

Prozessoptimierung für die Methanisierung von CO₂

–

Vom Labor zum Technikum

Von der Fakultät für MINT - Mathematik, Informatik, Physik,
Elektro- und Informationstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von

Diplom-Physiker
Fabian Rachow

geboren am 19. Mai 1985 in Altdöbern

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Fabian Mauß

Gutachter: Prof. Dr. Magdalena Scheck-Wenderoth

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 2017

Kurzfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine direkte Methanisierung von CO_2 , die über die Sabatier-Gleichung, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, beschrieben wird, im Labor- und im Technikums-Maßstab unter Variation verschiedenster Bedingungen realisierbar ist. Die Sabatier-Reaktion findet beschleunigt unter dem Einsatz von Katalysatoren statt. Unterschiedliche kommerzielle Katalysatoren auf Nickel und Ruthenium-Basis konnten auf ihrer Eignung für die Methanisierung untersucht werden und mit im Labor präparierte Katalysatoren verglichen werden. Relevante Größen zur Beschreibung der Aktivität der Katalysatoren ist der Umsatz an CO_2 , die Ausbeute an CH_4 und die Selektivität bezüglich der Sabatier-Reaktion. Im Labor wurden Umsätze und Ausbeuten von über 90 % und Selektivitäten von nahezu 100 % gemessen. Durch eine Änderung der Temperatur, der Eingangsmenge an Gasen, der Katalysatormenge und des Druckes können die optimalen Prozessbedingungen für die Reaktion spezifiziert werden. Eine weitere Betrachtung galt der Messung mit synthetischen und realen Abgasen (Oxyfuel, CCS) und darauf bezogen, der Einfluss einer Verdünnung des CO_2 durch Stickstoff und Sauerstoff und der Rolle von bekannten Katalysatorgiften wie Schwefel- oder Stickoxiden. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Verunreinigung an Schwefel, der Reaktortemperatur und der Abnahme der katalytischen Aktivität ermittelt werden. Die Produktion von Kohlenmonoxid gibt zusätzlich Aufschluss über stattfindenden Teil- und Nebenreaktionen.

Ergebnisse in der Laboranlage konnten zum Teil für den Aufbau einer Technikumsanlage, welche eine Vergrößerung zum Labor um den Faktor 5000 darstellt, genutzt werden. Eine Zahl von Experimenten wurde im Technikum wiederholt. Die Technikumsanlage ist dabei in der Lage ca. 250 kg CO_2 pro Tag aus CO_2 -haltigen Abgasen in Methan umzuwandeln. Ein erweiterter Praxisbezug stellte die Einbindung des Technikums in einem Kraftwerk dar und die Messung mit realem Rauchgas. Ohne zusätzliche Reinigungsschritte des Abgases konnten auch hier Umsätze von 90 % erreicht werden. Eine komplexe Temperaturentwicklung und Erhöhung auf 600 °C im Reaktor wurde aufgezeichnet und führt dabei zur Abnahme des Umsatzes auf ca. 60 %. Bei diesen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen, durch die exotherme Reaktion, erzeugter und abgeführter Wärme ein. Als Reaktionsprodukt wird ein Schwachgas erhalten, welches für die Rückverstromung eingesetzt werden kann.

In der Methanisierung von CO_2 besteht die Möglichkeit das CO_2 in einen Kreislauf (Power-to-Gas) zu binden und so die Emission von Treibhausgasen zu mindern. Das erzeugte Methan fungiert als chemischer Energiespeicher und trägt zur Stabilisierung des Stromnetzes bei.

Abstract

It could be shown, that the direct methanation of CO_2 , as described by the Sabatier-reaction, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, can be done in laboratory and in an industrial scale under a variation of different process parameters. The Sabatier reaction is accelerated by catalysts. Different commercially available nickel and ruthenium-based catalysts were reviewed for their use in methanation and compared with self-prepared catalysts. Relevant parameters for the activity of a catalyst are the conversion of CO_2 , the yield of CH_4 and the selectivity regarding the Sabatier-reaction. A conversion and yield of above 90% and a selectivity of nearly 100% were measured in the laboratory-set-up. Optimal parameters for the process were studied by variation of temperature, quantity of the reactants, amount of catalyst and pressure inside the reactor. An additional approach was the reaction with synthetic and real flue gases (Oxyfuel, CCS) and in this regard, a dilution of the CO_2 with nitrogen and oxygen and the role of known contaminations like sulfur and nitrogen oxides that can poison the catalyst. A relation between the amount of sulfur contamination, the temperature and the decrease in activity could be determined. It was possible to discern single reaction mechanism due to the formation of carbon monoxide during the reaction.

Results in the laboratory have been used for the construction of a pilot-plant that represents an upscale of 5000 in gas quantity. A number of experiments were repeated in the pilot-plant. Here, it was possible to convert nearly 250kg/day CO_2 from flue gases to methane. The pilot plant was integrated into a power plant and therefore measurements with real flue gas could be conducted. Without additional cleaning of the flue gas, a conversion rate of up to 90% was achieved. A complex temperature distribution and an increase in the temperature of the reactor up to 600°C lead to a decrease in conversion to 60%. Equilibrium between the produced and removed heat is reached at those temperatures. The resulting gas has a low energy density and is classified as a lean gas that could be used for a reconversion to electric power.

The methanation of CO_2 represents a possibility to store the CO_2 into a loop of conversion and reconversion of energy (Power-to-Gas) and therefore it is possible to reduce the emission of greenhouse gases. The produced methane is a chemical energy storage and contributes to the stabilization of the electric grid.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Symbolverzeichnis	X
1 Einleitung und Motivation	1
Zielsetzung.....	5
2 Grundlagen	7
2.1 Katalyse	7
2.2 Katalysatoren	8
2.2.1 Substrat	9
2.2.2 Promotor.....	9
2.2.3 Desaktivierung.....	10
2.3 Katalysatorforschung.....	11
2.3.1 Katalysatorherstellung:	11
2.3.2 Oberflächenbestimmung.....	12
2.3.3 Katalysator-Charakterisierung	13
2.4 Methanisierung und die Sabatier-Reaktion	16
2.4.1 Methanisierung in der Literatur	17
2.4.2 Methanisierung in der Industrie	22
2.5 Chemisches Gleichgewicht	23
3 Experimentelle Aspekte	31
3.1 Aufbau der Messanlagen	31
3.2 Messsysteme	38
3.2.1 Infrarotsensoren	38
3.2.2 Wärmeleitfähigkeitsdetektor	40
3.2.3 Mass-Flow-Controller.....	42
3.2.4 Durchflussmessung	42
3.2.5 Quadrupol-Massenspektrometer	43
3.3 Datenauswertung	44
3.4 Fehlerabschätzung.....	47
3.5 Programmieren in LabView	48
4 Messungen	51
4.1 Vorstellung der verwendeten Katalysatoren.....	51

4.2	Einfluss der Prozessbedingungen	55
4.2.1	Vergleich der Katalysatoren unter Ideal-Bedingungen ...	55
4.2.2	Temperatur	60
4.2.3	Druck	66
4.2.4	Durchflussmenge.....	69
4.2.5	Wasserstoff-Überschuss im Eduktgas.....	71
4.3	Gaszusammensetzung und Verunreinigung	73
4.3.1	Laborgase.....	73
4.3.2	Oxyfuel	78
4.3.3	CCS	81
4.3.4	Rauchgas	84
4.3.5	Zementproduktion.....	86
4.4	Beispielmessungen im Technikum.....	92
4.4.1	Katalysatoren.....	93
4.4.2	Katalysatormenge und Raumgeschwindigkeit	94
4.4.3	Druckerhöhung	96
4.4.4	Temperaturverhalten	97
4.4.5	Synthetisches Rauchgas	100
4.4.6	Messung mit realem Rauchgas	101
4.4.7	H ₂ -Überschuss	105
5	Diskussion	107
5.1	Ergebnisse der Laboranlage	107
5.2	Überführung der Ergebnisse auf die Technikumsanlage.....	108
5.3	Verwendete Katalysatoren und Vergleich der Aktivität.....	110
5.4	Mechanismus der Sabatier-Reaktion und Bildung von CO	113
5.5	Desaktivierung durch Schwefel	115
5.6	Heizwert und Wärmeentwicklung	117
6	Zusammenfassung und Aussichten	119
Anhang	121
A1	Im Labor verwendete Reaktoren	121
A2	Reaktoreinbau im Ofen	121
A3	LabView-Programm der Technikumsanlage	122
A4	Bilder zur Technikumsanlage	123
Literaturverzeichnis	125

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomkraftmikroskopie (engl. atomic-force microscopy)
ASED-MO	Atom Superposition and Electron Delocalization-Molecular Orbital
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
CCB	Cage Conduction Band
CCS	Carbon Capture and Storage, Carbon Capture and Sequestration
CVD	Chem. Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FWHM	Full width at half maximum
GHSV	Raumgeschwindigkeit, Gas hourly space velocity
GuD	Gas-und-Dampf-Kombikraftwerk
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IR	Infrarot
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
LAG	Lausitzer Analytik GmbH
LEIS	Low-energy ion scattering spectroscopy
MBE	Messbereichsendwert
MFC	Mass-Flow-Controller
MFM	Mass-Flow-Meter
NDIR	Nichtdispersive Infrarot Sensor
PtG	Power-to-Gas
PVD	Physical vapor deposition
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RGT	Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (van-'t-Hoff'sche Regel)
RWGS	Reversed Water Gas Shift - Reaktion
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
SIMS	Secondary ion mass spectrometry
SNG	Synthetic Natural Gas, Substitute Natural Gas
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy)
TDS	Thermische Desorptions-Spektroskopie
TEM	Transmission electron microscopy
TOF	turnover frequency
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion (oder Reaktion)
VPC	VPC (GmbH) - Sustainable Engineering and Consulting
WGS	Water Gas Shift - Reaktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektoren
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgenkristallographie, X-ray diffraction
YSZ	Yttrium stabilisiertes ZrO ₂

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Brennwert von Wasserstoff und Methan	2
Tabelle 2 CO ₂ -Quellen und typische CO ₂ -Konzentrationen	4
Tabelle 3 Reaktionsmechanismen der CO ₂ -Methanisierung	18
Tabelle 4 Reaktionsmechanismus auf der Partikeloberfläche	19
Tabelle 5 Mechanismus der H ₂ -assistierten CO ₂ Dissoziation am Rand der Katalysatorpartikel.	19
Tabelle 6 Variablen der Shomate-Gleichungen	25
Tabelle 7 Stoffmengen während der Sabatier-Reaktion	26
Tabelle 8 Mögliche Reaktionen für die Methanisierung von CO ₂ und CO	28
Tabelle 9 maximale Durchflussmenge der in der Technikumsanlage verwendeten MFCs	35
Tabelle 10 Wärmeleitfähigkeit relevanter Gase für die Methanisierung	41
Tabelle 11 Gasspezifische Werte für CO ₂ und CH ₄	46
Tabelle 12 Zusammensetzung von Oxyfuel nach der Aufbereitung	78
Tabelle 13 CO ₂ Konzentration der CCS-Proben	82
Tabelle 14 Typische Abgaskonzentration bei der Zementproduktion	87
Tabelle 15 Gaskonzentration des Rauchgases in Schwarze Pumpe	102
Tabelle 16 Vergleich der Konzentrationen von interner Messung (IR) und Messungen der LAG	104
Tabelle 17 getestete Katalysatoren für die Methanisierung von CO ₂	110
Tabelle 18 Umsatzmaxima und Aktivierungsenergien der verwendeten Katalysatoren.	112
Tabelle 19 Parameter für die Versuche mit SO ₂ -Kontamination	116

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Geschlossener Stoffkreislauf für die Methanisierung von CO ₂	4
Abbildung 2 Diagramm der Potentiellen Energie und Reaktionsmechanismen bei der heterogenen Katalyse	7
Abbildung 3 Reaktionsenthalpie und freie Standardenthalpie der Sabatier-Reaktion ..	25
Abbildung 4 Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsumsatz.....	27
Abbildung 5 Gleichgewichtsumsatz der bei der CO ₂ -Methanisierung beteiligten Reaktionen	27
Abbildung 6 Vergleich der Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes und der Ausbeute von [Gao et al. 2012] mit den eigenen Rechnungen	28
Abbildung 7 Schematischer Aufbau der Laboranlage zur Methanisierung.....	32
Abbildung 8 Schematischer Aufbau der Technikumsanlage.....	34
Abbildung 9 Reaktorsegment der Technikumsanlage	36
Abbildung 10 Schematischer Aufbau der Anlage zur Methanol-Synthese	37
Abbildung 11 Transmissionsgrad von CH ₄ , CO ₂ , CO und H ₂ O	39
Abbildung 12 Querempfindlichkeit des CH ₄ -IR-Sensors zu H ₂ und CO ₂	40
Abbildung 13 Querempfindlichkeit des H ₂ -WLD-Sensors zu CH ₄ und CO ₂	41
Abbildung 14 Übersichtsspektrum des QMS im Programm EasyView	44
Abbildung 15 Fragmentbildung bei der Ionisation von Gasen	46
Abbildung 16 Blick auf das LabView Programm der Methan-Laboranlage	49
Abbildung 17 REM Aufnahme von NiO/SiO ₂	52
Abbildung 18 Ni/C12A7 vor und nach dem Kalzinieren.....	54
Abbildung 19 Referenzmessung von NiO/SiO ₂ mit 50 ml/min H ₂ und CO ₂	57
Abbildung 20 Referenzmessung mit Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ und Ru/Al ₂ O ₃	58
Abbildung 21 Referenzmessung mit Meth 134 und Reformax 450.....	59
Abbildung 22 Referenzmessung von Ni/Al ₂ O ₃ -Spheres aus eigener Präparation.....	60
Abbildung 23 Temperaturabhängigkeit der Performance von NiO/SiO ₂	61
Abbildung 24 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes von NiO/SiO ₂	63
Abbildung 25 Temperaturabhängigkeit der Performance von Ru/Al ₂ O ₃ und Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	64
Abbildung 26 Bildung von CO in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur	65
Abbildung 27 Temperaturabhängigkeit der Gaskonzentrationen und der Performance von Ni/C12A7	65
Abbildung 28 Druckabhängigkeit des CO ₂ Umsatzes auf Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	67
Abbildung 29 Temperaturverteilung im Katalyse-Reaktor bei einem Überdruck von 0 bis 30 bar.....	68
Abbildung 30 Umsatz (X) und Ausbeute (Y) in Abhängigkeit vom Eingangsdurchfluss von CO ₂ und H ₂ für verschiedene Katalysatormengen NiO/SiO ₂	69
Abbildung 31 Umsatz (X) und Ausbeute (Y) in Abhängigkeit vom Eingangsdurchfluss mit einer Regulierung der Ofentemperatur.....	70
Abbildung 32 Ausbeute in Abhängigkeit der Katalysatormenge von NiO/SiO ₂ für verschiedene Durchflüsse.....	71
Abbildung 33 Performance für ein H ₂ -Überschuss im Eduktgas für unterschiedliche Ofentemperaturen.....	72

Abbildung 34 Langzeitmessung mit Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ bei 50ml/min H ₂ und CO ₂	74
Abbildung 35 Performance bei einer Verdünnung mit bis zu 190 ml/min N ₂ von 50 ml/min Eduktgas	76
Abbildung 36 Performance bei einer Verdünnung mit N ₂ in einem Gesamteingangsdurchfluss von 100ml/min.....	76
Abbildung 37 Performance bei einer Erhöhung des Durchflusses bei 5 % CO ₂ in N ₂ ..	77
Abbildung 38 Temperaturabhängigkeit der Performance ohne und mit Verdünnung durch N ₂ auf 5 % in N ₂	78
Abbildung 39 Performance bei simulierter Verunreinigung in Oxyfuel-CO ₂ auf NiO/SiO ₂ mit geringen Mengen SO ₂ und NO ₂	79
Abbildung 40 Vergleich von technischen CO ₂ und Oxyfuel-CO ₂ im QMS	80
Abbildung 41 Messung mit Oxyfuel-CO ₂ für NiO/SiO ₂ und Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	80
Abbildung 42 Massenspektrum von technischen CO ₂ und CCS-CO ₂	82
Abbildung 43 Konzentration und Ausbeute der CCS-Methanisierung	83
Abbildung 44 Einfluss von O ₂ im Rauchgas auf die Performance von NiO/SiO ₂ und Vergleich mit der theoretisch zu erwartenden Umsatz-Abnahme.	84
Abbildung 45 Auswirkung von SO ₂ auf die Performance von NiO/SiO ₂ und Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	85
Abbildung 46 Performance für typische Zementgas-Konzentration und Temperaturabhängigkeit.....	88
Abbildung 47 SO ₂ Verunreinigung von Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ in Zementgas.....	89
Abbildung 48 Performance über 6h reines Zementgas und anschließender SO ₂ Verunreinigung	90
Abbildung 49 Performance bei einem H ₂ -Überschuss in Zementgas (mit O ₂)	91
Abbildung 50 CO ₂ Umsatz im Technikum in Abhängigkeit der Menge an synthetischen Rauchgas für die Katalysatoren Meth 134, Reformax 450 und Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	94
Abbildung 51 Temperaturverhalten und Umsatz bei Variation der Katalysatormenge und der Raumgeschwindigkeit.....	95
Abbildung 52 Temperaturverhalten und Umsatz bei einer Druckerhöhung über drei Segmente mit Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	97
Abbildung 53 Temperaturentwicklung und Umsatz bei unterschiedlicher Segmentanzahl und den reinen Edukten CO ₂ und H ₂	98
Abbildung 54 Temperaturentwicklung und Umsatz bei Durchflusserhöhung an CO ₂ und H ₂ für 5 Reaktorsegmente.....	99
Abbildung 55 Auswirkung des O ₂ -Anteils im synthetischen Rauchgas auf die Temperaturen und den Umsatz	100
Abbildung 56 Temperaturentwicklung und Umsatz bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von synthetisches Rauchgas	101
Abbildung 57 Umsatz und Temperaturverhalten mit realem Rauchgas und Variation der RG-Menge im Technikum.	103
Abbildung 58 Entwicklung des Umsatzes, der Ausbeute und der Temperatur über die Versuchszeit mit realem Rauchgas und Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	104
Abbildung 59 Abhängigkeit des Umsatzes vom H ₂ -Überschuss im Technikum mit realem Rauchgas.....	105
Abbildung 60 Vergleich des erzielten Umsatzes der Katalysatoren über ein Temperaturintervall.....	111

Abbildung 61 Vergleich Umsatzabnahme durch Schwefelvergiftung, ausgehend von einen Umsatz von 75 %	115
Abbildung 62 Heizwert und freiwerdende Wärme bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung	117
Abbildung 63 Heizwert des Reaktionsproduktes bezogen auf Volumen und Gewicht	118
Abbildung 64 Größenvergleich der verwendeten Reaktoren im Labor	121
Abbildung 65 Reaktor im Ofen der Laboranlage	121
Abbildung 66 LabView-Programm der Technikumsanlage, Tab 1: Heizungssteuerung	122
Abbildung 67 LabView-Programm der Technikumsanlage, Tab 2: MFC-Steuerung und Messwert-erfassung	122
Abbildung 68 Technikums-Container beim Transport nach Schwarze Pumpe und Blick auf den Innenraum mit der Technikumsanlage.	123

Symbolverzeichnis

Allgemein

ΔH_{298}^0	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	[kJ mol ⁻¹]
--------------------	--	-------------------------

Arrhenius-Gleichung

S. 7

k	Geschwindigkeitskonstante (einer Reaktion)	[-]
E_A	Aktivierungsenergie	[kJ mol ⁻¹]
R	Universelle Gaskonstante (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	Temperatur	[K]

Chemisches Gleichgewicht

S. 23

K_{eq}	Gleichgewichtskonstante	[-]
\hat{a}	Aktivität	[-]
$\Delta_r G^\theta$	Freie Standardenthalpie, (Änderung)	[kJ mol ⁻¹]
$\Delta_r G$	Freie Enthalpie, Gibbs-Energie (Änderung)	[kJ mol ⁻¹]
H^0	Standardenthalpie	[kJ mol ⁻¹]
S^0	Standardentropie	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
f	Fugazität	[bar]
ϕ	Fugazitätskoeffizient	[-]
y	Stoffmenge bzw. Stoffmengenanteil	[mol], [-]

Datenauswertung

S. 44

S	Selektivität	[%], [-]
X	Umsatz	[%], [-]
X_{eq}	Gleichgewichtsumsatz	[%], [-]
Y	Ausbeute	[%], [-]
\dot{n}	Stoffmenge je Zeiteinheit	[mol s ⁻¹]
c	Konzentration	[mol L ⁻¹], [Vol%]
\dot{v}	Volumenstrom, Gasmenge je Zeiteinheit	[ml min ⁻¹], [m ³ h ⁻¹]
q	Ladung	[C], [A s]
m	Atomare Masse (amu)	[u]
α	Ionisationsquerschnitt	[Å ²], [cm ²]
β	Fragmentmultiplikator	[-]

1 Einleitung und Motivation

In der letzten Dekade rückte die Produktion und der Ausstoß von CO₂ vermehrt in den Fokus des öffentlichen Interesses. Der Grund dafür war letztlich, dass CO₂ als Treibhausgas die Hauptverantwortung an der Klimaerwärmung zugeschrieben wurde. Unterschiedliche Studien wurden und werden noch dazu veröffentlicht. Nach einem Bericht des IPCC [Pachauri und Mayer 2015] stieg der Anteil, von CO₂ in der Atmosphäre zwischen 1870 und 2010 um 100 ppm, auf momentan über 380 ppm. Gleichzeitig stiegen auch die Land- und Ozeantemperaturen um ca. 0,85 °C. Der Großteil der CO₂ Produktion wird dabei der Verbrennung fossiler Energieträger (Kohle, Erdöl, und Erdgas) zugeschrieben. Diese Studien und andere Überlegungen hinsichtlich der Verfügbarkeit und Abhängigkeit von fossilen Energieträgern, veranlasste die Bundesregierung in Deutschland zu dem Schritt der Energiewende und den Vorhaben 2020 bzw. 2050. Der Ausbau von erneuerbaren Energien brachte nicht nur neue Aussichten für eine an sich autarke Energieversorgung, sondern stellt auch das Stromnetz vor gewisse Herausforderungen. Erneuerbare Energien wie Wind- und Solarkraft haben den Nachteil, dass sie nicht immer im einheitlichen Maße zur Verfügung stehen. Dem stehen auch das Nutzungsverhalten und der Energiebedarf der Verbraucher gegenüber. Fluktuationen treten hier nicht nur über den Tag auf, sondern es sind auch saisonale Faktoren die es letztendlich nötig machen die erzeugte Energie nicht nur kurzzeitig, sondern bestenfalls auch über längere Zeit zu speichern. Energiespeicher können in elektrische, mechanische, thermische und chemische Speichersysteme unterteilt werden. Ein Vergleich der verfügbaren Energiespeicher in [Sternner und Stadler 2014] zeigt, dass Gasspeicher die höchste Kapazität und Langlebigkeit besitzen. Die Umwandlung von erneuerbaren Energien in gasförmige chemische Energiespeicher, ein Prozess der unter „Power-to-Gas“ (PtG) bekannt ist, scheint somit sinnvoll. PtG schließt sowohl die Produktion von Wasserstoff über die Elektrolyse, als auch eine eventuelle Weiterverarbeitung zu Methan über die Methanisierung mit ein.

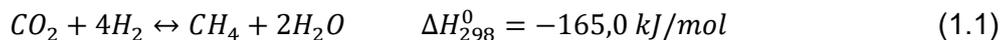
Die Produktion von H₂ mit Hilfe der Elektrolyse erscheint dabei der einfachste Weg der Energiespeicherung, allerdings ist das Hantieren mit Wasserstoff an zahlreiche Sicherheitsauflagen geknüpft. Ein Transport und Speicherung von H₂ z.B. in Pipelines, steht einigen Herausforderungen gegenüber. Nach [Krieg 2012] weist H₂ eine hohe Permeabilität gegenüber Metallen auf. Außerdem kommt es zur Versprödung an einigen Metallen, was zur Riss- oder Bruchbildung führen kann. Im Gegenteil zu Methan, nimmt Wasserstoff bei Kompression ein höheres Volumen ein als ein ideales Gas und weist bei Entspannung eine Temperaturerhöhung (negativer Joule-Thomson-Effekt) auf, was die Gefahr der Selbstentzündung erhöhen kann. Die Vorteile von Methan, gerade als Energiespeicher, kann aus einem Vergleich der volumetrischen Energiedichten bzw. der Brennwerte erhalten werden (Tabelle 1). Methan hat auf sein Volumen bezogen, einen dreimal größeren Brennwert als Wasserstoff. Auf das Gewicht bezogen, ist allerdings der Brennwert von H₂ größer, was dann mitunter für den Transport des H₂ in geschlossenen Behältern, z. B. für die Raumfahrt, von Vorteil sein kann.

Tabelle 1 Brennwert von Wasserstoff und Methan

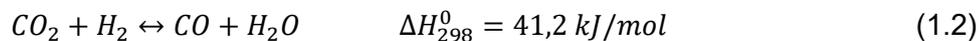
Stoff	Brennwert (MJ/kg) (25°C)	Brennwert (MJ/m ³) (0°C, 1bar)
Wasserstoff	141,8	12,7
Methan	55,5	39,8

Mit der Umwandlung des Wasserstoffs zu Methan ist es deshalb möglich, die Energie in Form von synthetischen Erdgas (Synthetic Natural Gas, SNG) zu speichern. Das deutsche Erdgasnetz umfasst dabei eine Speicherkapazität von 200 TWh_{th}, genug um die Energieversorgung über Monate sicherzustellen [Sternner et al. 2010]. Methan entsteht dabei über die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Kohlenstoffdioxid (CO₂) mit Wasserstoff. Beide Reaktionen sind exotherm und die entstehende Wärme kann für den Erhalt der Reaktion oder als Energiequelle genutzt werden. Wird CO umgewandelt, spricht man von CO-Methanisierung. Die Reaktion von CO₂ mit H₂ wird als CO₂-Methanisierung oder nach ihrem Entdecker als Sabatier-Reaktion bezeichnet. CO₂ kann über die rückläufige Wasser-Gas-Shift-Reaktion (RWGS) zu CO umgewandelt werden. Die Sabatier-Reaktion kann damit als Kombination aus RWGS und CO-Methanisierung betrachtet werden. Die beteiligten Reaktionen können also über folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

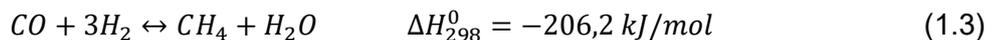
CO₂-Methanisierung/ Sabatier-Reaktion



Reversed-Water-Gas-Shift-Reaktion (RWGS):



CO-Methanisierung:



Trotz der exothermen Natur der Reaktion verläuft diese gehemmt. Hohe Reaktionsraten werden nur durch den Einsatz von Katalysatoren und erhöhten Temperaturen über 200 °C erreicht.

Die Erzeugung von Methan, ist dabei nicht zwangsläufig von einem Umweltaspekt geprägt. Die limitierten Erdgas-Ressourcen und die Abhängigkeit von ihnen führten gerade um 1960 - 1980 zu einer verstärkten Forschung hinsichtlich der Kohlevergasung, vor allem zu Kohlenmonooxid, und der anschließenden Methanisierung. In diesen Hinblick und durch das Aufkommen und die Verbesserung neuer Analyseverfahren entstanden ab der 70er Jahren auch die ersten wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur Methanisierung von Kohlenstoffoxiden und der verwendeten Katalysatoren. Neue Relevanz erhielt das Thema durch den Klimawandel. Die Methanisierung wurde zunächst noch im Rahmen der Veredlung von Biogas betrachtet. Durch die verstärkten Auflagen bezüglich der CO₂-Emissionen und der Energiewende kam ab ca. 2005, mit dem Inkrafttreten des Kyoto-Protokolls, auch die direkte Umwandlung von CO₂ aus der Luft oder aus anderen Quellen vor allem in Deutschland in Betracht.

Bei der Minderung des Klimawandels steht die Reduktion von CO₂ im Mittelpunkt. Diese Reduktion kann durch neue und nachhaltige Technologien (z. B. erneuerbare Energien) oder eine Verbesserung bestehender Technologien (z B. Effizienzsteigerung) erreicht

werden. Selbst wenn der gesamte Strom aus CO₂-neutralen erneuerbaren Energien bereitgestellt wird, sind auch die chemische Industrie und z.B. die Zementindustrie noch relevante CO₂-Emittenten. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, dass ein Energiemix aus Wind- und Solarenergie und den fossilen Energieträgern noch die nächsten Jahrzehnte bestehen bleibt. Zusätzlich zur Vermeidung des CO₂-Ausstoßes ist noch eine Speicherung und Nutzung des Kohlenstoffdioxids möglich. Die Speicherung fällt in dem Bereich der sogenannten CCS-Technologien. CCS steht hier für "Carbon Capture and Storage" bzw. "Carbon Capture and Sequestration". In den letzten Jahren stießen jedoch Gesetzesentwürfe zur Speicherung von CO₂, wie das „Gesetz zur Demonstration der dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid“ (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz – KSpG) und entsprechende Projekte wie ein Pilot-Projekt in Ketzin/Brandenburg auf starke Ablehnung in der Bevölkerung. CCS ist immer mit einer Abscheidung bzw. Aufbereitung des CO₂ verbunden, die in der Regel über die Adsorption und Absorption an Flüssigkeiten und Feststoffen oder über Membrane erfolgt. Für die Speicherung oder Methanisierung von CO₂ stehen unterschiedliche Quellen zur Verfügung. CO₂ Quellen wie Kraftwerke, Zementwerke oder Biogas-Anlagen haben dabei unterschiedliche Konzentrationen an CO₂. Zudem besteht noch die Möglichkeit das CO₂ aus der Luft zu gewinnen, wobei dann von „Direct-Air-Capture“ gesprochen wird. Der CO₂ Gehalt und eventuelle Verunreinigungen wie Schwefel machen die Aufbereitung unterschiedlich aufwendig und mehr oder wenig wirtschaftlich sinnvoll. Die CO₂-Anreicherung aus der Luft wird in [Socolow et al. 2011] als noch zu teuer beschrieben, mit Kosten von ca. 600 \$/t CO₂. Billiger ist die Gewinnung aus Abgasen mit ca. 80 \$/t CO₂. Auch nach [Sanz-Pérez et al. 2016] sind die Kosten für eine Aufbereitung von Abgasen mit 30-100 \$/t CO₂ geringer als die von Luft mit 30-1000 \$/t CO₂. Die 30 \$ je Tonne CO₂ stellen hier eine eher theoretische Grenze dar. Die Gewinnung aus Luft ist von vielen Faktoren und unsicheren Annahmen abhängig, kann aber den CO₂-Ausstoß von dezentralen Quellen (z. B. Verkehr) besser kompensieren. Die CO₂-Konzentration von Abgasen kann durch Verfahren wie den Oxyfuel-Prozess, der Verbrennung mit reinem Sauerstoff anstatt Luft, erhöht werden, was die Kosten einer nachträglichen Aufbereitung mindert.

Bei der Methanisierung von CO₂ ist folglich wichtig, aus welcher Quelle das CO₂ stammt. Das über die Sabatier-Reaktion gewonnene Endprodukt hat höchstens die gleiche Konzentration an Methan, wie die CO₂-Konzentration der CO₂-Quelle. Findet z. B. beim Rauchgas keine Aufbereitung statt, so handelt es sich beim Reaktionsprodukt um Schwachgas und eine Einspeisung ins Erdgasnetz kann so nicht erfolgen. In einem Sonderband des IPCC zur CCS-Technologie [Metz et al. 2005] wird auf unterschiedliche CO₂-Quellen, deren CO₂-Konzentration und Anteil am Gesamtausstoß eingegangen. Auch wenn ein Teil der Angaben nicht mehr aktuell ist, so zeigen die Werte in Tabelle 2 dennoch, welche Quellen für eine Methanisierung interessant sind.

