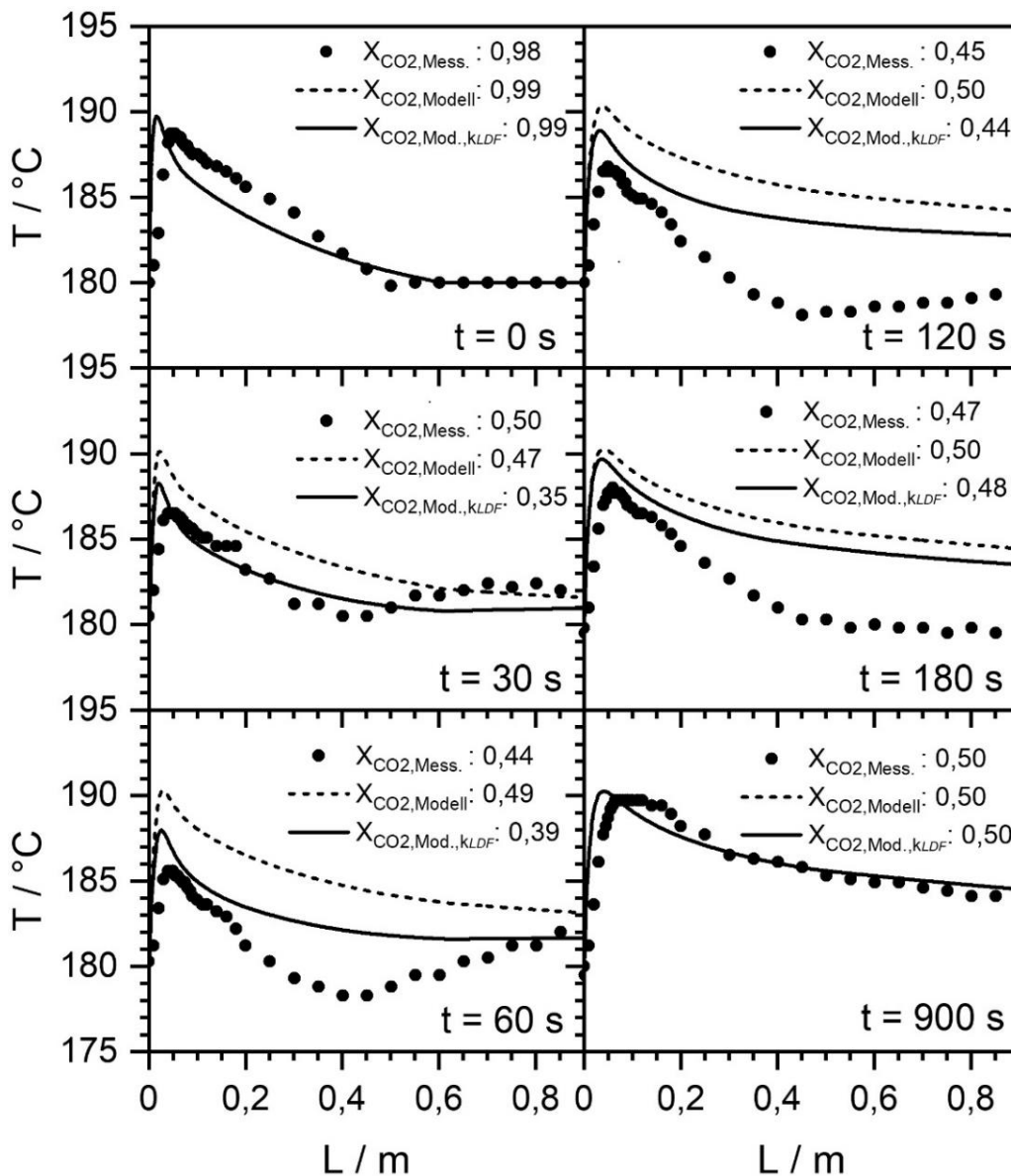


Abbildung 5-46: Vergleich der Temperaturprofile nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$; Messung, Modell mit und ohne Adsorptionsmodell; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

In Abbildung 5-46 sowie auch in Abbildung 5-44 ist zu sehen, dass der instationäre Verlauf des Reaktors mit dem k_{LDF} -Modell besser abgebildet werden kann als mit dem Modell ohne Adsorption, jedoch zeigt das k_{LDF} -Modell im hinteren Reaktorbereich ab $t = 60 \text{ s}$ nach dem Lastwechsel einen zu schnellen Temperaturanstieg. Eine Erklärung hierfür liefert die Wasserkapazität des Katalysators. Ist diese wesentlich höher als im Modell angenommen, liegt eine stärkere Inhibierung am Reaktorende in den ersten Minuten vor. Dagegen spricht allerdings, dass der Wasseranteil am Reaktorende, wie in Abbildung 5-43 dargestellt, durch das Modell gut wiedergegeben wird. Abbildung 5-45 zeigt, dass am Reaktorende die Anteile an CO_2 und H_2 nicht vom Modell abgebildet werden. Im Folgenden wird sich auf das k_{LDF} -Modells bezogen, da dieses desorbierendes Wasser und damit eine Volumenstromerhöhung berücksichtigt, wodurch eine entscheidende Verbesserung erzielt wurde und die Abweichung vom Modell ohne Adsorption aufgehoben wurde. Der H_2 -Anteil schwingt am Reaktorende in den ersten

Minuten nach der Volumenstromänderung über, da die Methanbildungsrate zu diesem Zeitpunkt verringert ist (vgl. Abbildung 5-43). Der Anteil an CO_2 stellt sich verzögert ein. Um diesen Effekt nachzubilden, muss analog zu Wasser die Beladung der Katalysatoroberfläche mit CO_2 berücksichtigt werden. Vergleichbar zur Desorption des Wassers verläuft die CO_2 -Adsorption auf der Katalysatoroberfläche im Reaktor - von Reaktoreingang zu Reaktorausgang betrachtet - ähnlich wie die H_2O -Desorption von der Katalysatoroberfläche. Während sich am Reaktoreingang zügig eine konstante CO_2 -Beladung einstellt, ist diese gegen Reaktorende verzögert, wodurch die Reaktionsrate niedriger ist als vom Modell vorhergesagt. Das k_{LDF} -Modell berücksichtigt die Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche und bildet damit den Verlauf des Hotspots hinreichend genau ab. Um jedoch das instationäre Verhalten, insbesondere gegen Reaktorende, besser an die experimentellen Daten anpassen zu können, muss eine weitere Festphase, die die Beladung von CO_2 berücksichtigt, eingefügt werden.

Nachdem der Lastwechsel bei sprunghaft ansteigendem Volumenstrom betrachtet wurde, soll nun der umgekehrte Fall, nämlich ein sprunghafter Lastwechsel mit abfallendem Volumenstrom, untersucht werden. Hierbei zeigt der Vergleich zwischen Messung und dem Modell ohne Adsorption (vgl. Abbildung 5-47), dass bei abfallendem Volumenstrom der Hotspotbereich (Markierung 1) und auch der mittlere und hintere Reaktorbereich (Markierung 2) durch das Modell nicht abgebildet wird.

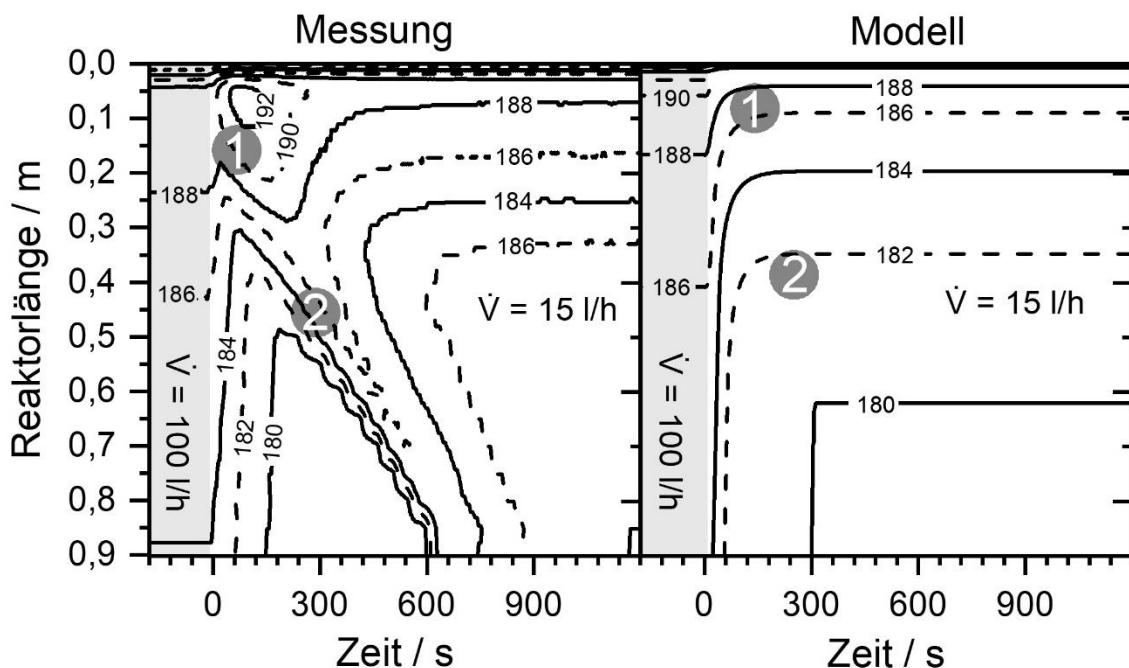


Abbildung 5-47: Temperaturprofil über die Reaktorlänge nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. Messung (links), Modell (rechts). Umschaltedauer bei konstanter Volumenstromerniedrigung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2

Die Hotspottemperatur (vgl. Markierung 1) wird in Abbildung 5-48 zusammen mit den beiden Modellen dargestellt. Während das Modell ohne Adsorption einen gegenläufigen Verlauf zur Messung vorhersagt, bildet das k_{LDF} -Modell den Temperaturanstieg am Hotspot und den sich daran anschließenden Temperaturrückgang ab. Die Erklärung hierfür liefert Abbildung 5-49. Das Modell ohne Adsorption erreicht in den ersten 60 s nach der Volumenstromverringern

eine stationäre Reaktionsrate bereits im ersten Reaktordrittel. Das k_{LDF} -Modell zieht nun als Berechnungsgrundlage für den Wasserpartialdruck die Oberflächenbeladung heran. Da inhibierendes Wasser durch die Reaktion erst gebildet werden muss, reduziert sich die Reaktionsrate am Hotspot in den ersten Minuten nach der Volumenstromerniedrigung nur geringfügig bzw. langsam. In Verbindung mit der schlechteren Wärmeabfuhr durch die geringere Strömungsgeschwindigkeit steigt die Temperatur kurzzeitig an und nimmt erst mit zunehmender Wasserbeladung durch Produktwasser auf dem Katalysator ab (siehe Abbildung 5-50) und damit einhergehend verringert sich die Reaktionsrate. Im axial mittleren Reaktorbereich sinkt die Reaktionsrate zwischenzeitlich unter den stationären Endwert, da durch die erhöhte Reaktionsrate im ersten Reaktordrittel an dieser Stelle CO_2 vollständig verbraucht ist.

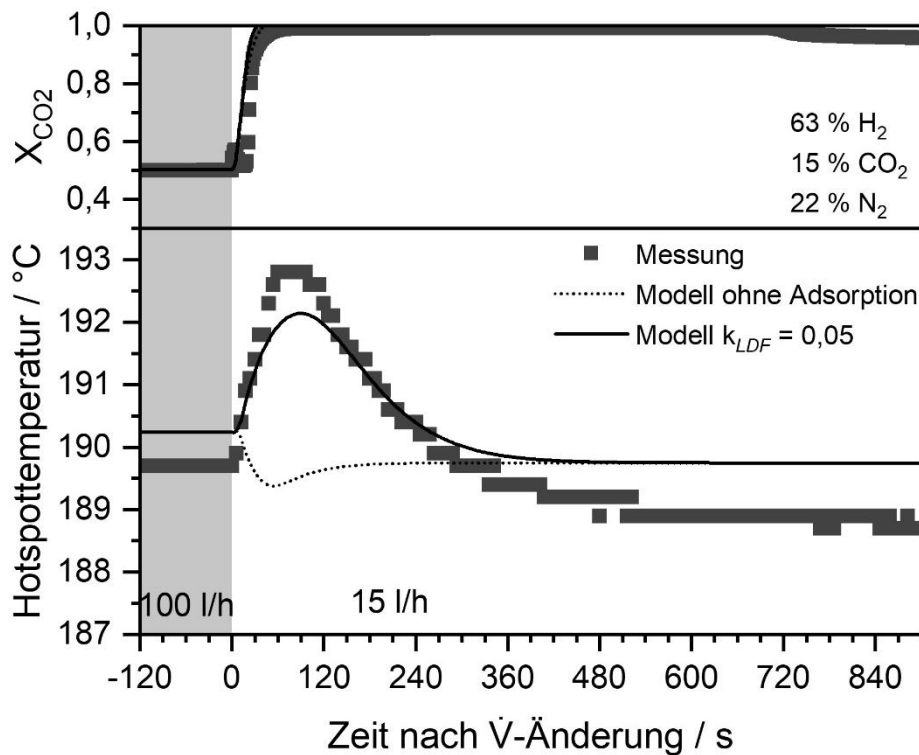


Abbildung 5-48: CO_2 -Umsatz und Hotspottemperatur gemessen und modelliert mit k_{LDF} -Werten von 1, 0,05 und 1 über die Zeit nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerniedrigung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

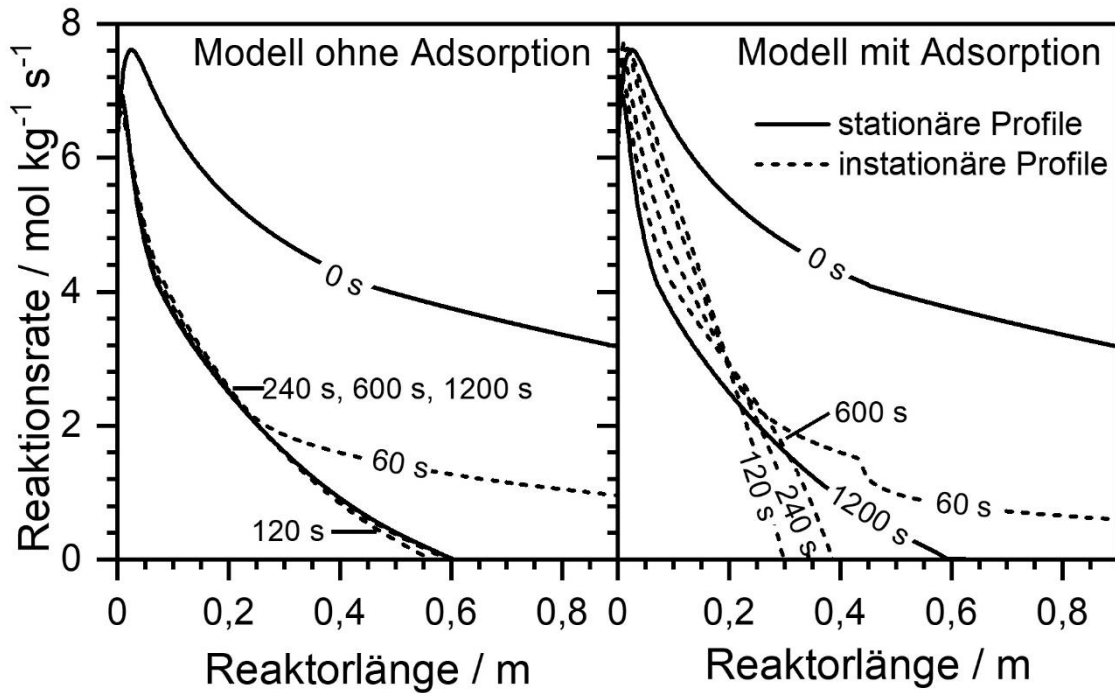


Abbildung 5-49: Änderung des Temperaturprofils über die Reaktorlänge bei unterschiedlichen Zeiten nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. Links ohne Adsorptionsmodell, rechts Modellierung mit kombinierten Adsorptionsmodell und $k_{\text{LDF}} = 0,05$; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

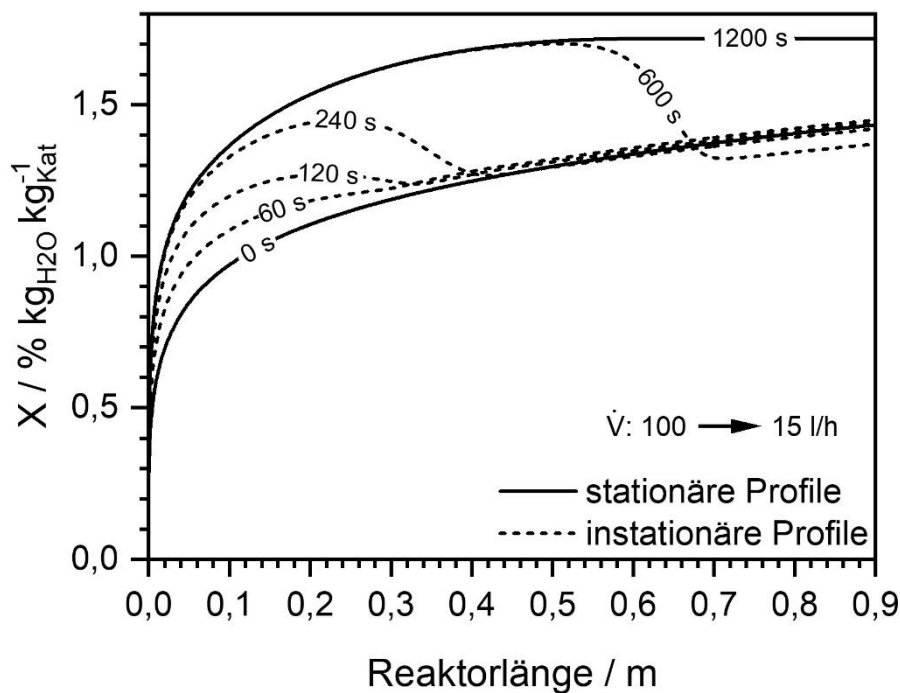


Abbildung 5-50: Änderung der modellierten Katalysatorbeladung mit H_2O über die Reaktorlänge bei unterschiedlichen Zeiten nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei $T_{\text{cool}} = 180^\circ\text{C}$. $k_{\text{LDF}} = 0,05$; Gaszusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 .

In Abbildung 5-50 ist die Beladung der Katalysatoroberfläche durch Wasser abhängig von der Reaktorlänge für verschiedene Zeiten nach dem Lastwechsel dargestellt. Hierbei ist zu sehen, dass eine vollständige, stationäre Beladung sich von vorne nach hinten durch den Reaktor zieht. Da im hinteren Teil des Reaktors (siehe Abbildung 5-49) bei niedrigem Volumenstrom keine Reaktion stattfindet, wird Wasser aus der Gasphase, das im vorderen Reaktorbereich

produziert wurde, auf der Oberfläche adsorbiert. Der Temperaturanstieg durch die Adsorption ist in der Messung, die in Abbildung 5-48 dargestellt ist, (Markierung 2) zu sehen.

Abbildung 5-51 zeigt ebenfalls, dass das k_{LDF} -Modell durch die Berücksichtigung der Wasserbeladung auf der Oberfläche den Methan- und Wasseranteil am Reaktorausgang wesentlich besser abbilden kann als ein Modell ohne Adsorption auf der Oberfläche. Der Verlauf des Wasseranteils zeigt, dass nach dem Lastwechsel der Wasseranteil sinkt. Im hinteren Reaktorteil findet keine Reaktion statt und neugebildetes Wasser adsorbiert im vorderen Reaktorbereich nahezu vollständig. Dies führt zu einer vorübergehenden Desorption von Wasser aus dem hinteren Reaktorbereich, was ebenfalls in Abbildung 5-50 für die Wasserbeladung nach 600 s zu sehen ist. Erst mit dem Durchbruch der Wasserkurve läuft auch der Methananteil in einen stationären Wert. Die Gegenüberstellung von Messung und k_{LDF} -Modell in Abbildung 5-52 macht deutlich, dass der Hotspotbereich (Markierung 1) und auch die Temperaturerhöhung durch die Wasseradsorption (Markierung 2) abgebildet werden können. Das Modell bildet neben der Adsorption von Wasser auch die damit freiwerdende Energie ab, obwohl es die Adsorptionseenthalpie nicht explizit berücksichtigt. Der Term $\rho_g c_{p,g} \frac{T \delta u_L}{\delta x}$ in der Energiebilanz (vgl. Gl. (4.14)) ist abhängig von der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit, die sich bei der H₂O-Adsorption auf der Festphase verringert (vgl. Gl. (4.20)). Durch den Übergang von Wasser aus der Gasphase auf die Festphase wird der Term $\rho_g c_{p,g} \frac{T \delta u_L}{\delta x}$, was bei 180 °C 14,5 kJ mol⁻¹ je mol adsorbiertem Wasser entspricht, der Energiebilanz zugeführt. Das ist zwar keine physikalische Entsprechung, jedoch kann damit die Adsorptionseenthalpie nachgestellt werden. In der Messung ist die Temperaturerhöhung stärker ausgeprägt als im Modell, was nahe legt, dass die tatsächliche Adsorptionseenthalpie von Wasser oberhalb von diesem Wert liegt. Zur Verifizierung dieses Verhaltens sei auf die Modellierung der Adsorption von Stickstoff (vgl. Abbildung 5-36) mit dem k_{LDF} -Modell im Anhang (Abbildung 9-8) verwiesen.

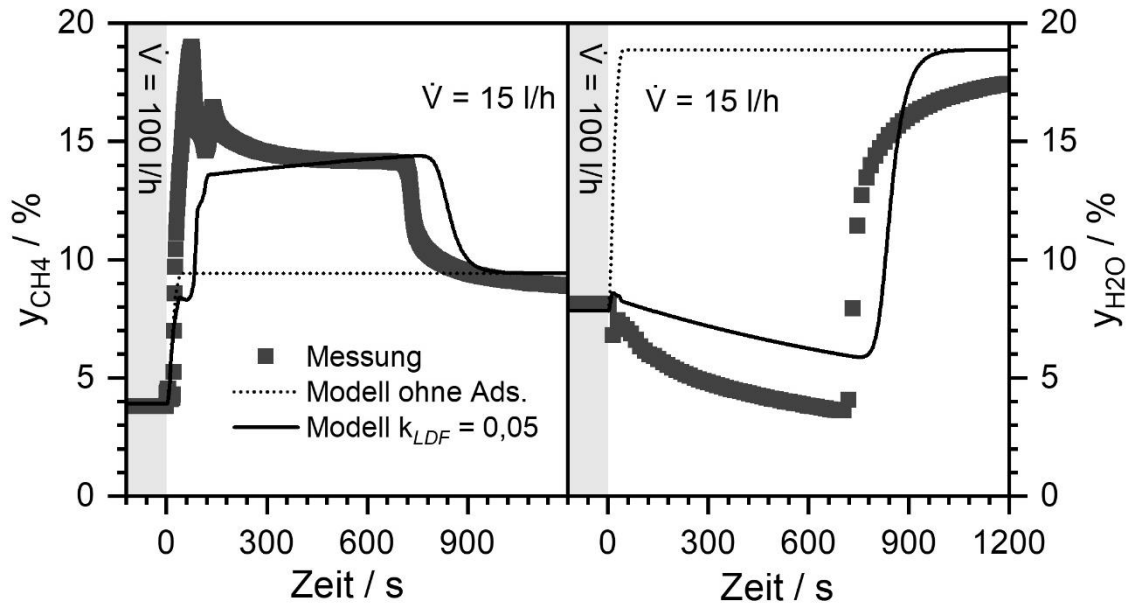


Abbildung 5-51: Änderung des molaren Anteils von CH₄ und H₂O am Reaktorausgang nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei T_{cool} = 180°C; Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H₂, 15 % CO₂, 22 % N₂.

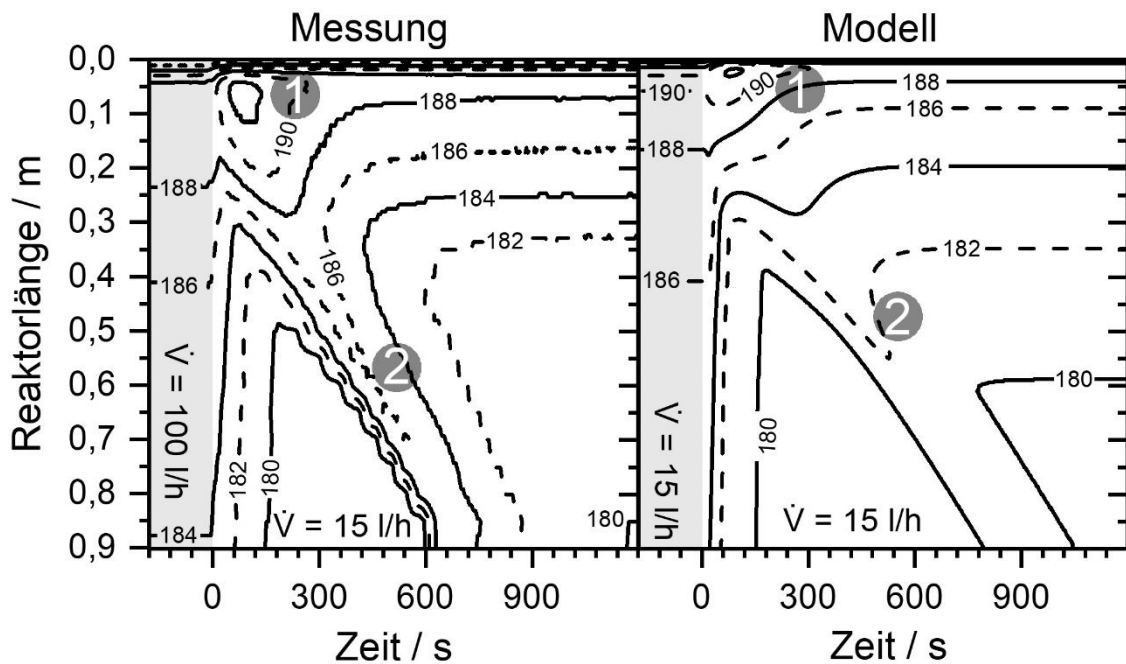


Abbildung 5-52: Temperaturprofil über die Reaktorlänge nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei T_{cool} = 180°C. Messung (links), kombiniertes Modell mit Adsorption (rechts). Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s; Gaszusammensetzung: 63 % H₂, 15 % CO₂, 22 % N₂.