Die Verbrennung von Kohle stellt dabei den größten Anteil am Gesamtausstoß dar. Zusammen mit der Zementproduktion, der Abfackelung (Erdöl, Raffinerien, chem. Industrie) und der Land- und Forstwirtschaft betrug der jährliche Gesamtausstoß 2011 ca. 34.8 ± 2.9 Gt CO₂ [Pachauri und Mayer 2015]. Teile der chemischen Industrie benutzen bereits CCS-Technologien. Zum Beispiel wird der Wasserstoff, der für die Ammoniaksynthese notwendig ist, aus der Dampfreformierung von Methan gewonnen und die dabei anfallen Mengen CO und CO₂ für eine Aufbereitung des H₂ abgedehnt.

Tabelle 2 CO₂-Quellen und typische CO₂-Konzentrationen nach [Metz et al. 2005]

Prozess	CO ₂ Konzentration (%)	Anteil Gesamtausstoß (%)
Verbrennung Fossile Kraftstoffe		
Kohle	12-15	59,69
Erdgas (Verbrennung)	7-10	5,62
Schweröl	8	4,89
Zement	20	6,97
Raffinerien	3-13	5,97
Eisen & Stahl Industrie	15	4,71
Petrochemie		
Ethylen	12	1,93
Ammoniakherstellung (CCS)	100	0,84
Ammoniak: Verbrennung	8	0,04
Ethylenoxid (CCS)	100	0,02
CO₂ aus Biomasse		
Bioenergie	3-8	-
Biogas	25-50	-
Fermentierung	100	-

Hinsichtlich des Power-to-Gas-Konzeptes sollte ersichtlich sein, dass die Produktion von Methan nur ein Zwischenspeicher für das CO₂ darstellt. Wenn das CO₂ bei der Rückverstromung nicht wieder gebunden wird, ist das Kohlendioxid in dieser Hinsicht nur ein Energiespeicher und die Methanisierung trägt so nicht direkt zu Reduzierung des CO₂-Ausstoßes bei. Der CO₂-Ausstoß wird hier nur durch eine zweite Nutzung bzw. einem Recycling des CO₂ verzögert. Es muss folglich ein geschlossenes System entstehen innerhalb dessen CO₂ gebunden wird. Ein geschlossener Stoffkreislauf, wie er in Abbildung 1 dargestellt ist, kann aus der Elektrolyse von Wasser, der Methanisierung von CO₂ und der Rückverstromung von Methan zu CO₂ und H₂O entstehen.

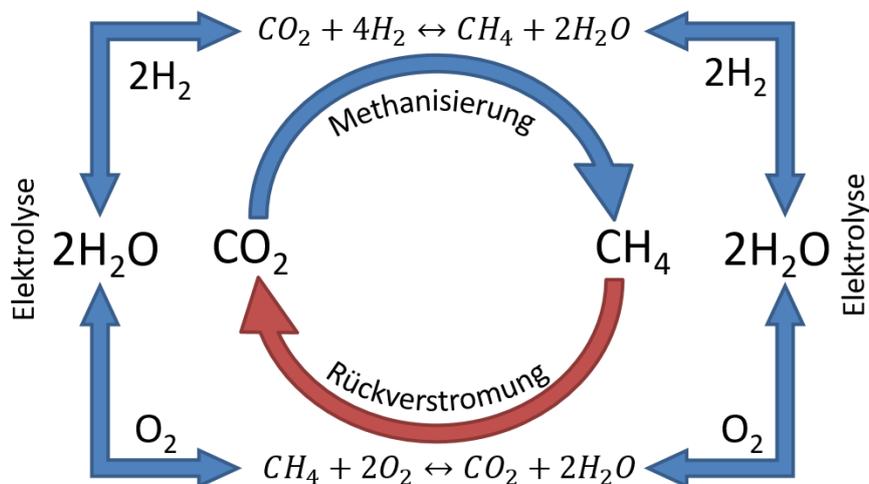


Abbildung 1 Geschlossener Stoffkreislauf für die Methanisierung von CO₂

Der Stoffkreislauf kann in den eigentlichen Kohlenstoffkreislauf und einen Wasserkreislauf unterteilt werden. Der Kohlenstoffkreislauf beinhaltet hier die Methanisierung von CO_2 zu Methan und die Rückverstromung durch eine Verbrennung von Methan zu CO_2 . Das Wasser welches bei beiden Prozessen anfällt, kann für die Elektrolyse zu H_2 und O_2 verwendet werden. Die Energie hierfür stammt aus erneuerbaren Energien wie Wind- und Solarkraft und kann so zur Stabilisierung des Energienetzes bei Überproduktion beitragen. Bei der Elektrolyse gebildeter Wasserstoff wird für die Methanisierung verwendet und der Sauerstoff vorzugsweise zur Verbrennung von Methan für eine Rückverstromung in Gas-, GuD- oder Blockheizkraftwerken.

Zielsetzung

Die Energiewende in Deutschland macht es nötig, den durch regenerative Energien erzeugten Strom effektiv zu speichern. Über den Power-to-Gas-Ansatz können chemische Energiespeicher wie Wasserstoff und Methan bereitgestellt werden. Methan, welches aus der sogenannten Sabatier-Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff entsteht, kann in reiner Form vollständig in das Erdgasnetz eingeleitet und so in ein bereits bestehendes Speicher- und Verteilungssystem integriert werden. Die Einbindung von CO_2 in einen Stoffkreislauf stellt eine Verzögerung der CO_2 -Emission dar und kann somit zur Verminderung des Klimawandels beitragen.

Für die direkte Methanisierung von CO_2 sind Katalysatoren nötig, um die Reaktionsgeschwindigkeit der gehemmten Reaktion zu beschleunigen. Kommerzielle und im Labor präparierte Katalysatoren werden auf ihre Aktivität hin geprüft. Als Parameter dienen dabei der Umsatz von CO_2 , die Ausbeute an CH_4 und die Selektivität bezüglich der Sabatier-Reaktion, dem Quotienten aus Ausbeute und Umsatz. Die Größen werden über die Konzentrationen bzw. der Stoffmengen der beteiligten Gase bestimmt. Zur Messung dient dabei ein IR-Spektrometer und ein Massenspektrometer. Experimente finden zunächst im Labormaßstab statt. Die eingesetzten Gasmengen beschränken sich auf wenige ml/min. Neben unterschiedlichen Katalysatoren (Nickel, Ruthenium) steht vor allem der Einfluss verschiedener Prozessbedingungen im Mittelpunkt. Diese Prozessbedingungen sind z. B. die Reaktortemperatur, die Flussmenge der Reaktionsgase, der Reaktordruck sowie die Menge des eingesetzten Katalysators. Als CO_2 -Quellen kommt nicht nur reines (technisches) CO_2 in Frage, sondern auch unbehandelte Abgase. Die Methanisierung wird dementsprechend mit einer synthetischen Mischung aus CO_2 , N_2 und O_2 in Abgas-relevanten Konzentrationen untersucht. In Flaschen abgefüllte Abgase werden außerdem verwendet. Die Langlebigkeit der Katalysatoren unter Einflüssen wie hohe Temperaturen oder einer Abgaskontamination durch Stick- und Schwefeloxide wird zudem erforscht. Ziel der Versuche ist weiter die Eignung der Katalysatoren und der Messsensorik für eine Hochskalierung um das 5000-fache innerhalb einer Technikumsanlage zu untersuchen.

Eine am Lehrstuhl aufgebaute Technikumsanlage erreicht Fördermengen bis $30 \text{ m}^3/\text{h}$ Rauchgas und es können so theoretisch ca. 250 kg CO_2 pro Tag zu Methan umgewandelt werden. Messungen, die im Labor gemacht wurden, werden nach

Möglichkeit in der Technikumsanlage wiederholt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Innerhalb zweier Messphasen wird zudem im Technikum mit realem Rauchgas am Braunkohle-Kraftwerk Schwarze Pumpe gemessen. Dies stellt dann einen Praxisbezug für eine Einbindung der Methanisierung in bestehende Infrastrukturen da, welcher auch verfahrenstechnische Aspekte miteinschließt. Des Weiteren soll noch eine energetische Betrachtung der bei der Reaktion entstehenden Wärme und des Heizwertes des Produktgases erfolgen.

2 Grundlagen

2.1 Katalyse

Katalyse bezeichnet die Beschleunigung einer Reaktion unter der Verwendung eines Katalysators. Dabei bleibt das chemische Gleichgewicht unverändert. Durch den Katalysator wird eine Energiebarriere, definiert durch die Aktivierungsenergie E_A , für das Erreichen eines Zwischenzustandes oder mehrerer Zwischenzustände im Reaktionsweg herabgesetzt (Abbildung 2a). Es wird also nur die Kinetik der Reaktion geändert, nicht aber die Thermodynamik. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k , als Proportionalitätsfaktor für die Reaktionsgeschwindigkeit, wird dabei über die Arrhenius-Gleichung beschrieben

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.1.1)$$

Dabei ist A ein präexponentieller Faktor, R die universelle Gaskonstante mit $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ und T die Temperatur in Kelvin.

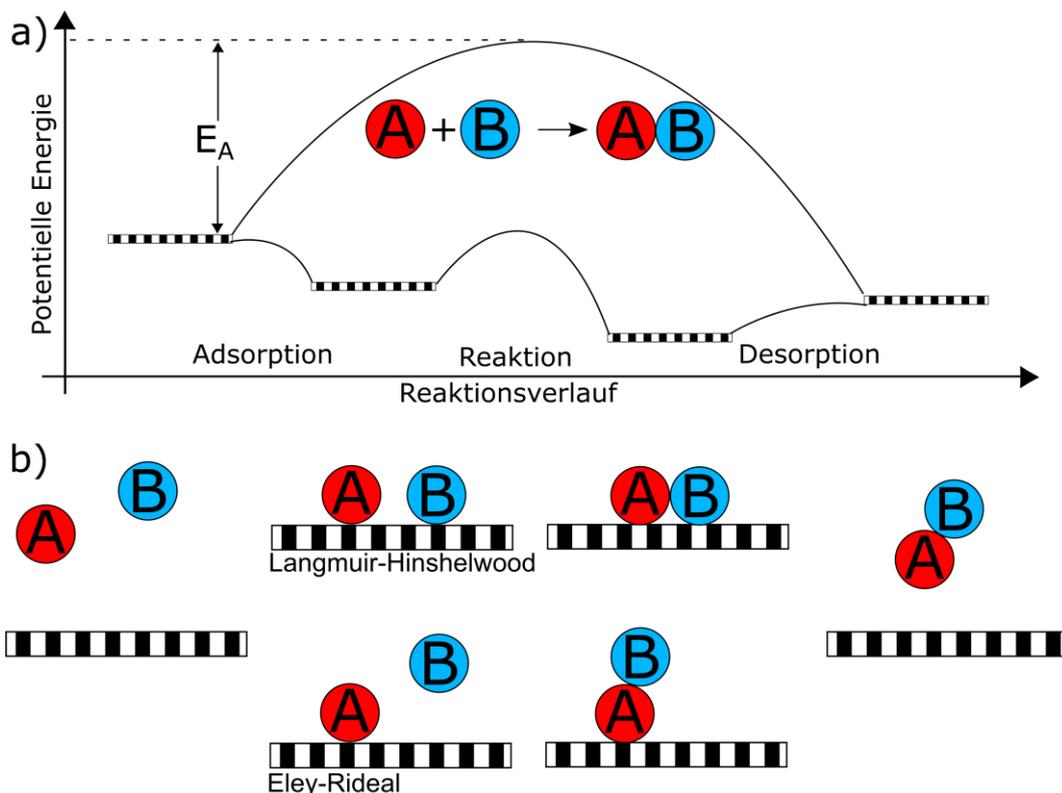


Abbildung 2 a) Diagramm der Potentiellen Energie und b) Reaktionsmechanismen bei der heterogenen Katalyse

Die bei der Katalyse ablaufenden Mechanismen werden vereinfacht durch zwei Modelle beschrieben (Abbildung 2b). Im Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus wird davon ausgegangen, dass die Edukte einer elementaren Reaktion, hier A und B , an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Auf der Oberfläche dissoziieren die Edukte mitunter und reagieren dann zum Produkt AB , oder gegebenenfalls zu mehreren Produkten.

Anschließend desorbiert das Produkt von der Oberfläche und lässt den Katalysator in seinem Ausgangszustand zurück. Alternativ wird im Eley-Rideal-Mechanismus nur das Edukt A adsorbiert und Edukt B reagiert aus der Gasphase zum Produkt AB welches anschließend desorbiert. Diese Mechanismen gelten streng genommen nur für die heterogene Katalyse. Anhängig von der Phase der beteiligten Edukte und des Katalysators wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. In der homogenen Katalyse liegen die Edukte und der Katalysator in gleicher Phase vor, wobei dies dann aus Gründen des Stofftransportes eher gasförmige oder flüssige Stoffe sind. Ein erster Vertreter war hier z. B. die Alkoholgärung aus Zucker (6000 v. Chr.). Als ein Beispiel für negative Auswirkungen der homogenen Katalyse ist der Ozonzerfall durch Chlor zu nennen, welcher verstärkt durch die Zersetzung von FCKW in der Atmosphäre hervorgerufen wird.

In der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator und die Edukte in unterschiedlicher Phase vor. Die Methanisierung von CO_2 und CO findet in der Regel unter dem Einsatz von festförmigen Katalysatoren statt. Vielmehr hat die heterogene Katalyse aber einen bedeutenden Anteil an der chemischen Industrie. 85-90 % der Reaktionen in der chemischen Industrie finden unter der Verwendung von Katalysatoren statt, wobei die meisten davon zur heterogenen Katalyse zählen [Chorkendorff und Niemantsverdriet 2005]. Eine der wichtigsten Vertreter der heterogenen Katalyse ist das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese über Eisen Katalysatoren. Ammoniak trägt als Kunstdünger zum Großteil der Ernährung der Weltbevölkerung bei.

Weitere Sonderformen der Katalyse sind beispielsweise die Phasentransfer-Katalyse, in der der Katalysator dazu dient Edukte zweier nicht mischbare Phasen zu verbinden, oder die Biokatalyse, die sich vielmehr auf Enzyme als Katalysatoren für gezielte Reaktionen konzentriert.

2.2 Katalysatoren

Katalysatoren kommen je nach Art der Edukte, der Reaktion oder des Reaktors in verschiedenen Formen vor. Die Größenordnungen reichen dabei von einzelnen Molekülen, Nanopartikel, (poröse) Granulaten bis zu Gitterstrukturen. Für die heterogene Katalyse werden überwiegend Feststoff-Katalysatoren eingesetzt und diese werden dementsprechend auch für die Sabatier-Reaktion verwendet. Deshalb wird bei der Beschreibung von Katalysatoren gezielt auf die Eigenschaften von Feststoff-Katalysatoren eingegangen.

Der Katalysator wird durch eine Vielzahl von Eigenschaften charakterisiert, welche nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen, sondern z. B. auch, welche Teil- oder Nebenreaktionen stattfinden. Paul Sabatier formulierte ein nach ihm benanntes Prinzip, nach dem ein Katalysator die Reaktanten gerade richtig adsorbiert und desorbiert. Ist die Adsorption zu gering, wird die Oberfläche des Katalysators nicht stark genug bedeckt oder die Bindungen der Moleküle der Edukte werden nicht aufgespalten. Ist die Adsorption zu stark, so wird die Oberfläche vollständig vom Edukt oder Produkt bedeckt, die Reaktanten können nicht desorbieren und neue Edukte nicht adsorbieren. Stellt man z.B. die Reaktionsrate als ein Maß für die Aktivität über eine für die Reaktant-

Katalysator-Wechselwirkung charakterlichen Größe wie die Adsorptionsenergie dar, so folgen die Übergangsmetalle einer Vulkankurve (engl. volcano-plot). Abhängig von der katalysierten Reaktion sind Stoffe wie Ruthenium, Platin oder auch Nickel öfters im Bereich des Maximums zu finden. Für die Methanisierung von CO_2 und CO sind dies vor allem Ruthenium, Kobalt und Nickel.

Neben dem eigentlich katalytisch aktiven Material, spielen auch das Substrat auf dem der Katalysator aufgebracht ist eine wichtige Rolle. Zudem beeinflussen weitere Stoffe z. B. andere Übergangsmetalle die Aktivität des Katalysators und dienen als Promoter für die Reaktion.

2.2.1 Substrat

In der heterogenen Katalyse sind es oft feinste Partikel, die die katalytisch aktive Phase eines Katalysators ausmachen. Je feiner die Partikel sind, umso anfälliger sind sie gegenüber Prozesse wie z. B. dem Sintern oder dem (mechanischen) Abtransport über den Gasstrom. Aus diesem Grund werden Trägermaterialien verwendet, die nicht nur einen Einfluss auf die Stabilität des Katalysators haben, sondern auch, auf Grund ihrer Struktur und/oder Porosität, die Größe der aktiven Oberfläche beeinflussen. Des Weiteren kann auch die Ausbildung von speziellen aktiven Zentren gefördert werden, was die Aktivität und die Selektivität des Katalysators erhöht. Diese aktiven Zentren sind beispielsweise die Grenzfläche zwischen Metall und Substrat, Störstellen im Kristall oder definierte Poren. Gerade das Substrat beeinflusst dann auch die makroskopische Form des Katalysators. Gängige Materialien sind vor allem Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliciumdioxid (SiO_2) und Kohlenstoff. Die Wahl des Substrats beeinflusst nicht nur bei welchen Temperaturregime sie eingesetzt werden, sondern auch die Art der Herstellung des Katalysators und des Metall-Substrat Kontakts.

SiO_2 wird in der Regel bei geringen Temperaturen von ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt und die Partikel-, Poren- und Oberflächengröße kann relativ einfach auf die benötigten Prozessbedingungen angepasst werden. Allerdings ist es, im Vergleich zu Al_2O_3 weniger temperaturbeständig und kann unter Wasserdampf flüchtige Hydroxide bilden. Al_2O_3 kommt in unterschiedlichen Phasen vor und vor allem die poröse und amorphe γ -Phase ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) wird in vielen Katalysatoren z. B. für die Methanol-Synthese, der Dampfreformierung oder auch der Abgasreinigung von Fahrzeugen verwendet wird. Es ist mechanisch und thermisch stabil und kann zudem zu Granulaten geformt werden. Für deutlich hohe Temperaturen, wie sie in der Dampfreformierung auftreten, wird oft die kristalline α -Phase verwendet [Chorkendorff und Niemantsverdriet 2005].

2.2.2 Promotor

Promotor sind „Zusatzstoffe“, die des Öfteren dem katalytisch aktiven Stoff zugemischt werden. Sie dienen dazu, die Aktivität des Katalysators zu erhöhen oder die Selektivität bezüglich einer Reaktion zu steigern, gelten selber aber als nicht katalytisch aktiv. Unterschieden werden hierbei strukturelle und elektronische Promotoren. Strukturelle Promotoren können die Struktur des Katalysators stabilisieren in dem sie, z. B. wie Al_2O_3

oder CuO in der Ammoniaksynthese, das Sintern der Eisenpartikel verhindern. Elektronische Promotor hingegen können elektronische Effekte wie Dipolmomente induzieren und Auswirkungen auf das Adsorption- und Dissoziationsverhalten an der Katalysatoroberfläche haben.

2.2.3 Desaktivierung

Ein wichtiger Aspekt für einen guten Katalysator ist seine Langlebigkeit. Nach der Definition soll ein Katalysator nach der Reaktion unverbraucht in seinem Ausgangszustand vorliegen. Dennoch gibt es in der Realität chemische, thermische und mechanische Effekte, die die Aktivität eines Katalysators über die Dauer seiner Nutzung herabsetzen. [Bartholomew 2001] fasst diese in sechs verschiedene Arten zusammen, auf die nun kurz eingegangen wird.

Vergiftung (1)

Stoffe die an aktiven Zentren zu stark adsorbieren, bzw. chemisch gebunden werden, blockieren die Zentren für die Katalyse. Folglich sinkt hier die aktive Oberfläche. Diese Stoffe können die eigentlichen Reaktanten selber, Produkte oder Zwischenprodukte der Reaktion oder Verunreinigungen im Eduktgas sein. Schwefel bzw. Schwefelverbindungen gelten als stärkste Vertreter für die Vergiftung der Oberfläche. Ein einzelnes Schwefelatom kann den Zugang zu mehreren aktiven Zentren physisch blockieren, die elektrische Struktur umgebener Moleküle und die Struktur der Oberfläche ändern oder kann Diffusionsprozesse einzelner Reaktanten beeinträchtigen. Die Schwefelvergiftung gilt in der Regel als irreversibel und macht deshalb die Reinigung der verwendeten Edukte vor der Reaktion nötig.

Ablagerung (2)

Die physische Ablagerung von Stoffen kann Katalysatoroberflächen bedecken und Poren verschließen. Im extremen Fällen kann dadurch auch der Gasstrom über den gesamten Reaktor unterbrochen werden. Sind Kohlenstoffbindungen an der Reaktion beteiligt, so bestehen diese Ablagerung aus reinem Kohlenstoff, z. B. aus der Boudouard-Reaktion von CO, oder aus Kohlenwasserstoffen und deren Polymere, wobei dann von einer Verkokung gesprochen wird. Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen können auch über Chemisorption an der Oberfläche binden. Dabei beeinflussen die Art und Struktur des Katalysators sowie die herrschenden Reaktionsbedingungen die Bildung der Ablagerungen. Es besteht die Möglichkeit, dass die Ablagerungen reaktiv genug sind und der Katalysator, z.B. bei hohen Temperaturen, regeneriert werden kann.

Thermische Sinterung (3)

Das Sintern des Katalysators bzw. des Trägermaterials stellt eine Herausforderung dar, da viele chemische Reaktionen exotherm und/oder bei erhöhten Temperaturen stattfinden. Prozesse des Sinterns umfassen die Migration von einzelnen Atomen oder Katalysatorpartikel auf der Katalysatoroberfläche, um größere Kristallkomplexe zu formen, oder das Zusammenbrechen der inneren Struktur (Poren) der Partikel oder des Substrats. Sintern stellt somit ein Verlust der aktiven Oberfläche durch das Wachstum

der Katalysatorpartikel dar und wird allgemein als ein irreversibler Prozess betrachtet. Zur Vermeidung ist oft ein entsprechend Temperaturmanagement nötig und dies beeinflusst somit auch die Art des verwendeten Reaktors.

Chemische Reaktionen des Katalysators (4,5)

Die Edukte aus der Gasphase können abhängig von der Reaktion oder den Reaktionsbedingungen chemische Verbindungen mit den Katalysatormaterialien eingehen. Es können sich flüchtige Metallverbindungen (Carbonyl-Verbindungen, Sulfide, Oxide) bilden (4), und der Katalysator über den Gasstrom abgetragen werden. Die Reaktion der Metallpartikel der aktiven Phase zu Oxiden, Sulfiden oder Carbiden kann zu inaktiven Phasen auf dem Katalysator führen (5). Reaktionen können auch in den festen Phasen des Katalysators und des Substrats, bzw. in Mischkatalysatoren stattfinden. Hohe Temperaturen oder der Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser begünstigen diese Reaktionen.

Mechanische Effekte (6)

Die Form des Katalysators, seine Größe, die Art der Herstellung sowie die Bindung der aktiven Phase auf dem Katalysatorträger beeinflussen welche mechanische Kräfte der Katalysator standhalten kann. Pellets, Granulate oder Monolith-Katalysatoren können im Reaktor (Festbett) allein unter dem Gewicht der Schüttung zerbrechen. Bewegen sich die Katalysatorpartikel im Reaktor (Wirbelbett, Fließbett), so kann das Oberflächenmaterial durch Zusammenstöße mit den Teilchen oder der Reaktorwand abgerieben werden. Hohen Fließgeschwindigkeiten können einzelne Partikel oder Oberflächen abtragen und erodieren die Katalysatorschüttung.

2.3 Katalysatorforschung

Die Katalysatorforschung ist ein sehr breites Gebiet welches die Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften miteinschließt. Sie umfasst u.a. die Untersuchungen von chemischen Reaktionen, die Oberflächencharakterisierung, die Katalysatorherstellung und die computergestützte Modellierung der Reaktionen und verwendeter Reaktoren. Im Folgenden soll auf ein paar wenige Aspekte der Katalysatorforschung eingegangen werden.

2.3.1 Katalysatorherstellung:

Es gibt zahlreiche Methoden mit denen Katalysatoren hergestellt werden können und keine festen Regeln welche Prozessbedingungen zu einem guten Katalysator führen. In der Praxis bzw. Industrie profitiert die Herstellung eher von Erfahrungen, die über Jahre gesammelt wurden, als detailliert erforschten Techniken. Auch wenn selbst einzelne Metallpartikel oder Moleküle schon katalytisch aktiv sind, so braucht die Herstellung eines aktiven und stabilen Katalysators oft deutlich mehr Knowhow.

Eine der einfachsten und vielseitigsten Verfahren ist die Imprägnierung. Ein stark poröses Trägermaterial wird in einer wässrigen Lösung mit der Aktivkomponente, bzw.

dessen Präkursor getränkt. Entspricht das Volumen der Lösung dem Porenvolumen des Trägers wird von Trocken-Imprägnierung gesprochen und die treibende Kraft ist die Kapillarität zwischen der Lösung und dem Träger. Sind die Lösung und die enthaltenen Metallionen im Überschuss vorhanden, handelt es sich um eine Nass- bzw. diffusionskontrollierten Imprägnierung. Die Zeit in der Lösung, deren pH-Wert, das Lösungsmittel selber und die Art des Trägers (z. B. sauer oder basisch) beeinflussen die Diffusionsgeschwindigkeit und Diffusionstiefe und somit gegebenenfalls die Aktivität des Katalysators. Nachfolgende Prozesse wie das Trocknen bei moderaten Temperaturen (80-200 °C) entfernen das Lösungsmittel und beeinflusst weiter die Diffusionstiefe und die Partikelgröße der Metallspezies. Mit dem anschließenden Kalzinieren werden weitere unerwünschte Komponenten entfernt und die aktive Komponente durch Sintern an das Trägermaterial gebunden. Durch eine, üblicher Weise, oxidierende Atmosphäre wird der Präkursor in seine aktive Komponente überführt und liegt dann als Metalloxid vor.

Mit der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) können Trägerkatalysatoren mit definierter Oberfläche erzeugt werden. Als Präkursor dienen flüchtige anorganische oder metallorganische Verbindungen. Da kein Lösungsmittel verwendet wird, bzw. das Gas nicht weiter verdünnt wird, kann der Präkursor stärker in das Trägerinnere diffundieren. Die Bindung zum Träger verläuft entweder chemisch (CVD) oder physisch (PVD). Anschließendes Kalzinieren bzw. Reduzieren kann aufgrund der Flüchtigkeit der organischen Verbindungen bei geringen Temperaturen und eventuell in situ im Reaktor erfolgen.

Vollkatalysatoren werden oft über die Fällung (Präzipitation) hergestellt. Dabei ist der Präkursor mit der aktiven Komponente in einem Lösungsmittel gelöst. Die Löslichkeit wird durch Übersättigung, der Kontrolle des pH-Werts oder der Zugabe eines Fällungsmittels (Hydrate, Nitrate oder Carbonate) herabgesetzt. Der ausgefallene Stoff wird gewaschen, getrocknet und anschließend durch kalzinieren in seine aktive Komponente überführt. Oft wird ein feines Pulver erhalten, welches für die weitere Verwendung gepresst werden muss.

Auch über den Sol-Gel-Prozess können Vollkatalysatoren hergestellt werden. Präkursor für die Sole sind metallorganische Verbindungen (Alkolate) die über Hydrolyse und Kondensation in einer viskosen Gelform überführt werden, in denen die Solpartikel ein Netzwerk bilden. Durch gezieltes Trocknen und anderen Verarbeitungsverfahren können Pulver und poröse Formkörper erhalten werden.

2.3.2 Oberflächenbestimmung

Die Größe der Oberfläche eines Katalysators dient als wichtige Vergleichsgröße. Katalysatoroberflächen können Größenordnungen von mehreren Hundert m² je Gramm Katalysator erreichen. Die Bestimmung der Oberfläche erfolgt in der Regel über die BET-Methode, die nach ihren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller benannt ist [Brunauer et al. 1938].

Die BET-Methode basiert auf dem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption, welchen von der Temperatur, dem Druck, der Konzentration und der adsorbierten Menge

abhängt. Bei gleichbleibender Temperatur ergibt sich eine Adsorptionsisotherme aus dessen Verlauf auf die Oberflächengröße geschlossen werden kann. Die Wechselwirkung zwischen dem Substrat (Adsorbens) und den Gasteilchen (Adsorptiv) wird über unterschiedliche Isotherme ausgedrückt. Nach [Langmuir 1918] bildet sich bei Druckerhöhung, d. h. des Partialdrucks des Adsorptiv, eine Monolage (engl.: monolayer) der adsorbierten Gasteilchen aus. Die Adsorptionsmenge folgt demnach einem Grenzwert der Oberflächenbedeckung. Nach der BET-Theorie können über der Monolage noch weitere Lagen adsorbieren, wobei jede Schicht der Langmuir-Isotherme folgt. Bei niedrigen Temperaturen, bei denen nur die Physisorption von Gasteilchen auftritt, kann der Verlauf der Adsorption durch BET-Isotherme beschrieben werden. Durch die Erhöhung des Gasdrucks bildet sich zunächst eine Monolage, die über einen gewissen Druckbereich stabil ist. Erst durch weitere Druckerhöhung bilden sich weitere Adsorptionsschichten über der ersten Monolage aus. In der Praxis wird oft mit Stickstoff bei Temperaturen von weniger als 77 K, dem Taupunkt von N₂, gemessen. Eine definierte Menge N₂ wird in eine Kammer mit der Probe geleitet und der Druckabfall, bzw. der Gleichgewichtsdruck gemessen. In einem Druckbereich von 0,1-0,35 vom Sättigungsdruck (750 mbar bei 77 K), ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit der Formel:

$$\frac{1}{v[(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.3.1)$$

Wobei v die adsorbierte Gasmenge, v_m die gesuchte Gasmenge der Monolage, p der Druck im Adsorptionsgleichgewicht und p_0 der Sättigungsdruck ist. Die BET-Konstante c ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Adsorption bzw. der Wechselwirkung und spiegelt den Verlauf der eigentlichen Isotherme wieder. Aus dem Anstieg und dem Achsenschnittpunkt der Gleichung (2.3.1) können c und v_m bestimmt werden und über die Avogadro-konstante N_A , der benötigten Fläche eines N₂-Moleküls A_m (0,162 nm² bei 77 K) und dessen molaren Volumen V_M die Oberfläche berechnet werden. In Gleichung (2.3.2) ergibt die Division mit der Masse m_p der Probe die spezifische Oberfläche in m²/g, die für viele Katalysatoren angegeben wird und oft als Referenzwert zum Vergleich dient.

$$O_{spez} = \frac{N_A A_m v_m}{m_p V_M} \quad (2.3.2)$$

2.3.3 Katalysator-Charakterisierung

Zur Analyse der Oberfläche des Katalysators, stattfindender Reaktionen bis hin zu auf der Oberfläche auftretender Zwischenprodukte, gibt es eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden, die in der Katalysatorforschung Verwendung findet. Eine detaillierte Auflistung aller Methoden wäre mitunter sehr aufwendig. Zudem konzentriert sich diese Arbeit mehr auf die herrschenden Reaktionsbedingungen und genaue Katalysatoranalysen und in-situ Messungen an Modell-Katalysatoren fanden nicht statt. Dennoch soll hier auf die gängige Praxis der Messmethoden eingegangen und auf einige der Probleme bei der Klassifizierung von Katalysatoren hingewiesen werden.

Eine Vielzahl von spektroskopischen Methoden werden für die Analyse der Oberfläche und der inneren Schichten des Katalysators verwendet. Eine Zusammenfassung von

gängigen Methoden ist u. a. in [Chorkendorff und Niemantsverdriet 2005] zu finden und dient als Grundlage für die hier vorgestellten Methoden. Die Art der Strahlung, dessen Intensität und Energie beeinflusst dabei welche Informationen erhalten werden. Die Absorption von Röntgenstrahlung im Photoelektrischen Effekt (XPS) erzeugt Elektronen, deren Energie Aufschluss über die elementare Zusammensetzung des Katalysators, auf Oxidationsstufen und chemische Bindungen gibt. Bei Trägerkatalysatoren kann über das Verhältnis der Intensitäten des Partikelpeaks zum Substratpeak auf die Verteilung der aktiven Komponente geschlossen werden. Durch die Streuung der Elektronen mit Nachbaratomen kommt es zu Interferenzen die im Bereich oberhalb der Absorptionskante zu einem charakteristischen Absorptionsmuster führen (EXAFS), aus dem auf die Art, Zahl und Entfernung der streuenden Nachbaratome geschlossen werden kann. Durch die hohe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung können prinzipiell Messungen in situ, in speziellen Reaktoren stattfinden. Die Beugung von Röntgenstrahlen und deren Interferenz mit dem Kristallgitter (XRD) erlaubt Aussagen über die Art des Kristallgitters und aus der Linienverbreiterung der Peaks kann zudem die Größe der Partikel bestimmt werden, vorausgesetzt die Partikel sind nicht zu klein oder amorph.

Der Wechsel zu Elektronen-Strahlung erlaubt weiter spektroskopische Untersuchungen. Über den Welle-Teilchen-Charakter der Strahlung können die Elektronen transmittiert, gebeugt oder zurückgeworfen werden. Stöße mit den Atomen führt zu Sekundärelektronen und durch Rekombination im Atom zu Auger-Elektronen und charakteristischer Röntgenstrahlung. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird ein zwei dimensionales Bild vom Katalysator bzw. seiner Massenverteilung erzeugt, was im Idealfall die Verteilung der Katalysatorpartikel und deren Größe darstellt. In der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein feiner Elektronenstrahl über die Probe geleitet. Erzeugte Sekundärelektronen (SEM) mit einer Energie <50 eV stammen von der Oberfläche und spiegeln die Topographie der Oberfläche wider. Zurückgestreute Elektronen mit höherer Energie (\sim keV) stammen aus dem Inneren der Probe und enthalten Informationen über ihre Zusammensetzung, da entsprechend schwerere Elemente die Elektronen stärker streuen und somit für die hellen Stellen in der Kontrastdarstellung sorgen. Einzelne Elemente können zudem über ihre charakteristische Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen nachgewiesen werden.

Mit dem Beschuss schwererer Teilchen, z.B. den Ionen der Edelgase, können einzelne Atome, Moleküle und Ionen aus der Oberfläche des Katalysators abgetragen und deren Masse mit einem Massenspektrometer detektiert werden (SIMS). Abhängig von der Dauer bzw. Intensität des Ionenstrahls kann der Verteilung der Elemente auf der Oberfläche (Statischer Modus) oder ein Tiefenprofil (dynamischer Modus) erhalten werden und bei der Kombination beider Modi eine 3D Darstellung der Elementverteilung. SIMS stellt eine destruktive Analyseverfahren dar. Aus der elastischen Streuung von niederenergetischen Ionen (1 bis 10 keV) an den ersten Monolage des Katalysators (LEIS, ISS) kann von der Energie des gestreuten Ions und dessen Winkel auf die Masse des streuenden Atoms geschlossen werden. Mit höherenergetischen Ionen (H^+ oder He^+ , 1-5 MeV) kann über die Rutherford-Rückstreuung (RBS) auch Informationen aus tieferen Schichten erhalten werden.

Über die Infrarot-Spektroskopie können, vorausgesetzt die Elemente sind aktiv im IR-Bereich, die Oberflächenzusammensetzung des Katalysators bestimmt werden. Besser

noch dient sie zur Bestimmung der adsorbierten Stoffe auf der Oberfläche. Die Auflösung ist gut genug, um die Art der Chemisorption zu identifizieren oder gezielt aktive Seiten des Katalysators zu bestimmen. Im in-situ-Einsatz können der Zerfall von Präkursoren oder Zwischenprodukte, die bei Reaktionen auftreten, auf den Katalysator gemessen werden.

In der Mößbauer-Spektroskopie kann über den radioaktiven Zerfall der Gamma-Strahlungsquelle (z.B. ^{57}CO) die Hyperfeinstruktur der Atome und Moleküle vermessen werden. Die charakteristische Gamma-Strahlung wird über den Doppler-Effekt modulierte um feinste Änderungen in der Absorptionsenergie der Atomkerne zu messen, die durch die Kern-Elektron-Wechselwirkung entstehen. Aussagen über die enthaltenen Elemente, genauer deren Oxidationszustand, inneres magnetische Feld oder Elektronegativitäten von Liganden können so erhalten werden. Allerdings können nur wenigen Elemente und deren Verbindungen wie z. B. Eisen, Zinn, Iridium oder Ruthenium gemessen werden.

Die Topographie der Oberfläche kann über Rasterverfahren wie der Rastertunnelmikroskopie (STM) oder der Atomkraftmikroskopie (AFM) größtenteils unabhängig von ihrer elementaren Zusammensetzung bestimmt werden. Beide Methoden beruhen auf einer Wechselwirkung zwischen einer Sonde, die im Abstand von wenigen Nanometer über die Oberfläche bewegt wird, und der Oberfläche der Probe. In der STM wird eine Spannung zwischen Sonde und Probe angebracht und der Tunnelstrom bei der Überwindung der Potentialbarriere gemessen, entweder bei gleichbleibenden Abstand in Abhängigkeit von der angelegten Spannung oder bei gleichbleibender Spannung in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Sonde und Probe. Für das STM muss die Oberfläche relativ eben und leitend sein. Auch ist abhängig von der Beschaffenheit das Arbeiten im Hochultravakuum und bei konstanten Temperaturen notwendig. Die Funktionsweise des AFM beruht auf die atomaren Kräfte zwischen der bestenfalls einatomigen Spitze der Sonde und den Oberflächenatomen in Größenordnungen von wenigen nano-Newton. Anziehende Kräfte (Van-der-Waals) bei größeren und abstoßende Kräfte (Pauli-Prinzip, Coulomb) bei geringen Entfernungen werden durch das Lenard-Jones-Potential beschrieben. Die Spitze des AFM ist auf einem Halter, den Cantilever, montiert dessen Auslenkung über Laser gemessen werden kann. Es kann mit zwei unterschiedlichen Modi gemessen werden. Im Kontakt-Modus wird die Spitze mit konstanter Höhe oder mit konstanter Kraft in einer Entfernung von wenigen Ångström über die Oberfläche bewegt. Im Nicht-Kontakt oder dynamischen Modus wird der Cantilever in Schwingung gebracht und die Verschiebung der Frequenz bzw. der Phase der Schwingung erfolgt durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche. Die Entfernungen zur Oberfläche sind hier deutlich größer (2-30 nm). Als Hybridform zwischen den beiden Modi gilt der intermittierende Modus (engl.: tapping Mode), in dem der Cantilever auch nahe seiner Resonanzfrequenz schwingt, aber hier versucht wird, die Amplitude konstant zu halten in dem die Höhe der Spitze zur Oberfläche angepasst wird. Der intermittierende Modus wird bevorzugt eingesetzt, da er die Oberfläche relativ schont und auch bei Umgebungsbedingungen eingesetzt werden kann. Diese Rasterverfahren werden in der Katalysatorforschung oft eingesetzt, da mit Ihnen die Position einzelner Atome oder Adsorbaten bestimmt werden kann. Auch können nichtperiodische Strukturen und gezielt Störstellen oder Kristalldefekte detektiert werden, die als aktive Zentren für die Katalyse dienen können.

Weitere Messmethoden korrelieren viel mehr mit den bei der Reaktion stattfindenden Oberflächeneffekten und Reaktionen. Die temperaturgesteuerte Reduktion oder Oxidation (TPR, TPO) von Katalysatoren gilt als Maß für die Zahl der aktiven Zentren, und kann oft in-situ im Reaktor erfolgen. Bei der TPR wird ein Gas, welches die reduzierende Komponente (z. B. H_2) enthält, über die Oberfläche geleitet. Die Temperatur des Reaktors wird langsam erhöht und über einen Wärmeleitfähigkeitssensor oder Massenspektrometer die Konzentration gemessen. Aus der Abnahme der Konzentration bei bekannter Gasmenge kann auf die reagierte Menge geschlossen werden. Das Auftreten mehrere Peaks kann auf unterschiedliche Bindungszustände hindeuten. Ist die metallische Phase die aktive Komponente des Reaktors, so kann durch TPR die bevorzugten Bedingungen für die Reduktion, d. h. möglichst niedrige Temperaturen, ermittelt werden. Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD), auch genannt die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), ist vom ähnlichen Ablauf. Sie dient aber vielmehr der Untersuchung der bei der Reaktion auf dem Katalysator entstehenden Zwischenprodukte oder dem Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Reaktanten und Produkte sowie deren Oberflächenbedeckung auf dem Katalysator. TPD wird in der Regel im Vakuum durchgeführt und die bei der Temperaturerhöhung desorbierenden Stoffe mit einem Massenspektrometer detektiert.

Der Großteil der vorgestellten Methoden hat den Nachteil, dass sie ein Vakuum und/oder definierte Oberflächen wie Einkristalle benötigen. In dem Hinblick unterscheidet sich die Katalysatorforschung bzw. die Oberflächenchemie von den Bedingungen die in der Industrie herrschen. Katalysatoren, die in der Industrie Einsatz finden wurden über Jahre in Verfahren die oft mehr an "Trial and Error" erinnern, entwickelt und besitzen von ihrer Herstellung und im Aufbau eine Komplexität die nicht leicht mit einer Oberflächenanalyse zu interpretieren ist. Oft werden Schlagwörter wie "Pressure Gap" und "Material Gap" verwendet, um zu beschreiben, dass z. B. Adsorption, Desorption oder Diffusion durchaus druckabhängig sind und die Reaktionsbedingungen bei den Messverfahren für die eigentliche Katalyse weniger repräsentativ sind. Es gibt einige Verfahren, die versuchen bestehende Messmethoden zu erweitern und diese Kluft zu überbrücken. Zum Beispiel konnten sogenannte „ReactorSTM“ [Herbschleb et al. 2014, 2014] und „ReactorAFM“ [Roobol et al. 2015] in-situ zur Strukturmessung von Katalysatoroberflächen unter erhöhten Drücken von über 1 bar verwendet werden.

2.4 Methanisierung und die Sabatier-Reaktion

Während sich die Sabatier-Reaktion direkt auf die Umwandlung von CO_2 zu Methan bezieht, ist der Ausgangsstoff bei der Methanisierung nicht nur beschränkt auf CO_2 , sondern ist auch aus reinem Kohlenstoff, z.B. in Form von Kohle oder aus Kohlenmonooxid aus Biogas, möglich. Nach der Entdeckung der Sabatier-Reaktion im Jahre 1902 von Paul Sabatier und Jean-Baptiste Senderens, stand die Bildung von Methan als SNG gerade in den 70er Jahren im Rahmen der Öl-Krise im Fokus. Die steigende Nachfrage an Erdgas in den USA und Deutschland machte die Gewinnung von SNG aus Kohle lukrativ und eine Vielzahl von Projekten wurden zwischen 1960 und 1980 in Angriff genommen, wobei neben Demonstrations- und Pilot-Anlagen nur eine kommerzielle Anlage 1984 in North Dakota, USA entstand [Kopyscinski et al. 2010a].

Dennoch wurden zahlreiche Verfahren und Reaktorkonzepte entwickelt, die auch heute noch relevant sind. Ab 2000 stieg das Interesse an der Produktion von SNG wieder, zunächst bedingt durch die steigenden Erdgaspreise und der Abhängigkeit von Importen und später als CO₂-neutraler Energiespeicher und Energiequelle. In den USA und auch in China wurde und wird verstärkt die Methanisierung aus Kohle angestrebt, wohingegen Projekte aus Europa die Aufbereitung von Biogas bevorzugen.

Die Methanisierung aus CO₂ ist vielmehr von einer Reduzierung der CO₂-Emission motiviert, und dementsprechend wurden in den letzten 10 Jahren viele Veröffentlichungen zu diesem Thema verfasst. Parallel dazu tritt die Methanisierung von CO auf, wobei das Interesse hier der Entfernung von CO aus dem H₂ aus der Dampfreformierung oder von H₂ für die Verwendung in Brennstoffzellen dient.

2.4.1 Methanisierung in der Literatur

Im Folgenden wird auf Erkenntnisse und Forschungsschwerpunkte hinsichtlich der Methanisierung und der Sabatier-Reaktion eingegangen. Die Sabatier-Reaktion kann aus vielen Blickwinkeln betrachtet werden. Neben der Thermodynamik der Reaktion, werden auch die Kinetik und die Reaktionsmechanismen der katalysierten Reaktion erforscht. Von eher experimenteller Natur ist dann die Katalysatorforschung, was die aktive Komponente, das Substrat und eventuell Promoter mit einbezieht. [Gao et al. 2015] gibt einen umfassenden Überblick über den Kenntnisstand der Methanisierung von CO und CO₂.

Auf den thermodynamischen Aspekt der Sabatier-Reaktion wird genauer im Abschnitt 2.5 Chemisches Gleichgewicht eingegangen. Der höchstmögliche Umsatz der Sabatier-Reaktion wird durch das chemische Gleichgewicht von Hin- und Rückreaktion bestimmt. Als exotherme Reaktionen mit Volumenverlust werden für einen hohen CO₂ Umsatz geringe Temperaturen und erhöhte Drücke bevorzugt. Die Reduktion von CO₂ zu Methan ist ein 8-Elektronen Prozess, und stellt eine signifikante Barriere für die Methanisierung dar [Park und McFarland 2009], Es werden folglich hochaktive Katalysatoren benötigt, die akzeptable Reaktionsraten schon bei relativ geringen Temperaturen ab 200 °C erreichen und eine hohe Selektivität bezüglich der Reaktion sicherstellen.

Die Sabatier-Reaktion selber kann vereinfacht als Kombination von der RWGS Reaktion und der anschließenden CO-Methanisierung betrachtet werden. Für die katalysierte Reaktion sind die einzelnen Mechanismen allerdings nicht eindeutig geklärt und vor allem die Bildung von CO als Zwischenprodukt wird mit einer gewissen Diskrepanz betrachtet. [Choe et al. 2005] berechnete die Aktivierungsenergien an Ni(111) Oberflächen für mögliche Teilreaktionen mit der ASED-MO Methode (Atom Superposition and Electron Delocalization-Molecular Orbital). Den Ergebnissen nach, wird CO₂ erst zu CO reduziert und dann zu Kohlenstoff. Danach folgt die schrittweise Hydrierung zu CH₄. Die Teilreaktionen und die zugehörigen Aktivierungsenergien sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Bildung von adsorbiertem Kohlenstoff in Schritt 2 und/oder 3 hat die höchste Aktivierungsenergie und kann somit als den bestimmenden Schritt für die Reaktionsrate der Reaktion betrachtet werden.

Tabelle 3 Reaktionsmechanismen der CO₂-Methanisierung nach [Choe et al. 2005]

Schritt	Reaktion	E _A in eV	E _A in kJ/mol
1	$CO_{2ads} \rightarrow CO_{ads} + O_{ads}$	1,27	122,5
2	$CO_{ads} \rightarrow C_{ads} + O_{ads}$	2,97	286,5
3	$2CO_{ads} \rightarrow C_{ads} + CO_{2,gas}$	1,93	186,2
4	$C_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{ads}$	0,72	69,46
5	$CH_{ads} + H_{ads} \rightarrow CH_{2,ads}$	0,52	50,2
6	$CH_{2,ads} + 2H_{ads} \rightarrow CH_{4,gas}$	0,50	48,2

Die Bildung von CO legt den Schluss nahe, dass ab diesem Punkt die Methanisierung von CO₂ auf gleicher Weise wie die CO-Methanisierung verläuft. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien für die CO₂ und CO-Methanisierung u.a. bei [Peebles et al. 1983] ergab nahezu identische Aktivierungsenergien und bestätigte diese Annahme. Allerdings weist auch Choe darauf hin, dass die Aktivierungsenergien der Rechnung deutlich höher sind als die von Peebles mit 0,93 eV (89,7 kJ/mol), wobei die höhere Oberflächenbedeckung mit Wasserstoff in experimentellen Versuchen als Grund vermutet wird. Nach [Park und McFarland 2009] gilt folglich ein Katalysator als gut, wenn er die Dissoziation von CO fördert, ohne CO in die Gasphase zu desorbieren. IR-Spektroskopische Untersuchungen wurden z. B. von [Eckle et al. 2011] an Ru/Al₂O₃ und Ru/Zeolithe Katalysatoren durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass Schritt 1 für die CO₂-Reduktion zu CO der Wahrscheinlichste ist und der Reaktionsweg über die Bildung von Ameisensäure (HCOOH, bzw. HCOO⁻), so nicht stattfindet. Es konnten stabile Carbonat- und Carboxylgruppen als Nebenprodukte auf der Katalysatoroberfläche beobachtet werden, die aber als Zwischenprodukte zur Methanisierung ausgeschlossen wurden. Anders verhält es sich hier mit dem Nachweis von Formylgruppen (HCO) auf dem Ruthenium-Katalysator. Diese stellen einen H₂-assistierten Reaktionsweg zu Methan dar und dominieren laut Eckle die Reaktion. [Akamaru et al. 2014] führte Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) über Ruthenium Partikel auf einem TiO₂-Substrat durch, wobei zwei Reaktionswege, abhängig von der Adsorption auf den Partikeln oder an deren Rand (Partikel-Substrat-Grenzschicht), gefunden wurden. Die einzelnen Reaktionsschritte sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengefasst. Der Reaktionsweg in Tabelle 5 stellt dann vom Prinzip die RWGS über die Bildung einer Carboxylbindung dar. Schritt 3 und 4 beziehen sich auf unterschiedliche Bindungszustände zu dem Katalysator. Die Dissoziation von CO₂ hat annähernd die gleiche Aktivierungsenergie, so dass aus diesem Gesichtspunkt beide Prozesse gleich wahrscheinlich sind und der bevorzugte Reaktionsweg sich aus der Struktur des Katalysators, z.B. der Partikelgröße, ergibt. Die höchste Energiebarriere, die dann die Reaktionsrate bestimmt, liegt hier bei 92,5 kJ/mol für die Bildung von HCO und 88,3 kJ/mol für die Bildung von CH₄. Diese Werte liegen deutlich näher an den experimentell bestimmten effektiven Aktivierungsenergien für die CO₂ und CO-Methanisierung z.B. 89,7 kJ/mol von [Peebles et al. 1983].

Tabelle 4 Reaktionsmechanismus nach [Akamaru et al. 2014] auf der Partikeloberfläche

Schritt	Reaktion	E _A in kcal/mol	E _A in kJ/mol
1	$CO_2 \rightarrow CO_2(ads)$	5,0	20,9
2	$CO_2 \rightarrow CO + O$	13,9	58,2
3	$CO + 2H \rightarrow CHO + H$	22,1	92,52
4	$CHO + H \rightarrow CHOH$	3	12,6
5	$CHOH + 2H \rightarrow CH_2OH + H$	17,6	73,7
6	$CH_2OH + H \rightarrow CH_2 + OH + H$	15,8	66,2
7	$CH_2 + 2H \rightarrow CH_3 + H$	12	50,2
8	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	21,1	88,3

Tabelle 5 Mechanismus der H₂-assistierten CO₂ Dissoziation nach [Akamaru et al. 2014] am Rand der Katalysatorpartikel.

Schritt	Reaktion	E _A in kcal/mol	E _A in kJ/mol
1	$CO_2 \rightarrow CO_2(ads)$	3,8	15,9
2	$CO_2 + 2H \rightarrow COOH + H$	13,5	56,5
3	$COOH + H \rightarrow COOH + H$	14,0	58,6
4	$COOH + H \rightarrow CO + OH + H$	2,3	9,6

In [Gao et al. 2015] werden noch weitere Reaktionswege beschrieben. Die unterschiedlichen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen machen direkte Vergleiche schwierig und sind mitunter ein Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse.

Für die Methanisierung von CO₂ und CO kommen verschiedenste Katalysatoren und Katalysatorsystem in Frage. Wissenschaftlich Veröffentlichungen befassen sich mit einer Kombination aus aktiven Komponenten, Substraten und Promotern. Als aktive Komponente dienen vorzugsweise Übergangsmetalle, wobei vor allem Nickel, Ruthenium, aber auch Kobalt oder Eisen gute Katalysatoren bilden. Eine Übersicht über gängige Katalysatoren in [Gao et al. 2015] bestätigt, dass gerade Ni/Al₂O₃ und andere Ni-Systeme für die CO-Methanisierung und Ni, Ru, Co auf unterschiedlichsten Substraten für die CO₂-Methanisierung eingesetzt werden. Eine Einordnung der Aktivität und Selektivität der Aktiven Phase wurde u. a. von [Mills und Steffgen 1974] verfasst. Die Reihenfolge der Aktivität wird angegeben als: Ru > Fe > Ni > Co > Mo und die der Selektivität mit: Ni > Co > Fe > Ru.

Ni/Al₂O₃ ist eines der Systeme, die am gründlichsten studiert wurden, begründet dadurch, dass der Katalysator ein hohes Performance-Kosten-Verhältnis liefert. Die Beladung ist üblicherweise in Bereichen von 10-40 wt% und Katalysatoren erreichen, abhängig von den Prozessbedingungen, hohe Umsätze und hohe Selektivitäten. [Hu et al. 1997] entdeckte mittels TPR drei unterschiedliche aktive Phasen für die Methanisierung in einem Ni/Al₂O₃ Katalysator mit geringem Nickel-Gehalt von <10 %. Die Aktivität der Phasen ist unterschiedlich für die CO₂ und CO-Methanisierung, was den Schluss auf unterschiedliche Reaktionswege zulässt. Die Struktur der Nickel-Partikel, gerade in Betrachtung von atomaren Stufen oder Strukturdefekten erhöhen mitunter die Aktivität und Stabilität des Katalysators. Die Desaktivierung der Nickelkatalysatoren wird ebenso betrachtet. Bei der Bildung von Kohlenstoff, gerade bei der CO-Methanisierung,

konnten von [Sehested 2006] drei unterschiedliche Kohlenstoffphasen beobachtet werden. Das Sintern des Katalysators, die Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, oder Schwefel bedingte Desaktivierung sind weitere Probleme für die Langzeitstabilität der Ni-Katalysatoren. Sehested erforschte u.a. das Sintern von Nickel-Katalysatoren in Betracht zur Dampfreformierung. Das ist auch für die Methanisierung interessant, da diese exotherm ist, und oft die gleichen Katalysatoren verwendet werden. Die Migration der Nickel-Partikel sowie Koaleszenz-Effekte sind hauptverantwortlich für das Sintern. Ein von [Sehested et al. 2001] etabliertes Modell zur Koaleszenz beschreibt, dass sich durch das Sintern eine durchschnittliche Partikelgröße einstellt, unabhängig von der Beladungsmenge oder der Oberfläche des Trägers. Die Geschwindigkeit des Sinterns ist demnach abhängig von der Größe und der Verteilung der Partikel. Wasser kann zudem das Sintern beschleunigen. Geringe Temperaturen unter 250°C und hohe Drücke begünstigen die Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ Bindungen. Nach [Munnik et al. 2014] führen diese zu einer verstärkten Bewegung und Agglomeration der Nickel-Partikel auf der Oberfläche. Die Desaktivierung des Katalysators durch Schwefelverbindungen (H_2S , SO_2) gilt ein besonderes Augenmerk, da viele CO - und CO_2 -Quellen wie Biogas, Synthesegas oder Rauchgas mit Schwefelverbindungen im ppm-Bereich belastet sind. Dabei blockiert der Schwefel die aktiven Zentren des Katalysators, kann aber auch das Sintern verstärken. [Legras et al. 2014] fanden, dass bei der Methanisierung mit Synthesegas an $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, überwiegend die Zentren auf der Katalysatoroberfläche mit Schwefel besetzt werden, die für die reversible CO -Adsorption verantwortlich sind. Die eigentlichen aktiven Zentren sind atomare Stufen und Ränder auf dem Katalysator. Diese sind für die CO -Dissoziation zu atomarem Kohlenstoff und anschließender Methanisierung verantwortlich und sind nicht so stark von einer Schwefelvergiftung betroffen. Die Erhöhung der Resistenz ist eine wichtige Aufgabe der Katalysatorforschung. Die Reduzierung von Defekten auf der Nickeloberfläche [Yan et al. 2013] oder der Einsatz von Promotern bzw. bi-metallischen Katalysatoren wie Ni-Ru [Yuan et al. 2015], können die Adsorption von Schwefel und somit die Desaktivierung mindern.

Im Gegensatz zu Nickel reicht bei Ruthenium schon eine geringe Oberflächenbeladung ($<1 \text{ wt}\%$) aus, um ähnlich oder höhere Aktivitäten zu erreichen. [Abe et al. 2009] konnten Ausbeuten an CH_4 von 100 % an Ru/TiO_2 Katalysatoren nachweisen und dies bereits bei 160°C . Der relativ hohe Preis und die geringe Verfügbarkeit von Ruthenium, gerade für Industriemaßstäbe, ist ein Grund, weshalb Ruthenium nicht häufiger Verwendung findet. Stoffe wie Kobalt oder Eisen erreichen nur relativ moderate Umsätze an CO_2 [Zhou et al. 2013], werden aber als Promotor oder in Bi-Metallischen Verbindungen z.B. mit Nickel eingesetzt, um die Aktivität und Stabilität des Katalysators zu fördern.

Die Rolle des Substrates darf keineswegs unterschätzt werden, da es die Verteilung der Metallpartikel auf der Oberfläche beeinflusst um zusätzlich durch die Wechselbeziehung mit der aktiven Phase, z. B. als Elektronenquelle, die Aktivität des Katalysators steigern kann. Metalloxide wie Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder CeO_2 , sowie exotischere Stoffe wie die Asche von Reishülsen [Chang et al. 2003] werden als Trägermaterial verwendet. Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist einer der am häufigsten auftretenden Stoffe in der Katalysatorforschung und Industrie, allerdings muss hier genauer zwischen seinen Modifikationen (γ , α , β etc.) unterschieden werden. Die γ -Phase wird bevorzugt eingesetzt da sie eine hohe Oberfläche und definierte Poren liefert und die Säure-Base

Eigenschaften der Oberfläche gut charakterisiert sind. Nach [Gao et al. 2015] besteht das größte Problem letztlich im Sintern des Al_2O_3 -Trägers, gerade in Anwesenheit von Wasser, was den Einsatz von Strukturpromotern mitunter nötig macht. SiO_2 wird ebenso bevorzugt als Substrat eingesetzt, da Eigenschaften wie das Porenvolumen und die Oberflächengröße relativ einfach angepasst werden können. Auch hier ist die thermische Stabilität zu beachten. Im Vergleich zu Al_2O_3 ist nach [Chorkendorff und Niemantsverdriet 2005] SiO_2 weniger thermisch stabil und bekannt Hydroxide in Dampfatosphäre zu bilden. Al_2O_3 und SiO_2 sind auch die Trägermaterialien der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren. Bei TiO_2 besteht, verglichen mit Al_2O_3 , die Möglichkeit eines Elektronentransfers z. B. zu den Nickelatomen. Die erhöhte Elektronendichte kann nach [Zeng et al. 2014] die Dissoziation von CO und CO_2 begünstigen. Ein Vergleich von Substraten mit einer Beladung von jeweils 5 wt% Ruthenium von [Panagiotopoulou et al. 2009] zeigt, dass TiO_2 die höchste Aktivität bezüglich der Methanisierung hat, gefolgt von Al_2O_3 , CeO_2 , YSZ (Yttrium stabilisiertes ZrO_2) und SiO_2 .

Die Eigenschaften des Substrats können durch Promotoren, die allein keine Aktivität hinsichtlich der Methanisierung zeigen, verbessert werden. Übliche Promotoren sind z.B. MgO , La_2O_3 , CeO_2 oder ZrO_2 . [Fan et al. 2014] zeigten beispielsweise, dass Nickel-Katalysatoren durch MgO als Promoter in Al_2O_3 höhere Umsätze bei geringen Temperaturen und eine deutlich bessere thermische Stabilität bei 700 °C im Vergleich zu Ni/MgO bzw. $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ erreichen.

Ein Material, welches sowohl als aktive Komponente, als auch als Substrat attraktiv ist, ist das Elektrid C12A7:e^- . Elektride sind Ionenkristalle bei denen ein Anion durch ein quasi freies, d.h. delokalisiertes Elektron ersetzt ist. Der Ausgangsstoff von C12A7:e^- ist das Calciumaluminat $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), welches als Zwischenprodukt in der Zementherstellung auftritt und als Mayenit in der Natur vorkommt. Eine Einheitszelle $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}2\text{O}^{2-}$ des Mayenits beinhaltet zwei Moleküle. Zwei Sauerstoffionen können durch 4 Elektronen ersetzt werden, die in der Bandstruktur ein eigenes Leitungsband (cage conduction band, CCB) besetzen. Abhängig von der Dotierung mit den Elektronen kann C12A7 als Isolator, Halbleiter oder metallischer Leiter agieren. Es gilt als das erste bei Raumtemperatur stabile Elektrid, dessen Herstellung, sowie elektrischen und auch katalytischen Eigenschaften von der Gruppe um Hideo Hosono näher erforscht wurde [Kim und Hosono 2012]. [Kitano et al. 2015] und [Kanbara et al. 2015] konnten zeigen, dass C12A7:e^- für die Ammoniaksynthese die Aktivität des Ruthenium-Katalysators erhöht, in dem es als Substrat effektiv als Elektronenquelle für die Dissoziation von Stickstoff dient. Die katalytische Aktivität ist dabei von der Dotierung des Substrats abhängig. Auch die Dissoziation von CO_2 kann durch C12A7:e^- begünstigt werden. [Toda et al. 2013] konnte mittels TPD zeigen, dass CO_2 an der Oberfläche des Elektrids schon bei Raumtemperatur zu Kohlenmonoxid und Sauerstoff gespalten wird. Das Elektrid kann somit auch für die Methanisierung von CO_2 interessant sein. Eine Messungen von C12A7:e^- in einer Mischung mit Nickel wird in dieser Arbeit vorgestellt.

Ein interessanter experimenteller Vergleich stellt die sogenannte Co-Methanisierung dar, die Methanisierung mit einer Kombination von CO und CO_2 im Eduktgas. Bereits 1982 stellten [Weatherbee und Bartholomew 1982] fest, dass CO die Methanisierung von CO_2 unterbindet. Panagiotopoulou et al. untersuchten in [Panagiotopoulou et al. 2008] und [Panagiotopoulou et al. 2009] die CO -Methanisierung und die Co-

Methanisierung über eine Reihe von verschiedenster Katalysatoren und Trägermaterialien, v. a. aber Ru/Al₂O₃ mit unterschiedlicher Beladung an Ruthenium. Die Motivation war hierfür eine selektive Methanisierung von CO zur Reinigung von H₂ aus der Dampfreformierung für die Ammoniaksynthese und dem Einsatz in PEM Brennstoffzellen. Es zeigte sich, dass die CO₂ Methanisierung nur eintritt, wenn die CO-Methanisierung ihren Maximalwert erreicht hat. CO bindet folglich stärker an der Katalysatoroberfläche als CO₂. Eine erhöhte Katalysatormenge (z.B. 0,5 wt% Ru zu 5 wt% Ru) und geringe Raumgeschwindigkeiten verschiebt des Umsatzmaximum zu niedrigen Temperaturen, wobei die CO-Methanisierung schon bei geringeren Temperaturen einsetzt, mit einem Umsatzmaximum bei ca. 250 °C. Höherwertige Kohlenwasserstoffe entstehen bei geringen Temperaturen während der CO-Methanisierung, wenn das Maximum des CO-Umsatzes noch nicht erreicht ist. Wasserdampf im Eduktgas vermindert den CO₂-Umsatz wohingegen der CO-Methanisierung unbeeinflusst bleibt. Der Autor erklärt dieses Phänomen dadurch, dass durch das Wasser das chemische Gleichgewicht der RWGS verstärkt auf der Seite des CO₂ liegt und die Reaktion zu CO somit gehemmt wird. Umgekehrt verhält es sich mit CO, welches durch das Vorhandensein von Wasser verstärkt zu CO₂ umgewandelt wird und somit für relativ gleichbleibende CO-Umsätze sorgt. Eine Möglichkeit die Auswirkungen der RWGS bei der CO₂-Methanisierung zu mindern, ist die Entfernung des Wasserdampfes über die Absorption von Wasser in hochporöse Trägermaterialien. Die sogenannte Sorptions-Verbesserte-Methanisierung wurde von [Borgschulte et al. 2013] und [Walspurger et al. 2014] an Nickelkatalysatoren auf einem Zeolith-Träger untersucht. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird im Zeolith absorbiert und das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich zu Methan. Ein CO₂ Umsatz von 100 % konnte bei Temperaturen unter 350 °C kurzzeitig erreicht werden. Die Anreicherung der Träger mit Wasser macht allerdings eine Trocknung des Katalysators nach der Sättigung notwendig.