In Abbildung 5-53 werden zu ausgewählten Zeiten die gemessenen Temperaturprofile mit beiden Modellen verglichen. Wie schon für ansteigenden Lastwechsel gezeigt worden ist, ist zu erkennen, dass das k_{LDF} -Modell bei $t = 60$ s und 120 s im mittleren und hinteren Reaktorbe-

reich das Temperaturprofil unterschätzt. Während der Messung können durch den leicht überstöchiometrischen H_2 -Anteil verbleibende Intermediate auf der Katalysatoroberfläche abrea-gieren (vgl. Kap. 5.3.1), wofür das Überschwingen der experimentell bestimmten Methanbil-dungsrate in Abbildung 5-51 spricht. Für eine verbesserte Modellierung im mittleren und hinteren Reaktorbereich muss die Katalysatorbeladung mit CO_2 berücksichtigt werden.

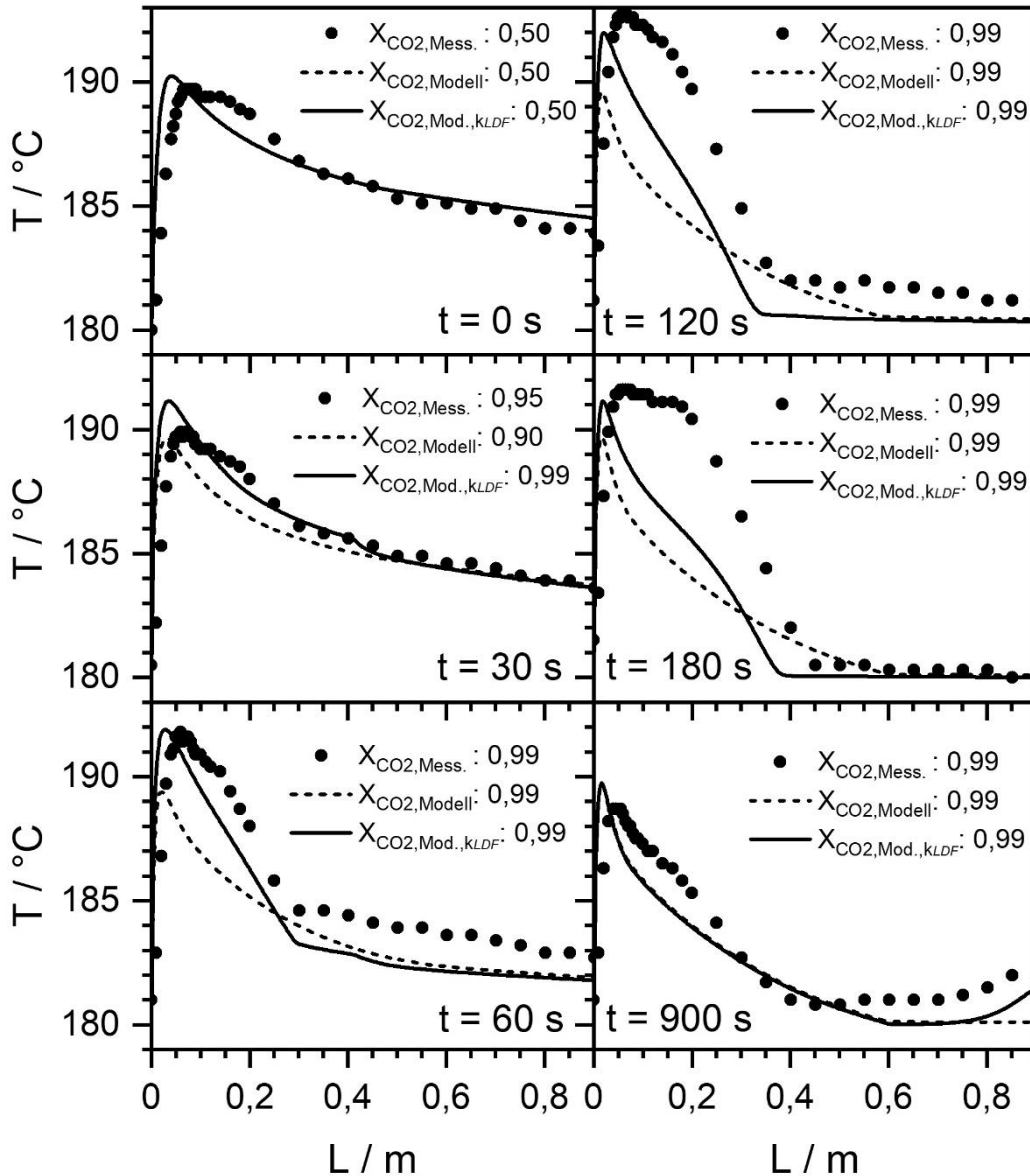


Abbildung 5-53: Vergleich der Temperaturprofile nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180^\circ C$; Messung, Modell mit und ohne Adsorptionsmodell.

5.6.3. Verifizierung des Reaktormodells mit Wasseradsorption bei konstant ansteigendem Lastwechsel

In Kapitel 5.6.2 wurde innerhalb von 12 s ein Lastwechsel um den Faktor 6,7 durchgeführt, um instationäre Effekte sichtbar zu machen. Im technischen Prozess liegt ein Lastwechsel eher im Minutenbereich, weshalb im Folgenden mit gleichen Anfang- und Endbedingungen, wie sie in Kapitel 5.6.2 verwendet worden sind, die Ergebnisse für einen Lastwechsel mit einer Umschaltzeit von 10 Minuten gezeigt werden. In Abbildung 5-54 wird bei ansteigendem Volumenstrom - analog zum vorherigen Kapitel - eine Temperaturabsenkung mit anschließendem Temperaturanstieg auf eine stationäre Endtemperatur am Hotspot beobachtet. Das Modell ohne Berücksichtigung der Adsorption sagt einen genau entgegengesetzten Verlauf voraus, wohingegen mit dem k_{LDF} -Modell der Trend der Messung abgebildet werden kann. Im Umsatzverlauf stimmt das k_{LDF} -Modell besser mit den Messwerten überein. Die Prozesse, die aus Kapitel 5.6.2 bereits bekannt sind, finden hier ebenfalls sichtbar statt, jedoch schwächer ausgeprägt, da die Triebkraft, also die Differenz der tatsächlichen Wasserbeladung mit der Gleichgewichtswasserbeladung, geringer ist. Durch die erhöhte Wasserbeladung auf der Oberfläche wird die Reaktion geringfügig inhibiert, was auch bei einer Umschaltzeit von 30 min (Anhang Abbildung 9-9) noch sichtbar ist, und führt zu einer verzögerten Einstellung des stationären Zustandes und einem veränderten Verlauf der Hotspottemperatur.

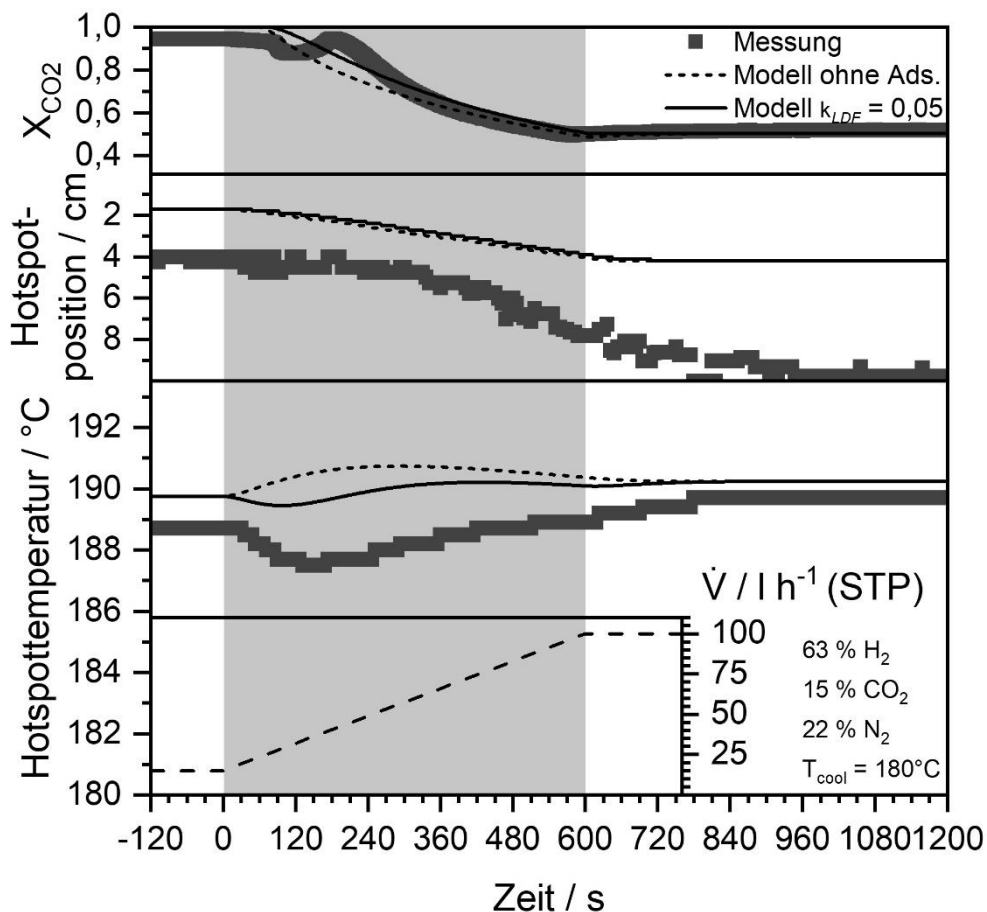


Abbildung 5-54: CO₂-Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über der Zeit nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei T_{cool} = 180°C. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 600 s.

Bei abfallendem Volumenstrom (Abbildung 5-55) bildet das k_{LDF} -Modell die Messwerte ebenfalls besser ab als das Modell ohne Adsorption. Auch hier tritt die Gleichgewichtsbeladung von Wasser auf dem Katalysator verzögert ein, da dieses erst durch Reaktion gebildet werden muss. Die Folge ist eine im Vergleich zum stationären Zustand erhöhte Reaktionsrate, die zu einer höheren Hotspottemperatur führt. In beiden Fällen ist zu beobachten, dass das System träger reagiert als das Modell ohne Adsorption, das standardmäßig in der Literatur verwendet wird. Dieses sagt einen stationären Zustand kurz nach Ende der Umschaltphase voraus, während die Messung und das k_{LDF} -Modell zeigen, dass diese erst ca. vier Minuten nach Abschluss des Umschaltvorgangs in den stationären Zustand läuft. Das zeigt, dass neben der Wärmekapazität auch die Wasserkapazität zur Trägheit des Systems beiträgt, was auch nach 30 Minuten noch sichtbar ist (Anhang - Abbildung 9-10). Die Wasserbeladung der Oberfläche hat somit auch bei langsamen Umschaltvorgängen einen Einfluss auf das instationäre Reaktorverhalten.

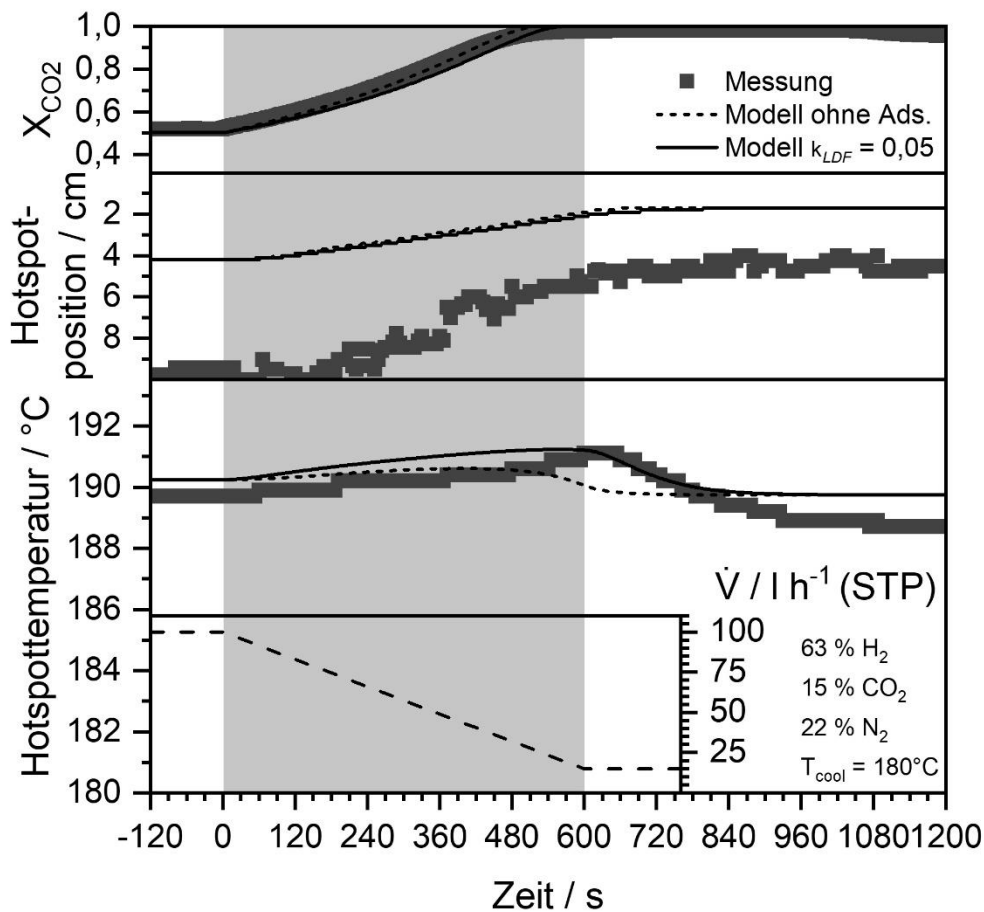


Abbildung 5-55: CO₂-Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über die Zeit nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei T_{cool} = 180°C. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerniedrigung = 600 s.

5.6.4. Verifizierung des Reaktormodells mit Wasseradsorption mit einem hochkonzentrierten, stöchiometrischen H₂/CO₂ Gemisch

Während in Kapitel 5.6.2 die Untersuchungen mit einer verdünnten Gaszusammensetzung vorgestellt wurden, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse für einen reinen CO₂-Strom mit stöchiometrischem Zusatz an H₂ diskutiert. Die modellierten Hotspottemperaturen in Abbildung 5-56 liegen durchgängig 1 - 2 K oberhalb der Messung. Jedoch wird der Temperaturverlauf am Hotspot durch das k_{LDF} -Modell korrekt vorhergesagt, während das Modell ohne Adsorption analog zu den Ergebnissen in Kapitel 5.6.2 einen entgegengesetzten Temperaturverlauf vorhersagt.

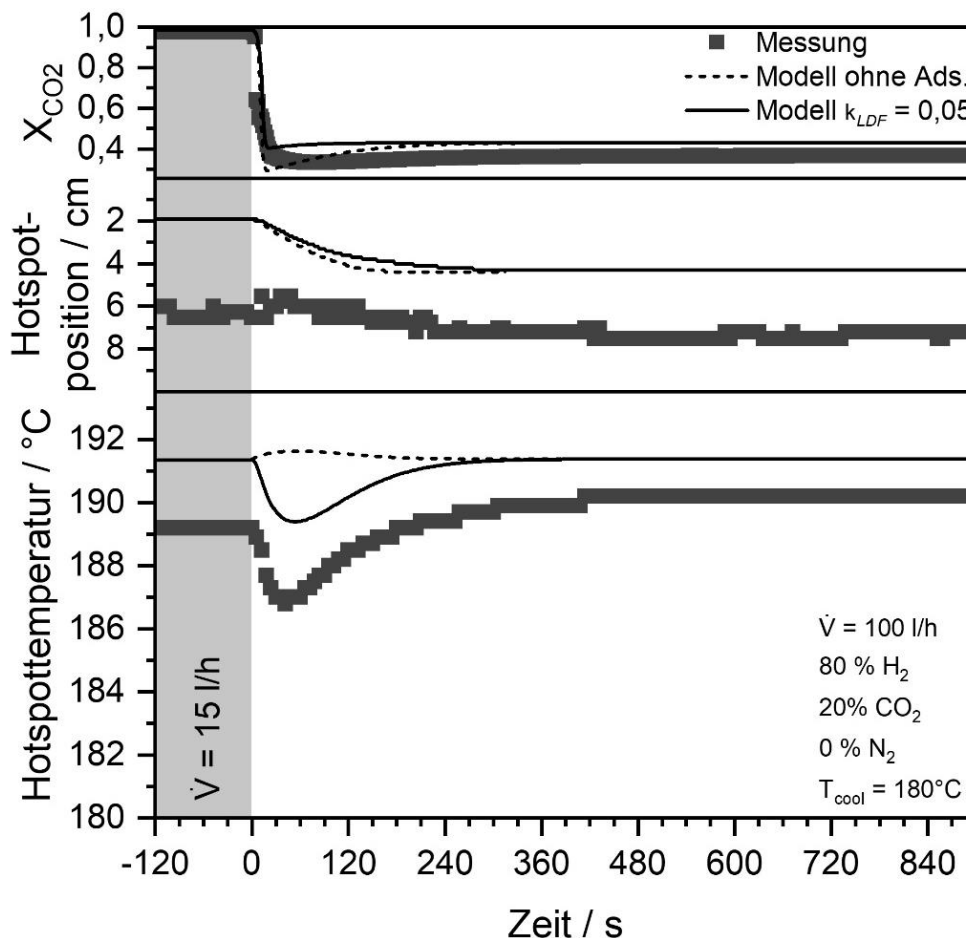


Abbildung 5-56: CO₂-Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über die Zeit nach Volumenstromänderung von 20 auf 100 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180^\circ\text{C}$. Umschaltedauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s.

Bei abfallendem Volumenstrom (siehe Abbildung 5-57) wird ebenfalls der Temperaturverlauf durch das k_{LDF} -Modell korrekt abgebildet. Trotz höherem Reaktivgasanteil im Vergleich zu den Bedingungen in Kapitel 5.6.2 sind die Temperaturverläufe am Hotspot annähernd identisch. Hierbei sind die Temperaturerniedrigung bei ansteigendem Volumenstrom und die Temperaturerhöhung bei abfallendem Volumenstrom gleich groß. Auch die Zeit der Anpassung an die neuen Verhältnisse kann im Rahmen der Messung als gleich betrachtet werden. Das k_{LDF} -Modell kann auch bei höheren Reaktivgaskonzentrationen die Messungen besser abbilden als das Modell ohne Adsorption. Weiterhin zeigt bei gegebenen Bedingungen die höhere Reaktivgaskonzentration keinen Einfluss auf das instationäre Verhalten des Reaktors.

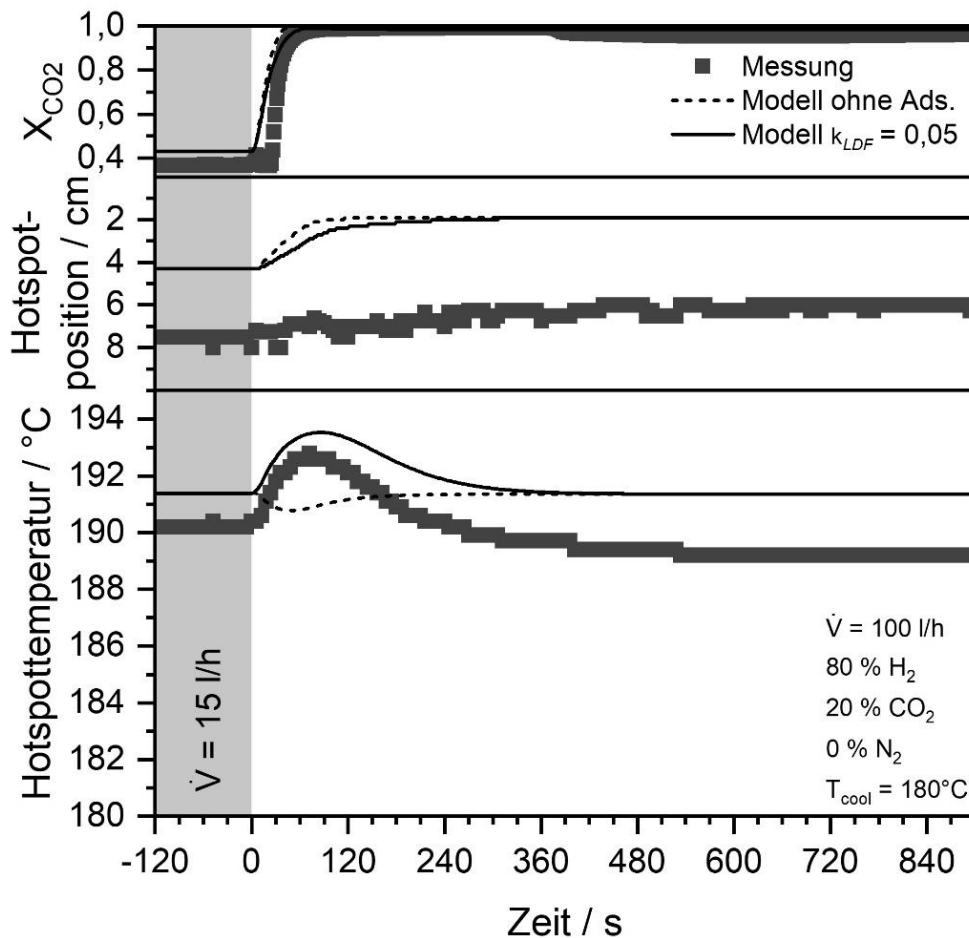


Abbildung 5-57: CO₂-Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über die Zeit nach Volumenstromänderung von 100 auf 20 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180^\circ\text{C}$. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 12 s.

5.6.5. Warmstart mit stöchiometrischem H₂/CO₂-Gemisch

Zum Abschluss des Kapitels soll das Warmstartverhalten des Reaktors näher beschrieben und diskutiert werden. Hierbei wird das Anfahren des Reaktors nach einem Standby-Betrieb bei konstanter Kühltemperatur simuliert. Die Messung und das k_{LDF} -Modell werden in Abbildung 5-58 gegenübergestellt. Sowohl die Messung als auch das k_{LDF} -Modell zeigen ein Überschwingen der Temperatur. Während im Modell der Temperaturanstieg auch im mittleren Reaktorbereich schnell erfolgt, tritt dieser bei der Messung erst verzögert auf. Weiterhin zeigt die Messung im mittleren und hinteren Reaktorbereich einen Temperaturanstieg nach ca. 60 s, gefolgt von einer Temperatursenkung und einen Anstieg nach 240 s. Mithilfe von Abbildung 5-59 können diese Vorgänge erklärt werden. Der kurzzeitige Temperaturanstieg nach ca. 60 s wird durch die Adsorptionenthalpie von H₂ verursacht. Der zweite Temperaturanstieg nach ca. 240 s wird durch die Adsorption von CO₂, H₂O und durch die Reaktionsenthalpie hervorgerufen. Im Modell wird die Katalysatorbeladung der Edukte vernachlässigt.