2.4.2 Methanisierung in der Industrie

Die größte Relevanz der Methanisierung in der Industrie kommt der Reinigung des Wasserstoffes aus der Dampfreformierung von Methan bzw. Erdgas zu. Der Wasserstoff wird größtenteils in der chemischen Industrie zur Bildung von Ammoniak mittels dem Haber-Bosch-Verfahren eingesetzt. Die Dampfreformierung stellt eine Umkehrreaktion zur CO-Methanisierung dar, in dem aus CH₄ unter hohen Drücken von 20-40 bar und Temperaturen von 500-900 °C ein Synthesegas aus H₂ und CO gewonnen wird. Unter geringen Temperaturen wird CO mit Wasserdampf über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) zu CO₂ und zusätzlichen Wasserstoff umgewandelt. Restanteile an CO und CO₂ können über Membrane, Druckwechsel-Adsorption, Aminwäsche und/oder der Methanisierung entfernt werden. Da vorzugsweise auch hier Nickel-Katalysatoren zum Einsatz kommen, sind viele Forschungsansätze und Herausforderungen bei der Dampfreformierung identisch mit der Methanisierung von CO₂ und CO. Für [Sehested 2006] sind die Herausforderungen die Aktivität des Katalysators, die Vergiftung durch Schwefelverbindungen im Erdgas, die Ablagerung von Kohlenstoff und das Sintern des Katalysators. Diese Aspekte sind zweifelsohne auch für die Methanisierung aus dem Rauchgas oder Biogas wichtig.

Die Umwandlung von großen Mengen bzw. hohen Konzentrationen an CO_2 und CO im Eduktgas findet im industriellen Maßstab kaum statt. [Kopyscinski et al. 2010a] geben einen umfassenden Überblick über Technologien und Pilotanlagen bezüglich der Produktion von SNG aus Kohle und Biomasse. Kommerzielle Reife bei der Methanisierung aus Kohle erlangte demnach nur die Great Plains Synfuels Plant in North Dakota (USA), welche seit 1984 4,8 Mio. m^3 SNG pro Tag fördert. Das bei der Kohlevergasung entstehende Gasgemisch, welches nach entsprechender Reinigung für die Methanisierung verwendet wird, hat eine Konzentration von 38,6 % H_2 , 32,4 % CO , 14,4 % CO_2 , 11,9 % CH_4 und Restanteile an höheren Kohlenwasserstoffen, H_2S und N_2 . In den letzten Jahren entstanden weitere Anlagen in China, die teilweise die dreifache Kapazität der Dakota-Anlage haben [Rönsch et al. 2016].

In Deutschland entstanden seit 2009 einige wenige Pilotanlagen hinsichtlich PtG- und Methanisierungskonzepten mit einer Leistungsaufnahme von ca. 25 kWh bis 6 MW. Die erste Pilotanlage, die zudem auch an unterschiedlichen Standorten eingesetzt wurde, war eine 25 kW Anlage in Stuttgart im Jahre 2009, die vom Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) und dem Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES) entwickelt und von der Firma SolarFuel (heute ETOGAS GmbH) gefördert wurde. Die Anlage wurde sowohl mit CO_2 aus der Luft als auch aus Biogas betrieben. Eine Hochskalierung stellt die 2013 fertiggestellte industrielle Pilotanlage in Werlte, Niedersachsen dar, die mit einer Leistungsaufnahme von 6 MW CO_2 aus Biogas in Methan in Erdgasqualität umwandelt. Der benötigte Wasserstoff wird über drei Elektrolyseure erzeugt. Die von Audi und ETOGAS aufgebaute Anlage, wird im Rahmen des Audis e-Gas Projektes zur Herstellung von CO_2 neutralen Kraftstoffen genutzt. Viele dieser Pilotanlagen bedienen sich dabei Reaktor-Konzepte die in den 80er Jahren entwickelt wurden. Nach [Rönsch et al. 2016] werden nur Festbett-Reaktoren kommerziell vertrieben.

In Konkurrenz zur chemischen bzw. technischen Methanisierung über die Sabatier-Reaktion steht die biologische Methanisierung, die sogenannten Methanogese. In der Methanogese setzen Mikroorganismen (Archaeen) bei ihrem Stoffwechsel CO_2 und H_2 zu Methan um. Eine erste Pilotanlage in Allendorf (Eder) in Hessen produziert bis zu 15 m^3/h erdgastaugliches Methan aus Biogas. Das Projekt läuft unter dem Namen BioPower2Gas.

2.5 Chemisches Gleichgewicht

Eine Betrachtung des chemischen Gleichgewichts einer Reaktion ist von Interesse für die Katalysatorforschung, weil das Gleichgewicht letztlich bestimmt, wie viel von einem Stoff höchstens umgesetzt werden kann. Die Berechnung in diesem Abschnitt wird am Beispiel der, als elementar betrachteten Sabatier-Reaktion durchgeführt. Teil- oder Nebenreaktionen sowie ein Einfluss des Katalysators wird nicht betrachtet. Am Ende des Abschnitts werden dafür die Ergebnisse mit der Literatur verglichen.

Für die Berechnung des chemischen Gleichgewichtes hat der Katalysator keine direkten Auswirkungen auf das Gleichgewicht, sondern er erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der beteiligten Hin- und Rückreaktionen. Laufen alle Hin- und die Rückreaktionen gleich

schnell ab, so ändert sich die Konzentration der Edukte und der Produkte nicht mehr und die Reaktion, welche augenscheinlich zu ruhen scheint, befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht. Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist direkt proportional zur Aktivität der Edukte mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{hin} , $k_{\text{rück}}$) als Proportionalitätsfaktor. Das Gleichgewicht kann dementsprechend über das Massenwirkungsgesetz als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zu einer temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_{eq} beschrieben werden. Am Beispiel der Sabatier-Reaktion ergibt sich die Formel:

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{\hat{a}_{\text{CH}_4} * \hat{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\hat{a}_{\text{CO}_2} * \hat{a}_{\text{H}_2}^4} \quad (2.5.1)$$

wobei sich die Höhe des Exponenten aus der Reaktionsgleichung ergibt.

Die Gleichgewichtskonstante kann zunächst unabhängig vom Massenwirkungsgesetz über thermodynamische Zustandsgrößen berechnet werden.

Kerngröße dabei ist die Änderung der freien Enthalpie $\Delta_r G$ (Gibbs-Energie), die über das Massenwirkungsgesetz und der freien Standardenthalpie $\Delta_r G^\theta$ (Gibbs-Energie unter Standardbedingungen) ausgedrückt werden kann zu:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (2.5.2)$$

Im Gleichgewicht ist die Änderung der freien Enthalpie gleich Null und die Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu:

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\theta}{RT}\right) \quad (2.5.3)$$

Das Vorzeichen von $\Delta_r G^\theta$ bestimmt dabei die Richtung der Reaktion. Ist $\Delta_r G^\theta$ kleiner Null, so verläuft die Reaktion in Richtung der Produkte ($K_{\text{eq}} > 1$) und bei positiven Vorzeichen in Richtung der Edukte ($K_{\text{eq}} < 1$). Die Änderung der freien Standardenthalpie $\Delta_r G^\theta$ ist temperaturabhängig und kann über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (bzw. deren Legendre-Transformierten):

$$\Delta_r G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (2.5.4)$$

berechnet werden, wobei dann ΔH^θ die Änderung der Reaktionsenthalpie und ΔS^θ die Änderung der Reaktionsentropie ist.

Für die bei der Reaktion beteiligten Stoffe in der Gasphase, können die sogenannten Shomate-Gleichungen zur Berechnung der Wärmekapazität, der Abweichung von der Standardenthalpie bei Raumtemperatur und der Entropie verwendet werden. Die Shomate Gleichungen sind:

$$\begin{aligned} C_p^0 &= A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + E/t^2 \\ dH^0 &= H^0 - H_{298,15}^0 = At + Bt^2/2 + Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F - H \\ S^0 &= A \ln t + Bt + Ct^2/2 + Dt^3/3 - E/2t^2 + G \\ t &= T(K)/1000 \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

Die Einheit der Größen C_p^0 und S^0 ist hierbei in $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ und dH^0 in kJ/mol .

Die Website NIST [NIST (Web)] stellt für die Berechnung die Koeffizienten A bis G zur Verfügung, die jedoch jeweils nur für ein spezifisches Temperaturintervall gültig sind. In Tabelle 6 sind die Koeffizienten der Gase, die für die Sabatier-Reaktion relevant sind, angegeben.

Tabelle 6 Variablen der Shomate-Gleichungen nach [NIST (Web)]

	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O
Gültigkeit	298-1200K	298-1000K	298-1300K	500-1700K
A	24,99735	33,066178	-0,703029	30,092
B	55,18696	-11,363417	108,4773	6,832514
C	-33,69137	11,432816	-42,52157	6,793435
D	7,948387	-2,772874	5,862788	-2,53448
E	-0,136638	-0,158558	0,678565	0,082139
F	-403,6075	-9,980797	-76,84376	-250,881
G	228,2431	172,707974	158,7163	223,3967
H	-393,5224	0	-74,8731	-241,8264

Für die Sabatier-Reaktion kann somit entsprechend die freie Enthalpie berechnet werden, wobei sich hier dann folgende Gleichungen ergeben:

$$\begin{aligned}\Delta H^\theta(t) &= \Delta H_{298,15K}^0 + dH_{CH_4} + 2 * dH_{H_2O} - dH_{CO_2} - 4 * dH_{H_2} \\ \Delta S^\theta(t) &= S_{CH_4}^0 + 2 * S_{H_2O}^0 - S_{CO_2}^0 - 4 * S_{H_2}^0 \\ \Delta_r G^\theta(T) &= \Delta H^\theta(t) - T * \frac{\Delta S^\theta(t)}{1000}\end{aligned}\quad (2.5.6)$$

Durch die Koeffizienten von H₂ und H₂O beschränkt sich der Gültigkeitsbereich auf Temperaturen von 500 bis 1000K.

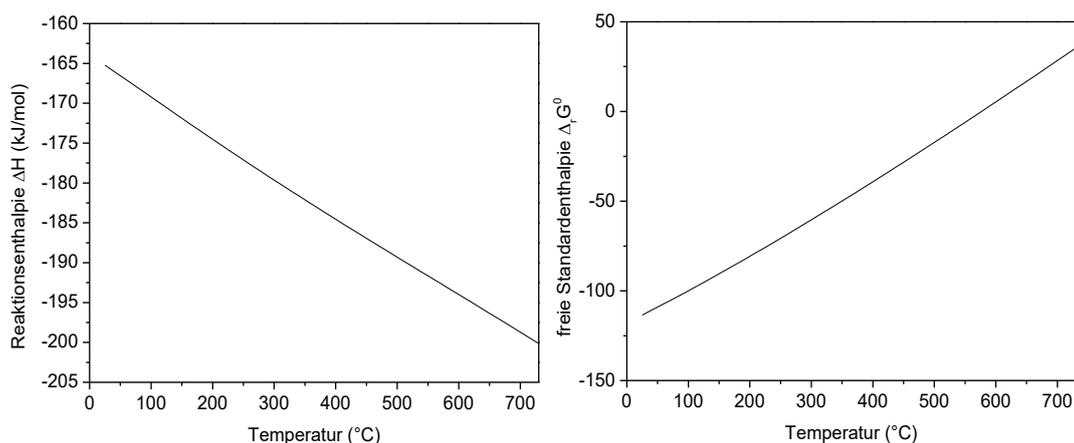


Abbildung 3 Reaktionsenthalpie und freie Standardenthalpie der Sabatier-Reaktion

Aus Abbildung 3 ist zu sehen, dass die bei der Sabatier-Reaktion üblicherweise angegeben Reaktionswärme von -165 kJ/mol bei höheren Temperaturen etwas höher ist. Für detaillierte Wärmebetrachtungen, gerade in Hinblick auf eine Wärmenutzung kann dies wichtig sein. Zudem sieht man, dass bei ca. 580 °C die freie Standardenthalpie

0 kJ/mol beträgt, die Hin- und Rückreaktion somit in gleichen Maße stattfindet und der Umsatz damit 50 % betragen sollte.

Im Massenwirkungsgesetz aus Gleichung (2.5.1), kann die Aktivität der Stoffe auch über ihren Partialdruck bestimmt werden. Es gilt z.B. für Wasserstoff der Zusammenhang:

$$\hat{a} = \frac{f_{H_2}}{p^0} = \phi_{H_2} * y_{H_2} \frac{p}{p^0} \quad \rightarrow \quad \hat{a} \sim p_{H_2} \sim y_{H_2} p \quad (2.5.7)$$

Die Größe f_{H_2} ist die Fugazität mit dem Standarddruck p^0 als Bezugsgröße, der hier 1 bar entspricht. Sie gibt die Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases an. Die Fugazität kann als Produkt aus dem Fugazitäts-Koeffizienten ϕ_{H_2} , der Stoffmenge y_{H_2} und des Gesamtdrucks im System p dargestellt werden. Der Quotient (p/p^0) ist dimensionslos und wird im Folgenden vereinfacht als p bezeichnet. Für ideale Gase ($\phi_{H_2} = 1$), bekommt das Massenwirkungsgesetz für die Sabatier-Reaktion dann die Form:

$$K_{eq} = \frac{y_{CH_4} p * y_{H_2 O}^2 p^2}{y_{CO_2} p * y_{H_2}^4 p^4} \quad (2.5.8)$$

Unabhängig vom Massenwirkungsgesetz können die Stoffmengen y der beteiligten Gase durch den Umsatz bzw. eine Umsatzvariable "x" beschrieben werden. Aus der Reaktionsgleichung für die Sabatier-Reaktion ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 7 Stoffmengen während der Sabatier-Reaktion

	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O
Molanteil während der Reaktion	1-x	4(1-x)	x	2x
Stoffmengenanteil y	$\frac{1-x}{5-2x}$	$\frac{4-4x}{5-2x}$	$\frac{x}{5-2x}$	$\frac{2x}{5-2x}$

Ist die Umsatzvariable 0, dann liegen nur die Edukte vor und ist der Umsatz 1 (bzw. 100 %) so sind nur noch die Produkte vorhanden. Der Term (5-2x) beschreibt dabei die Gesamtzahl an Mol im System. Wird die Sabatier-Reaktion mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 mol CO₂ und 4 mol H₂ eingeleitet, so ergibt sich aus Gleichung (2.5.8) die Gleichung

$$K_{eq} = \frac{4x^3(5-2x)^2}{4^4(1-x)^5 p^2} \quad (2.5.9)$$

deren Lösung für x, mit dem aus Gleichung (2.5.3) und (2.5.6) berechneten K_{eq}

$$0 = -64K_{eq}(1-x)^5 p^2 + x^3(5-2x)^2 \quad (2.5.10)$$

der Gleichgewichtsumsatz X_{eq} in Abhängigkeit von der Temperatur ist.

Das chemische Gleichgewicht der Sabatier-Reaktion bei einem Druck von 1 bar, sowie die sich daraus ergebenden Konzentrationen nach der Auskondensierung des Wassers, sind in Abbildung 4 (rechts) dargestellt.

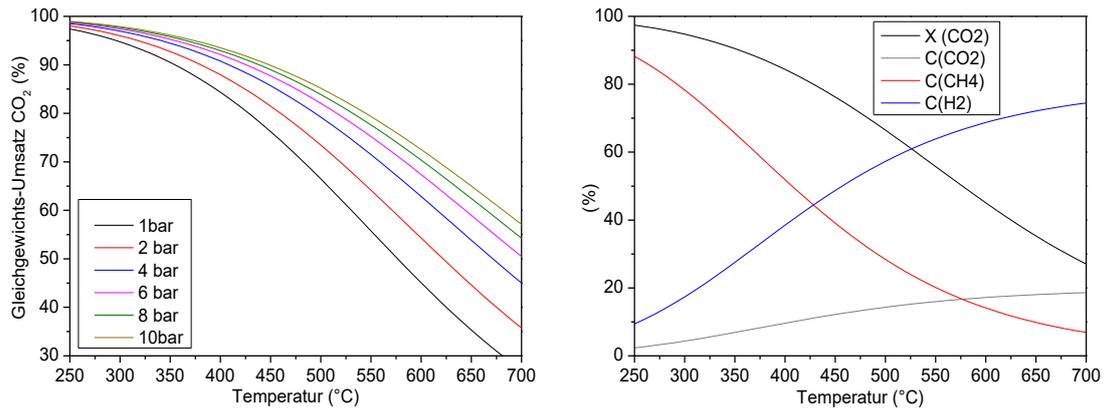


Abbildung 4 Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsumsatz der Sabatier-Reaktion bei verschiedenen Drücken (links) und Konzentrationen der beteiligten Gase bei 1 bar (rechts).

Selbst über diese vereinfachte Rechnung kann sehr gut beschrieben werden, wie nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck und die Anfangskonzentration der Edukte und/oder Produkte das Gleichgewicht stören. Die Druckabhängigkeit folgt dabei dem Prinzip von Le Chatelier. Da die Reaktion unter Volumenverkleinerung stattfindet, bedeutet eine Druckerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite, also eine Erhöhung des Umsatzes. Die Druckabhängigkeit ab einen atmosphärischen Druck von 1 bar bis zu einem Gesamtdruck von 10 bar ist in Abbildung 4 (links) dargestellt. Ähnliches kann z. B. durch einen H₂-Überschuss im System erreicht werden. In der Praxis gibt es einige Faktoren, die das Gleichgewicht beeinflussen. So können, auch bedingt durch den eingesetzten Katalysator, verstärkt Neben- oder Teilreaktionen begünstigt werden. In Falle der Sabatier-Reaktion kann die RWGS und die anschließende CO-Methanisierung unterschiedlich stark auftreten. In Abbildung 5 sind die Gleichgewichtsumsätze der Reaktionen für das Startverhältnis von CO₂ und H₂ von 1 zu 4 und dem stöchiometrischen Verhältnis der jeweiligen Reaktionen dargestellt.

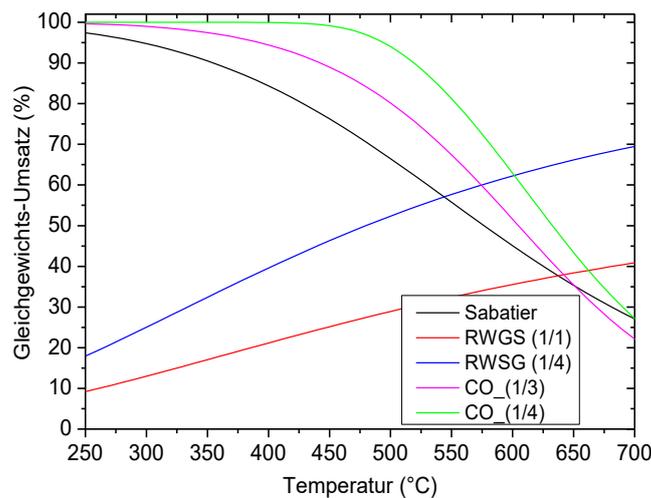


Abbildung 5 Gleichgewichtsumsatz der bei der CO₂-Methanisierung beteiligten Reaktionen, die RWGS und die CO-Methanisierung. Die Zahlen in den Klammern ist das Verhältnis von CO₂ zu H₂ beim Start der Reaktion.

Komplexe Rechnungen wurden u. a. von [Gao et al. 2012] durchgeführt. Gao berechnete den Gleichgewichtsumsatz, die Selektivität und die Ausbeute für die Methanisierung von CO und CO₂, unter der Betrachtung von zusätzlich auftretender Nebenreaktionen, wie die RWGS und das Boudouard-Gleichgewicht, der Bildung von atomarem Kohlenstoff. Grundlage der Rechnung war die Minimierung der Gibbs-Energie und zusätzlich wurde auch die Fugazität der Stoffe in Betracht genommen. In Tabelle 8 sind die relevanten Reaktionen aufgelistet.

Tabelle 8 Mögliche Reaktionen für die Methanisierung von CO₂ und CO nach [Gao et al. 2012]

Reaktion	Reaktionsgleichung	ΔH_{298K} (kJ/mol)	Name
R1	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1	CO Methanisierung
R2	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,0	CO ₂ Methanisierung
R3	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3	Rück-CH ₄ -CO ₂ -Reformierung
R4	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172,4	Boudouard-Reaktion
R5	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2	Water-Gas-Shift (WGS)
R6	$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C$	74,8	Methan-Spaltung
R7	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131,3	CO Reduktion
R8	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$	-90,1	CO ₂ Reduktion
R9	$nCO + (2n + 1)H_2 \leftrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$		
R10	$nCO + 2nH_2 \leftrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$		

Aus den Darstellungen der Umsätze und der Ausbeute der CO₂-Methanisierung von Gao wurden die entsprechenden Punkte übernommen und in Abbildung 6 mit den eigenen Rechnungen verglichen.

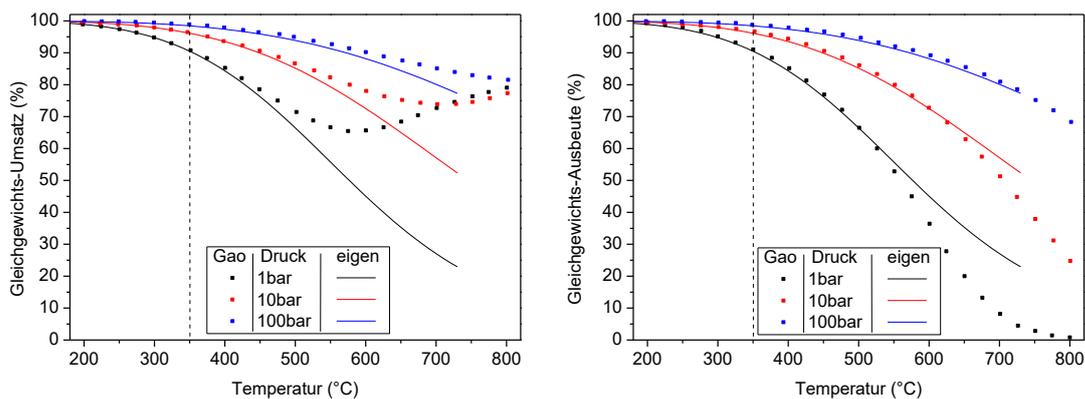


Abbildung 6 Vergleich der Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes und der Ausbeute von [Gao et al. 2012] mit den eigenen Rechnungen für unterschiedliche Drücke.

Es zeigt sich, dass gerade bei Temperaturen über 450 °C die RWGS für eine verstärkte Bildung von CO verantwortlich ist, was den Umsatz an CO₂ steigert und bei Temperaturen über 500 °C offenbar auch die Ausbeute von Methan mindert. Die Rechnungen von Gao zeigen, dass keine Bildung von atomarem Kohlenstoff bei der CO₂ Methanisierung stattfindet, bzw. diese nur bei einer unterproportionalen Menge von Wasserstoff im Eduktgas auftritt. Im Vergleich zur CO-Methanisierung ist dafür, nach

Gao, der Anteil an Wasserdampf nach der RWGS von CO_2 verantwortlich. Höhere Drücke von 10 oder 100 bar scheinen die Bildung von CO etwas zu unterdrücken.

Die katalysierte Reaktion kann dabei weiteren Änderungen z.B. der effektiven Gaskonzentration unterliegen, da nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nicht zwangsläufig die beteiligten Edukte im Eingangsverhältnis auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren.

Das chemisches Gleichgewicht der Sabatier-Reaktion diene bei vielen Messungen als Referenz für den erzielten Umsatz und somit zur Beurteilung der Aktivität des Katalysators.

3 Experimentelle Aspekte

3.1 Aufbau der Messanlagen

Die erste Messanlage zur Methanisierung wurde am Lehrstuhl bereits im Jahre 2011 aufgebaut. Der Messstand war dabei für die ersten generellen Katalysatortests gedacht. 2013 bis 2014 wurde mit dem Aufbau der Technikumsanlage begonnen, die eine Hochskalierung zur Laboranlage um den Faktor 5000-10000 bedeutete. Die Technikumsanlage wurde dann in einen Container mit entsprechender Stromversorgung und Sicherheitsauflagen eingebaut und konnte für einen mobilen Einsatz in Kraftwerk Schwarze Pumpe Ende 2014 verwendet werden. 2014/2015 wurde ein zweiter Labormessstand, diesmal für die Synthese von Methanol aufgebaut, der Teile der Analysetechnik des Methanmessstandes verwendete. Die drei Anlagen wurden für die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche genutzt. Im Folgenden werden die Messstände näher beschrieben. Dabei ist jede Anlage ähnlich aufgebaut und kann in fünf Abschnitte unterteilt werden. Diese sind:

Die Gasversorgung: In der Regel besteht die Gasversorgung aus Gasflaschen mit Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff für die Sabatier-Reaktion und für die Simulation von Rauchgas auch mit Stickstoff und Sauerstoff. Die Reinheit ist mindestens von einer technischen Qualität, wobei Wasserstoff auch in höherer Qualität verwendet wurde. Zusätzlich standen spezielle Gasgemische mit definierten Verunreinigungen oder extrahierten und aufbereiteten Abgasen zur Verfügung, wobei diese nur in der Laboranlage für die Methanisierung verwendet wurden. Der Druck wird jeweils über Druckminderer eingestellt.

Die Gasmischung: Der Durchfluss jedes einzelnen Gases wird über Mass-Flow-Controller (MFC) eingestellt. Für jede Anlage werden MFCs verwendet, die jeweils auf ein Gas (CO_2 , H_2 , N_2 und O_2) geeicht sind, und deren maximaler Durchfluss entsprechend der Reaktorgröße angepasst ist. Die Gase werden Anschließen in einem Rohr zusammengeführt und das Gemisch fließt anschließend zum Reaktor.

Katalyse: Zur Methanisierung sind relativ hohe Temperaturen von über $300\text{ }^\circ\text{C}$ nötig. Diese werden in den Anlagen über Öfen und Heizbändern erreicht. Jede Anlage verwendet dabei unterschiedliche Reaktoren, die mitunter gewisse Vorteile bezogen auf die Temperaturmessung bieten.

Analyse: Für die Analyse des Produktgases werden IR-Sensoren und ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) verwendet. Das Produktgas muss zuvor jedoch über Kühlfallen gekühlt werden, da es hohe Mengen an Wasser enthält die gerade die IR-Messungen verfälschen können. Für die unabhängige Ermittlung des Umsatzes und der Ausbeute ist zudem die genaue Kenntnis der Durchflussmenge des Gases nötig. Dazu wird im Labor ein Mass-Flow-Meter (MFM) verwendet, der direkt das Gasvolumen misst.

Steuerung/Datenaufzeichnung: Die Steuerung der Geräte (MFC) und die Datenaufzeichnung findet über den PC statt. In den drei Anlage werden dazu Programme verwendet die in LabView geschrieben sind auf die Bedürfnisse der Anlage

angepasst sind. Zur direkten Kommunikation mit dem PC werden neben direkter Verbindungen (USB, RS232), Geräte für die Analoge Spannungs- und Stromstärkeaufzeichnung und digitale On/Off Schaltung verwendet.

Im Folgenden wird speziell auf die Laboranlage für die Methanisierung eingegangen. Bei der Technikumsanlage und der Methanolanlage wird, wenn nötig verstärkt auf die Unterschiede zur Methananlage hingewiesen.

Laboranlage zur Methanisierung

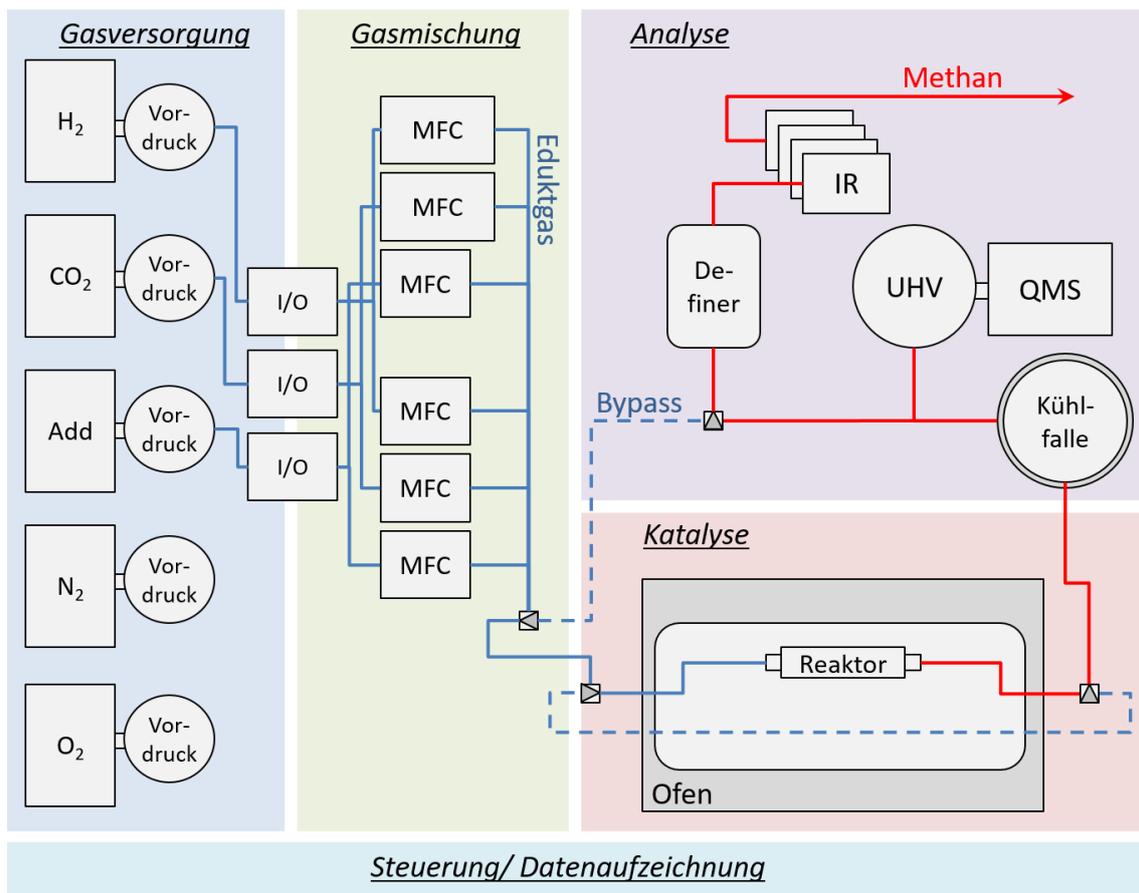


Abbildung 7 Schematischer Aufbau der Laboranlage zur Methanisierung

Die einzelnen Geräte werden nun entlang ihres Prozessganges beschrieben (Abbildung 7). Die Gase stammen in der Regel aus Gasflaschen. Neben dem eigentlichen Eduktgasen H_2 und CO_2 wurden noch weitere Gase für unterschiedliche Gasmischungen oder zur Kalibrierung der IR-Sensoren verwendet. Aufgrund der Größe der Laboranlage hinsichtlich des Durchflusses und der Reaktorgröße, sind nur geringe Vordrücke von ca. 2 bar nötig, die entsprechend an den Druckminderer eingestellt wurden. Ursprünglich waren drei Gasleitungen für die Gase H_2 und CO_2 , sowie ein zusätzliches Gas (Add) vorgesehen, die über Rohrverbindungen mit Magnetventilen (I/O) verbunden sind. Die Magnetventile können den Gasfluss zur Anlage, z.B. im Falle eines Stromausfalls direkt unterbinden. Weitere Gase, die zu einem späteren Zeitpunkt, z. B. für die Simulation von Rauchgaszusammensetzungen, nötig wurden, wurden über PVC-Schläuche direkt mit den MFCs verbunden. Der Gastransport erfolgte in der gesamten Anlage über Edelstahlrohre und Schraubverbindungen der Firma Swagelok, genauer handelte es sich um 6 mm Rohre mit einer Wandstärke von 1,5 mm.