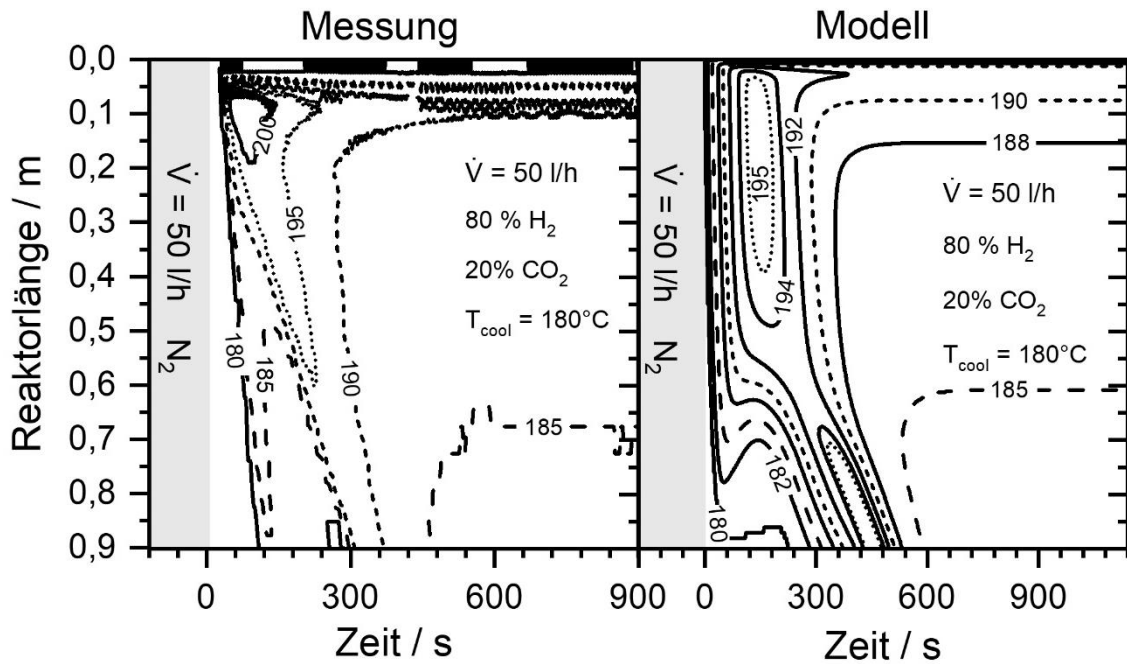


Abbildung 5-58: Temperaturprofil über die Zeit nach Warmstart mit 80% H₂, 20% CO₂ bei einem Volumenstrom von 50 l/h (STP) und T_{cool} = 180°C

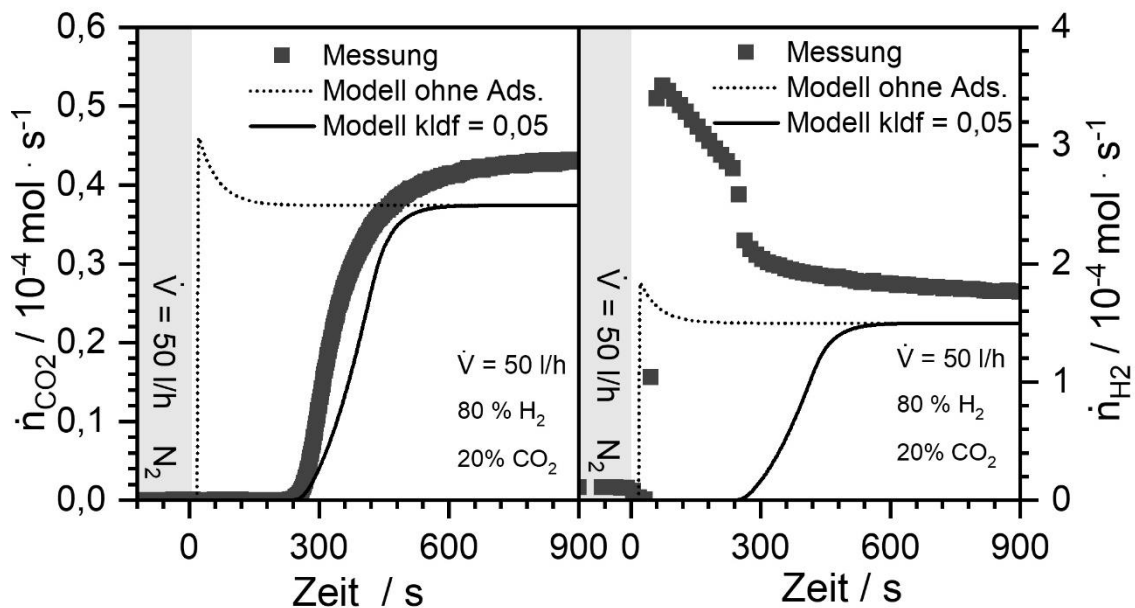


Abbildung 5-59: Molenstrom von CO₂ und H₂ am Reaktorausgang nach Warmstart; T_{cool} = 180°C; Gaszusammensetzung: 80 % H₂, 20 % CO₂; Volumenstrom von 50 l/h (STP).

In Abbildung 5-59 ist zu sehen, dass der CO₂-Molenstrom zwar mit dem k_{LDF} -Modell abgebildet werden kann, jedoch zeigt der Molenstrom von Methan (vgl. Abbildung 5-60) und von H₂, dass das Modell dies aufgrund falscher Annahmen richtig berechnet. Das k_{LDF} -Modell berechnet eine höhere Reaktionsrate aufgrund der geringen Wasserbeladung der Oberfläche. Hierdurch wird sowohl CO₂ als auch H₂ komplett umgesetzt und bricht erst nach ca. 300 s durch. Dies hat eine hohe Methanbildung zur Folge, welche die gemessenen Werte bei weitem übersteigt. Im Reaktor ist der CO₂-Anteil bestimmend für die Methanbildung. Während ein Teil des CO₂ mit H₂ komplett abreagiert, absorbiert das restliche Kohlenoxid auf der Katalysatoroberfläche, weshalb H₂ ca. 30 s nach Beginn der Reaktion durchbricht und auch der Methananteil

niedrig bleibt. Die kurz nach Messbeginn stattfindende Adsorption von CO_2 und H_2 ist im normierten Volumenstrom (vgl. Abbildung 5-60), der kurzzeitig auf null absinkt, zu sehen. Die Abweichung des normierten Volumenstroms zwischen k_{LDF} -Modell und Messung sind auf die Vernachlässigung der Eduktbeladung auf der Oberfläche und den verspäteten Durchbruch von CO_2 und H_2O zurückzuführen. Der erste Anstieg ist mit dem Durchbruch von H_2 , der zweite mit dem Durchbruch von CO_2 und H_2O zu erklären. Neben dem Durchbruch von Wasser werden auch der Umsatzverlauf sowie der normierte Volumenstrom im k_{LDF} -Modell später vorausgesagt, da beide durch die Reaktionsrate und die Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche an den Wasseranteil im Gas gekoppelt sind. Die Ergebnisse zeigen, dass die H_2O -Speicherkapazität des Katalysators niedriger ist als im Modell angenommen. Da der Katalysator stark hygroskopisch ist kann davon ausgegangen werden, dass dieser nicht wasserfrei vorliegt. In der Modellierung wurde eine Wasserbeladung von 0,43 %, was einem Gleichgewichtspartialdruck von 10^{-3} bar entspricht, angenommen. Durch eine Erhöhung der Wasserbeladung vor Reaktionsstart kann die Durchbruchzeit verringert werden, allerdings wird auch die überschwingende Hotspottemperatur dadurch leicht verringert. Zur besseren Bestimmung der Wasserbeladung des Katalysators ohne Reaktion werden weitere Untersuchungen benötigt. Der Verlauf der Hotspottemperatur kann durch das k_{LDF} -Modell im Trend nachgebildet werden, da auch hier ein Überschwingen zu beobachten ist, jedoch liegt die modellierte Hotspottemperatur ca. 10 K unterhalb der gemessenen Temperatur.

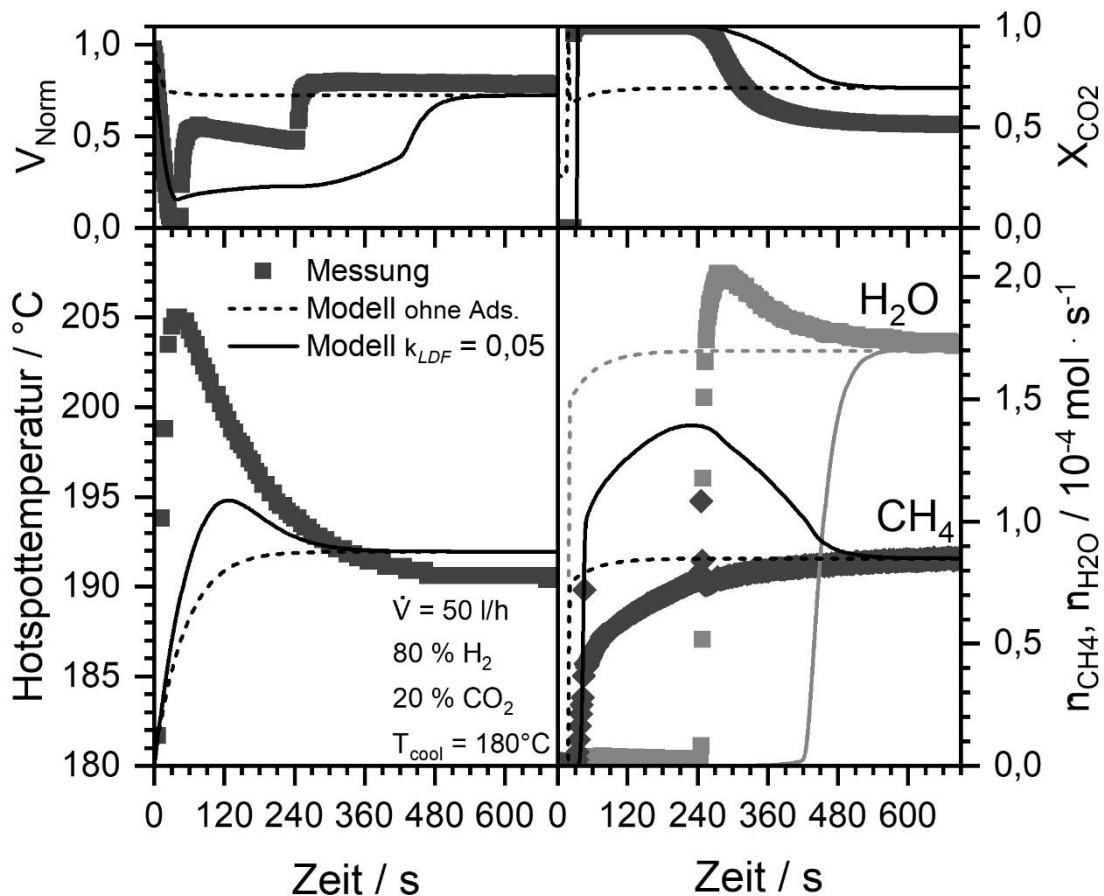


Abbildung 5-60: Hotspottemperatur, normierter Volumenstrom, CO_2 -Umsatz und Molenstrom von CH_4 und H_2O bei Warmstart mit 80 % H_2 , 20 % CO_2 bei einem Volumenstrom von 50 l/h (STP) und $T_{\text{cool}} = 180^{\circ}\text{C}$.

Weiterhin ist festzuhalten, dass das Modell ohne Adsorption keine trägen Effekte im instationären Reaktorbetrieb außer der Wärmekapazität des Katalysators berücksichtigt. Daher kann es keine der instationären Effekte nachbilden und ist für die Vorhersage des Anfahrverhaltens ungeeignet. Um eine bessere Vorhersage des Warmstartverhaltens zu erhalten, ist eine Berücksichtigung der Adsorptionenthalpien und der Katalysatorbeladung von CO_2 und H_2 nötig.

5.7 Einfluss der Modellierung mit und ohne Wasseradsorption auf das Zündverhalten

In diesem Kapitel werden die beiden entwickelten Modelle hinsichtlich ihrer Prognose auf das Zündverhalten verglichen. Es wird eine unverdünnte stöchiometrische Gaszusammensetzung bei bekannter Reaktor geometrie für die Modellierung angenommen. Die Strömungsgeschwindigkeiten werden so gewählt, dass ihre Zündtemperatur im stationären Zustand gleich ist und eine hohe Änderung vorliegt. Hierbei sei erwähnt, dass eine gleiche Zündtemperatur nur aufgrund des hohen Einflusses der axialen Wärmeleitung bei niedrigen Volumenströmen möglich ist. Bei einer Modellierung ohne axiale Wärmeleitfähigkeit wird bei niedrigem Volumenstrom ($0,016 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \cong 18 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1} \text{ (STP)}$) eine maximale Wandtemperatur von $193 \text{ }^\circ\text{C}$, bei hohem Volumenstrom ($0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \cong 226 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1} \text{ (STP)}$) eine von $199 \text{ }^\circ\text{C}$ vorhergesagt. Als Umschaltdauer wurden 60 s gewählt. Der stationäre und instationäre Hotspotverlauf abhängig von der Wandtemperatur (= Kühltemperatur) ist in Abbildung 5-61 dargestellt.

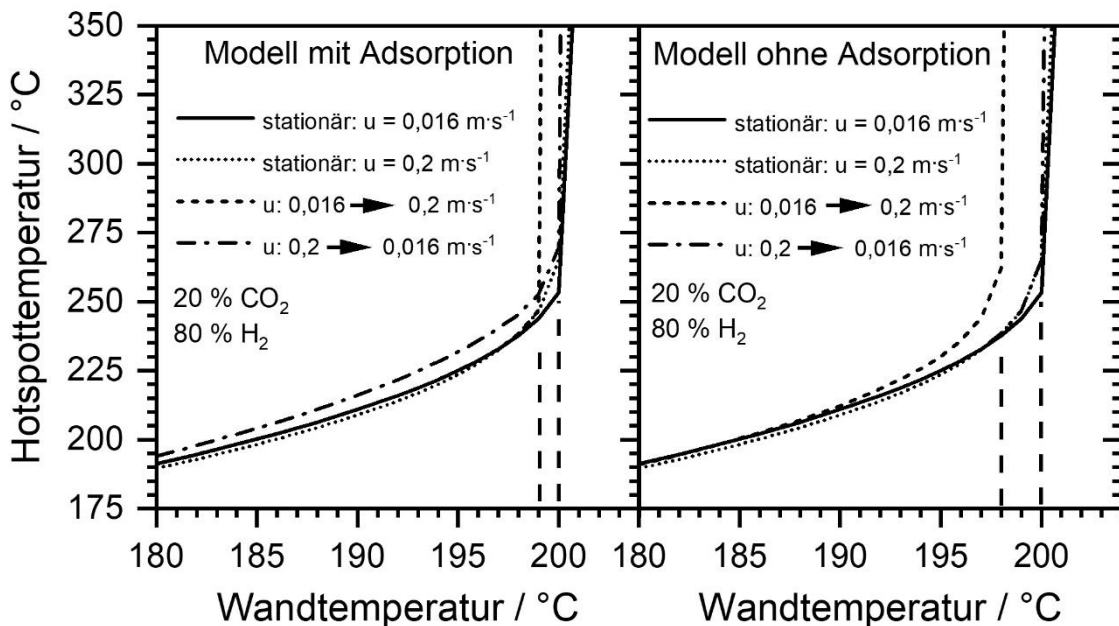


Abbildung 5-61: Zündverhalten einer 80 % H_2 /20 % CO_2 -Mischung bei einem Volumenstrom von $u = 0,016 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (STP) und $u = 0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (STP). Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromänderung = 60 s ; Hotspottemperatur entspricht der maximalen Temperatur während bzw. nach der Volumenstromänderung.

Im stationären Fall findet eine Zündung des Reaktors bei niedrigem und hohem Volumenstrom statt, wenn die Wandtemperatur $200 \text{ }^\circ\text{C}$ übersteigt. Dies wird ebenso in beiden Modellen für eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit vorausgesagt, trotz durchgehend höherer Hotspottemperatur im k_{LDF} -Modell. Bei ansteigendem Volumenstrom sagt das k_{LDF} -Modell eine maximale Kühltemperatur von $199 \text{ }^\circ\text{C}$ voraus, das Modell ohne Adsorption $198 \text{ }^\circ\text{C}$. Ein

Vergleich der Temperaturprofile nach unterschiedlichen Zeiten für eine Kühltemperatur von 199 °C ist für ansteigenden Volumenstrom in Abbildung 5-62 und abfallenden Volumenstrom in Abbildung 5-63 dargestellt. Bei ansteigendem Volumenstrom ist sehr deutlich der Unterschied zwischen den beiden Modellen erkennbar. Im Modell ohne Adsorption, das standardmäßig in der Literatur verwendet wird, wird das Gas beim Umschaltvorgang zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten durch die höhere Schüttungstemperatur am Reaktoreingang stärker erwärmt. Dadurch steigt die Hotspottemperatur und führt ca. 180 s nach Beginn des Umschaltvorgangs zur Zündung. Beim k_{LDF} -Modell hingegen sinkt die Hotspottemperatur, da die Reaktionsrate durch eine vorangegangene höhere Wasserbeladung noch gehemmt ist und baut so erst langsam das Temperaturprofil auf. Während beim Modell ohne Adsorption die Trägheit, die durch die Wärmekapazität des Reaktors hervorgerufen wird, entscheidend auf den instationären Temperaturverlauf ist, überwiegt im k_{LDF} -Modell die Trägheit durch die erhöhte Wasserbeladung auf dem Katalysator.

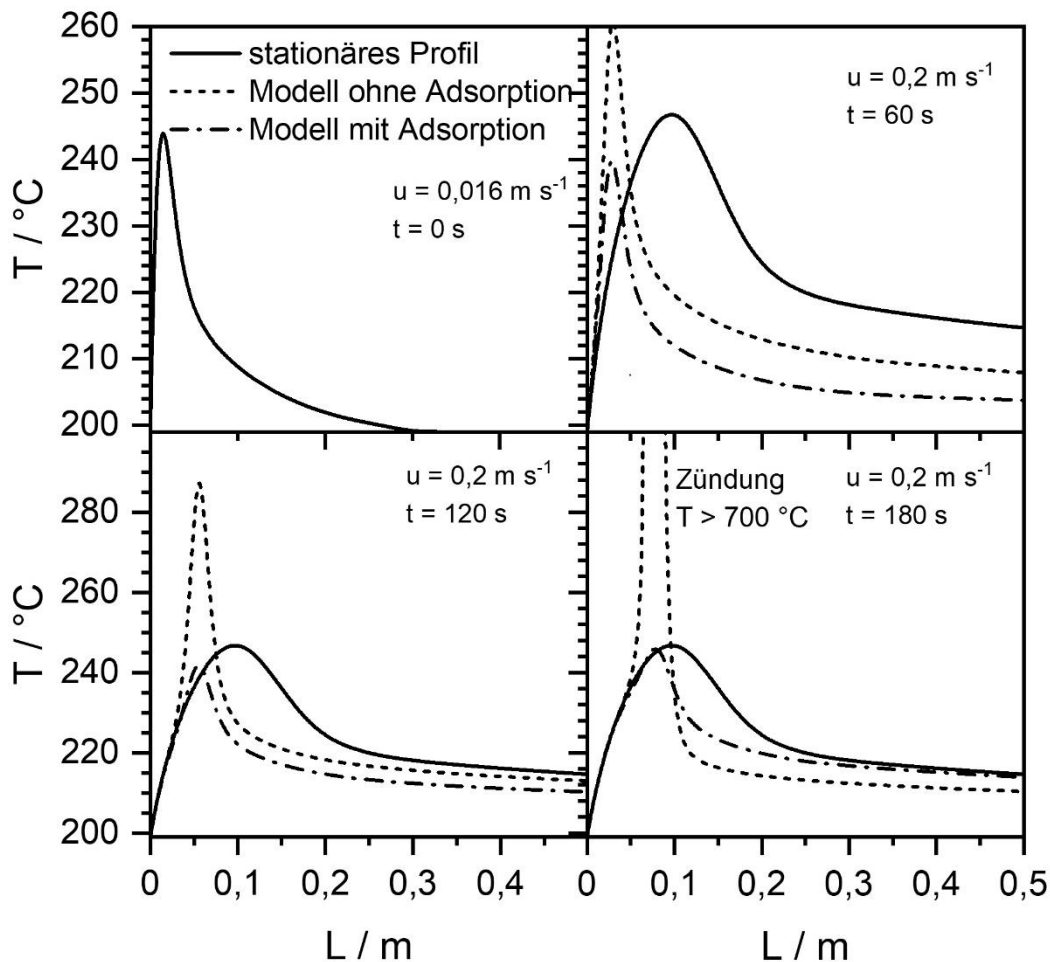


Abbildung 5-62: Temperaturprofile der Modelle bei einer 80 % H₂/20 % CO₂-Mischung und T_{cool} = 199°C; konstanter Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit von 0,016 m s⁻¹ (STP) auf 0,2 m s⁻¹ (STP) innerhalb von 60 s.

Bei abfallendem Volumenstrom (siehe Abbildung 5-63) ist eine Temperaturabsenkung und ein Verschieben des Temperaturprofils in den vorderen Bereich des Reaktors zu beobachten, dessen Hotspot im Anschluss auf den stationären Wert ansteigt. Das k_{LDF} -Modell hingegen

beschreibt eine gegensätzliche Entwicklung. Hier findet, bedingt durch die geringere Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche, eine Erhöhung der Reaktionsrate statt, wodurch sich die Hotspottemperatur zunächst etwas erhöht, anschließend das Temperaturprofil zum Reaktoreingang wandert und auf den stationären Wert absinkt. Die gleichen Modellierungen mit einer Wandtemperatur von 197 °C sind im Anhang (Abbildung 9-11, Abbildung 9-12) zu finden.

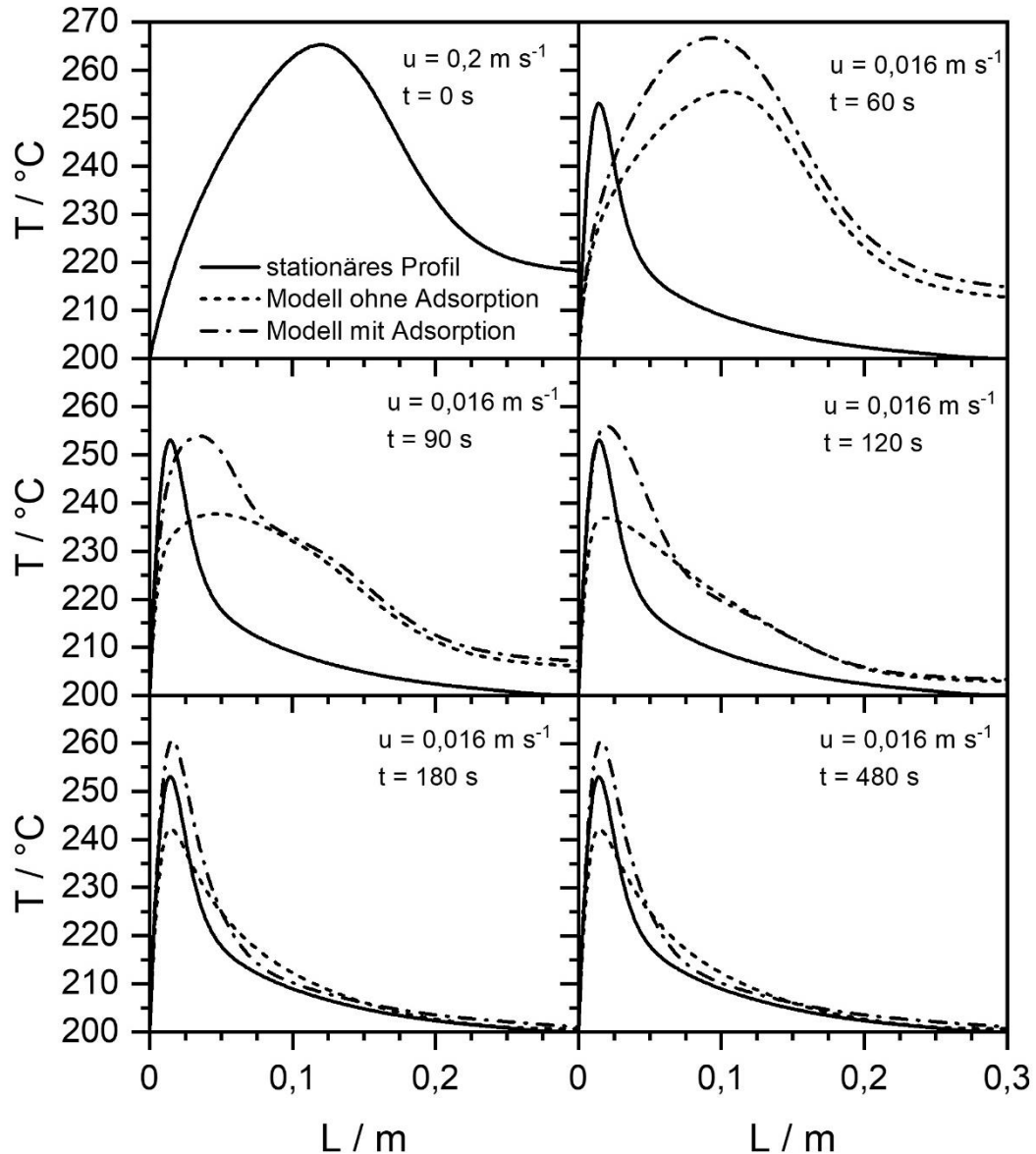


Abbildung 5-63: Temperaturprofile der Modelle bei einer 80 % H₂/20 % CO₂-Mischung und T_{cool} = 199°C; konstante Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 m s⁻¹ (STP) auf 0,016 m s⁻¹ (STP) innerhalb von 60 s

Bei einem Vergleich der Modelle stellt sich heraus, dass die Änderung der Temperaturprofile im Trend genau gegensätzlich verläuft. Während bei dem Modell ohne Adsorption die Wärmekapazität des Reaktors den Vorgang dominiert, ist es bei dem k_{LDF} -Modell der Einfluss der Wasserbeladung auf die Reaktionsrate. Für die gewählten Versuchsbedingungen ist festzuhalten, dass der instationäre Einfluss auf das Zündverhalten gering ist und der Unterschied zwischen den Modellen primär im Verlauf des Temperaturprofils der instationären Betriebsphase liegt und weniger in den prognostizierten maximalen Wandtemperaturen. Jedoch ist hier zu ergänzen, dass der angenommene Reaktor mit 2 cm Durchmesser eine vergleichsweise

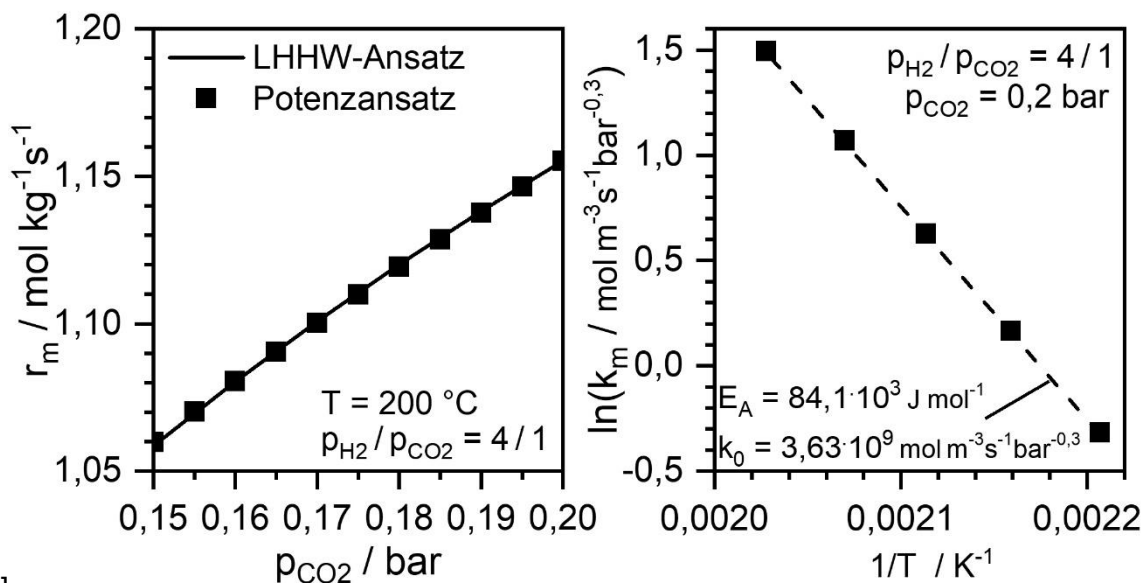
gute Wärmeabfuhr besitzt und eine Simulation bei anderen Ausgangsbedingungen möglicherweise einen größeren Effekt vorhersagen wird.