Die Durchflussgeschwindigkeit einzelner Gase kann in der Laboranlage über eine Vielzahl von MFCs eingestellt werden, die in zwei Gruppen unterteilt sind. Es stehen mehrere MFCs vor der Firma Tylan zur Verfügung, die jeweils auf Stickstoff geeicht sind und maximale Durchflussraten von 10, 50, 100 und 200 ml/min unterstützen. Je nach Art der Messung wurde zwischen den MFCs gewechselt um möglichst genaue und konstante Stoffströme zu erhalten. Für CO₂ und H₂ gibt es zusätzlich noch MFCs der Firma Brooks (Instrument), die auf das jeweilige Gas geeicht waren und höhere Durchflussmengen von 700 ml/min CO₂ und 2800 ml/min H₂ erlauben. Über die verwendete Peripherie können mit dem LabView-Programm gleichzeitig bis zu 6 MFCs, angesteuert werden. Die Ansteuerung und das Auslesen der Durchflussmenge der MFCs erfolgt über Spannungen von 0 bis 5 V. Die genauen Gasmengen konnten über den Durchflussmesser "Definer" (Bios DryCal Definer 220, MesaLabs) über einen Bypass überprüft werden.

Die Gasmischung wird zur Katalyse zum Reaktor geleitet, welcher sich in einem Ofen (C 290, Nabertherm) befindet, der bis auf Temperaturen von 1100 °C geheizt werden kann. Es bestand hier die Möglichkeit, dass der Ofen seine Temperatur über ein externes Thermoelement steuert. Relative hohe Temperaturschwankungen und mögliche Messfehler durch die Platzierung des Thermoelementes im Ofen, führten dazu, dass die Ofensteuerung doch mit dem internen Temperatursensor erfolgte, selbst wenn sich die eingestellten und die gemessenen Ofentemperaturen bis um 50 K unterschieden. Für die Temperaturaufzeichnung während der Katalyse wurden zwei Thermoelemente vom Typ K verwendet, wobei eines in der Nähe des Reaktors und das andere im Inneren des Reaktors platziert wurde. Die Temperatur wurde dabei in der Mitte des Reaktors gemessen. Bei dem Reaktor selber handelte es sich um einen horizontal gelagerten Rohrreaktor mit einer Länge von 10 cm und einem Durchmesser von 0,8 cm, was einem Volumen von 5 cm³ entspricht. Der 5 cm³-Reaktor wurde aus Nickel-Chrom gefertigt und hat an beiden Enden Swagelok-Verschraubungen zur einfachen Einbindung in der Anlage. Ein Foto von diesem Reaktor und weiteren eingesetzten Reaktoren ist im Anhang zu finden. Da die horizontale Lage des Reaktors die Bildung von Leerräumen an der Oberseite des Rohres fördert, wurde bei der Befüllung mit dem Katalysator darauf geachtet, ihn möglichst dicht zu befüllen. Das Katalysatormaterial wurde mit Steinwolle an beiden Enden fixiert. Dem Reaktor vorgeschaltet ist ein ca. 2 m langes, zu einer Spirale aufgewickelter Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 2mm, welches als eine zusätzliche Wärmestrecke für die Gasvorheizung dient. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde ein Reaktorbypass eingebaut, der es ermöglichte Referenzmessungen des Gasgemisches ohne Reaktion oder die Reaktion in einem zweiten Reaktor zu messen, ohne den Ofen auszuschalten. Der Gasweg wurde hier über 3-Wege-Ventile geändert.

Zur Analyse des Gasgemisches nach der Reaktion war es nötig, das Gas zu kühlen. Eine am Lehrstuhl bzw. von der Panta Rhei GmbH angefertigte Kühlfalle wurde dazu verwendet. Diese war an einem Umlaufkühler angeschlossen, dessen Kühlflüssigkeit auf 4 °C herab gekühlt wurde. Das Kondensat wird in einem Glaskolben unter der Kühlfalle aufgefangen. Zur Auswertung der Gaszusammensetzung wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) und eine Kombination aus IR-Messkarten für CO₂, CO und CH₄ und ein Wärmeleitfähigkeit-Sensor für H₂ verwendet. Die Genaue Beschreibung der Messgeräte erfolgt in Abschnitt 3.2 Messsysteme. Vor dem Reaktor und zwischen QMS

und Definer wurden über einen Großteil der Messungen noch Drucksensoren eingebaut (HDI, HCL, Sensor Technics), die den Druck vor dem Reaktor bis 2 bar und hinter dem Reaktor bis 0,5 bar messen konnten. Hinter den IR-Messkarten wird das Gas aus dem Laborraum nach draußen geleitet.

Die Messwerterfassung bzw. die Verbindung zum PC erfolgte mit einer Kombination an zusätzlichen Geräten. Mit dem "TC-08" (Thermocouple Data Logger, Pico Technology) wurden die Temperaturen erfasst. Das "USB 4711 A" (Advantech) und USB-3103 (Measurement Computing), zusammen mit einer Verteilerbox, besitzen eine Vielzahl von analogen (0-5 V, 0-10 V) und digitalen Ein- und Ausgängen mit dem die Magnetventile, die MFCs, die Drucksensoren und die IR-Sensoren angesteuert wurden. Alle Geräte bis auf das QMS konnten in LabView integriert werden. Das Programm dazu wurde von G. Kirner im Rahmen einer Bachelorarbeit "Einfluss von Graphen auf die katalytische Aktivität am Beispiel der Sabatier-Reaktion" [Kirner 2012] geschrieben, und im Weiteren von mir modifiziert.

Technikumsanlage zur Methanisierung

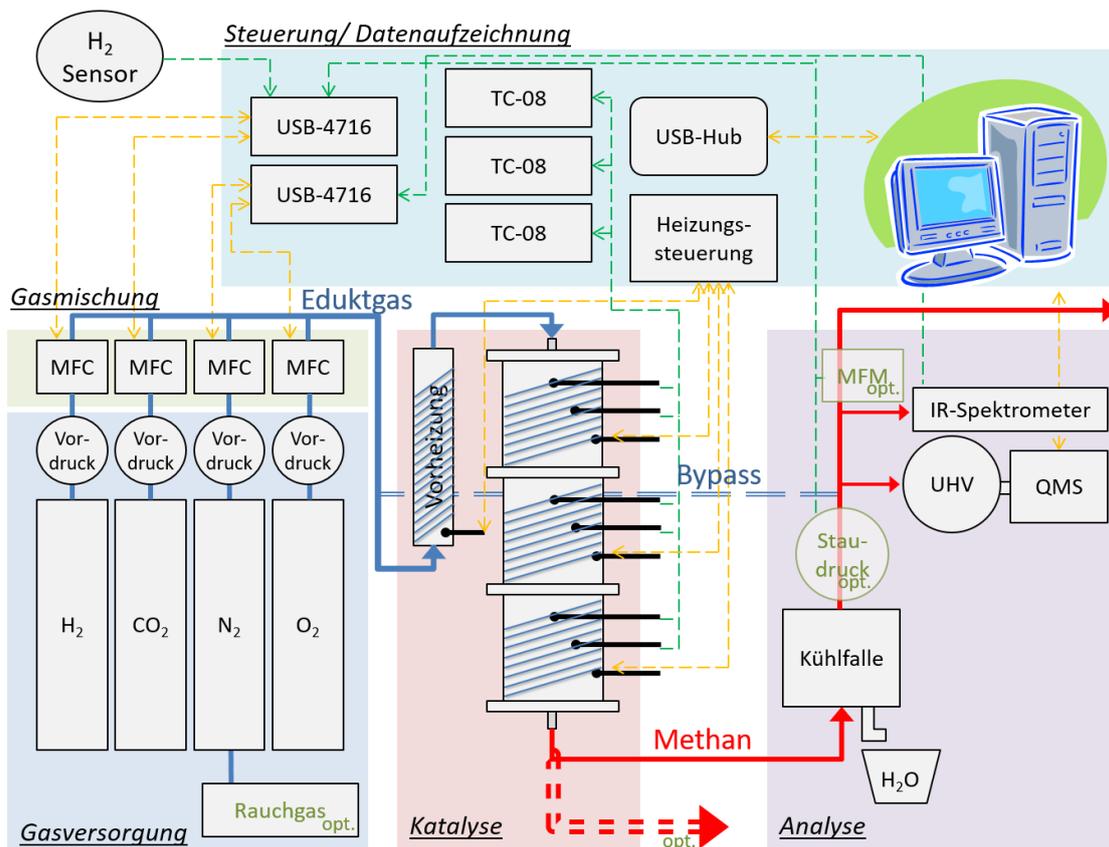


Abbildung 8 Schematischer Aufbau der Technikumsanlage. Optionale, d.h. ausbaubare Komponenten sind mit „opt.“ gekennzeichnet.

Im Vergleich zur Laboranlage, stellte die Technikumsanlage eine deutliche Hochskalierung in der Reaktorgröße und der eingesetzten Gasmenge dar. Der Aufbau in Abbildung 8 ist dennoch relativ identisch zur Laboranlage. Die Anlage wurde im Projekt „CO₂-Methanisierung aus dem Rauchgas- Rauchgasmethanisierung“ -zum

Großteil von Johannes Israel und Guido Beuckert aufgebaut, wobei die Laboranlage Grundlage für die Dimensionierung einige Geräte und Reaktorsegmente war. Zusätzliche Informationen über den Aufbau sowie gezielte Messungen lassen sich in J. Israels Dissertation "Sabatierbasierte autothermale katalytische Rauchgas-methanisierung im Technikumsmaßstab und Rückverstromung im BHKW" [Israel 2016] finden.

In der Technikumsanlage stammen die Gase im Allgemeinen auch aus Gasflaschen, oder aufgrund der Größe der benötigten Gasmengen aus Gasbündeln. Für die Simulation von Rauchgas sind neben CO_2 und H_2 auch Anschlüsse für O_2 und N_2 vorgesehen. Die eingesetzten MFCs sind für einen Vordruck von 10 bar ausgelegt und auf die entsprechenden Gase normiert. Die Normierung ist nötig, da keine zusätzliche gerätunabhängige Kontrolle der Gasströme erfolgte. Die MFCs waren alle von der Firma Brooks und haben entsprechend hohe Durchflüsse die in Tabelle 9 dargestellt sind.

Tabelle 9 maximale Durchflussmenge der in der Technikumsanlage verwendeten MFCs

Gas	maximale Durchflussmenge (m^3/h)
H_2	20
CO_2	5
N_2 (bzw. Rauchgas)	50
O_2	3

Für die Messung am Kraftwerk wurde der N_2 -MFC für die Regelung des Rauchgases verwendet, da auch der Großteil von Rauchgas aus N_2 besteht (70-80 %).

Die Heizung des Gases in der Vorheizung und des Reaktors, fand über Heizbänder statt, wobei auch zwei unterschiedliche Typen eingesetzt wurden. Dies war nötig, da die ersten Heizbänder nur für Temperaturen von $450\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt waren und sie bei den konstant hohen Temperaturen während der Reaktion schnell brüchig wurden, was Kurzschlüsse zur Folge hatte. Die Heizbänder die u.a. während der zweiten Messphase eingesetzt wurden, halten Temperaturen von bis zu $900\text{ }^\circ\text{C}$ stand. Bei der Vorheizung handelte es sich um ein Rohr aus Edelstahl, welche mit Sand gefüllt wurde. Die Heizleistung der eingesetzten Heizbänder reichte jedoch nicht aus, um das Gas bei den hohen Durchflüssen effektiv zu heizen. Die Vorheizung wurde deshalb oft nicht eingeschaltet.

Der Reaktor selber ist modular aufgebaut, d. h. er besteht aus insgesamt bis zu 10 Segmenten die insgesamt in zwei Türmen mit je 5 Segmenten gestapelt werden können. Bei einem Segment, dargestellt in Abbildung 9, handelt es sich um ein Edelstahlrohr mit einem Volumen von 3 dm^3 , welches drei Öffnungen für Thermoelemente besitzt. Die Thermoelemente und die Segmente untereinander werden über standardisierte Flanschverbindungen mit Flachdichtungen aus Kupfer verbunden. Die Dichtigkeit der Segmente wurde von einem externen Gutachter mit bis zu 20 bar Überdruck überprüft. Um die Temperaturverteilung im Reaktor möglichst gut darzustellen, wurden die Thermoelemente im Segment unterschiedlich tief und auf unterschiedlicher Höhe positioniert. Das Obere (T1) reichte bis in die Mitte des Segments, das Mittlere (T2) lag

genau zwischen Mitte und Segmentrand und das untere Thermoelement (T3) war in der Nähe des Segmenteinganges positioniert. Insgesamt konnten so, bei voller Segmentanzahl, 31 Temperaturen aufgezeichnet werden. Mit dem unteren äußeren Thermoelement T3 wurde die Heizung gesteuert, da somit ein größeres Übersteuern der Temperaturen minimiert werden konnte.

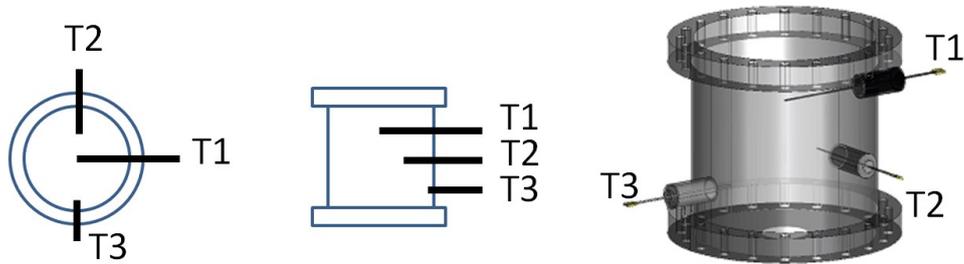


Abbildung 9 Reaktorsegment der Technikumsanlage und Positionierung der Thermoelemente

Die Kühlfalle der Technikumsanlage war zwar etwas größer dimensioniert als im Labor, jedoch reichte hier gerade bei Messungen mit 10 Segmenten und mit Rauchgas die Kühlleistung bei weitem nicht aus um das Gas zu mindestens auf Raumtemperatur abzukühlen. In Abbildung 8 ist deshalb ein optionaler Bypass eingezeichnet, mit dem in der zweiten Messphase ein Großteil des Gases direkt nach außen geleitet wird. Im Unterschied zum Labor wird das Kondensat in der Kühlfalle gesammelt wodurch die Kühlfalle regelmäßig geleert werden muss. Zudem wird durch den Bau der Kühlfalle ein Teil des Produktgases im Wasser des Kondensats gelöst, was Messungen der Gaszusammensetzung eventuell verfälscht. Die Gaskonzentration wird wie im Labor über ein QMS und ein IR-Spektrometer gemessen. Optional standen noch ein Rückdruckventil mit eingebauten Drucksensor sowie zwei Durchflussmesser (Mass-Flow-Meter, MFM) zur Verfügung, die nur eingeschränkt benutzt werden konnten, da das Gas oft zu feucht und zu warm war. Durch die hohe Variation der Durchflussmenge und der Gaszusammensetzung standen keine geeigneten Durchflussmesser zu Verfügung. Es wurden deshalb zwei MFM mit unterschiedlichen Messintervall gewählt, die ähnlich wie die MFCs über die Wärmeleitfähigkeit der Gase funktionieren. Über die Gaszusammensetzung sollte dann auf die Durchflussmenge geschlossen werden. Während der Messphasen wurde das Produktgas aufgrund von Umweltauflagen des Kraftwerks über eine Propangasflamme abgebrannt. In Abbildung 8 sind noch zusätzlich die Vielzahl der verwendeten Geräte zur Steuerung der MFCs eingezeichnet, wobei die gelben Pfeile eine Ansteuerung und Aufzeichnung der Messwerte der Geräte bedeuten und die grünen Pfeile nur die Messwernerfassung. Die Heizungssteuerung erfolgte dabei über einen Controller der Firma Horst, der wie auch die anderen Geräte in die LabView-Software eingebunden wurde. Das Programm selber wurde als Projektarbeit am Lehrstuhl geschrieben und von mir sowie Johannes Israel über die Projektlaufzeit erweitert. Der genauer Aufbau des Programmes wird in [Israel 2016] beschrieben.

Laboranlage zur Methanolsynthese

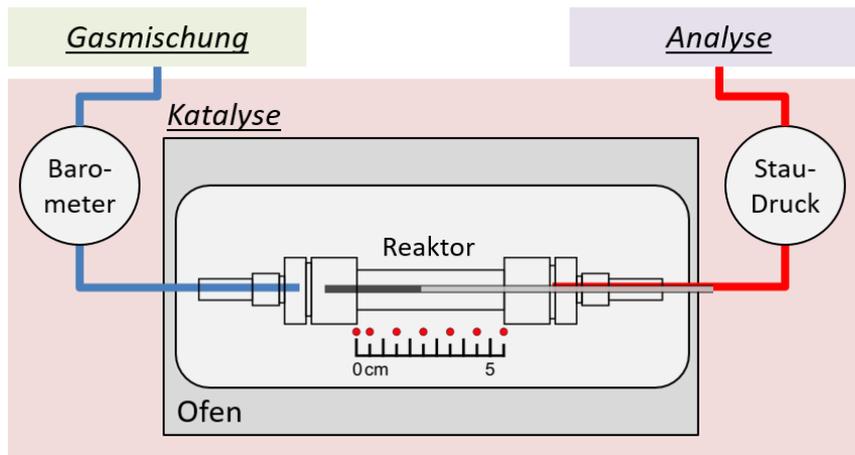


Abbildung 10 Schematischer Aufbau der Anlage zur Methanol-Synthese. Unterhalb des Reaktors sind die Position für die Temperaturmesspunkte im Reaktorinneren rot eingezeichnet.

Methanol stellt eine gute Alternative zum Methan dar, vor allem da die Speicherung von Methanol einfacher ist und gerade im Einsatz mit Rauchgas eine Verdünnung des Reaktionsproduktes nicht auftritt bzw. nur mit Wasser geschieht. Der Grund die Anlage auch für die Methanisierung zu nutzen war, dass hier eine direkte Druckregulierung erfolgte und zudem die Eduktgase für die Methanolsynthese die gleichen sind. Somit konnten Messungen mit einem erhöhten Reaktordruck gemacht werden. Die Anlage selber wurde von Moritz Hagendorf in Rahmen seiner Masterarbeit „Heterokatalytische Synthese von Methanol aus CO_2 und H_2 an ZrO_2 geträgerten Cu/ZnO Katalysatoren,“ [Hagendorf 2016] aufgebaut.

Die Durchflussmenge sowie der Reaktor sind hier größer als bei der Methanisierungsanlage im Labor. Die MFCs von Brooks sind dabei für Eingangsdrücke von 50 bar ausgelegt und funktionieren auch bei einem Druck im System von bis zu 45 bar. Die maximale Durchflussrate des CO_2 -MFC ist 500 ml/min und die des H_2 -MFC ist 2500 ml/min. Die Druckregulierung findet mit einem mechanisch gesteuerten Druckventil statt, welches den Staudruck über ein Barometer vor dem Reaktor reguliert. Die Temperatur des Ofens wird manuell über einen einfachen Horst-Controller gesteuert. Der Reaktor ist mit einer Länge von 10 cm und einem Innendurchmesser von 1,2 cm mehr als doppelt so groß ($11,3 \text{ cm}^3$) als der Reaktor der Methanisierungsanlage. Die Größe des Reaktors bedingt die Möglichkeit der Einbindung einer Führung für ein Thermoelement im Reaktor, wodurch die Temperatur nicht nur an einer Stelle, sondern über den gesamten Reaktorraum gemessen werden konnte. Für die Messungen wurden einzelne Punkte im Reaktor ausgewählt (Abbildung 10) und an diesen jeweils für ca. 1 min die Temperatur aufgezeichnet. Außer einer anderen Kühlfalle, die zusätzlich noch über einen Glaskolben und einer zusätzlichen Trocknung durch CaCl_2 erweitert wurde, wurden die gleichen Messsysteme wie in der Methan-Laboranlage verwendet.

3.2 Messsysteme

3.2.1 Infrarotsensoren

In dieser Arbeit wurde der Großteil der Gaskonzentrationen bzw. der Umsätze mit IR-Sensoren bestimmt. In der Laboranlage fanden sogenannte Advance-Gasmittel (AGM) der Firma Sensors Inc. Verwendung. Dabei handelt es sich um drei Nichtdispersive Infrarot Sensoren (NDIR), die jeweils die gemessene Konzentration an CO₂, CO und CH₄ als ein Spannungssignal von 1-5 V ausgeben. Der Wasserstoff-AGM funktioniert hingegen über die Messung der Wärmeleitfähigkeit, da Wasserstoff durch das fehlende Dipolmoment inaktiv im IR-Bereich ist. Dies hat zur Folge, dass das H₂-Signal querempfindlich zu anderen Gasen wie CO₂ und CH₄ oder auch Wasserdampf ist. Somit können entweder nur binäre Gase, vorzugsweise H₂ in Stickstoff gemessen werden, oder aber es muss das Messsignal mit spezifischen Werten für die anderen Gase korrigiert werden. Alle AGM-Sensoren waren für Gaskonzentrationen von 0-100 % ausgelegt. Die Genauigkeit wurde vom Hersteller mit <2 % vom Messbereichsendwert (MBE) angegeben und die Nachweisgrenze mit <1 % vom MBE. Eine Temperaturabhängigkeit des Messsignals ist zudem mit 2 % pro 10 K im MBE angegeben. Eine Druck- und Temperaturkompensierung fand nicht statt.

Die eingesetzten NDIR-Sensoren funktionieren nach dem Zweistrahl-Korrelationsverfahren (engl.: Dual-Wavelength). Das Licht einer breitbandigen IR-Quelle passiert die Prüfkammer mit dem einströmenden Gas und gelangt zu einem Interferenzfilter, der nur Licht in einem engen, für das zu messende Gas charakteristischen Absorptionsbereich durchlässt. Die Lichtintensität wird dann über einen Detektor gemessen und ist abhängig von der Gaskonzentration. Die Abhängigkeit wird über das Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben.

$$E_{\lambda} = \log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} * c * l \quad (3.2.1)$$

Wobei E_{λ} die Extinktion (eng. Absorbance), I/I_0 der Transmissionsgrad, ε_{λ} der dekadische Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und l die Länge des durchstrahlten Mediums ist. Als Referenz dient in der Regel ein zweiter Filter, der Strahlung in einem Spektralbereich durchlässt, welcher inaktiv für das jeweilige untersuchte Gas ist. Der Vorteil von diesem Aufbau ist, dass eine Degradation der Strahlungsquelle und eine Verschmutzung des Prüfraumes besser kompensiert werden kann. Alternativ kann auch eine weitere mit Stickstoff gefüllte Kammer als Referenz dienen. Das Strahlungsgang der IR-Quelle zur Prüf- und Referenzkammer bzw. des Mess- und Referenzfilter wird oft über drehbare Lochblenden geändert.

Abbildung 11 stellt die Transmission der bei der Sabatier-Reaktion beteiligten Stoffe in Abhängigkeit von der Wellenzahl dar. Laut Hersteller beschränken die eingesetzten Filter den Spektralbereich auf ca. 0,2 μm (FWHM) um ein Maximum in der Durchlässigkeit des Filters. Das Transmissionsmaximum ist für CH₄ bei einer Wellenlänge von 3,37 μm ($\nu=2968 \text{ cm}^{-1}$), für CO₂ bei ca. 4,27 μm ($\nu=2342 \text{ cm}^{-1}$) und für CO bei ca. 4,66 μm ($\nu=2145 \text{ cm}^{-1}$). Es ist deutlich zu erkennen, dass im Transmissionsbereich der Filter, Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen, im

speziellen Wasserdampf, auftreten. Entsprechend ist deshalb eine effektive Kühlung des Gases notwendig. Gerade bei einer starken Verdünnung des Edukt- bzw. Produktgases, wie z.B. im Rauchgas durch den enthaltenen Stickstoff, ist durch die geringeren Konzentrationen an CH_4 und CO_2 der Einfluss von Wasserdampf nicht zu vernachlässigen. Die maximale Feuchtigkeit von Luft ist z.B. bei einer Kühlung auf $4\text{ }^\circ\text{C}$ ca. $6,4\text{ g/m}^3$ bzw. $0,8\text{ Vol}\%$ für ein ideales Gas. Auch wenn der Wassergehalt für die bei der Sabatier-Reaktion entstehenden Gasgemische abweichen sollte, so liegt doch Wasserdampf gerade bei Rauchgas schon in Konzentrationsbereiche vom gemessenen CO_2 .

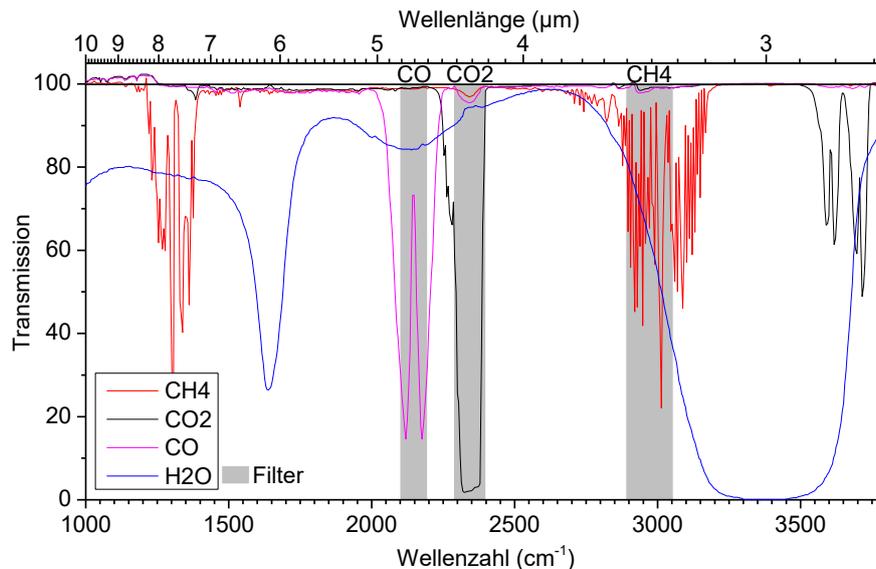


Abbildung 11 Transmissionsgrad von CH_4 , CO_2 , CO und H_2O nach [NIST (Web)]. Grau unterlegte Bereiche sind die Transmissionsbereiche der Filter der eingesetzten AGMs.

Die eingesetzten AGMs verfügen über Potentiometer, mit deren Hilfe sich der Nullpunkt und der Messbereichsendwert der Spannungsausgabe kalibrieren lassen. Über den Zeitraum der Messungen wurden die IR-Sensoren regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls nachkalibriert, wobei dazu binäre Gasgemische mit variablen Konzentrationen über die MFCs eingeleitet wurden. Neben den Messgasen CH_4 , CO_2 und auch H_2 in Stickstoff, wurde auch die Querempfindlichkeit der Gase untereinander untersucht. Es ergaben sich sowohl für die IR-Sensoren als auch für den H_2 -WLD-Sensor Kalibrierungsformeln, die Querempfindlichkeiten und eventuelle Fehler in der Linearisierung bei der Spannungsausgabe der AGMs ausgleichen sollten. Linearisierung bedeutet hier, dass das Spannungssignal linear zur gemessenen Konzentration ausgegeben wird. Zudem verfügen die AGMs auch über eine Mittelung des Messsignales aus Einzelmessungen, welches starke Schwankungen unterdrückt. Abbildung 12 zeigt eine Beispielmessung zur Kalibrierung des CH_4 -Sensors. Generell stimmte gerade für CH_4 das Messsignal recht genau mit dem eingestellten "wahren" Wert. Für CO_2 ergaben sich ähnliche Ergebnisse, wobei gerade CO_2 in geringeren Konzentrationen schlechter detektiert werden konnten. Ergebnisse für die Kalibrierung des WLD-Sensors sind im nächsten Abschnitt 3.2.2 Wärmeleitfähigkeitsdetektor zu sehen.

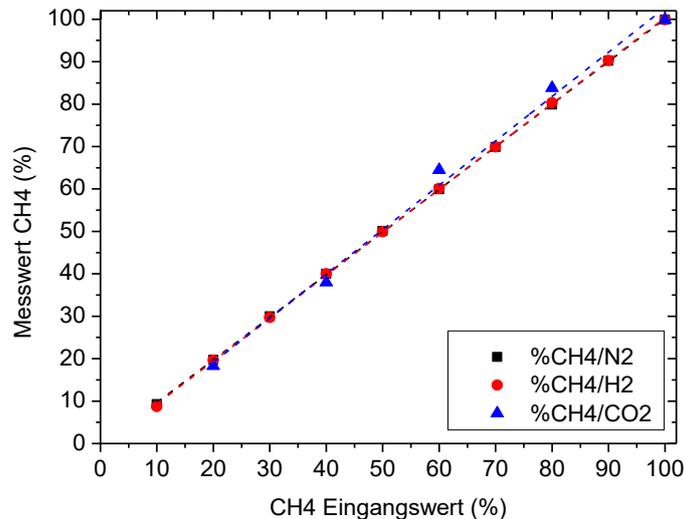


Abbildung 12 Quersensitivität des CH₄-IR-Sensors zu H₂ und CO₂

Das IR-Spektrometer SSM 6000 (Pronova), welches in der Technikumsanlage eingesetzt wurde, besteht prinzipiell auch aus vier Messkarten, die jedoch in einem Gerät eingebaut sind. Der Messbereich liegt für CH₄ und H₂ (WLD) bei 0-100 Vol% und für CO₂ und CO bei 0-30 Vol%. Zudem verfügt das Spektrometer über eine Pumpvorrichtung, die jeweils eine genau definierte Menge Gas einsaugt, wobei die Menge über ein Drehventil und einen Schwebekörper-Durchflussmesser auf ca. 50 l/h (833 ml/min) eingestellt werden sollte. Durch den teilweise geringeren Messbereich, der Pumpe bzw. gleichmäßigen Gasströmung und einer Kühlung des Gases auf 5 °C, d.h. eine druck- und temperaturkompensierte Messung, ist das IR-Spektrometer genauer als die AGMs. Der Druck- und Temperatenausgleich war auch nötig, da die Technikumsanlage teilweise in einem Container im freien eingesetzt wurde und stärkeren Temperaturschwankungen als im Labor ausgesetzt war. Die Messwerte wurden bei dem Gerät als ein Strom von 0,4 bis 20 mA ausgegeben und über geeignete Widerstände als Spannung ausgelesen.