Das modellierte Zündverhalten soll im Folgenden nach Gleichung und nach den Kriterien von Barkelew [44, 148] bewertet werden.

$$\Delta T_{krit} = T_{krit} - T_{cool} = \frac{R \cdot T_{krit}^2}{E_A} \quad (5.22)$$

Beide Berechnungen setzen einen Potenzansatz voraus, weshalb der in Kapitel 5.2 ermittelte LHHW-Ansatz für eine stöchiometrischen Zusammensetzung bei niedrigen Umsätzen in einen Potenzansatz nach Gl. (5.23) überführt wird (siehe Abbildung 5-64).

$$r_m = k_m \cdot p_{CO_2}^n \quad \text{mit } k_m = k_0 \cdot e\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.23)$$



[44]

Abbildung 5-64: Vergleich zwischen Potenzansatz und LHHW-Ansatz (links) und Arrhenius-Plot des Potenzansatzes (rechts).

Der Potenzansatz (Parameter siehe Tabelle 5-9) bildet die Reaktionsraten des LHHW-Ansatzes in dem benötigten Bereich gut ab.

Tabelle 5-9: Ermittelte Parameter für den Potenzansatz in Gl. (5.23) bei einer Schüttdichte ρ_{sch} von 720 kg m^{-3} .

$k_0 / \text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-0,3}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Reaktionsordnung n
$3,63 \cdot 10^9$	84,1	0,3

Die in dieser Arbeit dargestellten Temperaturprofile beziehen sich auf die radiale Temperatur in Reaktormitte ($r = 0$). Für die Berechnung der kritischen Temperaturdifferenz nach Gl. (5.22) muss die radial gemittelte Temperatur des Hotspots vor der Zündung (T_{krit}) verwendet werden. In Tabelle 5-10 befinden sind die aus Abbildung 5-61 entnommenen Hotspottemperaturen bei $r = 0$ ($T_{r=0,krit}$) und die entsprechenden radial gemittelten Hotspottemperaturen T_{krit} bei einer Reaktorkühltemperatur von $T_{cool} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 5-10: Parameter für die Berechnung von Gl. (5.22) nach Abbildung 5-61.

	$u = 0,016 \text{ m s}^{-1} \text{ (STP)}$	$u = 0,2 \text{ m s}^{-1} \text{ (STP)}$
$T_{r=0,krit} / ^\circ\text{C}$	252	265
$T_{krit} / ^\circ\text{C}$	231	239

Der Vergleich zwischen der Modellierung und Gl. (5.22) zeigt (siehe Tabelle 5-11), dass die maximale Temperaturdifferenz vor der Reaktorzündung bei der Modellierung höher vorausgesagt wird. Während bei einer niedrigen Strömungsgeschwindigkeit eine geringe Abweichung zu beobachten ist, beträgt diese bei hoher Strömungsgeschwindigkeit 50 %.

Tabelle 5-11: Modellierte und berechnete maximale Temperaturunterschiede.

	$u = 0,016 \text{ m s}^{-1} \text{ (STP)}$	$u = 0,2 \text{ m s}^{-1} \text{ (STP)}$
$\Delta T_{Modellierung} / \text{K}$	31	39
$\Delta T_{krit} / \text{K}$ nach Gl. (5.22)	25	26

Nachfolgend wird das Zündverhalten über die dimensionslosen Kennzahlen N_c und N_{ad} im Barkelew-Diagramm eingeordnet. Zur Berechnung werden die Parameter aus Tabelle 5-12 sowie Gl. (5.24) bis (5.26) verwendet [44, 149].

Tabelle 5-12: Parameter zur Berechnung der dimensionslosen Zahlen N_c und N_{ad} nach Barkelew.

Wärmedurchgangskoeffizient bei $u = 0,016 \text{ ms}^{-1} \text{ (STP)}$ $k_d / \text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	76
Wärmedurchgangskoeffizient bei $u = 0,2$ $k_d / \text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	97
Reaktordurchmesser d_r / m	0,02
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	165
Reaktorkühltemperatur $T_{cool} / ^\circ\text{C}$	200
gemittelte Wärmekapazität von CH_4 und H_2O (Verhältnis: 1 / 2) bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ $c_{p,gem} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	51
Katalysatorschüttdichte (im Reaktor) ρ_{sch}	720 kg m^{-3}

$$N_c = \frac{k_d \left(\frac{A_h}{V_h}\right) \Delta T_{ad}}{k_{cool} p_{CO_2}^{0,3} (-\Delta_R H)} \quad (5.24)$$

$$N_{ad} = \frac{\Delta T_{ad} E_A}{R T_{cool}^2} \quad (5.25)$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{-\Delta_R H}{c_{p,gem}} \quad (5.26)$$

Die Kennzahl N_c beschreibt die Kühlleistung relativ zur Wärmeproduktion. N_{ad} setzt sich aus der dimensionslosen adiabaten Temperaturerhöhung $\Delta T_{ad}/T_{cool}$ und der Temperatursensitivität E_A/RT_{cool} zusammen. Anhand des Quotienten aus N_c/N_{ad} und N_{ad} wird der Betriebszustand des Reaktors dem Barkelew-Diagramm (Abbildung 5-65 rechts) zugeordnet, welches in einen stabilen und instabilen Betriebsbereich durch die empirische Gleichung (5.27) unterteilt wird

[44, 149]. Die Gleichung des kritischen Verhältnisses von N_c/N_{ad} beinhaltet neben den bereits vorgestellten dimensionslosen Zahlen N_c und N_{ad} einen Unsicherheitsbereich von $\pm 0,15$ sowie eine Abhängigkeit von der Reaktionsordnung, die durch den Parameter C ausgedrückt wird.

$$\left(\frac{N_c}{N_{ad}}\right)_{krit} = 2,72 - \frac{C}{\sqrt{N_{ad}}} \pm 0,15 \quad (5.27)$$

Oberhalb des kritischen Verhältnisses wird der Betriebszustand des Reaktors als stabil eingeordnet, was bedeutet, dass bei Fluktuationen keine Zündung des Reaktors hervorgerufen wird. Hingegen ist der Reaktor unterhalb des kritischen Verhältnisses in der Gefahr eines thermischen Durchgehens. In Abbildung 5-65 ist links der kritische Bereich in Abhängigkeit der Reaktionsordnung und rechts das Barkelew-Diagramm dargestellt. In beiden Abbildungen ist festzustellen, dass bei hoher Strömungsgeschwindigkeit das berechnete Verhältnis N_c/N_{ad} mit 2,25 nah an dem kritischen Verhältnis im instabilen Bereich liegt. Da die Modellierung bei höherer Kühltemperatur eine Zündung vorhersagt, stimmt das Barkelew-Diagramm und die Modellierung hierfür überein. Bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit ist das Verhältnis N_c/N_{ad} mit 1,76 deutlich im instabilen Bereich, wodurch das Barkelew-Diagramm den Betrieb instabiler vorhersagt als die Modellierung. Ein N_c/N_{ad} -Verhältnis von 2,5, was dem kritischen Verhältnis bei einer Reaktionsordnung von $n = 0,3$ entspricht, wird durch eine Kühltemperatur von 191 °C (bei $u = 0,016\text{ m s}^{-1}$) bzw. 197 °C (bei $u = 0,2\text{ m s}^{-1}$) berechnet.

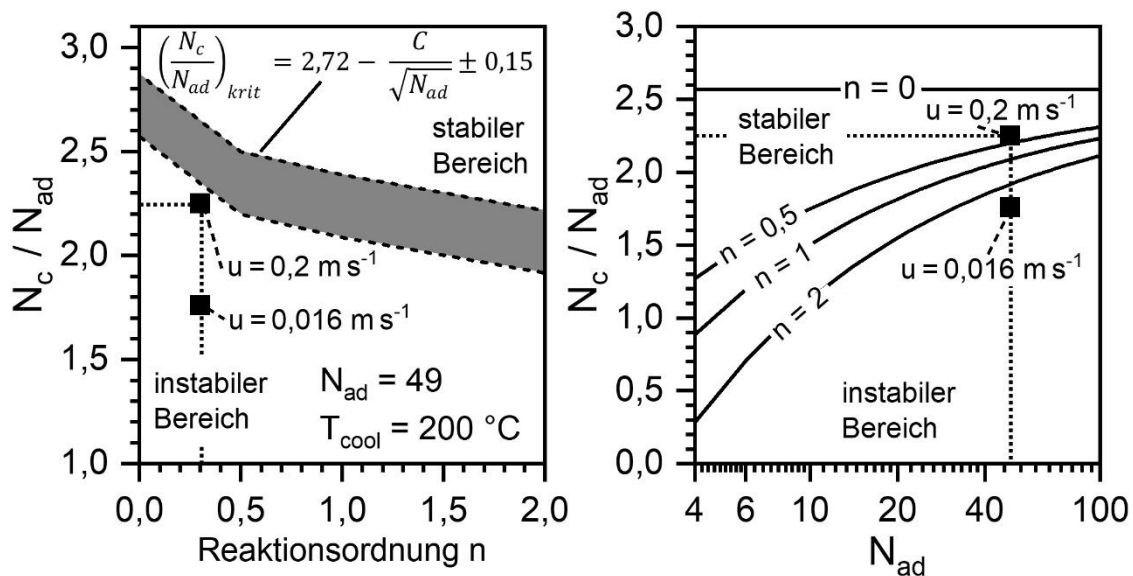


Abbildung 5-65: Unsicherheitsbereich des kritischen Verhältnisses N_c/N_{ad} (nach Gl. (5.27)) abhängig von der Reaktionsordnung (links); Untere Grenze des kritischen Verhältnisses N_c/N_{ad} in Abhängigkeit von N_{ad} bei unterschiedlichen Reaktionsordnungen. $p_{CO_2} = 0,2\text{ bar}$, $p_{H_2} = 0,8\text{ bar}$, $T_{cool} = 200\text{ °C}$.

6 Zusammenfassung

Hintergrund dieser Arbeit

Ohne die langfristige Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom im großen Maßstab ist die Substitution fossiler Energien nicht möglich. Eine vielversprechende Entwicklung, um die Substitution fossiler Energieträger zu erreichen und gleichzeitig die sichere Versorgung mit Energie zu gewährleisten, ist die Power-to-H₂-Technologie mit anschließender Methanisierung. Da die Bereitstellung regenerativer Energie zum überwiegenden Teil stark fluktuiert wie im Falle von Windkraft und Photovoltaik, ist für einen kontinuierlichen Betrieb der Power-to-Gas-Anlage ein Wasserstoffspeicher notwendig. Zur Senkung der Kosten soll die Speichergröße verringert werden. Um dies zu erreichen, ist es notwendig die Betriebsweise des Reaktors bestmöglich an die Erzeugung von regenerativem Strom zu koppeln, woraus sich eine dynamische Betriebsweise des Methanisierungsreaktors ergibt. Der damit verbundene instationäre Reaktorbetrieb ist insofern eine Herausforderung, da die Methanisierung eine stark exotherme Reaktion ist, und diese Wärmemenge zuverlässig abgeführt werden muss, um ein thermisches Durchgehen des Reaktors zu verhindern.

Die instationäre Betriebsweise führt zu verschiedenen Phänomenen, die in der Literatur beschrieben worden sind, und die den stabilen Reaktorbetrieb beeinflussen können. Zur Vorhersage dieser Phänomene und Auslegung des Reaktors werden aktuell aber Modellierungen verwendet, die stationäre kinetische Ansätze verwenden, da bisher noch keine instationäre Kinetik veröffentlicht wurde. Gleichzeitig berichtet die Literatur von instationären kinetischen Effekten bei der Methanisierung, was in der Konsequenz bedeutet, dass sich der Katalysator im realen Prozess nicht so verhält, wie es stationäre kinetische Ansätze vorhersagen. Das macht es zwingend notwendig ein Modell zu entwickeln, das das instationäre kinetische Verhalten berücksichtigt. Weiterhin muss ein verlässliches dynamisches Modell hinsichtlich seiner instationären kinetischen Effekte auf der Katalysatoroberfläche validiert werden.

Ziel und Umfang der Arbeit

In dieser Arbeit wurden sowohl instationäre kinetische Effekte unter isothermen Bedingungen als auch das instationäre Reaktorverhalten eines wandgekühlten Rohrreaktors näher untersucht. In Verbindung mit einem Reaktormodell wurde so ein mehrskaliger Einblick in das dynamische Verhalten des Methanisierungsreaktors ermöglicht.

Für die stationären und instationären kinetischen Untersuchungen wurde ein ölgekühlter Rohrreaktor (Durchmesser 14 mm) verwendet. Der kommerzielle Nickelkatalysator wurde verdünnt, um isotherme Bedingungen ($\Delta T < 1$ K) zu gewährleisten. Für die Bestimmung der Kinetik wurde ein stationärer Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatz für Temperaturen von 170 bis 230 °C verwendet. Der H₂-Anteil wurde von 5 bis 80 % und der CO₂-Gehalt von 4 bis 20 % bei einem Gesamtdruck von 1 bar variiert. Weiterhin wurde untersucht, ob die Produkte (H₂O, CH₄) auf die Reaktionsrate inhibierend wirken.

Durch sprunghafte bzw. stufenartige Änderungen (Lastwechselexperimente) der Partialdrücke der beteiligten Gase wurde das instationäre kinetische Verhalten nachgestellt, um festzustellen, wie lange der Katalysator benötigt, um sich auf die neuen Bedingungen einzustellen. Die

Untersuchungen erstreckten sich von einer Partialdruckveränderung (Erhöhung/Absenkung) aller im LHHW-Ansatz vertretenen Spezies über eine Partialdruckänderung des H_2/CO_2 -Gemisches (gleichbleibendes H_2/CO_2 -Verhältnis), bis hin zu einem Reaktionsstart mit H_2/CO_2 unter voriger Beladung des Katalysators mit Wasserdampf.

Um die Beladung des Katalysators mit Wassermolekülen im instationären Reaktormodell abbilden zu können, wurde das Adsorptionsverhalten von Wasser auf dem Katalysator unter Reaktivbedingungen in einer thermogravimetrischen Analyse näher untersucht.

Unter Verwendung der stationären Kinetik sowie Korrelationen aus der Literatur wurde ein eindimensionales polytropes Reaktormodell erstellt und mit den experimentellen Ergebnissen hinsichtlich des Temperaturprofils sowie des CO_2 -Umsatzes bei variierenden Volumenströmen validiert und gegebenenfalls korrigiert. Um die Ergebnisse auf technische Maßstäbe übertragen zu können, besaß der verwendete wandgekühlte Festbettreaktor einen Durchmesser von 2 cm und die unverdünnte Katalysatorschüttung eine Länge von 0,9 m. Als Reaktivgas wurden zwei Modellgemische verwendet: Hierbei wurde entweder Wasserstoff zu reinem CO_2 oder zu gereinigtem Biogas, das nur aus CH_4 und CO_2 bestand, im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis, hinzugegeben. Es wurden instationäre Lastwechselexperimente durchgeführt und mit dem Modell verglichen. Hierbei auftretende instationäre Effekte, die durch das Modell nicht abgebildet werden, wurden untersucht und bewertet. Das pseudohomogene eindimensionale Modell wurde um eine Festphase erweitert, wodurch die Wasseradsorption auf dem Katalysator berücksichtigt wird. Die Änderung der Wasserbeladung auf dem Katalysator im dynamischen Reaktorbetrieb wurde diskutiert und hinsichtlich des Einflusses auf die Zündtemperatur des Reaktors bewertet.

Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik unter stationären Bedingungen wurde ein LHHW-Ansatz entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion durch Wasser inhibiert wird. Dies führt dazu, dass der Hemmterm des Ansatzes nicht nur die Partialdrücke der Edukte H_2 und CO_2 sondern auch den H_2O -Partialdruck enthält. Eine Inhibierung durch Methan konnte nicht beobachtet werden. Die Reaktionsordnungen von H_2 und CO_2 wurden jeweils zu $n = 0,5$ bestimmt und sprechen für eine dissoziative Adsorption auf der Katalysatoroberfläche. Im Gegensatz dazu kann eine eindeutige mechanistische Begründung für die Reaktionsordnung von Wasser, die ebenfalls 0,5 beträgt, nicht gegeben werden. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde im kinetischen Ansatz ergänzt.

In instationären Experimenten wurde untersucht, wie schnell sich der Katalysator nach einem stufenartigen Partialdruckwechsel auf die neuen Bedingungen einstellt. Wird der Partialdruck von CO_2 erhöht, führt dies zu einem verzögerten Anstieg der Methanbildung und zu einem gleichzeitigen Überschwingen der Wasserbildung. Ein stationärer Zustand stellt sich nach ca. 2 Minuten ein. Wird hingegen der CO_2 -Partialdruck verringert, sinkt die Methanbildung erst innerhalb von 3 Minuten ab, was auf überschüssige C-Körper auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist, die von H_2 hydriert werden, der im Überschuss auf der Oberfläche vorliegt.

Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass der Katalysator auf eine Änderung des H_2 -Partialdrucks schneller reagiert und auf die neuen Bedingungen einstellt (30 – 60 s) als bei einer Änderung des CO_2 -Partialdrucks.

Am stärksten ausgeprägt ist der Einfluss der Partialdruckabsenkung von H_2O auf die Methanbildungsrate. Die Experimente hierzu zeigten, dass das System sieben Minuten benötigt, bis der Methan- und Wasseranteil stationäre Werte erreichen. Als Ursache für diesen Effekt ist das im Überschuss auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Wasser anzusehen, das die Reaktionsrate so lange herabsetzt, bis sich der stationäre Zustand eingestellt hat.

Bei einer gleichzeitigen Partialdruckänderung von H_2 und CO_2 bei gleichbleibendem Verhältnis (Erhöhung/Absenkung) um den Faktor 6 ist die Methan- und Wasserbildungsrate nach ca. 30 s stabil. Somit ist die Einstellung des stationären Zustandes bei einer stöchiometrischen Partialdruckänderung schneller als bei einer Partialdruckänderung, die nur eine Komponente betrifft.

Die Experimente zum Anfahrverhalten (Reaktionsstart nach N_2/H_2O -Vorbeladung) ergaben, dass der stationäre Endwert der Methanbildungsrate mit höherer Wasservorbeladung später erreicht wird und selbst kleine Anteile an Wasser eine Hemmung der Reaktionsrate bewirken.

Einfluss von adsorbiertem Wasser auf die intrinsische Reaktionsrate

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode vorgestellt, mit der in der thermogravimetrischen Analyse (TGA) die Wasserbeladungen des Katalysators unter Reaktivgasbedingungen bestimmt werden konnten. Aus den Messwerten wurden Isothermen nach Astakhov und Dubinin bestimmt, mit denen die Messpunkte gut abgebildet werden konnten. Die Kinetik der Ad-/Desorption wurde mit einem k_{LDF} -Modell abgebildet und das pseudohomogene isotherme Reaktormodell um die Katalysatoroberfläche als Festphase erweitert. Die Modellierung des stufenartig abnehmenden Wasserdampfpartialdrucks (40 % H_2 , 10 % CO_2 , 25 % H_2O , Rest N_2/He -> 40 % H_2 , 10 % CO_2 , Rest N_2/He) kann die verzögert ansteigenden Methanbildungsrate im isothermen Reaktor nachbilden. Es konnte gezeigt werden, dass die instationären kinetischen Einflüsse durch die Wasserbeladung auf der Oberfläche des Katalysators von der Wasseraufnahmekapazität, der Kinetik der Ad-/Desorption und der Länge des Festbettreaktors abhängig sind.

Untersuchungen zur instationären Betriebsweise eines wandgekühlten Rohrreaktors

Zur Beobachtung des instationären Verhaltens bei Lastwechsel ist es notwendig, dass das Modell eine zuverlässige Voraussage der stationären Anfangs- und Endbedingungen liefert. Hierfür wurde ein eindimensionales pseudohomogenes Reaktormodell verwendet. Zur experimentellen Validierung des stationären Modells wurde mit zwei Gasgemischen sowohl das Temperaturprofil als auch der CO_2 -Umsatz bei drei verschiedenen Volumenströmen gemessen. Die axiale Wärmeleitfähigkeit beeinflusst das Temperaturprofil bei niedrigen Volumenströmen, dieser Einfluss ist aber bei hohen Volumenströmen vernachlässigbar. Weiterhin wird die Hotspottemperatur unterschätzt, wohingegen die Umsätze bei höheren Volumenströmen überschätzt werden. Es ist davon auszugehen, dass beide Beobachtungen aus den Bedingungen erwachsen sind, mit der die zugrundeliegende Kinetik ermittelt wurde und auf den

inhibierenden Einfluss des Wassers zurückzuführen ist. Daher wurde ein empirischer Aktivitätsfaktor A mit in den kinetischen Ansatz aufgenommen, der abhängig vom Wasserdampfpartialdruck die Reaktionsrate korrigiert.

Zur Interpretation der instationären Versuche wurde das Verhalten einzelner für den kinetischen Ansatz relevanter Komponenten (CO_2 , H_2 und H_2O) auf den Reaktor untersucht. Es zeigte sich, dass auch ohne Reaktion die Adsorptionenthalpien aller drei Stoffe im instationären Temperaturprofil bedeutsam sind und zur Erwärmung des Katalysators führen.

Bei stufenartig ansteigender Last (ansteigender Volumenstrom um Faktor 7) wurde eine Absenkung der Hotspottemperatur mit anschließendem Anstieg auf die stationäre Endtemperatur beobachtet. Das Modell hingegen prognostiziert einen sofortigen Temperaturanstieg, der zudem in kürzerer Zeit den stationären Wert erreicht. Ein weiteres Reaktormodell wurde vorgestellt (nachfolgend k_{LDF} -Modell), bei dem das pseudohomogene Modell (nachfolgend Standardmodell) um eine heterogene Phase (Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche) erweitert wurde. Durch die Berücksichtigung der Wasserbeladung konnte der experimentell beobachtete Trend der Temperaturänderung am Hotspot abgebildet werden. Das Absinken der Temperatur kommt dadurch zustande, dass bei niedriger Last der Umsatz und damit auch die Wasserbeladung am Hotspot größer sind als bei hoher Last an gleicher Reaktorposition. Durch den Umschaltvorgang muss überschüssiges Wasser vom Katalysator erst desorbieren, damit sich der neue stationäre Zustand einstellen kann. In der Zwischenzeit hemmt die erhöhte Wasserbeladung die Reaktionsrate, während gleichzeitig die Wärmeabfuhr durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit verbessert wird, was eine Temperaturabsenkung bewirkt. Durch die sukzessive Desorption des überschüssigen Wassers steigt die Reaktionsrate und damit die Hotspottemperatur auf den stationären Endwert an. Der Temperaturverlauf am Hotspot, der sich gegenüber dem Standardmodell langsamer ausbildet, sowie die Veränderung der Gasanteile der Edukte und Produkte können am besten durch einen k_{LDF} -Wert von 0,05 abgebildet werden.

Senkt man den Volumenstrom ebenfalls stufenartig um den Faktor 7, zeigen die experimentellen Ergebnisse und das Standardmodell einen entgegengesetzten Trend. Während die Hotspottemperatur im Standardmodell auf ihren stationären Wert absinkt, steigt die Hotspottemperatur im Versuch kurz an und sinkt erst anschließend auf den Endwert. Bei hoher Last sind die Umsätze im vorderen Reaktorbereich geringer als bei niedriger Last. Gegenüber dem stationären Zustand bei niedriger Last ist die Reaktionsrate somit erhöht, da Wasser, das die Reaktion inhibiert, erst noch durch die Reaktion gebildet werden muss. Parallel wird die Wärmeabfuhr durch die geringere Strömungsgeschwindigkeit gesenkt. Beides führt wiederum zu einer Temperaturerhöhung. Durch die Bildung von Wasser und einer darauffolgenden Abnahme der Reaktionsrate hin zum stationären Wert sinkt die Hotspottemperatur auf den stationären Wert. Das k_{LDF} -Modell gibt aufgrund der Berücksichtigung der Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche die experimentellen Daten wesentlich besser wieder (Temperaturprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten, Verlauf der Hotspottemperatur, Gaskonzentrationen am Reaktorausgang) als das Standardmodell. Jedoch weichen die Temperaturprofile kurz nach dem Umschaltvorgang auch mit dem k_{LDF} -Modell im mittleren und hinteren Reaktorbe-

reich ab. Um das instationäre Reaktorverhalten im Modell besser an die experimentellen Beobachtungen anzupassen, wäre es notwendig eine weitere heterogene Phase, die die Beladung von CO_2 berücksichtigt, einzufügen.