3.2.2 Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Die Konzentration von Wasserstoff im Edukt- bzw. Produktgas wurde sowohl im Labor (AGM) als auch im Technikum (SSM 6000) über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) gemessen. Der Messbereich war dabei jeweils 0-100 %. Vom Aufbau besteht ein WLD Sensor üblicherweise aus zwei Messeinheiten, von der wieder eine als Referenz dient. Die Messeinheit wird vom Prüfgas durchströmt und besteht aus einem Heizdraht (Wärmequelle) und einem ihm umgebenden Metallblock (Wärmesenke). Wird das Filament erwärmt, dann bildet sich ein Wärmestrom zwischen dem Filament und dem Metallblock. Anhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Gases ändert sich die Temperatur des Filaments unterschiedlich stark und somit dessen elektrischer Widerstand. Sind die Messeinheit und die Referenz, welche mit einem Referenzgas wie Stickstoff gefüllt ist, über eine Wheatstone-Brückenschaltung miteinander verbunden, kann die Temperaturdifferenz der beiden Filamente direkt als Differenzspannung gemessen werden. Die bei der Sabatier-Reaktion beteiligten Stoffe CO₂ und CH₄ haben im Vergleich zur Stickstoffreferenz eine deutlich unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit

(Tabelle 10). In einem Gemisch mit H₂ sind sie somit querempfindlich und das H₂-Messsignal muss gegebenenfalls angepasst werden.

Tabelle 10 Wärmeleitfähigkeit relevanter Gase für die Methanisierung

Stoff	Wärmeleitfähigkeit in mW/(m*K)
Methan	30,2
Wasserstoff	174,3
Kohlenstoffdioxid	14,2
Kohlenmonoxid	24,7
Wasserdampf	24,8
Stickstoff	24,3
Luft	24,4

Bei der Kalibrierung des AGM-Sensors ist diese Querempfindlichkeit deutlich messbar. In einer Mischung aus CH₄ und H₂ erhöht CH₄ das Messsignal bis auf 13 %, wohingegen CO₂ in H₂ das Messsignal bis auf ca. 10 % herabsetzt (Abbildung 13).

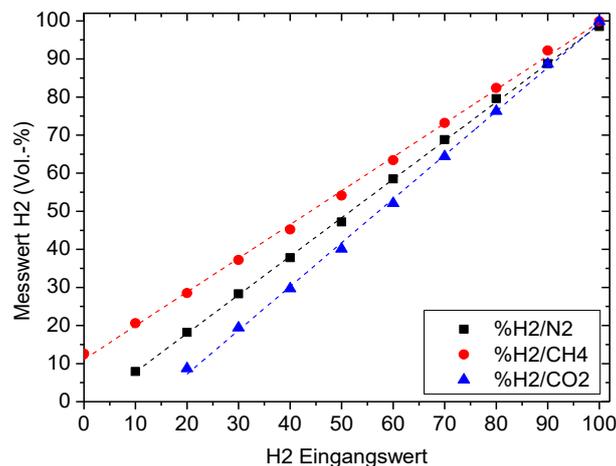


Abbildung 13 Querempfindlichkeit des H₂-WLD-Sensors zu CH₄ und CO₂

Die Konzentrationsabhängigkeit verläuft dabei (vereinfacht) linear und kann entsprechend dem H₂ Messwert subtrahiert bzw. addiert werden.

$$H2(real) = H2(mess) - c(\%CH_4) * 0,13 + c(\%CO_2) * 0,1 \quad (3.2.2)$$

Für dem WLD-Sensor im SSM 6000 wurden entsprechend kompliziertere und gerätespezifische Ausgleichsformeln vom Hersteller zur Verfügung gestellt, wobei auch hier in erster linearer Näherung eine "Grunddifferenz" von 13,4 % für CH₄ und 9 % CO₂ zu finden ist.

$$H2 = WLD - 0,134 * CH4 + 0,09 * CO2 \quad (3.2.3)$$

3.2.3 Mass-Flow-Controller

Die eingesetzten Mass-Flow-Controller (MFC) dienen nicht nur zum Einstellen der Durchflussmenge der Gase, sondern geben auch den momentanen Durchfluss als ein Spannungssignal von 0-5 V aus. Die MFCs funktionieren, nicht unähnlich dem WLD, über die Messung der Wärmeleitfähigkeit des einströmenden Gases. Über eine kleine Düse wird eine geringe aber definierte Menge des Gases über ein Heizfilament geleitet. Zwei Temperatursensoren stromaufwärts und stromabwärts vom Filament messen die Temperaturen. Die Temperaturdifferenz ist dabei abhängig von der Wärmekapazität des Gases und verläuft linear zur Flussmenge. Das Messprinzip basiert somit auf der kalorimetrischen Grundgleichung:

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}}{c_v * \dot{m}} = \frac{\dot{Q}}{c_v * \rho * \dot{V}} \quad (3.2.4)$$

Wobei ΔT die Temperaturdifferenz ist, \dot{Q} die zugeführte Heizleistung je Zeiteinheit, c_v die spezifische Wärmekapazität des Gases und \dot{m} der Massenstrom des Gases. Mit diesen Werten wird dann entsprechend im MFCs der Volumenstrom durch Ventile gesteuert. Auf diesem Messprinzip beruht auch die Messungen von Durchflussmengen im Mass-Flow-Meter (MFM).

3.2.4 Durchflussmessung

In der Laboranlage konnte die Gasmenge der einzelnen Eduktgase und des Produktgasstromes durch ein Durchflussmesser gemessen werden. Das Gerät hat die Bezeichnung Definer 220 und wird von der Firma MesaLabs vertrieben. Der Definer misst die Volumenströme über einen Kolben, der durch den Gasstrom angehoben wird und zwei Lichtschranken passiert. Die Zeitdifferenz bei der Aktivierung ist hierbei ein Maß für die Durchflussgeschwindigkeit. Das Gerät hat außerdem die Möglichkeit druck- und temperaturkompensiert zu messen, was die Genauigkeit der Volumenstrommessung im Idealfall verbessert. Ausgelegt ist es für Durchflüsse von 50-5000 ml/min, wobei auch geringe Volumina gemessen werden können. Der Zeitversatz zwischen den Einzelmessungen wird jedoch bei geringen Durchflüssen recht groß. Laut Herstellerangaben misst es mit einer Genauigkeit von 1 % standardisiert und 0,75 % reiner Volumenmessung. Dadurch, dass bei der Anlage nur mit atmosphärischen Drücken gemessen wurde, ist die Abweichung vom idealen Gas zu vernachlässigen und das Gerät misst das Volumen nahezu unabhängig von der Gasmischung. Für deutlich höhere Durchflüsse stand jedoch kein solches Gerät zu Verfügung bzw. war in seiner größten Ausführung unverhältnismäßig teuer. Eine zuverlässige Volumenmessung über einen weiten Durchflussbereich und stark veränderlichen Konzentrationen gestaltete sich schwierig, wodurch dann letztendlich für die Technikumsanlage auf eine Volumenstrommessung verzichtet wurde.

3.2.5 Quadrupol-Massenspektrometer

Für die Auswertung der Gaszusammensetzung wurde sowohl im Labor als auch im Technikum ein Massenspektrometer mit einem Quadrupol-Analysator verwendet. Das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) trägt die Bezeichnung e-Vision 2 und ist von der Firma MKS Instruments.

Ein Massenspektrometer besteht im Allgemeinen aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Die Elektronen die über Stoßionisierung zur Ionisation der Gasmoleküle dienen, stammen hier aus einer Glühkathode, einem Filament aus einem Thorium beschichteten Iridiumfaden. Die Ionen werden über ein elektrisches Feld beschleunigt und gelangen so zum Analysator, hier in Form eines Quadrupols. An den vier Stabelektroden von 10 cm Länge, die zu einem Quadrat angeordnet sind, wird eine Gleichspannung und eine hochfrequente Wechselspannung angeschlossen. Über die Gleichspannung findet eine Selektion der Ionen mit einem bestimmten Masse-zur-Ladung-Verhältnis (m/q) statt, d.h. nur diese besitzen eine stabile Flugbahn durch das Wechselfeld. Andere Ionen werden abgelenkt und werden an den Elektroden neutralisiert. Bei dem verwendeten QMS besteht die Wahl zwischen einem Faraday-Detektor und einem Elektronenmultiplier. Der Faraday-Detektor wird für Drücke unter 10^{-4} mbar eingesetzt. Die Empfindlichkeit des Elektronenmultipliers kann in 3 Stufen erhöht werden, wobei jeder Stufe ein Druck (10^{-5} bis 10^{-7} mbar) zugeordnet ist. In der Praxis ist darauf zu achten, in welchem Partialdruck die jeweiligen Gase gemessen werden. Zu hohe Partialdrücke übersättigen den Detektor und zu geringe werden eventuell nicht genau detektiert. Zudem ist dann auch nicht immer die Linearität des Messsignales gegeben.

Das eingesetzte QMS kann m/q -Verhältnisse von 0-100 amu detektieren. Mit der dazugehörigen Software EasyView kann der Detektor, die Genauigkeit und der Messbereich geändert werden. Die Datendarstellung und Aufzeichnung findet hier in unterschiedlichen Modi statt, von denen zwei vom generellen Interesse sind. Im Übersichtspektrum wird die Intensität des Messsignales bzw. die Partialdrücke in Abhängigkeit von m/q dargestellt werden. Die Schrittweite und die Messgenauigkeit kann zudem eingestellt werden (Abbildung 14). Ein zweiter Modus ist der Peak-Jump-Mode, in dem gezielt Massen, d.h. die entsprechenden Peakmaxima über die Zeit dargestellt werden und so Änderungen der Gaskonzentration einfacher zu sehen sind. Die genaue Art der Datenauswertung im QMS wird im Abschnitt 3.3 Datenauswertung beschrieben.

Für die Ionisation des Gases ist ein Vakuum nötig, da sonst die "Probenkammer" und die Kathode verschmutzen können, die freie Weglänge der Ionen zu gering ist und auch der Einsatz der Detektoren ein Vakuum voraussetzt. Das Vakuum wird hierbei in einer 30 Liter Kammer über eine Vor- und eine Turbopumpe erzeugt und beträgt im Normalbetrieb ca. 10^{-7} mbar. Die Kammer selber ist über eine Lochblende von 6 μm Durchmesser mit dem Hauptgasstrom der Anlage verbunden. [Städter 2011] schätzte in seiner Diplomarbeit ab, dass ca. 0,7 ml/min durch die Lochblende gelangen. Dabei ist der Volumenstrom proportional zur Wurzel der Druckdifferenz vor und hinter der Lochblende. In der Laboranlage ist somit bei Rohrdrücken von über 1 bar der Volumenstrom in die Vakuumkammer in guter Näherung proportional zur Wurzel des Rohrdruckes. Um die Konzentration während der Katalyse gut darstellen zu können,

sollte somit auf konstante Eingangsdrücke zur Vakuumkammer geachtet werden, da sonst gemessene Partialdrücke unabhängig von der Gaszusammensetzung schwanken können.

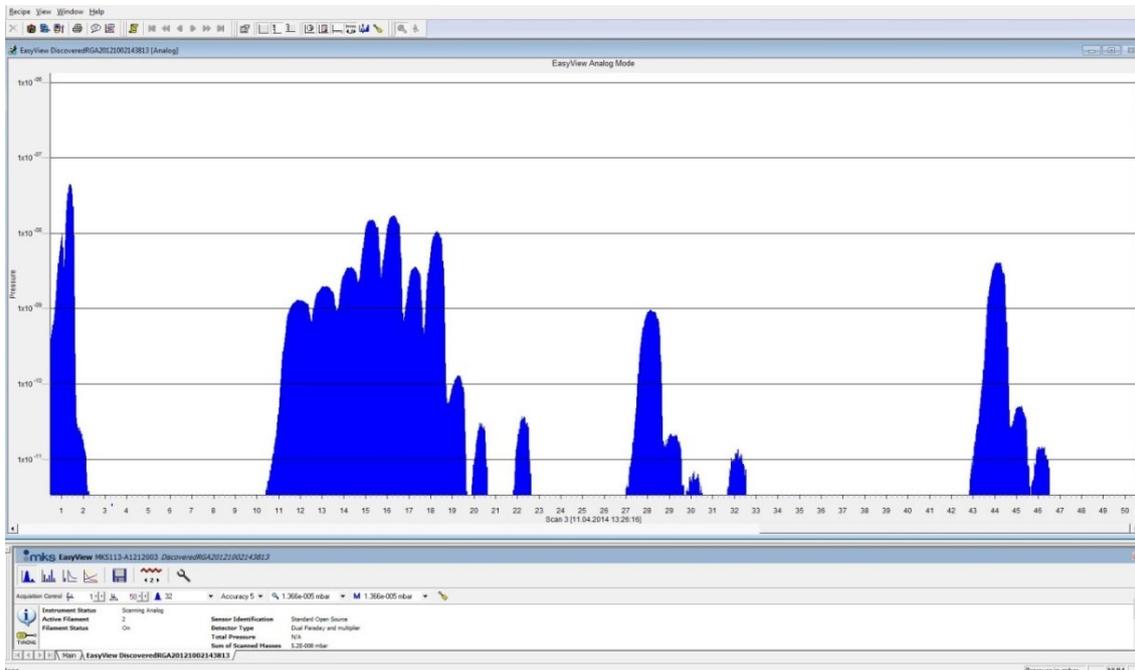


Abbildung 14 Übersichtsspektrum des QMS im Programm EasyView

3.3 Datenauswertung

Die Aktivität eines Katalysators kann über verschiedene Größen wie die Turnover-Frequency (TOF) beschrieben werden. Dies macht allerdings die genaue Kenntnis der Zahl der aktiven Zentren nötig und ist deshalb eher für Modell-Systeme anwendbar. Für die Sabatier-Reaktion selber kann die Aktivität über den Umsatz an CO_2 und der Ausbeute an CH_4 beschrieben werden. Treten Nebenreaktionen auf, so sind Umsatz und Ausbeute verschieden und die Selektivität bezüglich der Sabatier-Reaktion ist kleiner 1 bzw. kleiner 100 %. Für die Berechnung ist die Kenntnis der Stoffmenge an CO_2 vor der Reaktion und der Stoffmenge an CO_2 und CH_4 nach der Reaktion nötig. Die Stoffmenge \dot{n} kann über die genaue Kenntnis der Gaskonzentrationen c und des Gesamtvolumenstromes \dot{v} berechnet werden. Umsatz, Ausbeute und Selektivität ergeben sich dann zu:

Umsatz an CO_2 :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}(\text{CO}_2)_{\text{in}} - \dot{n}(\text{CO}_2)_{\text{out}}}{\dot{n}(\text{CO}_2)_{\text{in}}} = \frac{[c(\text{CO}_2) * \dot{v}]_{\text{in}} - [c(\text{CO}_2) * \dot{v}]_{\text{out}}}{[c(\text{CO}_2) * \dot{v}]_{\text{in}}} \quad (3.3.1)$$

Ausbeute an CH_4 :

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}(\text{CH}_4)_{\text{out}}}{\dot{n}(\text{CO}_2)_{\text{in}}} = \frac{[c(\text{CH}_4) * \dot{v}]_{\text{out}}}{[c(\text{CO}_2) * \dot{v}]_{\text{in}}} \quad (3.3.2)$$

Selektivität:

$$S_{CH_4} = \frac{Y_{CH_4}}{X_{CO_2}} \quad (3.3.3)$$

Zudem kann analog auch der Umsatz von H_2 und im Falle eines CO -Signales (RWGS) die Ausbeute an CO berechnet werden.

Im Technikum gelang keine direkte Messung des Volumenstromes und es kann folglich nicht auf dieser Weise auf den Umsatz oder die Ausbeute geschlossen werden. Nimmt man jedoch an, dass nur die Sabatier-Reaktion stattfindet, die Selektivität also 1 beträgt, dann sind Umsatz und Ausbeute identisch und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$X_{CO_2} = Y_{CH_4} = \frac{\dot{n}(CH_4)_{out}}{\dot{n}(CH_4)_{out} + \dot{n}(CO_2)_{out}} = \frac{c(CH_4)}{c(CH_4) + c(CO_2)} \quad (3.3.4)$$

Der Umsatz kann also nur über die im IR gemessenen Konzentrationen berechnet werden. Allerdings sind jetzt die einzelnen Konzentrationsmessungen bzw. der Umsatz und die Ausbeute nichtmehr unabhängig voneinander.

Die Bildung von Kohlenmonoxid, welche als einzige Nebenreaktion beobachtet werden konnte, kann dennoch dazu dienen eine vom Umsatz unterschiedliche Ausbeute zu berechnen. Entsteht zusätzlich zum CH_4 nur CO , so addiert sich die Selektivität der Teilreaktionen entsprechend zu:

$$S_{CH_4} + S_{CO} = 1 = \frac{Y_{CH_4} + Y_{CO}}{X_{CO_2}} \quad (3.3.5)$$

Und die Ausbeute an CH_4 berechnet sich zu:

$$Y_{CH_4} = \frac{c(CH_4)}{c(CH_4) + c(CO_2) + c(CO_2)} \quad (3.3.6)$$

Die Auswertung über das QMS gestaltete sich etwas schwieriger, da hier nicht direkt die Konzentration gemessen wird. Vielmehr ist der Partialdruck der Gasmoleküle, der im QMS als Intensität gemessen wird, ein Maß für die Stoffmenge in der Vakuumkammer und somit auch ein Maß für die Konzentration. Die Konzentration kann über das QMS nicht direkt in Prozent angegeben werden, aber über das Verhältnis der Partialdrücke von CH_4 und CO_2 kann ein Umsatz ähnlich zur Gleichung (3.3.4) berechnet werden.

In M. Städters Diplomarbeit [Städter 2011] werden entsprechende Formeln und Werte gegeben, die für die Berechnung des Umsatzes verwendet wurden. Die eigentlichen Messwerte der Intensitäten müssen noch mit gasspezifischen Konstanten gewichtet werden. Die Ionisationswahrscheinlichkeit kann über den Ionisationsquerschnitt ausgedrückt werden und ist abhängig von der Ionisationsenergie. Darüber hinaus entstehen während der Ionisation von Molekülen auch Fragmente welche wieder abhängig von der Ionisationsenergie zum Hauptpeak in einem definierten Verhältnis stehen. So ist der Hauptpeak von CO_2 bei der Masse 44 (amu) und seine Fragmente bei Masse 28 (CO^+), 16 (O^+) und 12 (C^+) zu finden. Entsprechende Wert können u.a. aus [NIST (Web)] und [Orient und Strivastava 1987] entnommen werden und sind in Abbildung 15 dargestellt.

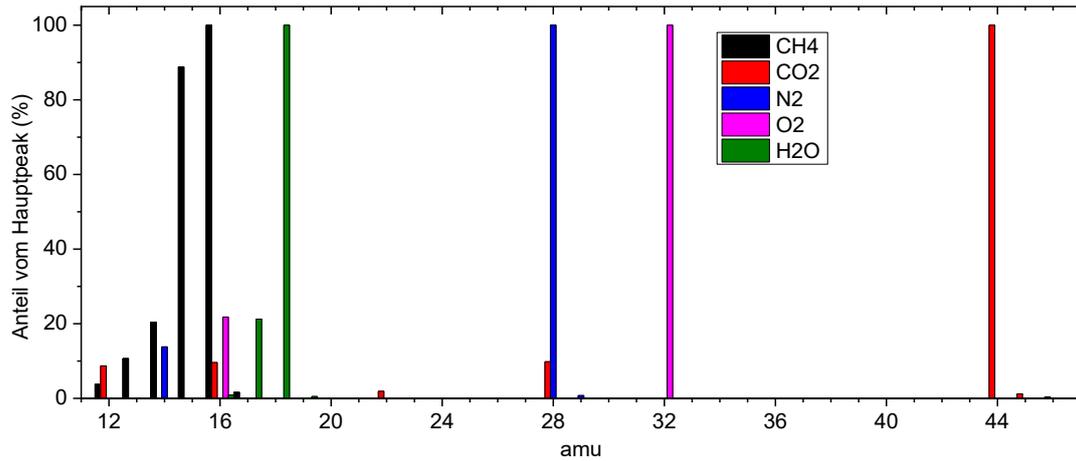


Abbildung 15 Fragmentbildung bei der Ionisation von Gasen nach [NIST (Web)]

Die Höhe des Hauptpeaks z. B. von CO_2 kann über die Summe der Fragmentierungswahrscheinlichkeiten (hier zu 1,28) multipliziert werden. CH_4 ist mit einer Masse von 16 amu querempfindlich mit atomarem Sauerstoff und somit zu den Fragmenten von CO_2 , O_2 und H_2O . Für die Auswertung wurde deshalb der Peak bei Masse 15 bei einer Höhe von ca. 88,8 % vom Hauptpeak verwendet. Zusätzlich wird in Städters Arbeit noch auf das Pumpverhalten der Turbopumpe für die Gase CO_2 und CH_4 eingegangen und dementsprechende Druckunterschiede in einer nur mit dem Gas gefüllten Vakuumkammer. Aus der Intensität I des Messsignales, dem Ionisationsquerschnitt α , der Fragmentierungswahrscheinlichkeit β und des Proportionalitätsfaktors α' kann auf die Stoffmenge n in der Vakuumkammer geschlossen werden, mit:

$$n = \frac{\beta * I}{\alpha'} \quad (3.3.7)$$

und entsprechenden Werten aus Tabelle 11.

Der Ionisationsquerschnitt α in Tabelle 11 ist dabei die Summe der Ionisationsquerschnitte des Basisions und seiner Fragmente. Die Stoffmengen n können analog zu Gleichung (3.3.4) für die Konzentrationen eingesetzt werden. Die Auflösung des QMS reicht in der Regel aus, um nur die Höhe der Peaks im Übersichtsspektrum in Betracht zu ziehen.

Tabelle 11 Gasspezifische Werte für CO_2 und CH_4 . Die Werte sind für Ionisationsenergien von 70 eV nach [NIST (Web)]¹, [Orient und Strivastava 1987]² und [Städter 2011]³.

Gas/Molekül	CO_2	CH_4 (CH_3^+)
m/q (amu)	44	16 (15)
Ionisationsquerschnitt α in \AA^2 (2)	3,1	4,04
Fragmentmultiplikator β (1,3)	1,28	2,25 (2,53)
Proportionalitätsfaktor α' (3)	$\alpha/7$	$\alpha/8$

Unterschiedliche Katalysatoren, Gaszusammensetzungen und Reaktorgrößen machen die Angabe der Durchflussmengen bzw. Fließgeschwindigkeiten der Gase über eine Bezugsgröße notwendig. In dieser Arbeit wird hierfür die Raumgeschwindigkeit (Gas hourly space velocity, GHSV) angegeben. Sie beschreibt die Flussrate der Reaktanten je Stunde bezogen auf das Volumen des Reaktors.

$$RG(\text{GHSV}) = \frac{\text{Eduktgasstrom}}{\text{Reaktorvolumen}} \quad (3.3.8)$$

Die Verweilzeit, die Zeit die das Gas hat um im Reaktor zu reagieren, ist das Reziproke der Raumgeschwindigkeit. Alle Angaben beziehen sich dabei in der Regel auf Standardbedingungen.

Alternativ kann die Raumgeschwindigkeit nur auf die Masse des Katalysators oder seine Masse und das Reaktorvolumen bezogen werden.

3.4 Fehlerabschätzung

Vom Hersteller wird die Konzentrationsmessung im IR-Spektrometer (AGM) mit einer Genauigkeit von 2 % vom Messbereichsendwert angegeben. Da alle Messkarten die Konzentrationen bis 100% messen, sind dies also $\pm 2\%$ (Δc). Eine Temperaturabhängigkeit des Messwertes wird unter den Laborbedingungen und durch die Kühlung des Gases vernachlässigt. Bei der Durchflussmessung muss zwischen Eingangsdurchflüssen und dem Gesamtdurchfluss nach der Reaktion unterschieden werden. Die Genauigkeit vom Definer wird mit 1 % unter standardisierten Bedingungen angegeben. Durch die Separate Messung der Eingangsdurchflüsse wird der Fehler hier vernachlässigt. Für die Produktströme wird somit 1 % vom Messwert als Fehler angenommen. Über die einfache Fehlerfortpflanzung der Gleichungen 3.3.1 und 3.3.2 und Abbruch nach dem linearen Term ergibt sich für den Umsatz (und entsprechend für die Ausbeute) die Gleichung:

$$\Delta X_{CO_2} = \frac{[\dot{v}]_{out}}{\dot{n}(CO_2)_{in}} \Delta c + \frac{[c(CO_2)]_{out}}{\dot{n}(CO_2)_{in}} (\Delta \dot{v} \cdot [\dot{v}]_{out}) \quad (3.4.1)$$

Für Eingangsströme von 10 ml/min CO₂ und 40 ml/min H₂ kann so bei 80 bis 90 % Umsatz von Fehlern von 3 – 5 % ausgegangen werden. Der absolute wie auch der relative Fehler vergrößert sich mit fallenden Umsatz und Ausbeute. Gasverluste im System, z.B. über die Lochblende, vergrößern vor allem den Fehler für die Ausbeute.

Durch die Verdünnung mit Stickstoff in Abgasen steigt hier der Fehler zusätzlich, da die gemessenen Konzentrationen geringer sind. Hier kann für die Ausbeute und den Umsatz mit Abweichungen von ca. 13 % gerechnet werden. Eine genaue Kalibrierung der IR-Sensoren ist deshalb unerlässlich.

3.5 Programmieren in LabView

LabView ist eine grafische Programmierumgebung von der Firma National Instruments für Windows, Linux und Mac. Überwiegend wird LabView für Mess- und Regeltechnik sowie für Automatisierung genutzt. Im Programm selber unterscheidet man zwei Ansichten. Das Frontpanel mit den Bedienelementen und Anzeigen (Abbildung 16) und das Blockdiagramm mit den grafischen Programmcode. Einzelne in LabView geschriebene Programme werden auch als VIs (Virtuelle Instrumente) und Unterprogramme als Sub-VIs bezeichnet. Der Vorteil von LabView und sicherlich auch anderen grafischen Entwicklerumgebungen ist, dass man recht schnell verschiedene Geräte für das Ansteuern und die Datenerfassung einbinden kann. Im besten Fall und mit Nachsicht programmiert, ist ein VI recht überschaubar und anschaulich und kann so auch ohne größeren Aufwand erweitert und auf sich ändernde Bedingungen angepasst werden. Von Geräte-Herstellern selbst oder in Foren (z.B. von National Instruments) sind auch bestehende VIs von vielen Geräten verfügbar (z.B. Picologger, USB 4711A, Heizungsansteuerung Technikum). Nachteil ist, dass, obwohl man auch selbstablaufende Programme kompilieren kann, auf jeden Computer LabView installiert sein muss. Zudem sind ältere Versionen nicht mit Neueren kompatibel.

In Abbildung 16 ist das LabView-Programm der Laboranlage zu sehen. Beinhaltende Elemente sind:

- der Dateipfad der aufgezeichneten Messung
- Intervall der Messwerte-Erfassung
- Ansteuerung der Magnetventile
- Ansteuerung der MFC und Ausgabe des Durchflusses
- Konzentrationsmessung (IR, WLD)
- Temperaturmessung (Reaktor-, Ofen-, Raumtemperatur)
- Druckmessung
- Durchflussmessung (Einzelmessung, Mittelwert, Temperatur und Druck am Definer)
- Messwertdarstellung in Diagrammen

Das LabView-Programm der Technikumsanlage ist um viele Elemente, wie die Heizungssteuerung, die H₂-Raumüberwachung und andere Sicherheitsfunktionen erweitert. Ein kurze Betrachtung erfolgt im Anhang. Eine detaillierte Führung durch das LabView-Programm kann in [Israel 2016] erhalten werden.

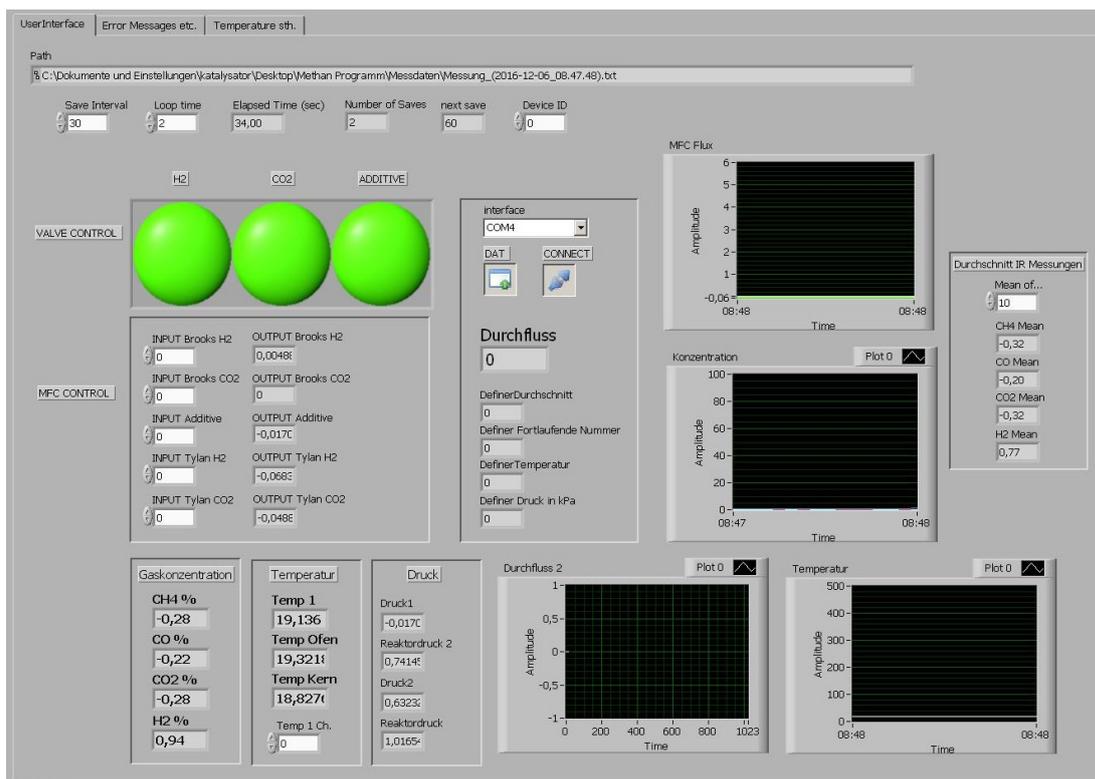


Abbildung 16 Blick auf das LabView Programm der Methan-Laboranlage

4 Messungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Experimenten die im Rahmen unterschiedlicher CO₂- und Rauchgasprojekte zur Methanisierung stattfanden. Zunächst werden die verwendeten Katalysatoren vorgestellt, wobei systematische Messungen aus Gründen der Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Messungen nur mit kommerziellen Katalysatoren stattfanden. Einige verschiedene Katalysatoren wurden dennoch am Lehrstuhl präpariert und zwei von ihnen werden kurz mit den kommerziellen Katalysatoren verglichen. Bei der Art der Experimente ging es vor allem darum, Prozessbedingungen, die für die Methanisierung von CO₂ aus verschiedenste Quellen relevant sind zu simulieren. Als Bezugsgrößen dienen vor allem der Umsatz von CO₂, die Ausbeute an CH₄ und die Selektivität bezüglich der Sabatier-Reaktion. Diese Größen werden in folgenden Darstellungen als Performance zusammengefasst. Die Methan-Laboranlage wurde zudem in einigen Projekt-, Bachelor- und Masterarbeiten eingesetzt, wobei viele Versuche dazu unter meiner Betreuung stattfanden. Ausgewählte Messungen wurden, unter Nennung ihrer Quelle, in diesem Kapitel eingearbeitet. Ein Teil der Messung in Hinblick auf grundlegende Prozessbedingungen waren in gleicher oder abgeänderter Form Bestandteil meiner Diplomarbeit [Rachow 2013] und werden als Grundlage weiter Messungen und Diskussionen aufgegriffen. Der letzte Abschnitt handelt von den Experimenten mit der Technikumsanlage und am Kraftwerk Schwarze Pumpe. Teile der Messungen wurden bereits in gemeinsamen Abschlussbericht [Müller et al. 2015] und in der Dissertation von J. Israel [Israel 2016] verwendet. Eine frühe Veröffentlichung von 2013 [Müller et al. 2013a] beinhalten Messungen der Masterarbeit von M. Fleige [Fleige 2015] und eine Weitere, [Müller et al. 2013b] beinhaltet zwei Messungen über die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes von mir, überschneiden sich demnach nur wenig mit dieser Dissertation.

4.1 Vorstellung der verwendeten Katalysatoren

Im Rahmen der Experimente fanden eine Vielzahl an Katalysatoren Verwendung, von denen die meisten Nickel-basiert waren. Die ersten Versuche wurden noch mit Ruthenium durchgeführt, da aus der gängigen Literatur bekannt war, dass Ruthenium eine hohe Aktivität bezüglich der Sabatier-Reaktion aufweist. Unter der Betrachtung der Kosten und der Verfügbarkeit viel dann das Augenmerk auf Nickel-basierte Katalysatoren, zumal diese gerade in der Industrie überwiegend verwendet werden. Der erste Katalysator war Nickeloxid auf einem Siliciumdioxid-Substrat (NiO/SiO₂), der für einen Großteil der ersten Labormessungen verwendet wurde. Hinsichtlich der sich im Aufbau befindlichen Technikumsanlage musste geklärt werden, ob der Katalysator auch in größeren Mengen verfügbar war, was sich letztlich nicht bestätigte. Aus diesem Grund und wegen den ersten guten Ergebnisse im Labor wurde ein Katalysator mit Nickel auf einem Substratgemisch aus SiO₂ und Aluminiumoxid (Ni/SiO₂/Al₂O₃) für spätere Messungen verwendet. Dieser Katalysator unterschied sich größtenteils dadurch, dass er weitaus feinkörniger als NiO/SiO₂ war. Das Hantieren mit diesem Nanopulver-

Katalysator bei der Befüllung und Entleerung der Reaktoren im Technikum erwies sich letztlich als schwierig. Zusätzlich durch die Einstufung von Nickel als gesundheitsschädigend, kam die Verwendung eines Granulates in Betracht. Durch die Größe des Granulates musste in der Laboranlage ein anderer Reaktorbehälter verwendet werden da die Granulat-Körper nicht in den 5 cm³-Reaktor passten. Dies mindert dann die Vergleichbarkeit mit den anderen Versuchen.

Während des Projektzeitraumes wurden noch weitere Messungen mit anderen Katalysatormaterialien (Eisen, Zirkonium, Cerium auf Al₂O₃) und auch Substraten (Mayenit) gemacht und diese im Labor entsprechend präpariert. Nur Nickelkatalysatoren lieferten hier zufriedenstellende und eindeutige Ergebnisse. In Hinblick auf der Reproduzierbarkeit in der Herstellung eigener Katalysatoren und der Tatsache, dass die Produktion in größeren Mengen nie in Betracht kam, wurden keine systematischen Messungen (Langzeitstabilität, Temperaturverhalten, etc.) mit den eigenen Katalysatoren gemacht. Bei den Katalysatoren, die überwiegend verwendet wurden, handelt es sich um die folgenden:

NiO/SiO₂

Nickeloxid auf SiO₂ (NiO/SiO₂) war einer der ersten Katalysatoren, die neben Ru/Al₂O₃ im Labor zur Verfügung standen. NiO/SiO₂ wird u.a. von der Firma Sigma Aldrich vertrieben. Basierend auf den Herstellerangaben handelt es sich um Nickeloxid auf einen Siliziumdioxid-Träger mit einem Gewichtsanteil von 60 wt% NiO. Das graue Pulver hat laut Datenblatt einen Nickelanteil von 44,8-47,6 wt%, wobei dieser Wert über Komplexometrie, der Titration mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), ermittelt wurde. Es zeigte sich schon am Anfang, dass gute Umsätze bei relativ moderaten Temperaturen von um die 350 °C möglich sind und aus diesem Grund wurden in den ersten zwei Jahren viele grundlegende Messungen mit diesem Katalysator gemacht. Eine REM-Aufnahme des Katalysators aus [Fleige 2015] ist in Abbildung 17 zu sehen und zeigte die poröse Struktur der Oberfläche.

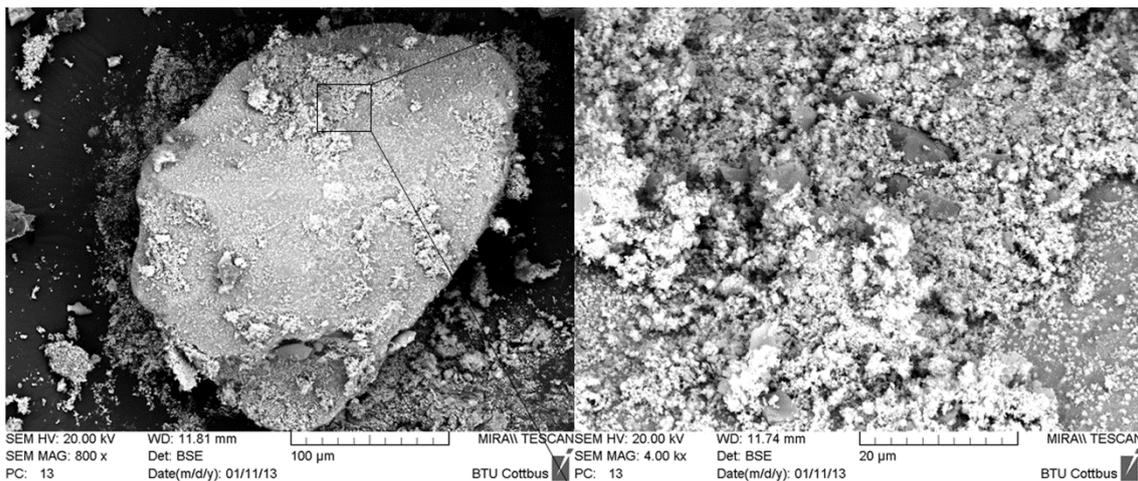


Abbildung 17 REM Aufnahme von NiO/SiO₂ in 800- (links) und 4000-facher Vergrößerung (rechts) aus [Fleige 2015]

Ni/SiO₂/Al₂O₃

Neben NiO/SiO₂ wurden noch andere Nickel-basierte Katalysatoren getestet. Der Katalysator „Nickel on Silica-alumina“ (Ni/SiO₂/AL₂O₃) wird von der Firma Alfa Aesar und Sigma Aldrich vertrieben. Es handelt sich hier um ein schwarzes Nano-Pulver mit einem Anteil von 65 wt% Nickel. Genauer wurde der Nickelgehalt im Datenblatt über den Nachweis mit Dimethylglyoxim mit 61-69 wt% bestimmt. Der Hersteller gibt zudem seine Oberfläche mit 190 m²/g an. Aufgrund seiner Form als Nanopulver, wird im Sicherheitsdatenblatt auf seine Leichtentzündlichkeit bei 55 °C hingewiesen. Die Schüttmenge ist 320-400 kg/m³. Im Vergleich zum NiO/SiO₂ konnten mit diesem Katalysator gleich gute bis etwas bessere Umsätze erreicht werden, was letztlich auf seine größere Oberfläche je Gramm zurückzuführen ist. Dennoch ist seine Feinstaubigkeit gerade für den Einsatz im Technikum von Relevanz, da hier erhöht Sicherheitsbedenken in Betracht kommen.

Ru/Al₂O₃ (Granulat)

Das Ruthenium-Aluminiumoxid-Granulat hat die Form von kleinen 4 mm langen Zylindern. Beim Einsatz im Labor wurden der Katalysator sowohl pur als auch fein gemörsert in den Reaktor gefüllt. Der Ruthenium-Anteil ist dabei vom Hersteller lediglich mit 0,5 wt% angegeben. Dennoch zeigte er im Vergleich zu den anderen Ni-Katalysatoren, die im Reaktor jedoch mit Sand verdünnt wurden, eine hohe Aktivität. In Bezug auf die Technikumsanlage konnte allerdings nicht sichergestellt werden, dass der Katalysator in ausreichenden Mengen verfügbar war, und so wurde schnell auf Nickelkatalysatoren zurückgegriffen.

METH 134 (NiO/Al₂O₃)

Bei diesem Katalysator handelt es sich um Nickeloxid auf Aluminiumoxidkugeln mit einem Durchmesser von 3-6 mm. Der Hersteller ist C&Cs (Clariant). Der Anteil von NiO ist laut dem beigelegten Datenblatt 20-25 wt%, wobei nicht das gesamte Nickel zwangsläufig als Oxid vorliegt. Neben Al₂O₃ als Trägermaterial wird zudem auch auf Calciumoxid (CaO) mit einer Konzentration von 5-10 wt% hingewiesen. Das graue Granulat besitzt einen Schmelzwert von 1600 °C und eine Schüttdichte von 1040 kg/m³. Der Hersteller vertreibt den Katalysator direkt zur Methanisierung von Synthesegas, bzw. zur Reinigung von H₂ aus der Dampfreformierung.

Reformax 450 (NiO/Al₂O₃)

Auch der Reformax Katalysator ist ein Granulat von C&Cs. Der Unterschied ist vor allem, dass das Granulat die Form von Hohlzylindern bzw. Ringen hat, mit den Maßen 16x16 mm und 6 mm Wandstärke. Des Weiteren sind hier nur 5-10 wt% Nickelmonooxid auf das Al₂O₃ Substrat aufgetragen. Beworben wird er für die Ammoniakspaltung und Endogas-Erzeugung. Bei Betriebstemperaturen von 800-950 °C ist er zudem für die Dampfreformierung geeignet. Die Schüttdichte ist mit 1200 kg/m³ (± 100 kg/m³) angegeben.

Eigen Katalysatoren (Ni/Al₂O₃-Spheres, Ni/C12A7)

Ni/Al₂O₃-Spheres: Eigene Katalysatoren wurden in einer wässrigen Lösung von Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O) imprägniert. Aluminiumoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm wurden bei ca. 80 °C in die wässrige Lösung gegeben

und über drei Tage bei 60°C und einen Tag bei 105 °C in Luft getrocknet. Nach [Brockner et al. 2007] reicht die Temperatur nicht aus um $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ zu zersetzen oder das Wasser aus dem Komplex vollständig zu entfernen. Ein Gewichtsvergleich mit den unbedeckten Al_2O_3 -Kugeln, ergibt eine Verdopplung des Gewichtes. Darüber lässt sich die Stoffmenge des Nickelnitrat-Komplexes abschätzen. Liegt nach der Kalzinierung unter synthetischer Luft, die bei 350°C im Katalysereaktor durchgeführt wurde, das Nickel vollständig als NiO vor, so lässt sich der Gewichtsanteil mit ca. 25 wt% NiO abschätzen. Im Fall der Reduzierung auf reinem Nickel beträgt die Beladung um die 20 wt% Ni. Die Methanisierung mit diesem Katalysator liefert ähnlich gute Ergebnisse wie kommerzielle Katalysatoren und deshalb wurde er in die Betrachtung mit aufgenommen.

Ni/C12A7: Ein weiterer Katalysator wurde aus dem Elektrid C12A7 hergestellt. Eine kurze Beschreibung über die Struktur und den katalytischen Eigenschaften ist im Kapitel 2.4.1 Methanisierung in der Literatur, zu finden. Das Elektrid wurde von Stefan Ebbinghaus (Institut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) zur Verfügung gestellt und eine kurze Beschreibung ist z. B. in [Ebbinghaus et al. 2013] zu finden. Eine erste Messung mit den pulverförmigen Elektrid zeigte keine Aktivität hinsichtlich der Sabatier-Reaktion und auch keine deutliche Bildung von CO über die RWGS. Deshalb wurde das Elektrid (ca. 1 g) in einer wässrigen Lösung mit Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat (ca. 3 g) im Ultraschallbad vermischt, zwei Tage bei 60 °C getrocknet und regelmäßig umgerührt und danach für drei Tage bei 105 °C getrocknet. Die danach feste Probe wurde im Mörser zerkleinert und unter Stickstoffatmosphäre bei 400-450 °C kalziniert. Eine deutliche Gewichtsabnahme von 40 % nach dem Kalzinieren, verursacht durch die aufgelösten Nitrat-Verbindungen und der Entfernung des Wassers, deutet darauf hin, dass ungefähr 40 % der Probe aus Nickel bzw. Nickeloxid bestehen. In Abbildung 18 sind vor dem Kalzinieren noch einzelne dunkle C12A7-Partikel zu erkennen, die nach dem Kalzinieren ununterscheidbar zu den Nickelpartikeln sind. Die geringe Oberfläche der C12A7 Partikel macht es fraglich, ob Nickel direkt an der Oberfläche haftet. Für die Messungen im Reaktor wurde das Pulver mit Sand vermischt.



Abbildung 18 Ni/C12A7 vor (links) und nach (rechts) dem Kalzinieren.

4.2 Einfluss der Prozessbedingungen

4.2.1 Vergleich der Katalysatoren unter Ideal-Bedingungen

Um die prinzipielle Qualität eines Katalysators zu bestimmen, ist es nötig gewisse Randbedingungen zu formulieren, in denen der Katalysator eine hohe Aktivität zeigt und in denen auch unterschiedliche Katalysatoren gut vergleichbar sind. Für die Laboranlage werden die Prozessbedingungen durch den Druck, der Ofen- bzw. Reaktortemperatur und den Eingangsdurchfluss definiert. Auf die Einzelnen Faktoren wird im Folgenden kurz eingegangen.

Ein effektiver Druck wird durch den Reaktorvordruck und den Druckabfall über den Reaktor aufgrund der Dichte der Schüttung bestimmt. An den Gasflaschen wurde ein Überdruck von 2 bar eingestellt und auch wenn das Laborsystem nach außen offen ist, so stellt sich ein gewisser Reaktorvordruck durch die Katalysatorschüttung, der im Gasverlauf angeschlossene Geräte und der Rohrlänge ein. Der Vordruck wurde für viele der Versuche über Barometer gemessen und betrug in der Regel 1,1 bis 1,3 bar, d. h. 0,1-0,3 bar über Normaldruck. Natürlich schwankte dieser leicht wenn der Durchfluss verändert wurde. Der Druck hinter dem Reaktor, der wegen der Gastemperatur und Feuchtigkeit nur hinter der Kühlfalle gemessen werden konnte, erreicht nie mehr als 1,1 bar. Experimente in denen der Gasdurchfluss über ein Feindosierventil gestaut und der Reaktordruck dementsprechend erhöht wurde, wurden zwar in der Laboranlage durchgeführt, aber ein stabiler Druck konnte auch aufgrund der geringen und durch die Reaktion schwankenden Durchflussmenge nach der Reaktion kaum gehalten werden. Die Ergebnisse lagen für die Laboranlage deutlich hinter den Erwartungen. In einer später aufgebauten Anlage zur Methanol-Synthese, konnten Druckversuche mit besser kontrollierten Bedingungen gemacht werden.

Die Reaktortemperatur ist eine weitere entscheidende Größe für den Vergleich unterschiedlicher Messungen. Da die Sabatier-Reaktion exotherm ist, ist die Temperatur im Reaktor generell höher als die des Ofens. Der Einsatz des Rohrrofens stellt zwar sicher, dass der Reaktor selbst gleichmäßig geheizt werden konnte, aber durch die Reaktion ist es zu erwarten, dass die Temperatur am Reaktoreintritt höher ist als am Reaktorausgang. Eine "effektive" Temperatur ist somit sicherlich schwer zu bestimmen. Die Temperaturerhöhung und der Temperaturgradient können durch geringe Durchflüsse geringgehalten werden. Die angegebene Reaktortemperatur wurde in den vorgestellten Versuchen in der Mitte des Reaktors gemessen. In den gezeigten Messungen aus der Laboranlage wird ersichtlich, dass die Reaktortemperatur direkt den erzielten Umsatz bestimmt.

Der Eingangsdurchfluss wurde über die MFCs eingestellt und jeweils vor den Messungen mit dem Definer überprüft. Wenn nicht anders erwähnt, wurde das für die Sabatier-Reaktion stöchiometrische Verhältnis von 1 mol CO_2 zu 4 mol H_2 eingestellt. Aufheizen der MFCs, des Definers und eine schwankende Raumtemperatur können natürlich zu gewissen Schwankungen in der Eingangs-Durchflussmenge und auch in der gemessenen Menge des Produktgases führen. Der Definer selbst besitzt eine Temperatur- und Druckkompensation, die für viele Messungen verwendet wurde, auch

wenn diese selbst nicht frei von Fehlern war, die verbunden waren mit der Aufwärmung des Gerätes und der Trägheit der Temperaturmessung.

Das was "Ideal-Bedingungen" ideal macht, ist ein mehr subjektives Interesse möglichst hohe Umsätze an CO_2 zu CH_4 zu erzielen. Dies gelingt bedingt durch das chemische Gleichgewicht bei Temperaturen, die bevorzugt gering sind, aber letztendlich hoch genug, um die nötige Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Bei diesen hier vorgestellten, eher Praxis-orientierten Messungen muss man sich verdeutlichen, in wie weit man die "Kinetik" der Reaktion mit messen möchte. Zum einen wird die Reaktionsgeschwindigkeit über die Arrhenius-Gleichung beschrieben und allgemein gilt die bekannte "RGT"-Regel, nach der sich die Reaktionsgeschwindigkeit alle 10 K verdoppelt. Zum anderen verwenden wir einen Katalysator und haben somit im besten Fall nicht nur eine geringere „scheinbare“ Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion, sondern bestimmen, zu mindestens teilweise, auch die Reaktionsgeschwindigkeit und somit den Umsatz im Reaktor über die Katalysatoroberfläche und/oder die Katalysatormenge. Mehr aktive Zentren können bei geringem Eingangsdurchfluss die Edukte vollständiger umwandeln. Nicht zuletzt wird in der Katalysatorforschung die Turnover-Frequency (TOF), also die Zahl der katalytischen Zyklen je Zeiteinheit bezogen auf Katalysatormenge (oder Katalysatorkonzentration, BET, einzelnes aktives Zentrum) verwendet, die dann zudem die genaue Kenntnis der Reaktionsbedingungen, allem voran der Temperatur voraussetzt. Für einen direkten Vergleich der Katalysatoren müsste man so die genaue Konzentration an aktiven Zentren je Katalysatormenge wissen, was für reale Katalysatoren (d. h. keine Einkristalle, etc.) recht schwierig bis unmöglich wäre. Die Oberfläche der Katalysatoren wird von einigen Herstellern zwar als BET angegeben, spiegelt aber auch schlecht wieder, welcher Teil davon der aktive ist. In dem Sinne bewegen sich die Diskussionen wieder zur Diskrepanz zwischen Oberflächenchemie und Industrie bzw. der Argumentation um den „Pressure- und Material-Gap.“

Da das Hauptaugenmerk zunächst nie direkt auf eine spezielle Katalysatorforschung lag und die Messungen generell das Ziel hatten, ein kostengünstiges System zur katalytischen Gewinnung von CH_4 aus CO_2 aufzubauen und somit praxisorientiert zu sein, beschränkte sich der Vergleich lediglich auf die Katalysatormenge in Gramm.

Ein erster Schritt bei einem neuen Katalysator, auch wenn er kommerziell erworben wurde, ist ein einfacher Test, ob er bezüglich der Sabatier-Reaktion katalytisch aktiv ist. In der Regel wurden die verwendeten Katalysatoren bei 350 °C bis 400 °C unter H_2 aktiviert bzw. reduziert. Selbst wenn die Beschreibung z.B. bei $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kein katalytisch aktives Oxid erwähnt, so ist doch durch den Kontakt mit Luft eine gewisse Oxidschicht, oder selbst nur adsorbierter Sauerstoff, zu erwarten. Beim Hochheizen des Ofen auf über 300 °C unter einem leichten H_2 -Fluss war bei $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ und deutlicher bei NiO/SiO_2 ein kurzzeitiger Einbruch der Durchflussmenge zu beobachten, was auf eine Reaktion des H_2 mit dem Sauerstoff zurückzuführen ist. In den wenigen Tests mit $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ konnte dies nicht beobachtet werden. Hat sich der Durchfluss stabilisiert und wurde eine stabile Ofentemperatur erreicht (ca. nach 1-2 h), konnte mit dem eigentlichen Experiment begonnen werden.

Vorherige Test, in denen die Ofentemperatur variiert wurde, hatten gezeigt, dass der höchste Umsatz bei ca. 350 °C Reaktortemperatur erreicht wurde. Dementsprechend

wurde die Ofentemperatur auf 350 °C, oft auch leicht darunter, eingestellt. Eine höhere Reaktortemperatur ergab sich, wie schon erwähnt, durch die exotherme Reaktion. Für die meisten Tests dieser Art, wurde dann die Ofentemperatur über mehrere Stunden bis Tage aufrechterhalten. Zu Beginn wurde noch mit einem Eingangsdurchfluss von 100 ml/min (20 ml/min CO₂ und 80 ml/min H₂) gearbeitet. Da aber eine Halbierung auf 50 ml/min Gesamtdurchfluss einen höheren Umsatz brachte, was bei Umsätzen im Bereich von 90 % schon deutlich an der ca. 5% höheren CH₄ Konzentration von bis zu 66% zu erkenne war, wurden spätere Versuche mit 10 ml/min CO₂ und 40 ml/min H₂ durchgeführt. Der geringere Eingangsdurchfluss hatte natürlich auch eine mildere Temperaturerhöhung im Reaktor zu Folge. Einige der verwendeten Katalysatoren waren zu feinkörnig, um sie direkt in den Reaktor zu füllen. Deshalb wurden die Katalysatoren oft mit Quarzsand (SiO₂) vermischt um freie Poren für einen gleichmäßigen Durchfluss im Reaktor sicherzustellen. Dies sollte außerdem die Bildung von deutlichen Hotspots gerade am Reaktoreintritt verhindern. Auf das genaue Mischungsverhältnis wird entsprechend hingewiesen.

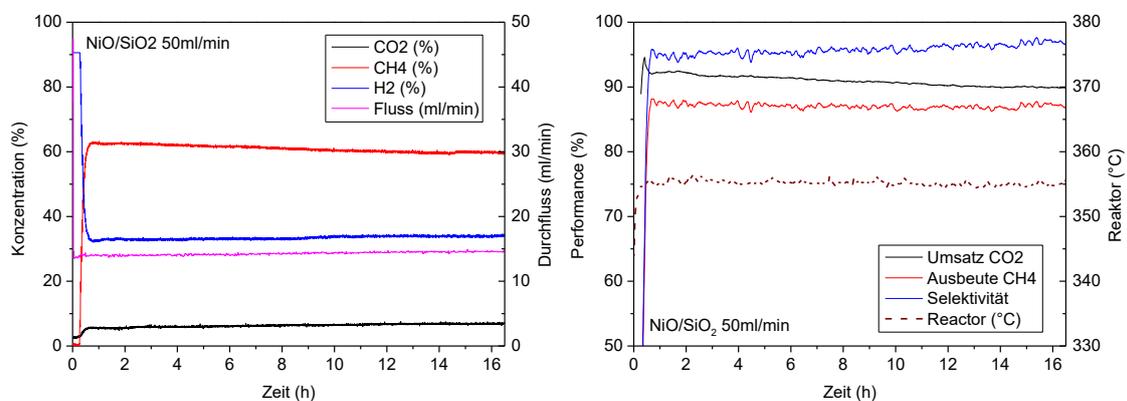


Abbildung 19 Referenzmessung von NiO/SiO₂ mit 50 ml/min H₂ und CO₂ (GHSV 600 h⁻¹) über die Versuchszeit. (links) Gemessene Gaskonzentrationen und Gesamtdurchfluss in ml/min. (rechts) Performance und Reaktortemperatur.

Für die Messung mit NiO/SiO₂ wurde eine Mischung aus 0,5 g Katalysator und 6,5 g SiO₂ gewählt. Viele der Versuche mit NiO/SiO₂ fanden mit dieser Konzentration an Katalysator statt. Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse des Versuches. Auf der linken Seite sind die eigentlichen Messwerte (Konzentration und Durchfluss) dargestellt. Der sich daraus ergebene Umsatz an CO₂, die Ausbeute an CH₄ und die Selektivität sowie die Reaktortemperatur sind auf der rechten Seite zu finden. Über 16,5 h konnte hier ein nahezu konstanter Umsatz von ca. 90% erzielt werden. Anfänglich höhere Aktivitäten können aus der Aktivierung mit Wasserstoff und einer entsprechend hohen Oberflächenbedeckung resultieren. Der Eingangsdurchfluss beträgt hier und in den beiden nachfolgenden Messungen 50 ml/min. Durch die Nutzung des 5 cm³-Reaktors beträgt die Raumgeschwindigkeit (GHSV) 600 h⁻¹.

Die Referenzmessung mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ (Abbildung 20, links) wurde mit einem Mischungsverhältnis von 0,36 g Katalysator und 6,5 g Quarzsand durchgeführt, was der reinen Nickelmenge in Gramm in der NiO/SiO₂-Mischung entsprach. Ein direkter Vergleich der beiden Katalysatoren ist hier sicherlich nicht möglich, da der Ni/SiO₂/Al₂O₃ Katalysator deutlich feinkörniger war und davon ausgehend, auf eine größere Oberfläche geschlossen werden konnte.

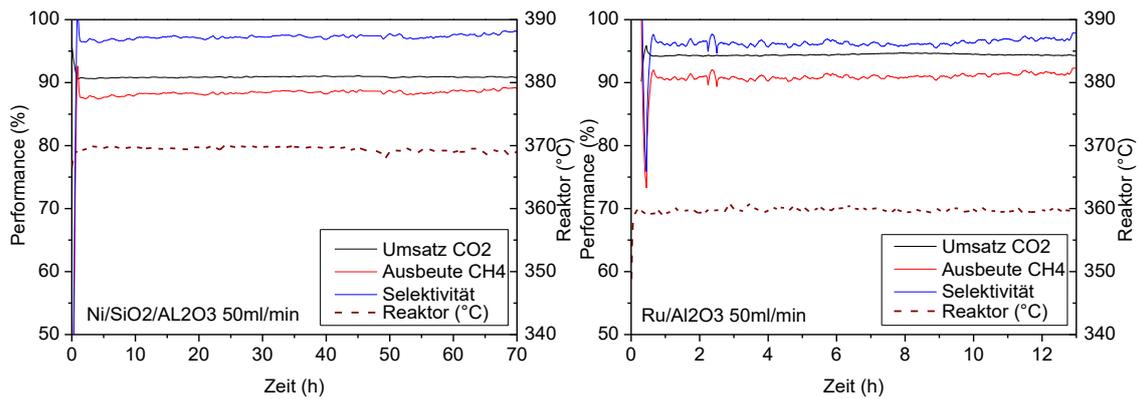


Abbildung 20 Referenzmessung für die Performance mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ (links) und Ru/Al₂O₃ (rechts) bei einem Eingangsstrom von 10 ml/min CO₂ und 40ml/min H₂.

Da der Ru/Al₂O₃ Katalysator (Abbildung 20, rechts) in Granulat-Form vorlag, wurde dieser nicht mit Sand vermischt. Auch ist seine Beladung mit Ruthenium mit 0,5 wt% bereits deutlich geringer. In den Reaktor selber konnten 3,3 g Ru/Al₂O₃ eingefüllt werden.

Unter den genannten Bedingungen, moderate Temperaturen um 350 °C und geringe Durchflüsse an Eduktgasen von 50 ml/min, zeigten alle der hier vorgestellten Katalysatoren einen hohen Umsatz und Ausbeute an 90 % und eine Selektivität von nahezu 100 %. Die leicht verminderte Selektivität kann dabei durch Messfehler, wie ungenaue Kalibrierung der IR-Sensoren oder auch geringe Gasverluste im System zurückzuführen sein. Außerdem kann sich ein geringer Teil des CO₂ im Kondensat der Kühlfalle lösen, was einen gemessenen erhöhten Umsatz zur Folge hat. Bei Temperaturen von rund 350 °C bedeutet ein Umsatz von 90%, dass die Reaktion schon nahe am chemischen Gleichgewicht abläuft. Eine deutliche Steigerung des Umsatzes könnte hier nur durch eine Druckerhöhung oder den Einsatz von bei geringeren Temperaturen aktiveren Katalysatoren erreicht werden. Leider zeigt sich hier im Vergleich der drei Messungen, dass die Reaktortemperatur nicht identisch war, sondern Unterschiede von bis zu 15K auftraten. Dies ist nicht direkt auf die exotherme Reaktion zurückzuschließen. Vielmehr waren unterschieden in der Ofentemperatur der Grund. Zu dieser Zeit wurde der Ofen noch über ein Thermoelement im Heizraum des Ofens gesteuert und nicht über das interne Thermoelement des Ofens, da es sonst Unterschiede zu den gemessenen und den eingestellten Temperaturen im Ofen gab und zusätzlich so eine schnellere Nachreglung der Ofensteuerung bei Temperaturänderungen möglich war. Die Position des Thermoelementes führte hier dann wahrscheinlich zu den Unterschieden. In späteren Messungen wurde wieder über das interne Thermoelement geregelt.

Auch wenn schon vorher die Verwendung von Katalysatoren in der Form von Granulaten in Betracht kam, so verdeutlichte erst die erste Messphase am Kraftwerk Schwarze Pumpe, dass das Befüllen von 10 Reaktorsegmenten mit einem feinstaubigen Katalysator-Sand-Gemisch nicht nur unnötig schwierig, sondern auch, durch den feinstaubigen Nickel, potenziell gesundheitsgefährdend sein kann. Eine Messung mit Granulaten wie die 3-6 mm-Kugeln von Meth 134 oder den Ringen des Reformax-Katalysators war mit den kleinen Reaktoren der Laboranlage nicht möglich. Als Ausweidlösung wurde ein Edelstahlrohr, üblicherweise Bestandteil eine UHV-Anlage

mit zugehörigen Kupfer-Flanschen, als Reaktor verwendet. Das Volumen entsprach mit einer Höhe von 6 cm und einen Durchmesser von 4 cm, 75 cm^3 , also dem 15-fachen des regulären Reaktors. Der Durchfluss wurde hier schrittweise vergrößert und für mehrere Minuten stabil gehalten. Zum Vergleich mit dem 5 cm^3 -Reaktor wurde ein Durchfluss von 600 h^{-1} GHSV (600 ml/min H_2) in Abbildung 21 eingezeichnet.

Vom Meth-134 Katalysator wurde $63,7 \text{ g}$ in den Reaktor gefüllt. Wieder wurde kein Sand hinzugegeben. Die reine Nickelmenge ist, auf das Reaktorvolumen bezogen, hier durch die $25 \text{ wt}\%$ deutlich höher als bei den Versuchen mit NiO/SiO_2 und $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Im kleinen Reaktor befanden sich ca. $0,25 \text{ g Ni}$ und hier sind es $12,5 \text{ g}$. Das sind bezogen auf das größere Reaktorvolumen mehr als dreimal so viel Nickel.

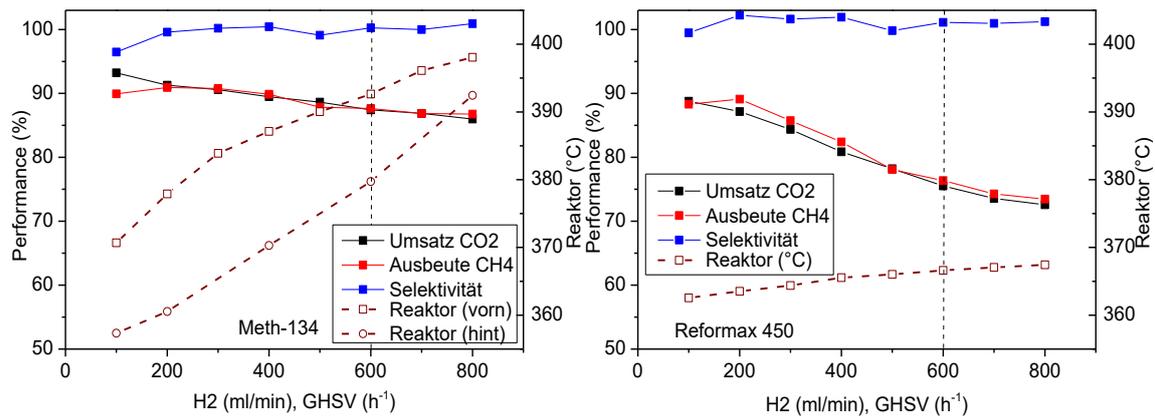


Abbildung 21 Referenzmessung zur Performance mit Meth 134 (links) und Reformax 450 (rechts). Schrittweise Durchflusserhöhung von CO₂ und H₂ in einem 75 cm^3 -Reaktor brachte einen zum Teil deutlichen Temperaturanstieg im Reaktor.