Durch die Implementierung der Wasserbeladung wird ein „träges“ Element in die Massenbilanz der instationären Reaktormodellierung eingefügt, welches die Einstellung des stationären Zustandes und damit den Umschaltvorgang beeinflusst. Während das pseudohomogene Standardmodell lediglich die Konzentration des Wassers in der Gasphase in Betracht zieht, die über den konvektiven Term einer schnellen Änderung unterzogen ist, wird im k_{LDF} -Modell berücksichtigt, dass eine größere Menge Wasser auf der Katalysatoroberfläche gespeichert ist, das nach dem Umschaltvorgang über mehrere Minuten die Reaktionsrate und damit auch den instationären Betrieb beeinflusst.

Die Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst das Umschaltverhalten, selbst wenn die Umschaltdauer auf 10 Minuten ausgedehnt wird. Bei zunehmender Umschaltdauer wird der instationäre Einfluss der Wasseradsorption schwächer. Jedoch ist er auch noch bei einer Umschaltdauer von 30 Minuten zu erkennen, weshalb der instationäre Hotspotverlauf durch das trägere k_{LDF} -Modell besser abgebildet wird.

Im Anfahrverhalten zeigt sich experimentell ein starkes Überschwingen der Temperatur, das durch die Adsorptionenthalpie der Edukte und die (im Vergleich zum stationären Zustand) höhere Reaktionsrate aufgrund des fehlenden Wassers, das erst durch die Reaktion gebildet werden muss, hervorgerufen wird. Das k_{LDF} -Modell kann dieses Verhalten zwar im Trend abbilden, jedoch wird deutlich, dass für eine korrekte Abbildung sowohl die Adsorptionenthalpien als auch die Kapazität des Katalysators hinsichtlich der Edukte H_2 und CO_2 nötig sind. Das Standardmodell berücksichtigt ausschließlich die Wärmekapazität des Katalysators, weshalb es das instationäre Verhalten (Temperaturprofile, Durchbruchzeiten, Umsatzverlauf) nicht nachbilden kann und schneller als das Experiment einen stationären Zustand voraussagt. Abweichungen in den Durchbruchzeiten des k_{LDF} -Modells sind darauf zurückzuführen, dass die Ausgangsbeladung des Katalysators mit Wasser nicht bekannt ist, da der Katalysator nicht wasserfrei vorliegt und die Speicherkapazitäten des Katalysators für H_2 und CO_2 nicht berücksichtigt werden.

Modellierung des Zündverhaltens

Für einen wandgekühlten Rohrreaktor (Durchmesser 2 cm) wurde ein instationärer Lastwechselvorgang mit dem Standardmodell und dem k_{LDF} -Modell modelliert. Die instationären Temperaturprofile der beiden Modelle verlaufen im Trend gegensätzlich. Während beim Standardmodell ohne Berücksichtigung der Wasseradsorption die Trägheit, die durch die Wärmekapazität des Reaktors hervorgerufen wird, entscheidend auf den instationären Temperaturverlauf einwirkt, dominiert im k_{LDF} -Modell die Trägheit durch die erhöhte Wasserbeladung auf dem Katalysator. Für die gewählten Versuchsbedingungen ist festzuhalten, dass der instationäre Einfluss auf das Zündverhalten gering ist und der Unterschied zwischen den Modellen primär im Verlauf des Temperaturprofils der instationären Betriebsphase liegt und weniger in den prognostizierten maximalen Wandtemperaturen. Durch

die gute Wärmeabfuhr des Reaktors kann eine Simulation bei anderen Ausgangsbedingungen möglicherweise einen größeren Effekt vorhersagen.

Fazit und Ausblick

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass instationäre kinetische Effekte einen Einfluss auf die Betriebsweise eines wandgekühlten Festbettreaktors zur CO₂-Methanisierung haben und diese Effekte insbesondere für die Simulation dynamischer Reaktorsysteme nicht zu vernachlässigen sind.

Die Partialdruckvariationen unter isothermen Bedingungen zeigten, dass der größte Einfluss auf das instationäre Verhalten durch die träge Änderung der Wasserkonzentration auf der Katalysatoroberfläche verursacht wird. Da Wasser die Reaktion hemmt bzw. verlangsamt, besitzt die Wasserbeladung einen direkten Einfluss auf die Methanbildungsrate und damit den Umsatz sowie die Wärmefreisetzung der Reaktion. Die Untersuchungen zeigen, dass bei Änderungen der Eingangsgaszusammensetzung sich die Konzentrationen auf der Katalysatoroberfläche nicht sofort im Gleichgewicht mit der fluiden Phase befinden. Die Menge adsorbierter Spezies und die Ad-/Desorptionsvorgänge führen bei einer instationären Betriebsweise zu einer weiteren Trägheit des Reaktors, die berücksichtigt werden muss. Ein stationärer kinetischer Ansatz muss daher für den instationären Prozess immer auf seine Zuverlässigkeit hin validiert werden.

Für den polytropen Rohrreaktor zeigt sich, dass die Wasserbeladung der Katalysatoroberfläche, die hier den dominierenden instationären kinetischen Effekt darstellt, als träges Element in der Reaktormodellierung berücksichtigt werden muss, um den instationären Temperaturverlauf im Reaktor abzubilden zu können. Bei Lastwechsel beeinflusst die Trägheit der Kinetik, hervorgerufen durch die Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche, das instationäre Temperaturprofil stärker als die Wärmekapazität des Katalysators. Das bedeutet eine Trendumkehr in der Voraussage instationärer Temperaturprofile bei Lastwechsel, was sich wiederum auf die Berechnung des Zündpunktes und die Restriktionen für einen sicheren Reaktorbetrieb auswirkt.

Weiterhin ist festzuhalten, dass das Modell ohne Adsorption keine trägen Effekte im instationären Reaktorbetrieb berücksichtigt, mit Ausnahme der Wärmekapazität des Katalysators. Daher kann es keine der beobachteten instationären Effekte nachbilden und ist für die Vorhersage des Lastwechsel- sowie des Anfahrverhaltens ungeeignet. Die Berücksichtigung der Wasserbeladung auf der Oberfläche verbessert die Beschreibung instationärer Vorgänge, jedoch ist für den Anfahrvorgang oder hochdynamische Untersuchungen eine Berücksichtigung der Eduktbeladungen auf dem Katalysator und der Adsorptionenthalpien der beteiligten Spezies zusätzlich notwendig, um das Verhalten des Reaktors besser nachbilden zu können.

Für weitergehende Untersuchungen sollten daher zusätzlich neben der Adsorptionenthalpien auch Adsorptionisothermen von Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser in Abhängigkeit der anderen Spezies erstellt und in das Modell implementiert werden. Um den instationären Einfluss auf den kinetischen Ansatz abschätzen zu können, sollte weiterhin eine Methode entwickelt werden, die eine Korrelation zwischen der Speicherkapazität auf dem Katalysator und der Reaktionsrate beinhaltet.

7 Summary and outlook

Background

Today, oil, gas and coal provide by far the energy required for the world economies. As the energy demand of emerging economies is increasing due to their growing economies and population, fossil fuels probably remain the backbone of the energy supply at least in the near future. This will lead to an increase of CO₂ emissions and reinforces the climate change. Thus, the substitution of fossil fuels by renewable energy sources is one of the important tasks during the next decades. However, the main drawback of the renewables is still the gap in demand and supply. Wind and solar power illustrate this conflict in a particular and clear manner. In times of low winds and low or no sun radiation, electricity production lacks the demand, whereas on the other hand windy and sunny periods may yield a surplus of available electrical energy that cannot be stored and is therefore wasted. Hence, energy storage is necessary to balance the fluctuating production and the continuously ongoing consumption.

A promising development is the Power-to-Gas (PtG) technology. Herein, hydrogen is produced via electrolysis of water with renewable energy in the first step. However, hydrogen storage is expensive, and the volumetric energy density is low compared to other chemical energy sources as methane. Due to a subsequent conversion of H₂ with CO₂ to methane (synthetic natural gas, SNG) the energy density is enhanced and the transport and storage infrastructure of the natural gas grid can be used. Furthermore, SNG can substitute natural gas in existing applications, e.g. for heat and power production.

To reduce the investment costs of PtG-plants, hydrogen storage can be significantly minimized by dynamic operation of the methanation reactor. However, this mode of operation is challenging because methanation is a highly exothermic reaction and the generated heat must be removed reliably to avoid a thermal runaway of the reactor. For dynamic operation, the respective literature describes several phenomena which affect stable reactor operation, e.g. wrong-way behavior, steady-state multiplicity and travelling hotspots. For the design of the reactor and the prediction of such phenomena, only steady-state kinetics are used in computer modeling, although the literature reports on transient kinetic effects in methanation. As the catalyst behaves differently in transient compared to steady-state operation, it is necessary to develop a reactor model which considers the transient kinetic behavior. Furthermore, a reliable dynamic methanation model which uses steady-state kinetics has to be verified on transient kinetic effects occurring on the catalyst surface.

Scope and objective of this work

It was the aim of this work to gain further insight in the dynamic behavior of the catalytic methanation reaction. Therefore, steady-state kinetic and transient kinetic effects under isothermal conditions were investigated. Furthermore, the dynamic operation of a polytropic wall-cooled fixed-bed reactor was experimentally studied and modeled.

The kinetic experiments, both steady-state and transient, were performed in an oil-tempered wall-cooled fixed-bed reactor with a diameter of 1.4 cm. Therefore, dilution of the commercial Ni-catalyst was necessary to ensure isothermal conditions ($\Delta T < 1$ K). The steady-state kinetic

data were fitted with a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) approach. The experiments were conducted in a temperature range from 170 to 230 °C with syngas consisting of CO₂ (4 - 20 %), H₂ (5 - 80 %) and H₂O (0 - 45 %) as well as CH₄ (0 - 25 %). The experiments were performed at a total pressure of 1 bar and nitrogen was added to adjust the concentrations.

The transient kinetic experiments were conducted by a step-change of the partial pressures of CO₂, H₂ and H₂O. Here, the time that the catalyst needed to respond to the new conditions was investigated. Therefore, a rising or decreasing partial pressure step-change of each individual component just like a stoichiometric partial pressure change and a reaction start with a H₂/CO₂-mixture were observed. Furthermore, the start-up behavior of the catalyst was investigated as function of water loading of the catalyst.

Adsorption of water on the catalyst surface under reaction conditions was studied via thermogravimetric analysis (TGA). Hereby adsorption isotherms were measured and implemented in the transient reactor model.

A one-dimensional polytropic reactor model was developed by applying the measured steady-state kinetics as well as correlations taken from the literature. The model was validated and adjusted using the experimental measurements of the temperature profile and the CO₂-conversion under different volumetric flow rates. For transfer of the results into technical scale, the wall-cooled fixed-bed reactor geometry had to meet certain requirements. Thus, the reactor was set to a diameter of 2 cm and a length of 0.9 m and an undiluted catalyst fixed-bed was placed into the reactor. Two defined gas compositions were used: i) hydrogen was added to pure CO₂ in the stoichiometric amount required in methanation and ii) hydrogen was added to purified biogas, which consists only of CO₂ and CH₄, in the stoichiometric amount required in methanation.

Various load change experiments were conducted and compared to data obtained with the model. Transient effects that the model could not explain were investigated and assessed. A solid (heterogeneous) phase was implemented into the pseudo-homogeneous one-dimensional model; this allowed the consideration of the water adsorption on the catalyst surface. Changes in the water loading of the catalyst surface in dynamic operation were discussed and estimated with regard to the ignition temperature of the reactor.

Results of the kinetic investigations

A LHHW approach has been applied to describe the intrinsic steady-state kinetics. Inhibition effects are considered by the adsorption term in the denominator of the LHHW approach. Here, the feed gases CO₂, H₂ as well as H₂O inhibit the reaction rate. The experimental data gave no evidence that methane has an effect on the kinetics. The reaction order of CO₂ and of H₂ were determined to $n = 0.5$, respectively. This indicates a dissociative adsorption for both gases on the catalyst surface. Also, the reaction order of water was determined to $n = 0.5$; however, the mechanistic meaning remains unclear.

In the transient kinetic experiments, the response of the catalyst after a step-change of the partial pressure was observed. Here, the response on the gas composition in the transient period and the time required to adjust on the new conditions is important. This data can be compared to the time the steady-state kinetic predicts.

A partial pressure increase of CO₂ leads to a delayed adjustment of methane formation and the water formation shows an overshoot at the same time. The steady-state is reached after approx. two minutes. With a decreasing CO₂ partial pressure the methane formation drops slowly during the following three minutes because hydrogenation of the remaining surplus carbon intermediates takes place on the catalyst surface with the excess hydrogen.

A step-change of hydrogen yields to a faster adjustment on the new conditions (30 - 60 s) compared to the changing of the CO₂ partial pressure. The enrichment of hydrogen leads to a short overshoot of methane formation and a slow increase of the water formation towards the steady-state. A decreasing hydrogen partial pressure induces a drop in the methane formation with a subsequent increase in time to steady-state behavior.

The transient methanation kinetics is mainly affected by a drop of the partial pressure of water. In this case the system needs seven minutes until the water and methane concentrations at the reactor outlet reached steady-state conditions. This is caused by the excess of adsorbed water on the catalyst surface, which lowers the reaction rate. The reaction rate reaches steady-state conditions not before the surplus of water is desorbed.

A partial pressure step-change of H₂ and CO₂ at the same time and ratio leads to a fast adjustment of the new conditions (approx. 30 s). For the catalyst, the time period needed to reach steady-state is longer after the step-change of one component compared to a step-change of both educts with consistent ratio. In load change experiments, where the partial pressures of H₂ and CO₂ are both changed in the same ratio, the transient kinetic effects are mainly influenced by the changing water load of the catalyst.

For a catalyst preloaded with N₂/H₂O, the start-up experiments showed that the steady-state of methane formation depends on the amount of water loading. The higher the water loading the later the steady-state methane formation rate is reached. Note that even small amounts of water strongly inhibit the reaction rate.

Influence of adsorbed water on the intrinsic reaction rate

Herein, a method was developed and presented that allows the estimation of the water loading of the catalyst under reactive conditions by means of thermogravimetric analysis. The measured data were used to determine the isotherms, following the approach of Astakhov and Dubinin, and a good agreement with the experimental results was found. The kinetics of ad-/desorption was modeled with a k_{LDF} -model. The pseudo homogeneous model was extended with the catalyst surface treated as a solid phase. This work reveals that the modeling of the stepwise decreasing partial pressure of water vapor (40 % H₂, 10 % CO₂, 25 % H₂O, rest N₂/He -> 40 % H₂, 10 % CO₂, rest N₂/He) is capable of reproducing the delayed increasing methane formation rate in the isothermal reactor. It is shown that the transient kinetic effects due to the water loading on the surface of the catalyst depend on the water adsorption capacity, the kinetics of ad-/desorption and the length of the fixed bed reactor.

Investigations on the dynamic operation of a wall-cooled fixed-bed reactor

Prior to study the transient behavior of the reactor during load changes, the model had to provide a reliable prediction of the initial and final steady-state conditions. For this purpose, a one-dimensional pseudo homogeneous reactor model was used. The experimental validation of the steady-state model was conducted with two gas mixtures, pure CO₂ with a stoichiometric amount of hydrogen and diluted CO₂ containing a stoichiometric amount of hydrogen. Both gas mixtures were investigated at three different volumetric flow rates. Hereby, the temperature profile and the CO₂ conversion were measured and compared with the model. Data analysis has revealed that the thermal conductivity affects the temperature profile at low volumetric flows, but this influence is negligible at high volumetric flow rates. Furthermore, the hotspot temperature is underestimated, whereas the turnovers are overestimated at higher volumetric flow rate. It can be assumed that both observations derive from the conditions at which the underlying kinetics were determined, i.e. the LHHW approach was determined at low conversions. Therefore, the low water formation and, thus, the inhibiting effect was neglected. Hence, the hotspot temperature is too low and underestimated in the model. Furthermore, the inhibition of water was determined at constant H₂ and CO₂ partial pressures (40 % H₂, 10 % CO₂). These partial pressures become lower in the middle and rear part of the reactor at high CO₂ conversions. Due to competing adsorption, it seems reasonable that the inhibition caused by water at higher conversions and decreasing reactant partial pressures is stronger than predicted by the kinetic approach used in this work. Therefore, an empirical activity factor A has been included in the kinetic approach to correct the reaction rate depending on the water vapor partial pressure.

To comprehend the transient experiments, the influence of the individual components relevant to the kinetic approach (CO₂, H₂ and H₂O) was investigated. It was found that even without reaction, the adsorption enthalpies of all three gases are significant with regard to the transient temperature profile and lead to a heating of the catalyst.

By increasing the load stepwise (increasing volumetric flow rate by a factor of 7), a decrease in hotspot temperature occurred which was accompanied by an increase to the final temperature (steady-state). In contrast, the model predicted an instant increase in the hotspot temperature. Additionally, the steady-state value was reached in a shorter time. Thus, an advanced reactor model was developed (hereafter k_{LDF} -model), that added a heterogeneous phase (water loading on the catalyst surface) to the pseudo homogeneous model (hereafter labeled standard model). Herein, it is shown that by taking the water loading into account, the experimentally observed trend of the temperature behavior at the hotspot can be reproduced. The decrease in temperature is a result of the fact that, for the same reactor position, at low volumetric flow rate the conversion and, thus, the water loading at the hotspot are higher than at high volumetric flow rate. Due to the switching process, excess water must desorb from the catalyst before the new steady-state can be established. In the meantime, the increased water loading inhibits the reaction rate, while at the same time heat removal is improved by the higher flow velocity. Both effects result in a temperature decrease. The successive desorption of the excess water increases the reaction rate and thus raise the hotspot temperature to the steady-state value. The time-related temperature profile at the hotspot is changed more slowly than

in the standard model. The change of the gas fractions at the reactor outlet can be represented best by a k_{LDF} -model value of 0.05.

If the volume flow rate is also lowered stepwise by a factor of 7, the experimental results and the standard model show an opposite trend. While the hotspot temperature in the standard model drops to a steady-state value, a temporary rise of the hotspot temperature occurs in the experiment that drops to its final value. At high load, the conversions of CO_2 in the front region of the reactor are lower than at low load. Compared to the steady-state at low load, the reaction rate is increased, because water - an inhibitor of the reaction - has to be initially formed by the reaction. In parallel, heat removal is hindered due to the lower flow rate. Both factors in turn lead to an increase of the hotspot temperature. Due to the formation of water and a subsequent decrease of the reaction rate towards the steady-state value, the hotspot temperature decreases to the steady-state value too. As the water loading on the catalyst surface is considered in the k_{LDF} -model, this approach reproduces the experimental data much better (temperature profiles at different times, course of the hotspot temperature, gas concentrations at the reactor outlet) than the standard model. However, in the k_{LDF} -model the temperature profiles shortly after the switching process also deviate in the middle and rear parts of the reactor. In order to close the deviation between the transient reactor behavior in the model and the experimental observations, it is necessary to implement another heterogeneous phase that takes the catalyst loading of CO_2 into account.

The implementation the water loading has added an "inert" element to the mass balance of the transient reactor modeling; this affects the switching process and the transient reactor behavior. While the pseudohomogeneous standard model only considers the concentration of water in the gas phase, which is subject to rapid change via the convective term, the k_{LDF} -model considers that a larger amount of water is stored on the catalyst surface. This influences the reaction rate and thus also the transient operation for several minutes after the switching process. The water loading on the catalyst surface affects the transient behavior, even if the switching time is extended to 10 minutes. With increasing switchover time, the transient influence of the water adsorption becomes weaker. However, it can still be observed at a switching time of 30 minutes. The transient hotspot behavior is more accurately represented by the k_{LDF} -model.

For the start-up behavior, a strong overshoot of the temperature can be seen experimentally, which is caused by the adsorption enthalpy of the reactants and the higher reaction rate (compared to the steady state) due to the initial lack of water; at this stage H_2O has to be formed first by the reaction. This trend can be represented by the k_{LDF} -model, but it becomes clear that for more accurate agreement between model and experiment the adsorption enthalpies and the capacity of the catalyst with respect to the reactants H_2 and CO_2 have to be implemented in the model. The standard model only considers the heat capacity of the catalyst. Therefore, it cannot project the transient behavior (temperature profiles, breakthrough times, conversion) and predicts a shorter time to reach the steady-state than the experiment. Deviations in the breakthrough times of the k_{LDF} -model compared to the experimental data are caused by the fact that the initial water loading of the catalyst is unknown since the catalyst is

not completely free from water and the storage capacities of the catalyst for H₂ and CO₂ are not considered.

Modeling of ignition behavior

For a wall-cooled tubular reactor (diameter 2 cm), a transient load change process was modeled with the standard model and the k_{LDF} -model, respectively. The data show that their transient temperature profiles are opposite in trend. In the standard model without consideration of water adsorption, the thermal inertia caused by the heat capacity of the reactor has a significant effect on the transient temperature profile. However, in the k_{LDF} -model the inertia caused due to the increased water loading on the catalyst dominates. For the selected experimental conditions, it has to be noted that the transient influence on the ignition behavior is small. The difference between both models arises primarily from the transient temperature profiles and to a lesser extent from the predicted maximum cooling temperatures. Due to the good heat removal of the reactor, a simulation may be able to predict a larger effect under different initial conditions.

Conclusion and outlook

This work shows that transient kinetic effects affect the operation of a wall-cooled fixed-bed reactor for CO₂ methanation. These effects have to be considered for computer-assisted simulations of dynamic reactor systems.

The partial pressure variations under isothermal conditions show that the main influence on the transient behavior is caused by the inertial change of the water concentration on the catalyst surface. Since water inhibits or slows down the reaction, the water loading has a direct effect on the methane formation rate and thus on the conversion and heat release of the methanation reaction. When a change of the gas composition occurs, the concentrations on the catalyst surface do not adjust to equilibrium with the fluid phase immediately. The amount of adsorbed species and the adsorption/desorption processes lead to a further inertia of the reactor in transient operation, which has to be considered. Therefore, a steady-state kinetic approach must always be validated on its reliability with regard to transient processes.

In a polytropic tubular reactor the water loading of the catalyst surface, which represents the dominant transient kinetic effect here, has to be considered as an inertial element in the reactor modeling. In this way, the model can predict the transient temperature profile in the reactor during operation. During load changes, the inertia of the kinetics, caused by the water loading on the catalyst surface, affects the transient temperature profile to a larger extent than the heat capacity of the catalyst. Hence, the transient temperature profiles are predicted in a reversed manner at load change. Consequently, transient kinetic effects affect the calculation of the ignition point and the restrictions for safe reactor operation.

Furthermore, it should be noted that a model without considering adsorption on the catalyst surface does not account for any inertial effects in transient reactor operation, except for the heat capacity of the catalyst. Therefore, it is incapable to describe any of the observed transient effects and is unsuitable for predicting load cycling as well as start-up behavior. The consideration of the water loading on the surface improves the description of transient processes significantly.

For an accurate reproduction of the start-up behavior or highly dynamic studies, it is also necessary to take all the reactant loadings on the catalyst and the adsorption enthalpies of the species involved into account. For further investigations, adsorption isotherms of hydrogen, carbon dioxide and water, depending on the species that are able to adsorb on the catalyst surface, should be determined and implemented in the model as well as the adsorption enthalpies. Furthermore, a method should be developed which includes a correlation between the storage capacity on the catalyst and the reaction rate to estimate the transient influence on the kinetic approach.

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Sterner and I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [2] P. Friedlingstein *et al.*, Global Carbon Budget 2019, *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 11, no. 4, pp. 1783–1838, 2019, doi: 10.5194/essd-11-1783-2019.
- [3] A. Jess, What might be the energy demand and energy mix to reconcile the world's pursuit of welfare and happiness with the necessity to preserve the integrity of the biosphere?, *Energy Policy*, vol. 38, no. 8, pp. 4663–4678, 2010, doi: 10.1016/j.enpol.2010.04.026.
- [4] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, and D. Stolten, Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 12, pp. 4285–4294, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.123.
- [5] International Energy Agency (IEA), *Key World Energy Statistics 2020*, 2020.
- [6] A. Malara, P. Frontera, P. Antonucci, and A. Macario, Smart recycling of carbon oxides: Current status of methanation reaction, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 26, p. 100376, 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100376.
- [7] Umweltbundesamt, *Erneuerbare Energien in Deutschland: Daten zur Entwicklung im Jahr 2019*, 2020.
- [8] E. Inkeri, T. Tynjälä, and H. Karjunen, Significance of methanation reactor dynamics on the annual efficiency of power-to-gas -system, *Renewable Energy*, vol. 163, pp. 1113–1126, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2020.09.029.
- [9] X. Liang, Emerging Power Quality Challenges Due to Integration of Renewable Energy Sources, *IEEE Trans. on Ind. Applicat.*, vol. 53, no. 2, pp. 855–866, 2017, doi: 10.1109/TIA.2016.2626253.
- [10] M. Lynch, M. T. Devine, and V. Bertsch, The role of power-to-gas in the future energy system: Market and portfolio effects, *Energy*, vol. 185, pp. 1197–1209, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.07.089.
- [11] N. Hartmann, L. Eltrop, N. Bauer, J. Salzer, S. Schwarz, M. Schmidt, *Stromspeicherpotentiale für Deutschland*, *Zentrum für Energieforschung Stuttgart*, 2012.
- [12] J. Töpler and J. Lehmann, *Hydrogen and Fuel Cell*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [13] 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.
- [14] W. J. Lee *et al.*, Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review, *Catalysis Today*, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [15] R. Try, A. Bengaouer, P. Baurens, and C. Jallut, Dynamic modeling and simulations of the behavior of a fixed-bed reactor-exchanger used for CO₂ methanation, *AIChE J.*, vol. 64, no. 2, pp. 468–480, 2018, doi: 10.1002/aic.15874.
- [16] G. Tauer, C. Kern, and A. Jess, Transient Effects during Dynamic Operation of a Wall-Cooled Fixed-Bed Reactor for CO₂ Methanation, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 2401–2409, 2019, doi: 10.1002/ceat.201900367.

- [17] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Übereinkommen von Paris. [Online]. Available: https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/paris_abkommen_bf.pdf 10.11.2020
- [18] G. H. Oettinger, *Energiefahrplan 2050*, Luxemburg: Amt für Veröff. der Europ. Union, 2012.
- [19] L. Wang *et al.*, Power-to-methane via co-electrolysis of H₂O and CO₂: The effects of pressurized operation and internal methanation, *Applied Energy*, vol. 250, pp. 1432–1445, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.05.098.
- [20] BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V., Erdgas: Zahlen, Daten, Fakten, 2019.
- [21] Untertage Gasspeicherung in Deutschland, *Erdgas Erdöl Kohle*, vol. 136, no. 11, pp. 20–25, 2020.
- [22] M. Jentsch, T. Trost, and M. Sterner, Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario, *Energy Procedia*, vol. 46, pp. 254–261, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.180.
- [23] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V., DVGW G260 (A), 2013.
- [24] J. Ivy, Summary of Electrolytic Hydrogen Production: Milestone Completion Report, 2004.
- [25] 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.
- [26] G. Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2039–2061, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.010.
- [27] Ø. Ulleberg, T. Nakken, and A. Eté, The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 1841–1852, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.077.
- [28] C. Wulf, J. Linßen, and P. Zapp, Review of Power-to-Gas Projects in Europe, *Energy Procedia*, vol. 155, pp. 367–378, 2018, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.041.
- [29] S. Hänggi *et al.*, A review of synthetic fuels for passenger vehicles, *Energy Reports*, vol. 5, pp. 555–569, 2019, doi: 10.1016/j.egypr.2019.04.007.
- [30] A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S. W. Cha, and S. B. Krishna Moorthy, Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation, *Nanomaterials and Energy*, vol. 8, no. 1, pp. 2–22, 2019, doi: 10.1680/jnaen.18.00009.
- [31] D. Parigi, E. Giglio, A. Soto, and M. Santarelli, Power-to-fuels through carbon dioxide Re-Utilization and high-temperature electrolysis: A technical and economical comparison between synthetic methanol and methane, *Journal of Cleaner Production*, vol. 226, pp. 679–691, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.087.
- [32] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, and A. Faaij, Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 1, pp. 87–112, 2012, doi: 10.1016/j.pecs.2011.05.001.

-
- [33] G. Reiter and J. Lindorfer, Evaluating CO₂ sources for power-to-gas applications – A case study for Austria, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 10, pp. 40–49, 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.03.003.
- [34] F. D. Meylan, F.-P. Piguet, and S. Erkman, Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives, *Journal of Energy Storage*, vol. 11, pp. 16–24, 2017, doi: 10.1016/j.est.2016.12.005.
- [35] P. Adler, Ed., *Studie Einspeisung von Bioas in das Erdgasnetz*, 5th ed., Gülzow: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe, 2014.
- [36] T. Trost, S. Horn, M. Jentsch, and M. Sterner, Erneuerbares Methan: Analyse der CO₂-Potenziale für Power-to-Gas Anlagen in Deutschland, *Zeitschrift für Energiewirtschaft*, vol. 36, no. 3, pp. 173–190, 2012, doi: 10.1007/s12398-012-0080-6.
- [37] O. Kurt, T. Götze, J.A. Schönrock, Das e-gas Projekt am Biogasanlagenstandort in Werlte, *gwf-Gas*, pp. 304–308, 2014.
- [38] R. Anghilante *et al.*, Innovative power-to-gas plant concepts for upgrading of gasification bio-syngas through steam electrolysis and catalytic methanation, *Energy Conversion and Management*, vol. 183, pp. 462–473, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.101.
- [39] M. Thema, F. Bauer, and M. Sterner, Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 112, pp. 775–787, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [40] M. Fasihi, O. Efimova, and C. Breyer, Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants, *Journal of Cleaner Production*, vol. 224, pp. 957–980, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- [41] H. D. Willauer, F. DiMascio, D. R. Hardy, and F. W. Williams, Feasibility of CO₂ Extraction from Seawater and Simultaneous Hydrogen Gas Generation Using a Novel and Robust Electrolytic Cation Exchange Module Based on Continuous Electrodeionization Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 31, pp. 12192–12200, 2014, doi: 10.1021/ie502128x.
- [42] M. D. Eisaman, K. Parajuly, A. Tuganov, C. Eldershaw, N. Chang, and K. A. Littau, CO₂ extraction from seawater using bipolar membrane electrodialysis, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, p. 7346, 2012, doi: 10.1039/c2ee03393c.
- [43] J. S. P. Sabatier, Direct hydrogenation of oxides of carbon in presence of various finely divided metals, *CR Acad Sci*, 1902.
- [44] A. Jess and P. Wasserscheid, *Chemical technology: An integrated textbook*, Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [45] S. Bajohr, M. Götze, F. Graf, F. Ortloff, Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur, *gwf-Gas*, pp. 203–210, 2011.
- [46] L. Jürgensen, E. A. Ehimen, J. Born, and J. B. Holm-Nielsen, Utilization of surplus electricity from wind power for dynamic biogas upgrading: Northern Germany case study, *Biomass and Bioenergy*, vol. 66, pp. 126–132, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.02.032.
- [47] 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.

- [48] 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.
- [49] S. Rönsch, S. Matthischke, M. Müller, and P. Eichler, Dynamische Simulation von Reaktoren zur Festbettmethanisierung, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 8, pp. 1198–1204, 2014, doi: 10.1002/cite.201300046.
- [50] J.H. Jensen, J.M. Poulsen, N.U. Andersen, From coal to clean energy, *Nitrogen + syngas*, 2011.
- [51] K. Ghaib, *Das Power-to-Methane-Konzept*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017.
- [52] K. Ghaib, Numerische Simulationen der katalytischen Methanisierung von CO₂ in einem pseudo-homogenen Strömungsrohr, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 88, no. 8, pp. 1102–1108, 2016, doi: 10.1002/cite.201500180.
- [53] J. Bremer and K. Sundmacher, Operation range extension via hot-spot control for catalytic CO₂ methanation reactors, *React. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 1019–1037, 2019, doi: 10.1039/C9RE00147F.
- [54] J. Lefebvre, M. Götz, S. Bajohr, R. Reimert, and T. Kolb, Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation, *Fuel Processing Technology*, vol. 132, pp. 83–90, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.10.040.
- [55] J. Kopyscinski, Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor: Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects, *Dissertation*, 2010.
- [56] J. Witte, A. Calbry-Muzyka, T. Wieseler, P. Hottinger, S. M. Biollaz, and T. J. Schildhauer, Demonstrating direct methanation of real biogas in a fluidised bed reactor, *Applied Energy*, vol. 240, pp. 359–371, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.230.
- [57] J. Lefebvre, S. Bajohr, and T. Kolb, Modeling of the transient behavior of a slurry bubble column reactor for CO₂ methanation, and comparison with a tube bundle reactor, *Renewable Energy*, vol. 151, pp. 118–136, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.11.008.
- [58] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, and S. Espatolero, Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 292–312, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.130.
- [59] J. Gorre, F. Ruoss, H. Karjunen, J. Schaffert, and T. Tynjälä, Cost benefits of optimizing hydrogen storage and methanation capacities for Power-to-Gas plants in dynamic operation, *Applied Energy*, vol. 257, p. 113967, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113967.
- [60] KIT, HELMETH – Power-to-SNG mit hohem Wirkungsgrad, 2019. [Online]. Available: www.sek.kit.edu/downloads/2019-datenblatt-helmeth.pdf Stand: 06.06.2021
- [61] 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.
- [62] M. Younas, L. Loong Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, and S. Sethupathi, Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂, *Energy Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 8815–8831, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01723.
- [63] G. A. Mills and F. W. Steffgen, Catalytic Methanation, *Catalysis Reviews*, vol. 8, no. 1, pp. 159–210, 1974, doi: 10.1080/01614947408071860.

-
- [64] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, and A. Ahmad, CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects, *Green Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 2647–2663, 2015, doi: 10.1039/C5GC00119F.
- [65] A. Solis-Garcia and J. C. Fierro-Gonzalez, Mechanistic Insights into the CO₂ Methanation Catalyzed by Supported Metals: A Review, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 19, no. 6, pp. 3110–3123, 2019, doi: 10.1166/jnn.2019.16606.
- [66] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 29, pp. 22759–22776, 2015, doi: 10.1039/C4RA16114A.
- [67] C. Bartholomew, G. D. Weatherbee, G. A. Jarvi, Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts 1. in situ deactivation by H₂S of nickel and nickel bimetallics, *Journal of Catalysis*, vol. 60, no. 2, pp. 257–269, 1979, doi: 10.1016/0021-9517(79)90147-7.
- [68] M. Agnelli, M. Kolb, and C. Mirodatos, Co Hydrogenation on a Nickel Catalyst, *Journal of Catalysis*, vol. 148, no. 1, pp. 9–21, 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1180.
- [69] H. Schaper, E. Doesburg, P. Dekorte, L. Vanreijen, Thermal stabilization of high surface area alumina, *Solid State Ionics*, vol. 16, pp. 261–265, 1985, doi: 10.1016/0167-2738(85)90050-5.
- [70] 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.
- [71] X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak, and J. Szanyi, Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies, *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, pp. 6337–6349, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01464.
- [72] E. Lovell, Activating nickel catalysts for the carbon dioxide reforming of methane, *Dissertation*, 2016.
- [73] P. U. Aldana *et al.*, Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catalysis Today*, vol. 215, pp. 201–207, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.019.
- [74] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, and S. Wang, In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce 0.5 Zr 0.5 O₂, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 502–509, 2014, doi: 10.1039/C3CY00868A.
- [75] M. Marwood, R. Doepper, and A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂, *Applied Catalysis A: General*, vol. 151, no. 1, pp. 223–246, 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(96)00267-0.
- [76] S. Eckle, H.-G. Anfang, and R. J. Behm, Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 4, pp. 1361–1367, 2011, doi: 10.1021/jp108106t.
- [77] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, and P. Ruiz, Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, pp. 2–10, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.02.033.

- [78] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand, and P. Ruiz, CO₂ methanation on Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst at low temperature: "In situ" supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 41–50, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.019.
- [79] A. Cárdenas-Arenas *et al.*, Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 265, p. 118538, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118538.
- [80] C.-W. Hu, J. Yao, H.-Q. Yang, Y. Chen, and A.-M. Tian, On the Inhomogeneity of Low Nickel Loading Methanation Catalyst, *Journal of Catalysis*, vol. 166, no. 1, pp. 1–7, 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1469.
- [81] S. Rahmani, M. Rezaei, and F. Meshkani, Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 1346–1352, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.017.
- [82] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, and S. H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 4048–4058, 2016, doi: 10.1039/C6CY00478D.
- [83] E. Vesselli *et al.*, Hydrogen-Assisted Transformation of CO₂ on Nickel: The Role of Formate and Carbon Monoxide, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 402–406, 2010, doi: 10.1021/jz900221c.
- [84] A. Karelavic and P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 301, pp. 141–153, 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.02.009.
- [85] P. Bothra, G. Periyasamy, and S. K. Pati, Methane formation from the hydrogenation of carbon dioxide on Ni(110) surface--a density functional theoretical study, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 15, no. 15, pp. 5701–5706, 2013, doi: 10.1039/c3cp44495c.
- [86] F. Solymosi, Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst, *Journal of Catalysis*, vol. 68, no. 2, pp. 371–382, 1981, doi: 10.1016/0021-9517(81)90106-8.
- [87] Z. A. Ibraeva *et al.*, Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst, *Theor Exp Chem*, vol. 26, no. 5, pp. 584–588, 1991, doi: 10.1007/BF00531916.
- [88] J.L. Falconer, A. Ercüment Zagli, Adsorption and Methanation of Carbon Dioxide on a Nickel/Silica Catalyst, *Journal of Catalysis*, no. 32, pp. 280–285, 1980.
- [89] G. D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: II. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel, *Journal of Catalysis*, no. 77, pp. 460–472, 1982.
- [90] A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Y. A. Agafonov, and T. N. Myshenkova, The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts, *Pet. Chem.*, vol. 47, no. 2, pp. 75–82, 2007, doi: 10.1134/S0965544107020028.
- [91] M. P. Andersson *et al.*, Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces, *Journal of Catalysis*, vol. 255, no. 1, pp. 6–19, 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2007.12.016.

-
- [92] D. E. Peebles/D. W. Goodman/J. M. White, Methanation of carbon dioxide on nickel(100) and the effects of surface modifiers.
- [93] S. Ewald and O. Hinrichsen, On the interaction of CO₂ with Ni-Al catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.04.005.
- [94] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, and S. Kawi, A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes, *Catalysis Today*, vol. 356, pp. 471–489, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.023.
- [95] P.W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4th ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaG, 2006.
- [96] Kast, *Adsorption aus der Gasphase*: VCH Weinheim, 1988.
- [97] M. Polányi, Einiges über Adsorption und Kapillarität vom Standpunkte des II. Hauptsatzes, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 88U, no. 1, 1914, doi: 10.1515/zpch-1914-8839.
- [98] J. Müller, V. Pour, A. Regner, Specific catalytic activity of nickel in hydrogenation of carbon dioxide to methane, *Journal of Catalysis*, vol. 11, no. 4, pp. 326–335, 1968, doi: 10.1016/0021-9517(68)90055-9.
- [99] S. H. R. Maatman, A kinetic study of the methanation of CO₂ over nickel-alumina, *Journal of Catalysis*, vol. 62, no. 2, pp. 349–356, 1980, doi: 10.1016/0021-9517(80)90463-7.
- [100] J. H. Chiang and J. R. Hopper, Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, no. 2, pp. 225–228, 1983, doi: 10.1021/i300010a011.
- [101] M. Martinez Molina, C. Kern, and A. Jess, Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane in Wall-Cooled Fixed-Bed Reactors ‡, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 12, pp. 2404–2415, 2016, doi: 10.1002/ceat.201500614.
- [102] J. N. Dew, R. R. White, and C. M. Sliepcevich, Hydrogenation of Carbon Dioxide on Nickel-Kieselguhr Catalyst, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 47, no. 1, pp. 140–146, 1955, doi: 10.1021/ie50541a044.
- [103] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, W.A. de Jong, Kinetics of the Methanation of CO and CO₂ on a Nickel Catalyst, *Journal of Catalysis*, no. 28, pp. 391–402, 1973.
- [104] 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.
- [105] F. Koschany, D. Schlereth, and O. Hinrichsen, On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, pp. 504–516, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026.
- [106] Glueckauf, E., Coates, J.I., Theory of chromatography; the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *Journal of the Chemical Society*, pp. 1315–1321, 1947.
- [107] E. Glueckauf, Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, no. 0, pp. 1540–1551, 1955, doi: 10.1039/TF9555101540.
- [108] A. Schönbucher, *Thermische Verfahrenstechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002.

- [109] M. S. Shafeeyan, W. M. A. Wan Daud, and A. Shamiri, A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, no. 5, pp. 961–988, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.08.018.
- [110] H. A. Jakobsen, *Chemical reactor modeling: Multiphase reactive flows*, Berlin: Springer, 2008.
- [111] R. J. Wijngaarden and K. R. Westerterp, Do the effective heat conductivity and the heat transfer coefficient at the wall inside a packed bed depend on a chemical reaction? Weaknesses and applicability of current models, *Chemical Engineering Science*, vol. 44, no. 8, pp. 1653–1663, 1989, doi: 10.1016/0009-2509(89)80008-9.
- [112] A. P. de Wasch and G. F. Froment, Heat transfer in packed beds, *Chem. Engineering Science*, vol. 27, no. 3, pp. 567–576, 1972, doi: 10.1016/0009-2509(72)87012-X.
- [113] *VDI-Wärmeatlas*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [114] A. G. Dixon, An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 35, no. 5, pp. 323–331, 1996, doi: 10.1016/0255-2701(96)80012-2.
- [115] M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke, and D. Vortmeyer, A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres, *Chemical Engineering Science*, vol. 55, no. 5, pp. 967–979, 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(99)00379-6.
- [116] M. Winterberg and E. Tsotsas, Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles, *Chemical Engineering Science*, vol. 55, no. 23, pp. 5937–5943, 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00198-6.
- [117] E. Tsotsas and E. U. Schlünder, On axial dispersion in packed beds with fluid flow, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 24, no. 1, pp. 15–31, 1988, doi: 10.1016/0255-2701(88)87002-8.
- [118] S. David, *Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide: Ph.D. Thesis*, 2015.
- [119] J. Ducamp, A. Bengaouer, and P. Baurens, Modelling and experimental validation of a CO₂ methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 95, no. 2, pp. 241–252, 2017, doi: 10.1002/cjce.22706.
- [120] W. van Antwerpen, C. G. Du Toit, and P. G. Rousseau, A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, no. 7, pp. 1803–1818, 2010, doi: 10.1016/j.nucengdes.2010.03.009.
- [121] E. Tsotsas and H. Martin, Thermal conductivity of packed beds: A review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 22, no. 1, pp. 19–37, 1987, doi: 10.1016/0255-2701(87)80025-9.
- [122] P. Zehner and E. U. Schlünder, Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 42, no. 14, pp. 933–941, 1970, doi: 10.1002/cite.330421408.
- [123] P. Zehner and E. U. Schlünder, Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 44, no. 23, pp. 1303–1308, 1972, doi: 10.1002/cite.330442305.

-
- [124] E. Tsotsas and E.-U. Schlünder, Impact of particle size dispersity on thermal conductivity of packed beds: Measurement, numerical simulation, prediction, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 14, no. 6, pp. 421–427, 1991, doi: 10.1002/ceat.270140610.
- [125] C. Stegehake, J. Riese, and M. Grünewald, Aktueller Stand zur Modellierung von Festbettreaktoren und Möglichkeiten zur experimentellen Validierung, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 90, no. 11, pp. 1739–1758, 2018, doi: 10.1002/cite.201800130.
- [126] J. Pottbäcker and O. Hinrichsen, Experimental Study on the Influence of Filling Method and Particle Material on the Packed-Bed Porosity, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 89, no. 4, pp. 454–458, 2017, doi: 10.1002/cite.201600151.
- [127] V. Stuchly and K. Klusacek, Unsteady-State Carbon Monoxide Methanation on an Ni/SiO₂ Catalyst, *Journal of Catalysis*, vol. 139, no. 1, pp. 62–71, 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1007.
- [128] E. Vesselli, J. Schweicher, A. Bundhoo, A. Frennet, and N. Kruse, Catalytic CO₂ Hydrogenation on Nickel: Novel Insight by Chemical Transient Kinetics †, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 4, pp. 1255–1260, 2011, doi: 10.1021/jp106551r.
- [129] B. Mutz, H. Carvalho, W.P. Hudson, S. Mangold, W. Kleist, J.D. Grunwaldt, Methanation of CO₂: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy, *Journal of Catalysis*, vol. 327, pp. 48–53, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.006.
- [130] B. Kreitz, J. Friedland, R. Güttel, G. D. Wehinger, and T. Turek, Dynamic Methanation of CO₂ – Effect of Concentration Forcing, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 91, no. 5, pp. 576–582, 2019, doi: 10.1002/cite.201800191.
- [131] V. Yakhnin and M. Menzinger, High-Temperature Transients in Catalytic Fixed-Bed Reactors, *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 20, 3-4, p. 145, 2004, doi: 10.1515/REVCE.2004.20.3-4.175.
- [132] A. Fache, F. Marias, V. Guerré, and S. Palmade, Optimization of fixed-bed methanation reactors: Safe and efficient operation under transient and steady-state conditions, *Chemical Engineering Science*, vol. 192, pp. 1124–1137, 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.08.044.
- [133] A. Fache and F. Marias, Dynamic operation of fixed-bed methanation reactors: Yield control by catalyst dilution profile and magnetic induction, *Renewable Energy*, vol. 151, pp. 865–886, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.11.081.
- [134] J. Bremer, K. H. G. Rätze, and K. Sundmacher, CO₂ methanation: Optimal start-up control of a fixed-bed reactor for power-to-gas applications, *AIChE J.*, vol. 63, no. 1, pp. 23–31, 2017, doi: 10.1002/aic.15496.
- [135] K. L. Fischer, M. R. Langer, and H. Freund, Dynamic Carbon Dioxide Methanation in a Wall-Cooled Fixed Bed Reactor: Comparative Evaluation of Reactor Models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 42, pp. 19406–19420, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02863.
- [136] K. L. Fischer and H. Freund, On the optimal design of load flexible fixed bed reactors: Integration of dynamics into the design problem, *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, p. 124722, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124722.

- [137] S. Theurich, S. Rönsch, and R. Güttel, Transient Flow Rate Ramps for Methanation of Carbon Dioxide in an Adiabatic Fixed-Bed Recycle Reactor, *Energy Technol.*, vol. 8, no. 3, p. 1901116, 2020, doi: 10.1002/ente.201901116.
- [138] S. Theurich née Matthischke, Unsteady-State Operation of a Fixed-Bed Recycle Reactor for the Methanation of Carbon Dioxide, *Disseration*, 2019.
- [139] S. Matthischke, R. Krüger, S. Rönsch, and R. Güttel, Unsteady-state methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor — Experimental results for transient flow rate ramps, *Fuel Processing Technology*, vol. 153, pp. 87–93, 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.07.021.
- [140] S. Matthischke, S. Roensch, and R. Güttel, Start-up Time and Load Range for the Methanation of Carbon Dioxide in a Fixed-Bed Recycle Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 18, pp. 6391–6400, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00755.
- [141] P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, and T. Wetzel, *VDI-Wärmeatlas*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [142] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed., New York: McGraw-Hill, 2001.
- [143] G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*: John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- [144] J. Yang Lim, J. McGregor, A. J. Sederman, and J. S. Dennis, Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor, *Chemical Engineering Science*, vol. 141, pp. 28–45, 2016, doi: 10.1016/j.ces.2015.10.026.
- [145] L. M. Aparicio, Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 165, no. 2, pp. 262–274, 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1468.
- [146] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents, *Russ Chem Bull*, vol. 20, no. 1, pp. 3–7, 1971, doi: 10.1007/BF00849307.
- [147] T. Morimoto, M. Nagao, and J. Imai, The Adsorption of Water on SiO₂ Al₂O₃ and SiO₂ · Al₂O₃. The Relation between the Amounts of Physisorbed and Chemisorbed Water, *BCSJ*, vol. 44, no. 5, pp. 1282–1288, 1971, doi: 10.1246/bcsj.44.1282.
- [148] C.H. Barkelew, Stability of chemical reactors, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser*, 1959.
- [149] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, 2006.
- [150] G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 1979.

9 Anhang

9.1 Ergänzende Messungen

Ergänzungen zu den Ad- und Desorptionsmessungen in Kapitel 5.4:

Die Einzelmessungen der normierten Desorption und Adsorption in der TGA sind in Abbildung 9-2 und Abbildung 9-1 dargestellt.

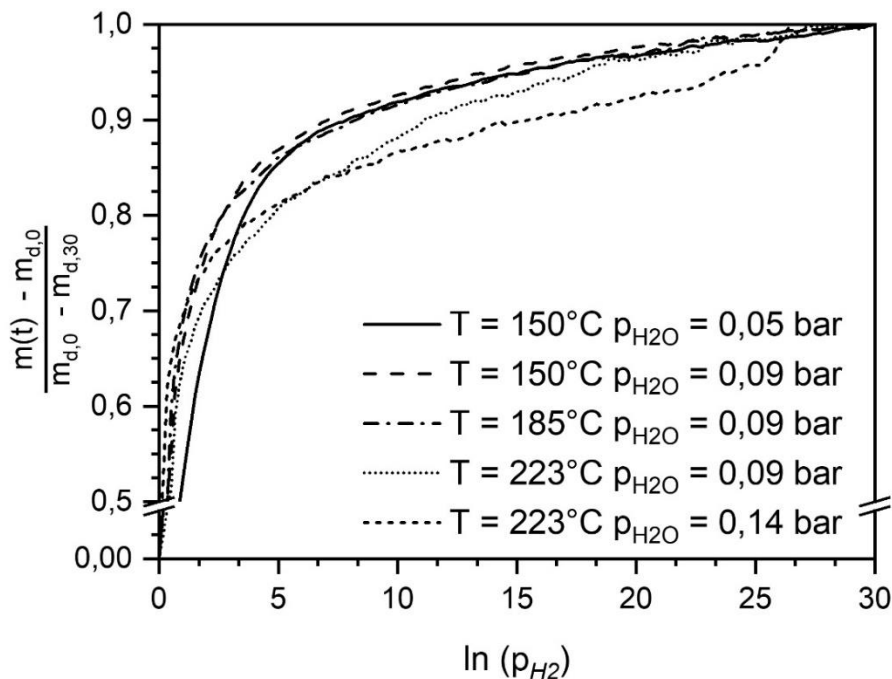


Abbildung 9-1: Normierte Adsorption von H₂O bei T = 150 °C, 185 °C und 223 °C; p_{H₂O} 0,049 bar, 0,09 bar, 0,014 bar; Volumenstrom 30 l/h (STP); Katalysatormasse: 10-15 mg; Gaszusammensetzung: 0,015 bar CO₂, 0,48 bar H₂, Rest N₂.

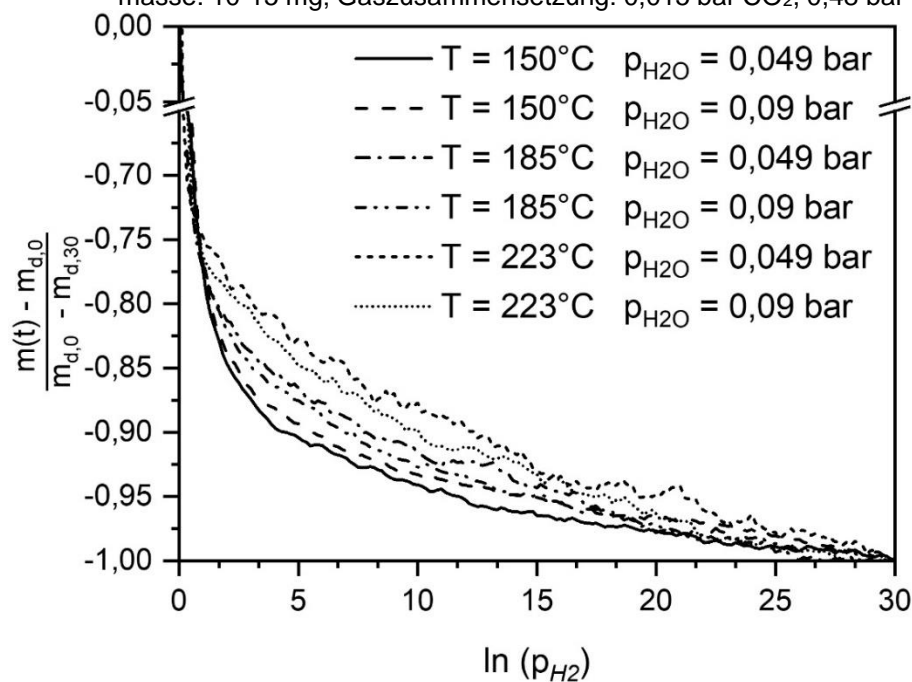


Abbildung 9-2: Normierte Desorption von H₂O bei T = 150 °C, 185 °C und 223 °C; p_{H₂O} = 0,049 bar, 0,09 bar. Volumenstrom 30 l/h (STP); Katalysatormasse: 10-15 mg; Gaszusammensetzung: 0,015 bar CO₂, 0,48 bar H₂, Rest N₂.

Hierbei ist bei den Desorptionsmessungen der Trend zu erkennen, dass die Desorption bei niedrigeren Temperaturen geringfügig schneller verläuft. Bei den Adsorptionsmessungen fallen streuen die Messungen bei hohen Temperaturen.

Ergänzung zur Modellierung eines isothermen Festbettreaktors mit Adsorptionsmodell in Kapitel 5.4:

Der modellierte und experimentell bestimmte Molenstrom zu Abbildung 5-27 in Abbildung 9-3 aufgetragen.

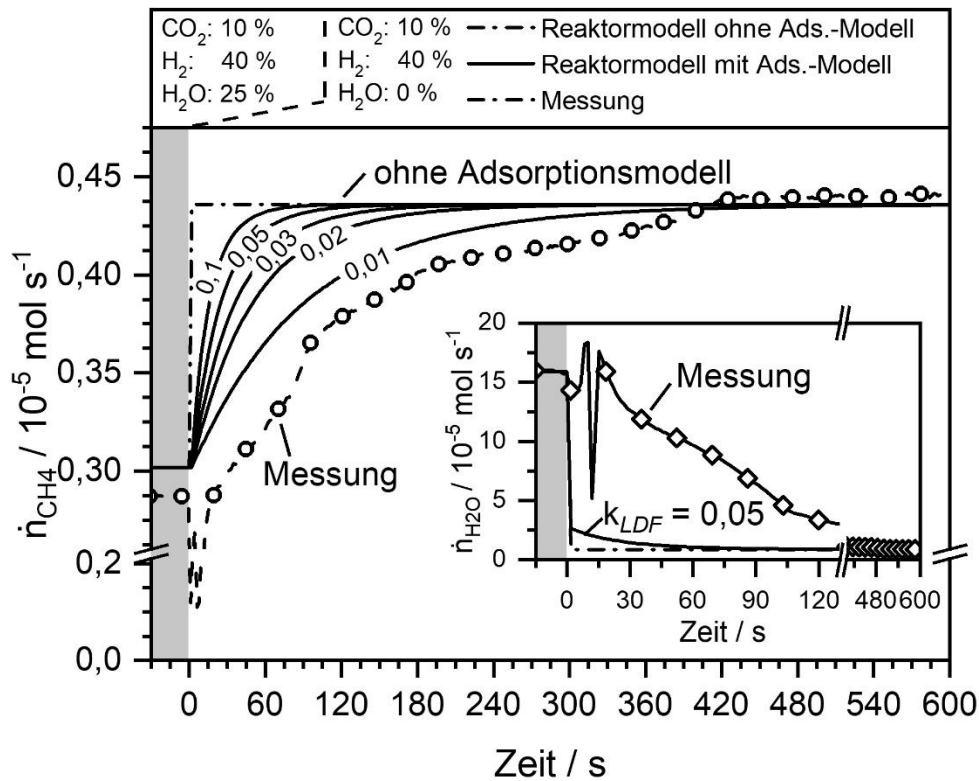


Abbildung 9-3: Messung und Modellierung des Molenstroms mit variierenden k_{LDF} Werten von CH₄ und H₂O bei abfallendem H₂O-Partialdruck. T = 221°C, $p_{ges} = 1 \text{ bar}$, Rest Ar/N₂, $\tau = 72 \text{ s kg m}^{-3}$; Umschaltzeit < 9 s. Messungspunktabstand 1,8 s.

Ergänzung zu Kapitel 5.5: Graphische Übersicht der Messungen der Gaszusammensetzungen zur Bestimmung des kinetischen Ansatzes

Nachfolgend sind die Eingangsgaszusammensetzungen für die kinetischen Messungen aufgetragen. Als Doppelstrich sind die Gasanteile der Edukte und von H_2O abhängig vom Umsatz im Rohrreaktor dargestellt. Am Reaktoreingang wird das Biogassubstitut (Abbildung 9-4) bzw. ein stöchiometrisches H_2/CO_2 -Gemisch (Abbildung 9-5) angenommen.

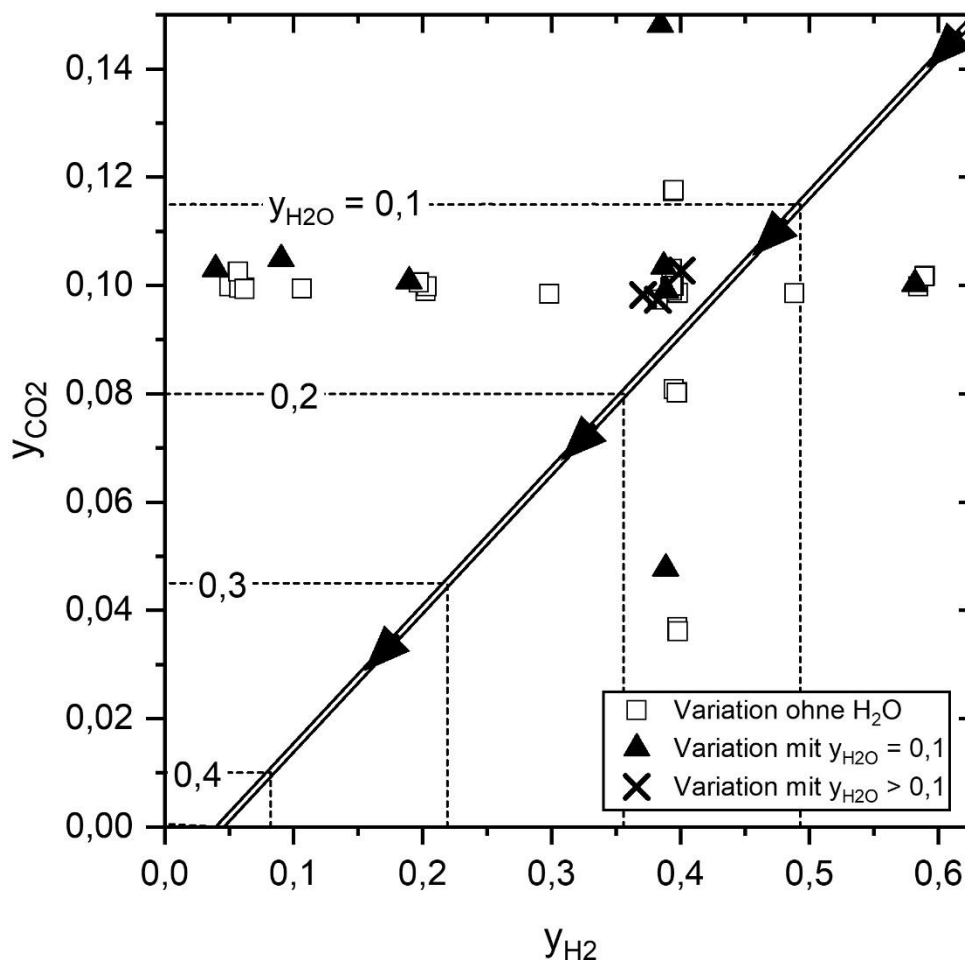


Abbildung 9-4: Darstellung der Messungen für den kinetischen Ansatz bei variierenden H_2 , CO_2 und H_2O -Partialdrücken. Die doppelte Linie zeigt den Verlauf der Eduktzusammensetzung im Rohrreaktor bei Biogassubstitut; Einsatzzusammensetzung: 63 % H_2 , 15 % CO_2 , 22 % N_2 ; Durch Reaktion entstehendes H_2O ist gestrichelt eingetragen.

Die graphische Auftragung zeigt, dass die Messungen in ihrer H_2/CO_2 -Verhältnissen breit variieren, jedoch nur wenige Messungen die Zusammensetzung im Rohrreaktor widerspiegeln.

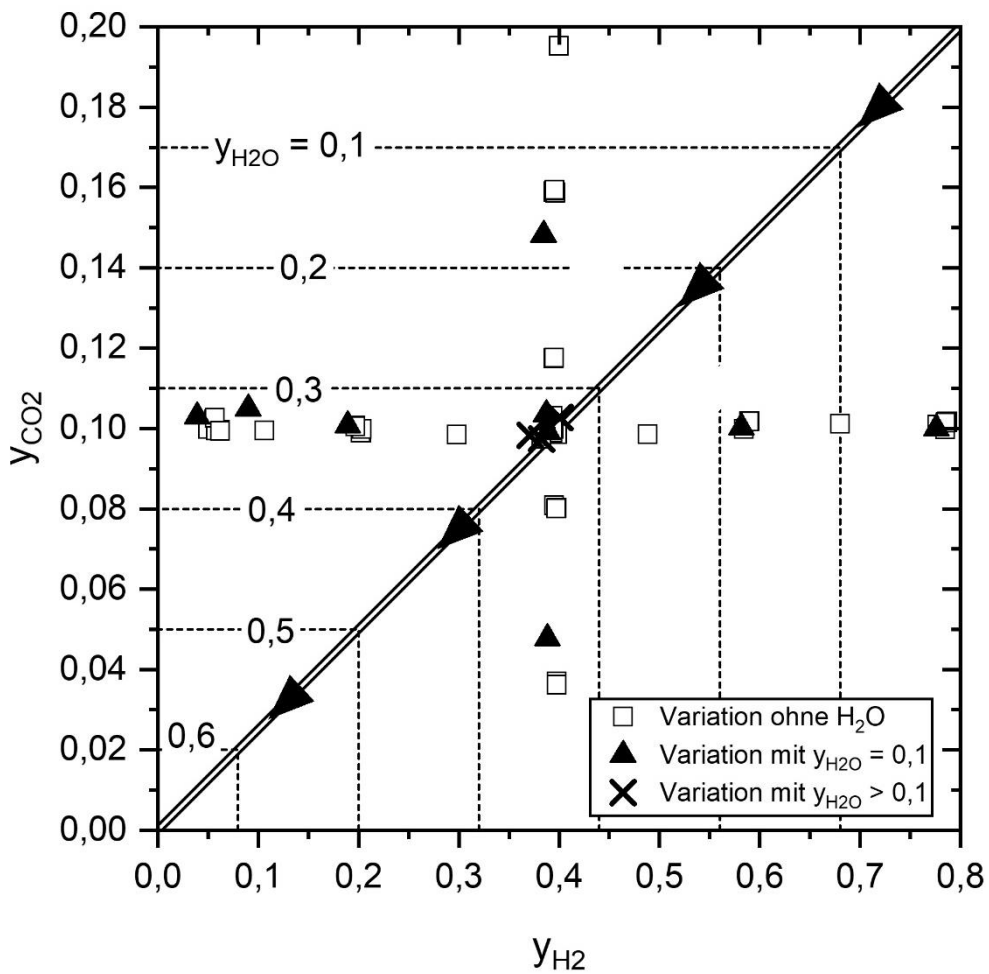


Abbildung 9-5: Darstellung der Messungen für den kinetischen Ansatz bei variierenden H₂, CO₂ und H₂O-Partialdrücken. Die doppelte Linie zeigt den Verlauf der Eduktzusammensetzung im Rohrreaktor bei einer Einsatzzusammensetzung: 80 % H₂, 20 % CO₂; Durch Reaktion entstehendes H₂O ist gestrichelt eingetragen.

Ergänzung zu Kapitel 5.5: Parityplot mit korrigiertem Aktivitätsfaktor

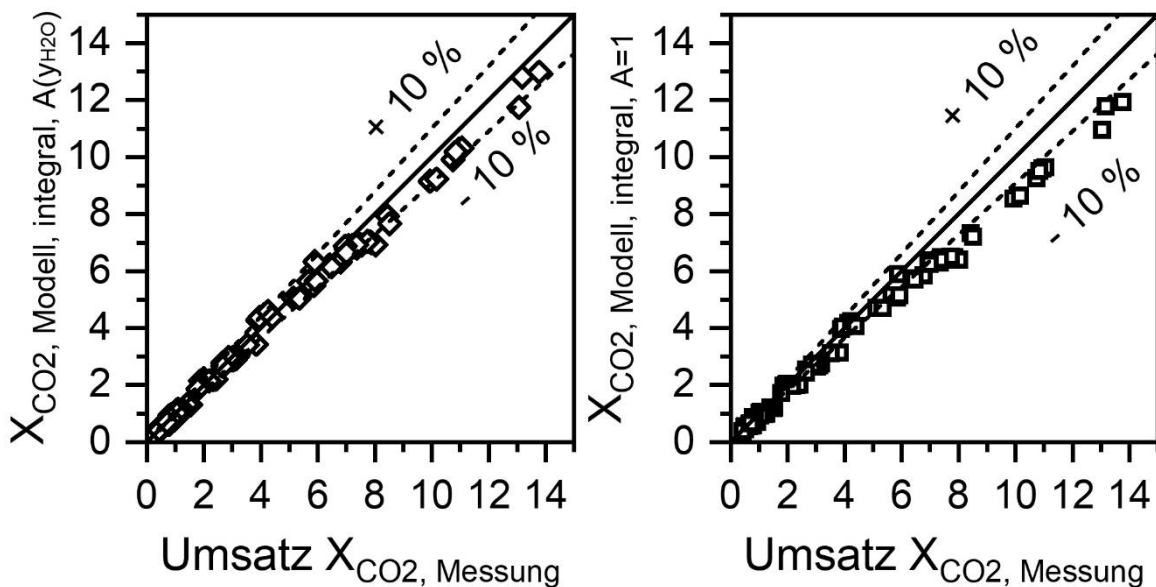


Abbildung 9-6: Parityplot der integral berechneten Kinetikmessungen mit (links) und ohne (rechts) korrigierten Aktivitätsfaktor.

Der Parityplot in Abbildung 9-6 zeigt, dass die integral berechneten Umsätze der kinetischen Messungen durch den inhibierenden Einfluss geringer Wassermengen unterschätzt werden (rechts). Dies kann durch den Aktivitätskoeffizienten A ausgeglichen werden (links).

Ergänzung der modellierten und gemessenen Temperaturprofile bei einer Reaktorkühltemperatur von 170 °C in Kapitel 5.5

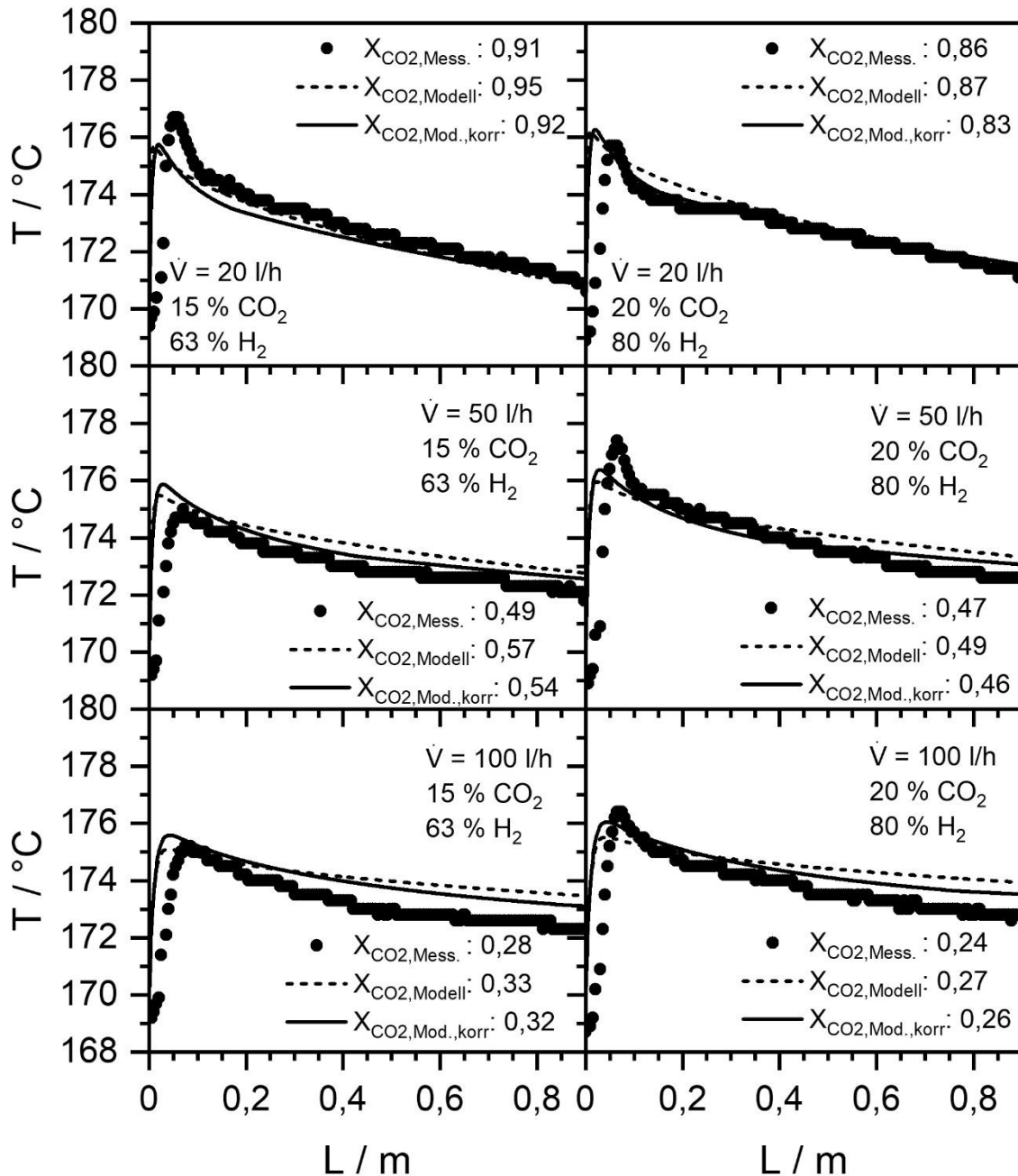


Abbildung 9-7: Gemessene und modellierte Temperaturprofile bei einer Eingangszusammensetzung von 63% H₂ mit 15% CO₂, Rest N₂ (Biogassubstitution) und 80% H₂ mit 20% CO₂ bei einer Reaktorkühltemperatur (T_{cool}) von 170°C. Modellierungen mit (Modell, korr) und ohne (Modell) korrigiertem Aktivitätsfaktor A. Volumenströme sind in STP angegeben.

In Abbildung 9-7 wird gezeigt, dass die Temperaturprofile bei einer Wandtemperatur von 170 °C durch das Modell abgebildet werden können. Die prognostizierten Umsätze werden mit dem korrigierten Modell besser vorhergesagt.

Ergänzung zu Kapitel 5.6: Die modellierte Messung der Wasseradsorption mit dem k_{LDF} -Reaktormodell

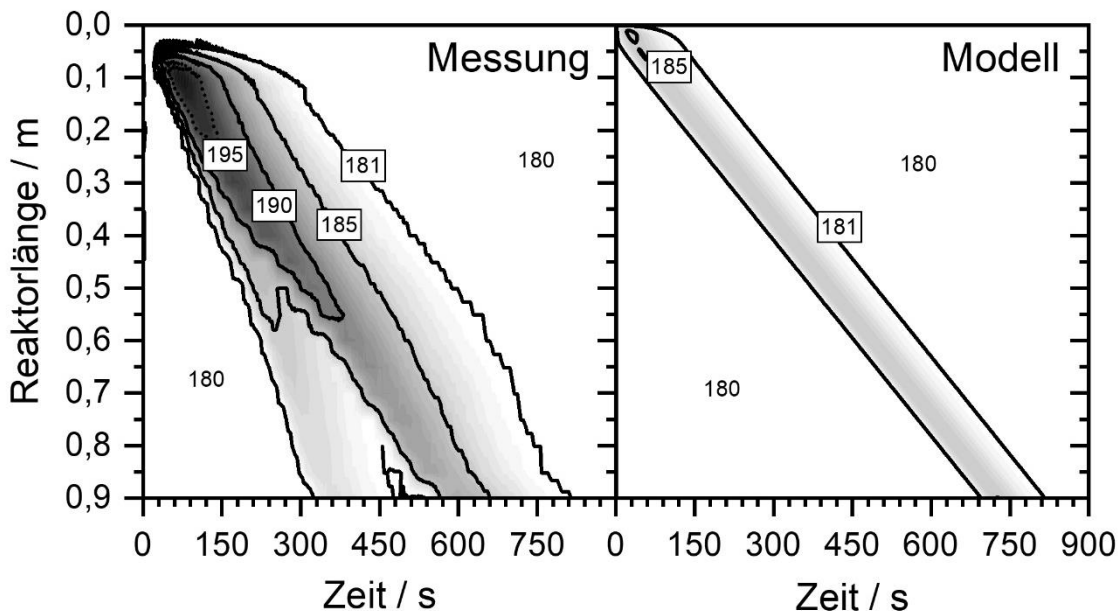


Abbildung 9-8: Messung des Temperaturprofils von 10% H₂O in N₂ Adsorption bei 100 l/h auf der Katalysatoroberfläche (links) und Modellierung mit dem kombinierten Reaktormodell (rechts).

Abbildung 9-8 zeigt das experimentell bestimmte Temperaturprofil der Wasseradsorption (links) und das mit dem k_{LDF} -Modell modellierte Profil (rechts). Hierbei wird deutlich, dass das Modell zwar den Trend modellieren kann, jedoch in der Temperaturvorhersage abweicht. Die Temperaturerhöhung durch den Übergang von Wasser aus der Gasphase auf die Festphase wird im Modell, wie in Kapitel 5.6.2 diskutiert, durch die Änderung des Volumenstroms nach (vgl. Gl. (4.14) und Gl. (4.20)) hervorgerufen, wodurch die freiwerdende Energie nicht korrekt berechnet wird. Weiterhin benötigt der Wasserdurchbruch im Modell länger als in den experimentellen Daten. Die Wasserkapazität des Katalysators wird überschätzt, was, wie in Kapitel 5.6.5 bereits erläutert, an dem stark hygroskopischen Katalysator liegt, der nicht wasserfrei vorliegt. In der Modellierung wurde eine Wasserbeladung von 0,43 %, was einem Gleichgewichtspartialdruck von 10^{-3} bar entspricht, angenommen. Durch eine Erhöhung der Wasserbeladung vor Reaktionsstart kann die Durchbruchzeit verringert werden. Zur besseren Vorhersage ist es notwendig weitere Untersuchungen zur Wasserbeladung auf dem Katalysator unter Reaktionsbedingungen und Inertgas durchzuführen.

Ergänzung zu 5.6: Vergleich der Reaktormodelle bei langsam ansteigendem Volumenstrom

In Abbildung 9-9 wird das Verhalten des Reaktors bei ansteigendem Lastwechsel über 30 Minuten gezeigt. Der absinkende Volumenstrom über 30 Minuten ist in Abbildung 9-10 dargestellt.

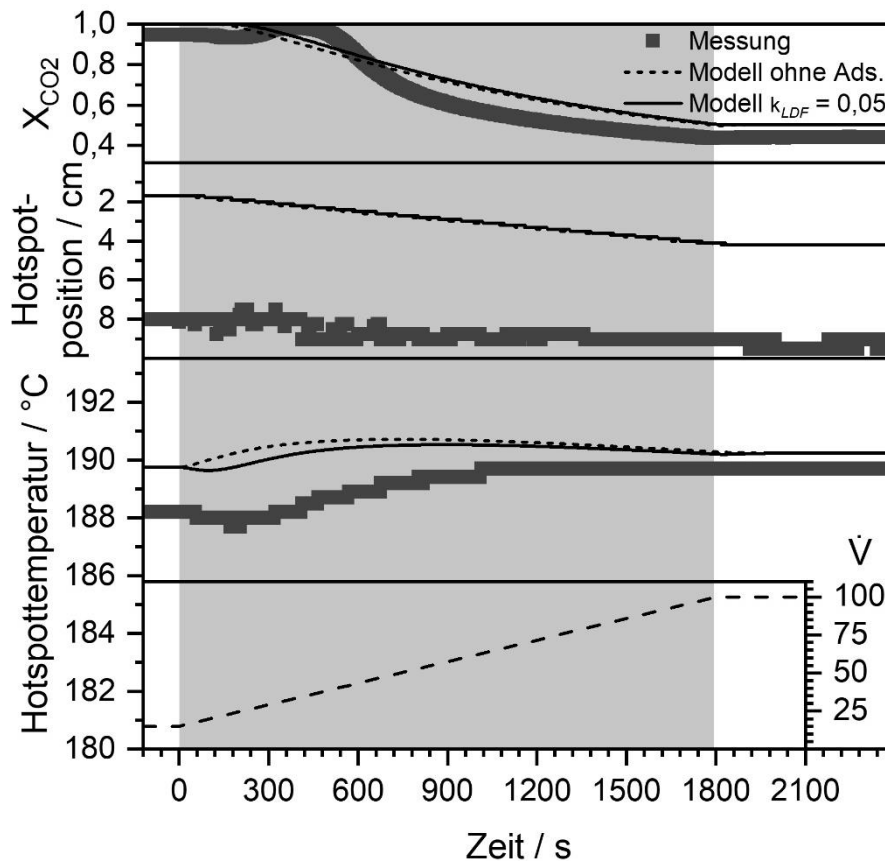


Abbildung 9-9: CO₂-Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über die Zeit nach Volumenstromänderung von 15 auf 100 l/h (STP) bei T_{cool} = 180°C; Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 1800 s.

Sowohl bei zunehmenden als auch bei abnehmendem Volumenstrom wird die Messung vom k_{LDF} -Modell besser abgebildet. Es ist zu sehen, dass das System selbst bei einer Umschaltdauer von 30 Minuten träger ist, als es die standardmäßige eindimensionale Modellierung voraussagt. Die Berücksichtigung des adsorbierten Wassers auf der Katalysatoroberfläche führt zu einer besseren Abbildung der experimentellen Ergebnisse.

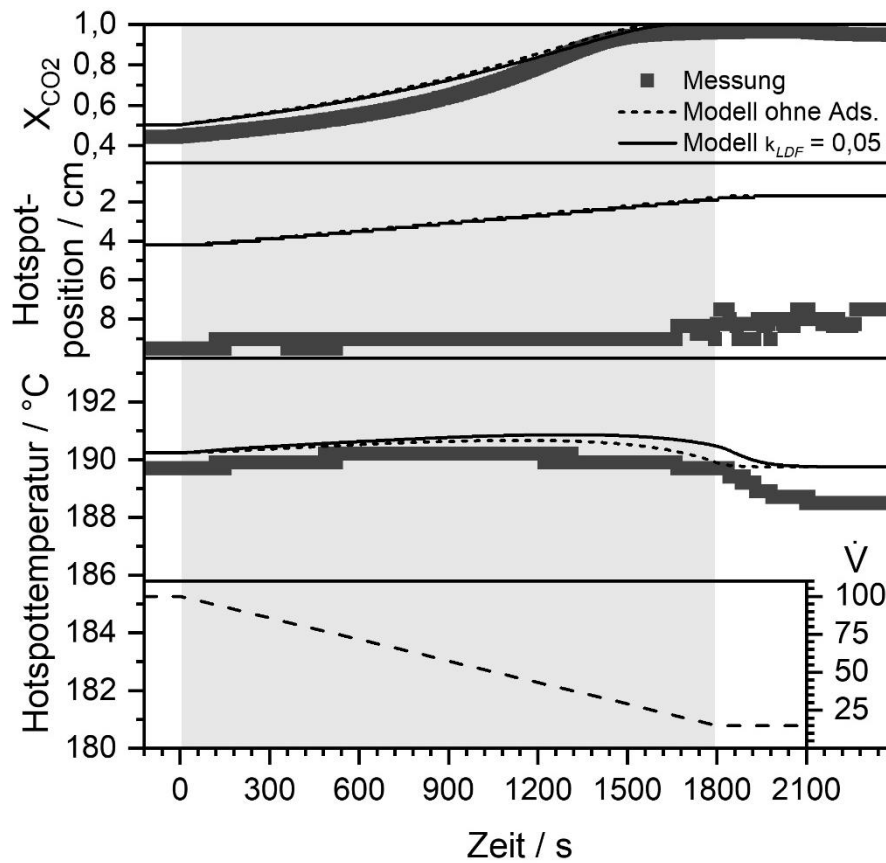


Abbildung 9-10: CO₂-Umsatz, Hotspotposition und Hotspottemperatur gemessen und modelliert über die Zeit nach Volumenstromänderung von 100 auf 15 l/h (STP) bei $T_{cool} = 180$ °C. Umschaltdauer bei konstanter Volumenstromerhöhung = 1800 s.

Ergänzung zu Kapitel 5.7: Modellierte Temperaturprofile bei einer Wandtemperatur von 197 °C

In Abbildung 9-11 und Abbildung 9-12 ist das instationäre Verhalten eines Reaktors bei Volumenstromanstieg und -erniedrigung mit und ohne Berücksichtigung der Wasseradsorption modelliert. Die Beobachtungen verhalten sich analog zu Kapitel 5.7. Sowohl bei Volumenstromanstieg und als auch Volumenstromerniedrigung sagen die Modelle ein entgegengesetztes Verhalten der Hotspottemperatur voraus. Ohne Berücksichtigung der Wasseradsorption auf der Katalysatoroberfläche dominiert die Wärmekapazität des Katalysators die instationäre Veränderung des Temperaturprofils. Unter Berücksichtigung der Wasseradsorption (k_{LDF} -Modell) wird der Verlauf des instationären Temperaturprofils durch die Reaktionsrate, die Abhängig von der Wasserbeladung auf der Katalysatoroberfläche ist, bestimmt.

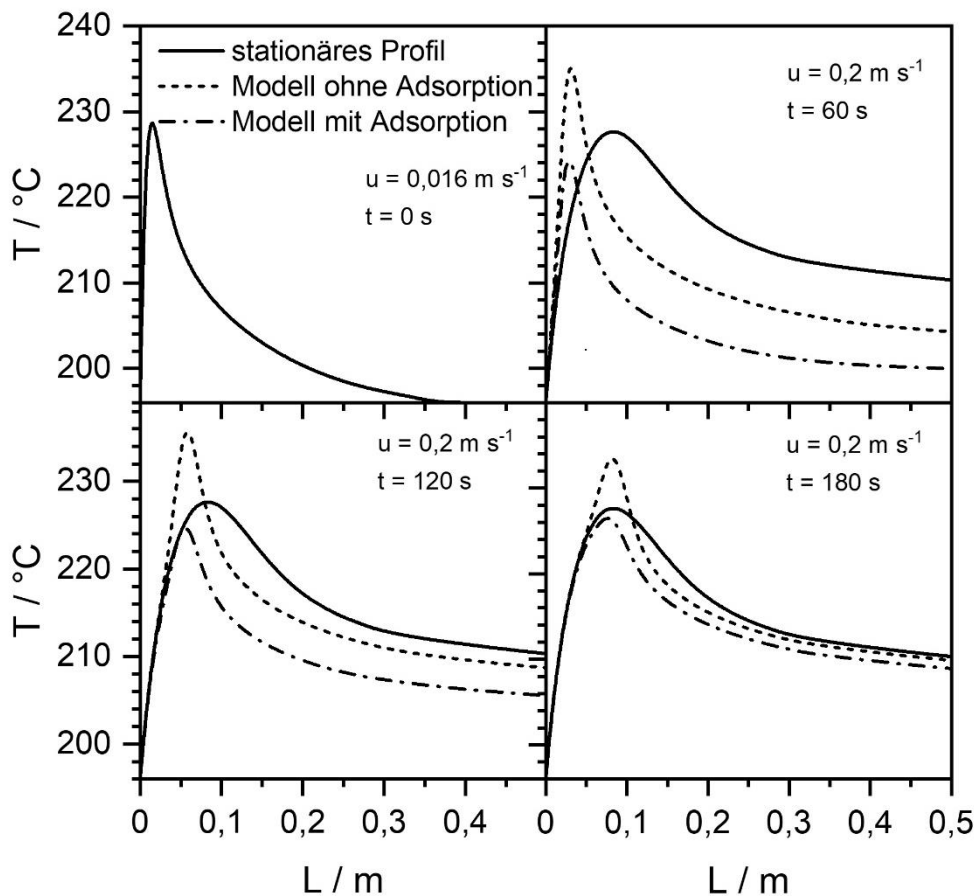


Abbildung 9-11: Temperaturprofile der Modelle bei einer 80% H_2 /20% CO_2 -Mischung und $T_{\text{cool}} = 197^\circ\text{C}$; konstanter Volumenstromanstieg innerhalb von 60 s. Strömungsgeschwindigkeiten sind in STP angegeben.

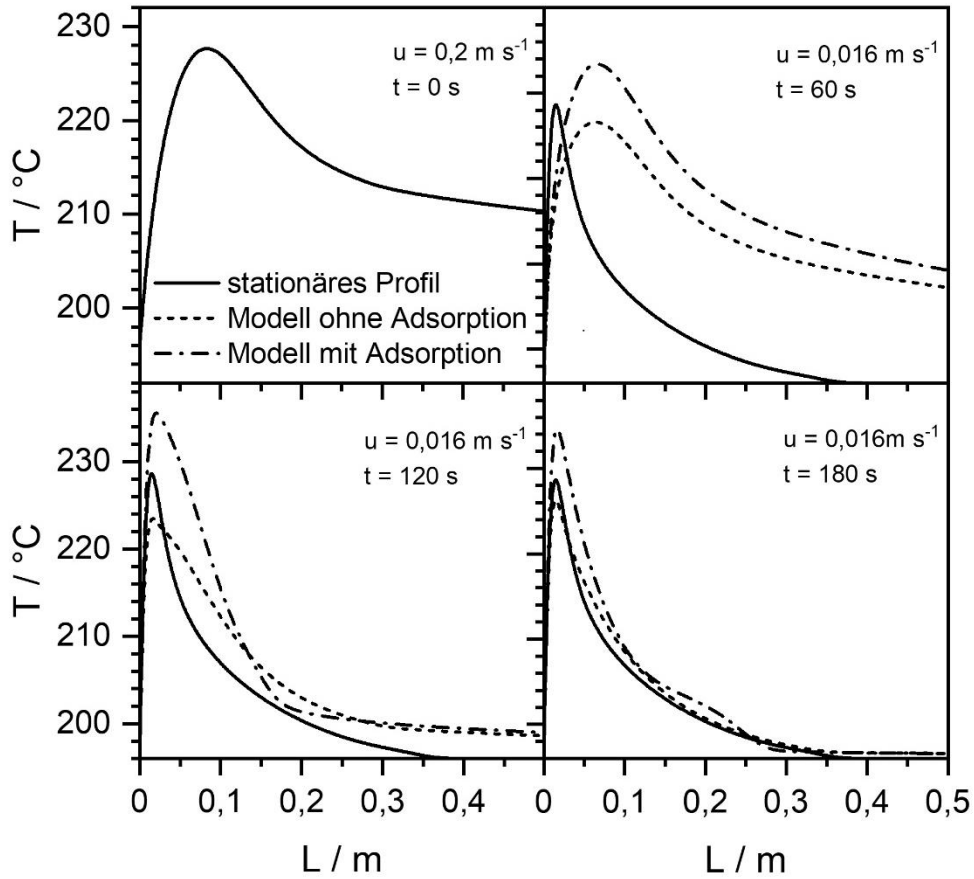


Abbildung 9-12: Temperaturprofile der Modelle bei einer 80 % H₂/20 % CO₂-Mischung und T_{cool} = 197°C; konstante Volumenstromerniedrigung innerhalb von 60 s. Strömungsgeschwindigkeiten sind in STP angegeben.

9.2 Koeffizienten zur Berechnung von Stoffeigenschaften

Zur Berechnung der Stoffeigenschaften in Kapitel 4.1.1 und 4.3.3 werden folgende Koeffizienten verwendet.

Tabelle 9-1: Koeffizienten für die Wagner-Gleichung (Gl. ((4.1)))

T_c	p_c	A	B	C	D
647,10	220,64	-7,86975	1,90561	-2,30891	-2,06472

Tabelle 9-2: Molmassen der eingesetzten Gase.

	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
$M_i / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$2,016 \cdot 10^{-3}$	$44,099 \cdot 10^{-3}$	$16,043 \cdot 10^{-3}$	$18,016 \cdot 10^{-3}$	$28,016 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9-3: Koeffizienten für die Berechnung der Wärmekapazität der eingesetzten Gase nach Gl. (4.33).

	H_2	CO_2	CH_4	H_2O	N_2
A	392,8422	514,5073	1530,8043	706,3032	432,2027
B	2,4906	3,4923	4,2038	5,1703	3,516
C	-3,6262	-0,9306	-16,6150	-6,0865	2,8021
D	-1,9624	-6,0861	-3,5668	-6,6011	-4,1924
E	35,6197	54,1586	43,0563	36,2723	42,0153
F	-81,3691	-97,5157	-86,5507	-63,0965	-114,250
G	62,6668	70,9687	65,5986	46,2085	111,1019

Tabelle 9-4: Koeffizienten für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Gase nach Gl. (4.35).

	H_2	CO_2	CH_4	H_2O	N_2
A	$0,651 \cdot 10^{-3}$	$-3,882 \cdot 10^{-3}$	$8,154 \cdot 10^{-3}$	$13,918 \cdot 10^{-3}$	$-0,133 \cdot 10^{-3}$
B	$0,767 \cdot 10^{-3}$	$5,283 \cdot 10^{-5}$	$0,811 \cdot 10^{-5}$	$-4,699 \cdot 10^{-5}$	$0,101 \cdot 10^{-3}$
C	$-0,687 \cdot 10^{-6}$	$0,714 \cdot 10^{-7}$	$0,352 \cdot 10^{-6}$	$0,258 \cdot 10^{-6}$	$-6,065 \cdot 10^{-8}$
D	$0,507 \cdot 10^{-9}$	$-0,703 \cdot 10^{-10}$	$-0,339 \cdot 10^{-9}$	$-0,183 \cdot 10^{-9}$	$3,361 \cdot 10^{-11}$
E	$-0,139 \cdot 10^{-12}$	$1,809 \cdot 10^{-14}$	$0,141 \cdot 10^{-12}$	$5,509 \cdot 10^{-14}$	$-7,100 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 9-5: Koeffizienten für die Berechnung der dynamischen Viskosität der eingesetzten Gase nach Gl. (4.37).

	H_2	CO_2	CH_4	H_2O	N_2
A	$1,802 \cdot 10^{-6}$	$-1,802 \cdot 10^{-6}$	$7,759 \cdot 10^{-7}$	$6,497 \cdot 10^{-6}$	$-0,102 \cdot 10^{-6}$
B	$2,717 \cdot 10^{-8}$	$6,599 \cdot 10^{-8}$	$5,048 \cdot 10^{-8}$	$-1,510 \cdot 10^{-8}$	$7,479 \cdot 10^{-8}$
C	$-1,339 \cdot 10^{-11}$	$-3,711 \cdot 10^{-11}$	$-4,310 \cdot 10^{-11}$	$1,159 \cdot 10^{-10}$	$-5,904 \cdot 10^{-11}$
D	$0,585 \cdot 10^{-14}$	$1,586 \cdot 10^{-14}$	$3,118 \cdot 10^{-14}$	$-1,008 \cdot 10^{-13}$	$3,230 \cdot 10^{-14}$
E	$-1,040 \cdot 10^{-18}$	$-0,300 \cdot 10^{-17}$	$-0,981 \cdot 10^{-17}$	$0,3100 \cdot 10^{-16}$	$-0,673 \cdot 10^{-17}$

9.3 Abschätzung der Diffusionslimitierung mit Hilfe des Thiele-Moduls

Zur Abschätzung des Porennutzungsgrades und damit einhergehend der intrapartikulären Stofftransportlimitierung wird das Thiele-Modul verwendet. Die hierfür benötigten Parameter sind Tabelle 9-6 zu entnehmen.

Tabelle 9-6: Parameter zur Berechnung des Thiele-Moduls.

Tortuosität τ [150]	3,5
Partikelporosität ε_p	0,62
Diffusionskoeffizient von CO_2 in H_2 (1,013 bar, 0 °C) [44]	$5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient von H_2 in H_2 (1,013 bar, 0 °C) [44]	$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient von CO_2 in H_2O (1,013 bar, 0 °C) [44]	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Partikeldurchmesser d_{kat}	1,6 mm

Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten wird mit Gl. (9.1) bestimmt [44].

$$D_i = D_i \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,75} \quad (9.1)$$

Das Thiele-Modul wird nach Gl. (9.2) berechnet [44]. Hierbei wird der LHHW-Ansatz aus Kap. 5.2 für r_m herangezogen. Der Porennutzungsgrad berechnet sich nach Gl. (9.3).

$$\phi = \frac{d_{kat}}{4} \sqrt{\frac{r_m \cdot \rho_p}{\frac{\varepsilon_p}{\tau} D_i \cdot c_i}} \quad (9.2)$$

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (9.3)$$

In Abbildung 9-13 ist der Porennutzungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur bei Eingangsbedingungen der stöchiometrischen Methanisierung von reinem CO₂ dargestellt. Der Porennutzungsgrad für CO₂ und H₂ liegt unterhalb von 265 °C bei über 99 % und sinkt zu höheren Temperaturen ab.

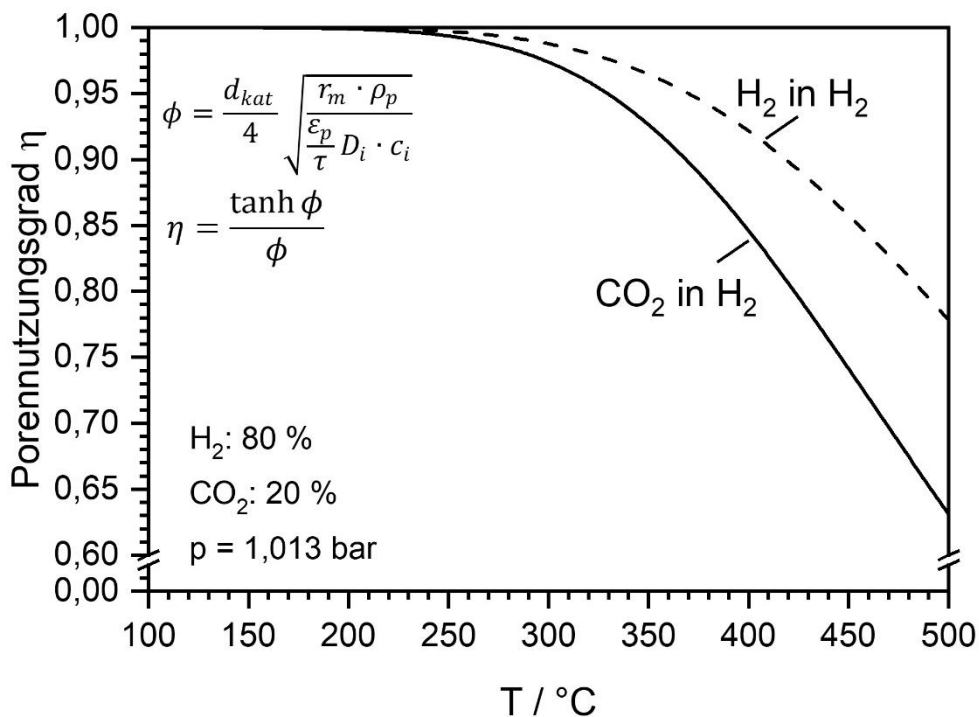


Abbildung 9-13: Porennutzungsgrad des zylindrischen Katalysatorpartikels bezogen auf CO₂ und H₂ in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 9-14 ist der Porennutzungsgrad von CO₂ abhängig vom Umsatz dargestellt. Bei 200 °C liegt der Porennutzungsgrad bis zu einem CO₂-Umsatz von 90 % oberhalb von 99 %. Eine Limitierung durch den intrapartikulären Stofftransport findet erst bei höheren Temperaturen und hohen Umsätzen statt. Für die Versuche in dieser Arbeit muss eine Stofftransportlimitierung nicht berücksichtigt werden.

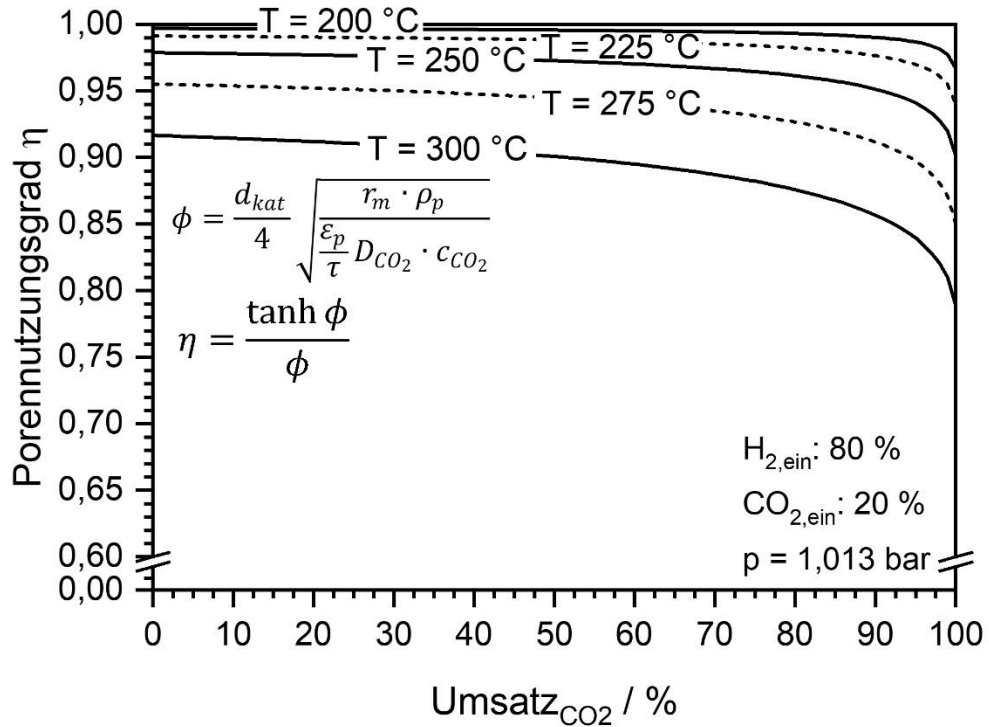


Abbildung 9-14: Porennutzungsgrad von CO₂ des zylindrischen Katalysatorpartikels bei variierenden Temperaturen abhängig vom Umsatz; Für die Diffusionskoeffizienten wurde ein binäres Gemisch in H₂O angenommen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der es mir ermöglichte, unter ausgezeichneten Bedingungen am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik zu promovieren. Ich bedanke mich für das stets offene Ohr, die zahlreichen Diskussionen und die große Freiheit, die mir bei der Bearbeitung meines Themas gewährt wurde.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. rer. nat. Wolfgang Korth danke ich für die weiterbringenden Diskussionen und die gewissenhafte Durchsicht meines Manuskripts.

Bei Herrn Dr.-Ing. Christoph Kern möchte ich mich für die umfassende Unterstützung in der Modellierung chemischer Reaktoren danken. Für die zahlreichen Diskussionen und die praktische Unterstützung bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Johannes Thiessen. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Leonid Datsevich für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls: Jörg Gerchau für die umfangreiche Unterstützung im Anlagenbau, die fachlichen Ratschläge, die praktischen Tipps, sowie schnelle Hilfe bei Anlagenproblemen. Bei Birgit Brunner bedanke ich mich insbesondere für die praktische Unterstützung bei analytischen Fragestellungen.

Bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich mich für das stets gute Arbeitsklima und den fachlichen Austausch bedanken. Hervorheben möchte ich Dr.-Ing. Stefan Rößler für die langen Stunden der gewinnbringenden Diskussion und des Austausches, für die Unterstützung und die gute Zeit im Beruflichen wie im Privaten. Bei Dr.-Ing. Andy Gradel bedanke ich mich für die umfangreiche Unterstützung in der Modellierung meines Reaktors, die bereichernden Diskussionen und Gespräche. Kevin Glowienka danke ich für seine Unterstützung bei der Automatisierung meiner Laboranlage. In besonderem Maße dankbar für die akademischen Diskussionen und das gute kollegiale Verhältnis bin ich auch Bastian Zehner M. Sc., Dominik Schröder M.Sc., Alexander Duerksen M.Sc., Andreas Reul M. Sc., Dr.-Ing Florian Radakovitsch, Alexander Herbers M. Sc. und Tobias Prucker M. Sc.

Den Masteranden Alexander Duerksen M. Sc. und Julia Schmitt M. Sc. danke ich für die Durchführung wissenschaftlicher Experimente.

Ein besonderer Dank gilt auch Rita Pannek für die umfangreiche Hilfe in Verwaltungsangelegenheiten.

Auch meine Freunde und Familie haben in großem Maße zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen. Besonders danken möchte ich meinen Eltern Herbert und Inge sowie meinem Bruder Frank für Ihre stetige Unterstützung im Studium und während der Promotionszeit.

Abschließend bedanke ich mich von Herzen bei meiner Frau Laura für ihre liebevolle Unterstützung und treue Begleitung durch diese Zeit. Danke für deine Geduld und Liebe.