Dementsprechend sind auch die erzielten Umsätze mit 90% recht hoch und konstant (Abbildung 21, links). Ein Einbruch im Umsatz ist vor allem auf die sich erhöhende Reaktortemperatur zurückzuführen, die aufgrund der Hochskalierung recht stark ausfällt. Der Versuch wurde mit einer Platzierung des Thermoelementes im Eintritt und nahe des Ausgangs wiederholt. Die Temperaturerhöhung verlief dabei wie zu erwarten. Die Temperatur im Vorderen (Reaktor (vorn)) war bei geringen Durchflüssen um ca. 12 K höher als die hinteren Temperaturen. Bei höheren Durchflüssen näherten sich die Temperaturen an, da im hinteren Teil des Reaktors der Katalysator verstärkt CO₂ umwandelte.

Beim Reformax 450 konnten durch die Größe der Ringe nur 6 Stück, mit einem Gewicht von insgesamt $55,4 \text{ g}$ in den Reaktor gegeben werden. Zusätzlich zur geringen Nickelbeladung von $5\text{-}10 \text{ wt}\%$ ergab sich somit ein größeres ungenutztes Volumen in dem das Gas frei durch den Reaktor strömen konnte. Die Nickelmenge bezogen auf das Reaktorvolumen ist etwas mehr als halb so groß wie beim Ni/SiO_2 und $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ im kleinen Reaktor. Im Versuch zeigte sich, dass der Umsatz von nahezu 90% deutlicher mit zunehmenden Durchfluss auf bis zu 70% abfällt (Abbildung 21, rechts). Durch die geringe Nickelmenge und der Form des Katalysators, hat das Gas nur wenig Kontakt mit einer aktiven Oberfläche. Der Temperaturanstieg fällt außerdem nicht so stark auf. Es muss gesagt werden, dass das Thermoelement am Eintritt zum Reaktor nicht direkt Kontakt mit dem Katalysatormaterial hatte. Ein geringer Temperaturanstieg ist dadurch zu erklären, dass durch die geringe Nickelbedeckung die Reaktion gleichmäßig über das

gesamte Reaktorvolumen stattfindet. Der sinkende Umsatz und der erhöhte Durchfluss führen zudem zur einer geringeren Erwärmung.

Zum Abschluss dieses Abschnittes wird noch auf die Messung mit dem präparierten Katalysator Ni/Al₂O₃-Spheres eingegangen. Bei dem Versuch mit Ni/Al₂O₃-Spheres wurde wieder der große Reaktor (75 cm³) verwendet. Da mit den Verfügbaren 43 g nicht das gesamte Reaktorvolumen gefüllt werden konnte, wurde ein Teil mit Steinwolle ausgefüllt. Über den letztendlichen Nickelgehalt ließ sich wie schon zu Beginn beschrieben nur schwer Aussagen machen. Es konnten Umsätze von 90 % erreicht werden, die aber wieder durch die deutliche Temperaturzunahme im Reaktor bei höheren Durchflüssen fielen (Abbildung 22). Die erzielten Umsätze liegen zwischen den Meth 134 und den Reformax 450 Katalysator. Der Temperaturanstieg im Reaktor ist allerdings um ca. 50 K höher. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass sich, durch die dichtere Schüttung der 1 mm Kugeln, ein stärkerer Hotspot in Bereich um das Thermoelement ausbildet. Die Umsätze verliefen hier in der Nähe des chemischen Gleichgewichts, was bedeutet das die Nickelmenge auf der Substanzoberfläche doch recht groß ausfiel und die Herstellung von Nickelkatalysatoren im Labormaßstab somit recht einfach zu realisieren ist.

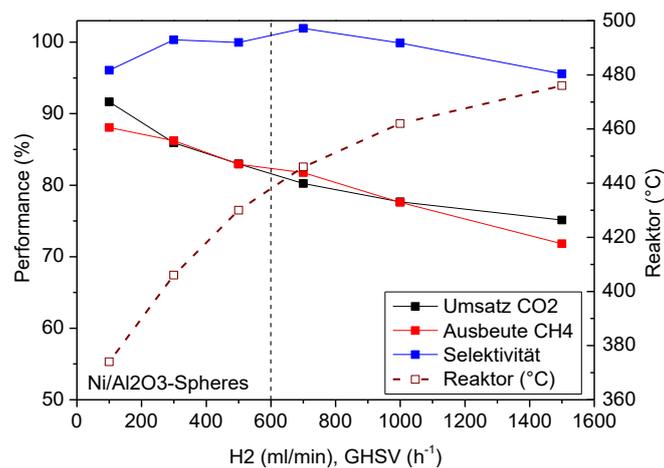


Abbildung 22 Referenzmessung zur Performance von Ni/Al₂O₃-Spheres aus eigener Präparation. Schrittweise Durchflusserhöhung von CO₂ und H₂ in einem 75 cm³-Reaktor brachte einen noch deutlicheren Temperaturanstieg im Reaktor.

Der Umsatz des Ni/C12A7 Katalysators wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Betrachtung dazu ist am Ende des nächsten Abschnittes zu finden.

4.2.2 Temperatur

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf den erreichten Umsatz an CO₂ und der Ausbeute an CH₄. Ist die Ofentemperatur zu gering, findet die Reaktion zu langsam statt. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 200 °C im Allgemeinen bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren zu niedrig, um eventuell entstandenes CH₄ zu detektieren. Der Umsatz steigt bis zu Temperaturen von um die 350 °C. Das Umsatzmaximum ist dabei in seiner Lage auf der Temperaturachse und auch in der Höhe des erreichten

Umsatzes abhängig von der Größe der katalytisch aktiven Oberfläche des Katalysators. Ist das Umsatzmaximum erreicht, verläuft der Umsatz bei Temperaturerhöhung entsprechend entlang des chemischen Gleichgewichtes der Sabatier-Reaktion. Erst bei Temperaturen von über 500 °C kann es zu Abweichungen aufgrund von Teil- und Nebenreaktionen kommen. Es ist dabei darauf zu achten, dass der Katalysator bei zu hohen Temperaturen sintern kann. Gerade bei den feinen Partikeln von NiO/SiO₂ und Ni/SiO₂/Al₂O₃ ist dieser Effekt vorstellbar. Im Technikum, und mehr noch in größeren Anlagen darf die Temperatur durch die exotherme Reaktion nicht zu groß werden. In dem kleinen 5cm³-Reaktor ist die erzeugte Wärme noch vernachlässigbar. Im Technikum erreichte die Temperatur jedoch in den oberen Segmenten schon 600-700 °C, wobei dann auch ein möglicher Sauerstoffanteil im Eduktgas eine drastische Erhöhung der Temperatur zufolge hatte. Auch wenn ein Teil der Wärme über den Gasstrom abtransportiert wird, muss dennoch die Wärme bei größeren Reaktorvolumina abgeleitet und in Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit möglichst effektiv genutzt werden. Dies würde dann auch in nachfolgenden Projekten den Reaktoraufbau beeinflussen. In der Laboranlage ist über den Ofen eine Simulation dieser hohen Temperaturen ohne weiteres möglich. Da aber die hohen Temperaturen auch den Reaktor und die Verschraubungen beschädigen könnte, wurde auf eine Temperaturerhöhung auf über 600 °C in der Regel verzichtet.

In diesen Versuchen wurde die Ofentemperatur schrittweise geändert. In der Regel wurde sie bei einer Temperatur für 30 Minuten oder mehr gehalten und dann um 10 bis 20 K erhöht. In den meisten Experimenten wurde die Temperatur erhöht. Bei einigen allerdings auch schrittweise abgekühlt, um zu sehen ob eventuell andere Effekte oder eine Verschiebung des Maximums auftraten.

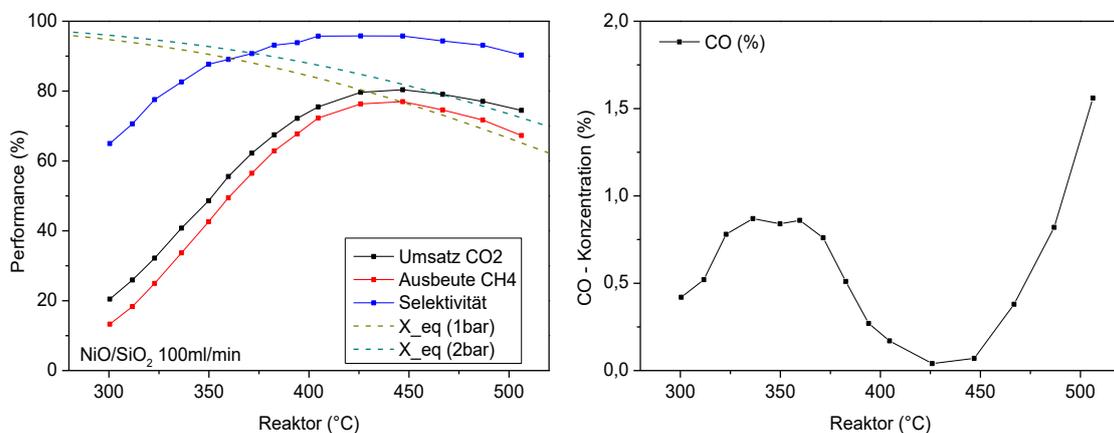


Abbildung 23 Temperaturabhängigkeit der Performance von NiO/SiO₂ bei 100 ml/min (links) und gemessene CO-Konzentration (rechts). Der Gleichgewichtsumsatz X_{eq} wurde für Drücke von 1 und 2 bar angegeben.

Die Messung in Abbildung 23 wurde mit einer Mischung von 0,5 g NiO/SiO₂ und 6,5 g Sand durchgeführt, die bereits bei 350 °C in Vorversuchen verwendet wurde. Der Ofen wurde hier auf 500 °C hochgeheizt und dann stufenweise abgekühlt. Als Durchfluss wurde 100 ml/min gewählt, was im Vergleich zu anderen Messungen in diesem Abschnitt recht hoch ist. Dadurch ist eine höhere Temperatur nötig um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern und den Gleichgewichtsumsatz zu erreichen.

Dadurch, dass der Verlauf des Umsatzes über die Reaktortemperatur dargestellt wurde, ist es zudem möglich, dass durch die exotherme Reaktion, das Maximum des Umsatzes, welches bei ungefähr 430 °C liegt, etwas nach rechts verschoben ist. Ein Vergleich mit dem theoretischen chemischen Gleichgewicht der Sabatier-Reaktion zeigt, dass die Ausbeute an CH₄ dem Gleichgewichtsumsatz (X_{eq}) folgt. Dabei sind hier die Kurven von 1 und 2 bar eingezeichnet, um den Staudruck vor dem Reaktor und über das System zu berücksichtigen. Der Umsatz an CO₂ weicht bei steigenden Temperaturen ab 450 °C zunehmend stark von der CH₄-Ausbeute ab. Der Grund ist die Bildung von Kohlenmonoxid über die RWGS-Reaktion. Das gebildete CO konnte mit dem IR-Spektrometer gemessen werden (Abbildung 23, rechts), wobei der genaue Wert aufgrund der geringen Konzentration, der Empfindlichkeit des CO-Sensors (0-100 %) und der fehlenden Kalibrierung des Sensors unklar ist, sicherlich aber in diesem Bereich liegt. Durch den dadurch (scheinbar) höheren Umsatz sinkt die Selektivität bei hohen Temperaturen. Dies ist auch in späteren Messungen zu sehen. Das Auftreten eines deutlichen CO Signales bei geringen Temperaturen von 300 bis 400 °C, erfolgte allerdings nur in den Messungen mit dem NiO/SiO₂- Katalysator. Kohlenmonoxid konnte bei der Wiederholung des Versuches auch mit geringerer Katalysatormenge und geringerem Durchfluss (Abbildung 24, rechts) in diesem Temperaturbereich beobachtet werden. Die starke Verminderung in der Selektivität bei niedrigen Temperaturen, ist dennoch mitunter auf Messfehler zurückzuführen. Ein systematischer Fehler der Konzentrations- oder Durchflussmessung für die Bestimmung des Umsatzes oder der Ausbeute hat bei geringen Prozentwerten eine stärkere Abweichung der Selektivität zur Folge. Bei anderen Messungen kam es auch vor, dass die Selektivität in dem Bereich stieg (Abbildung 25, links).

Die Lage des Maximums fernab der angestrebten 350 °C wirft bei dieser Messung die Frage auf, ob der Katalysator Langzeit und vor allem thermisch stabil ist und in wie weit sich durch Sintern die aktive Oberfläche reduziert. Deshalb wurden mit geringeren Katalysatorkonzentrationen von 0,1 und 0,25 g weitere Temperaturprofile bei einem Durchfluss von 50 ml/min aufgenommen. Mit einer Ladung von 0,25 g NiO/SiO₂ im Reaktor wurde der Versuch zudem dreimal wiederholt. Die Messungen in Abbildung 24 liefern wie folgt ab:

- (1) Die Katalysatormischung mit 0,25 g NiO/SiO₂ wurde nach 5 Stunden Reaktion bei 370 °C einer schrittweisen Temperaturerhöhung von 280 °C bis 500 °C ausgesetzt. Die Messung dauert ca. 20 h.
- (2) Die selbe Mischung wurde anschließend nach weiteren 5 h bei 370 °C wieder von 280 auf 500 °C erwärmt (erste Wiederholung).
- (3) Die selbe Mischung wurde nach weiteren 4 h unter 370 °C und 1 h Aktivierung bei 400 °C unter 25 ml/min H₂ von 280 auf 500 °C erwärmt (Versuch der Regeneration und zweite Wiederholung).
- (4) Als Stresstest wurde die gleiche Mischung kurzzeitig auf 600 °C erwärmt und für 2 h bei 500 °C belassen. Danach kühlte der Reaktor kontinuierlich und linear über 1,5 h auf 280 °C ab. Der Zeitversatz zwischen Durchfluss- und Temperaturmessung und der Konzentrationsmessung wurde dabei so gut wie möglich berücksichtigt (Beschleunigung des Sinterns, dritte Wiederholung).

- (5) Eine neue Mischung mit 0,1 g NiO/SiO₂ wurde nach 20 h bei 370 °C von 500 auf 280 °C abgekühlt (Referenz einer geringeren aktiven Katalysatormenge bzw. Oberfläche).

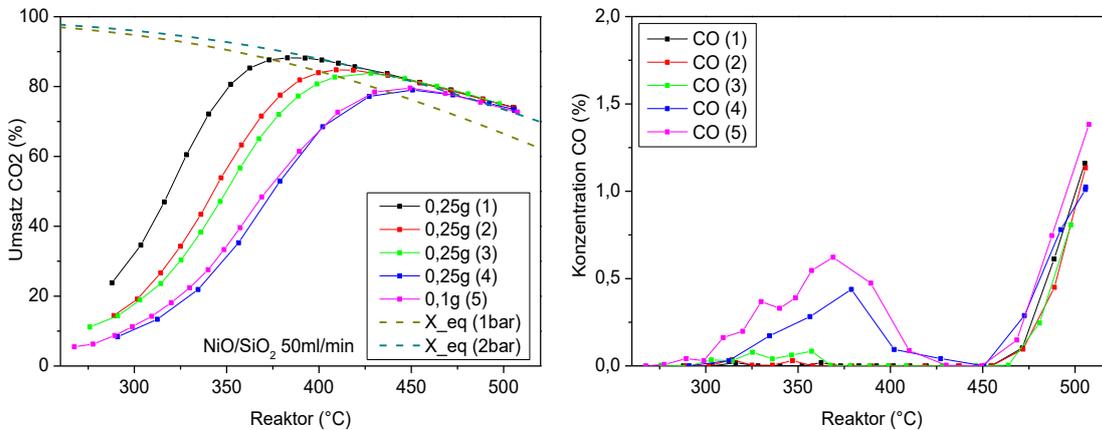


Abbildung 24 (links) Temperaturabhängigkeit des Umsatzes von NiO/SiO₂ bei 50 ml/min und (thermische) Stabilität des Katalysators bei Versuchswiederholung. (rechts) Bildung von CO während des Versuches.

Es ist deutlich ersichtlich, dass die Maxima der 0,25 g Mischung bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches nach recht verschoben werden. Ein Indiz dafür, dass die Oberfläche des Katalysators durch die hohen Temperaturen, die Temperaturänderungen oder durch die Reaktion selber geschädigt wird. Die ersten drei Messungen liefen dabei unter nahezu gleichen Bedingungen ab. Dabei ist hier zunächst nicht klar ob die Schädigung im Dauerbetrieb oder nur bei erhöhten Temperaturen auftritt. Es scheint so, dass der Effekt bei mehrmaligem Wiederholen gemindert wird, wobei dies auch durch die erneute Aktivierung mit Wasserstoff in (3) hervorgerufen werden könnte. Durch die Dauer der schrittweisen Temperaturerhöhung von ca. 20 h, ist eine nur kurzzeitige Verbesserung des Umsatzes durch den Wasserstoff eher auszuschließen. In Schritt (4) wurde versucht, die Auswirkungen sehr hoher und langfristig hoher Temperaturen zu verdeutlichen. Nach der Erwärmung auf bis zu 600 °C und der längeren Messung bei 500 °C ist bei dieser Wiederholung der Umsatz deutlich eingebrochen, bzw. das Maximum zu höheren Temperaturen verschoben. Während den 2 h bei 500 °C fiel der Umsatz allerdings nicht. Eine Vergleichsmessung mit 0,1 g NiO/SiO₂ zeigt, dass nach mehrmaligen Wiederholung des Versuches die 0,25 g Mischung auf demselben Niveau liegt. Der nahezu gleiche Verlauf der Umsätze verdeutlicht, dass offenbar die katalytisch aktive Menge der 0,25 g Mischung abgenommen hat. Während der Dauermessung mit 0,1 g bei einer Temperatur von 370 °C fiel der Umsatz leicht von 72 auf 65 % (hier nicht gezeigt). Jedoch beträgt nach der Erhöhung auf 600 °C bei der Aufnahme des Temperaturprofils der Umsatz bei 370 °C nur noch ca. 40 %. Der deutliche Abfall weist hier sehr stark auf ein Sintern bei hohen Temperaturen hin. Das Sintern kann auf die geringe thermische Beständigkeit des SiO₂-Trägers oder eine Agglomeration der Nickelpartikel auf der Oberfläche zurückzuführen sein (siehe dazu 2.4.1 Methanisierung in der Literatur).

Wie bei den Messungen mit 100 ml/min (Abbildung 24), konnte auch hier wieder Kohlenmonoxid beobachtet werden. Die Menge bei hohen Temperaturen über 450 °C ist wie die erzielten Umsätze bei allen Messungen gleich. Die Bildung von CO über die

RWGS-Reaktion ist in diesem Temperaturbereich nur von der zur Verfügung stehenden CO_2 Menge abhängig und nicht vom Durchfluss, der Konzentration oder der Art des Katalysators (Abbildung 26).

Das CO-Signal bei 300 bis 400 °C konnte verstärkt nur bei der Abkühlung des Reaktors in Messung (4) und (5) beobachtet werden. Dennoch tritt auch bei der Erwärmung des Reaktors leichte CO-Peaks auf, wobei auch deren Größe hier von der Versuchsdauer bzw. der Aktivität des Katalysators abhängt.

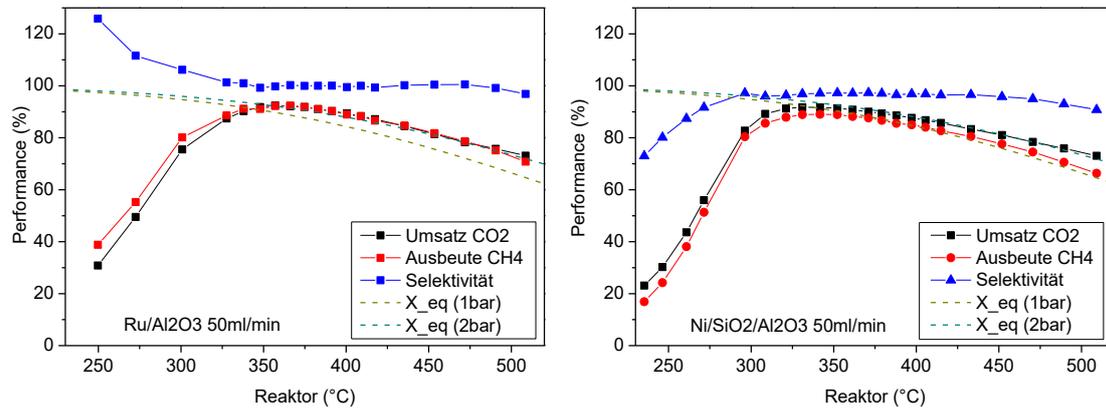


Abbildung 25 Temperaturabhängigkeit der Performance von $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (links) und $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (recht) bei einem Eingangsdurchfluss von 50 ml/min.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur wurde auch mit anderen Katalysatoren gemessen. Bei 50 ml/min befindet sich für $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und mehr noch $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das Maximum des Umsatzes bei geringeren Temperaturen als beim NiO/SiO_2 (Abbildung 25). Der Gleichgewichtsumsatz wird bei Temperaturen von 330 °C bis 350 °C erreicht. Die Aktivität oder viel mehr die aktive Oberfläche fällt bei diesen Katalysatoren deutlich größer aus. Eine Bildung von CO konnte wieder nur bei hohen Temperaturen von über 450 °C beobachtet werden, was die Selektivität leicht absenkt. Für die Selektivität bei geringen Temperaturen unterhalb des Umsatzmaximums zeigen beide Katalysatoren ein unterschiedliches Verhalten. Auch wenn hier wieder ein Messfehler der Konzentration und/oder der Volumenstrommessung wahrscheinlich ist, könnte eine Selektivität über 100 % auf die Bildung anderer Kohlenwasserstoffe außer Methan hindeuten. Die Selektivität von Ruthenium wird z. B. nach [Mills und Steffgen 1974] geringer als die von Nickel bewertet und [Panagiotopoulou et al. 2008] fand, dass ein $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator bei der Co-Methanisierung von CO_2 und CO die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) fördert, solange nicht ein Umsatzmaximum erreicht wird. Diese Kohlenwasserstoffe können entsprechend querempfindlich zum IR-Ssensor des CH_4 sein und sich dadurch höhere Ausbeuten ergeben. Im QMS konnten allerdings nie Massen identifiziert werden, welche zu höherwertigen C_xH_x -Verbindungen gehörten.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen CO-Konzentration für die verwendeten Katalysatoren ist in Abbildung 26 zu sehen. Die Bezeichnungen up und down beziehen sich darauf, ob der Ofen hochgeheizt (up) oder abgekühlt wurde (down). In Temperaturbereichen unterhalb des jeweiligen Umsatzmaximums zeigte sich mit dem frischen 0,25 g NiO/SiO_2 Katalysator, sowie bei den Versuchen mit $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ und

Ru/Al₂O₃, keine Bildung von CO. Da die CO-Peaks nur auftreten, wenn der höchstmögliche Umsatz noch nicht erreicht wurde, legt das die Vermutung nahe, dass bei relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeiten und limitierter aktiver Oberfläche freies CO als Teilreaktion der Sabatier-Reaktion auftritt und dieses CO, durch die relativ geringe Verweilzeit im Reaktor nicht mehr rechtzeitig umgewandelt werden kann.

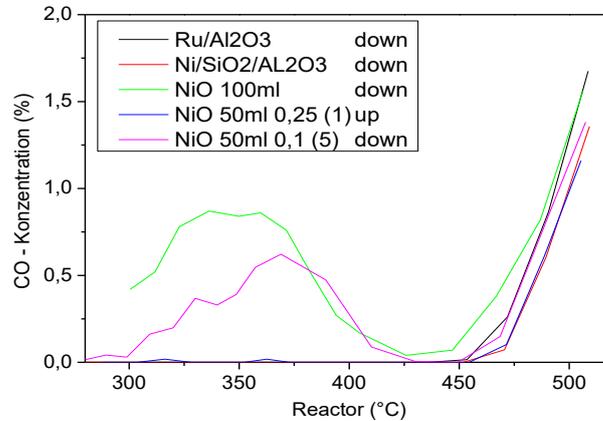


Abbildung 26 Bildung von CO in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur für verschiedene Katalysatoren und Katalysatormengen. „up“ bezeichnet das hochheizen und „down“ das Abkühlen des Ofens.

Dem im Labor angefertigten Ni/C12A7-Katalysator wurde ebenfalls ein Temperaturprofil unterzogen. Im 5 cm³-Reaktor wurden ca. 0,75 g des Katalysators mit 6,5 g SiO₂ vermischt. Dies war wieder nötig, da der Katalysator zu feinkörnig war und so den Gasstrom im Reaktor blockiert hätte. Bei der Vermischung viel auf, dass die Ni/C12A7 Partikel gut an den Sandkörnern haften und somit das SiO₂ sicherlich als eine Art Trägermaterial fungiert. Im Reaktor befanden sich bei diesem Versuch ca. 0,3 g NiO, 0,45 g C12A7 und 6,5 g SiO₂. Es zeigen sich in Abbildung 27 auch hier ähnlich gute Umsätze von 80 bis 90 %.

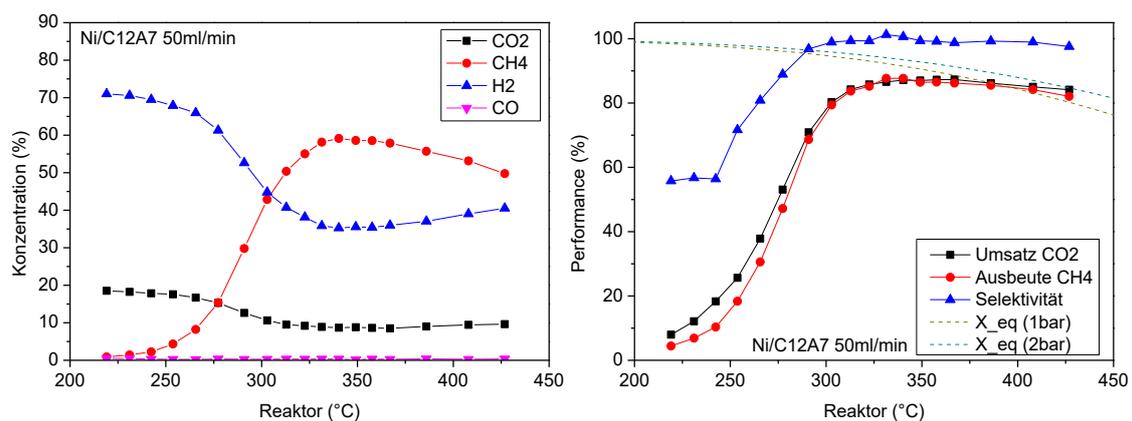


Abbildung 27 Temperaturabhängigkeit der Gaskonzentrationen (links) und der Performance (rechts) von Ni/C12A7 bei 50 ml/min.

Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren scheint ab 340 °C ein Maximum im Umsatz erreicht zu werden, welches bis Temperaturen an die 400 °C stabil bleibt. Eine Anpassung an den Gleichgewichtsumsatz kann nicht direkt beobachtet werden. Ein Blick

auf die Konzentrationen der Gase zeigt hier deutlicher, dass die Ausbeute an CH_4 bei Temperaturen um 350 °C am größten ist. Es ist unklar ob oder in welchem Maße hier das C12A7-Elektrid einen Einfluss hatte. Dennoch konnte gezeigt werden, dass auch dieser Katalysator ähnlich gute Ergebnisse wie kommerzieller Katalysatoren liefert.

4.2.3 Druck

Viele chemische Reaktionen in der Industrie laufen unter erhöhten Drücken ab. Der Grund dafür ist generell, dass nach dem Prinzip von Le Chatelier bei Druckerhöhung das chemische Gleichgewicht bei Reaktionen, die unter Volumenabnahme stattfinden, auf die Seite der Produkte verschoben wird. Und das ist der Fall bei der Sabatier-Reaktion, die unter einen Volumenverlust von 40 % stattfindet.

Versuche in der Laboranlage wurden nur sporadisch gemacht. Durch die geringen Durchflüsse und der Volumenabnahme während der Reaktion, die je nach Umsatz stärker ausfallen kann, fiel es schwer stabile Drücke über ein Feindosier-Ventil hinter dem Reaktor einzustellen. Jedoch ergab sich im Rahmen des Aufbaues eines Methanol-Versuchsstandes am Lehrstuhl, die Möglichkeit Methanisierungs-Versuche unter erhöhten Drücken durchzuführen. Die MFCs waren dabei auf deutlich höhere Durchflüsse und einen Reaktordruck von 45 bar ausgelegt. Der Druck wurde durch ein motorisiertes Ventil hinter dem Reaktor eingestellt. Zusätzlich konnte das Thermoelement im Reaktor über eine Führung verschoben werden und so die Temperaturverteilung über die gesamte Länge des Reaktors gemessen werden. Als Katalysator wurde $\text{Ni}/\text{SO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in einer Sandmischung genommen mit einer Gesamtfüllung von 14,3 g, davon 0,5 g Nickel. Die Eingangsmenge an Gasen war mit 100 ml/min CO_2 und 400 ml/min H_2 10mal größer als im kleinen Reaktor der Methananlage. Bezogen auf das Reaktorvolumen ergibt sich demnach eine Raumgeschwindigkeit von 2655 h^{-1} , mehr als das Vierfache der Methananlage. Die Trägheit der Druckregulierung führte zu Druckschwankungen im Reaktor, was den Umsatz gerade bei Temperaturen um 350 °C stark senkte. Als Grund ist zu vermuten, dass der Umsatz in der Nähe des erwarteten Umsatzmaximums zu stark schwankt, und somit auch der Gasfluss hinter dem Reaktor. Das Ventil der Druckregulierung muss zu schnell nachregeln und die plötzlichen Druckschwankungen hatten entweder eine Fehlfunktion der MFCs zufolge oder führten im Reaktor selber zu Nebeneffekten. Vorstellbar wäre auch das Adsorption und Desorption auf der Katalysatoroberfläche dadurch beeinflusst werden. Die fehlerfreie Funktion der MFCs bei Druckregulierung ohne Reaktion kann jedoch bestätigt werden. Durch diese Schwankungen und aufgrund der hohen Raumgeschwindigkeit wurde eine deutlich höhere Ofentemperatur von 540 °C gewählt. Der Durchflussmesser war bei dieser Messung jedoch defekt, wodurch der Umsatz nur über die Konzentrationen und den Partialdrücken im QMS bestimmt werden konnte. Es wurde ohne Druckregulierung und bei Überdrücken von 10 bar und 30 bar gemessen.

In Abbildung 28 sind die gemessenen Konzentrationen (oben) und der sich daraus ergebenden Umsatz (unten) über die Messzeit dargestellt. Ohne Druckregelung stellt sich durch die hohe Raumgeschwindigkeit ein Reaktorvordruck von ca. 0,6 bar ein. Bedingt durch die hohen Temperaturen reagiert ein Teil des CO_2 zu CO , allerdings verschwindet das CO -Messsignal bei Druckerhöhung. Dies entspricht den Berechnungen zum CO_2

Umsatz bei höheren Drücken von [Gao et al. 2012] in Abbildung 6. Die RWGS zu CO wird somit gemindert. Leider sind die Umsätze, die sich aus den Quotienten der Konzentrationen von CO_2 , CO und CH_4 , sowie aus den Partialdrücken im QMS ergebenen (3.3 Datenauswertung), schwer nachzuvollziehen.

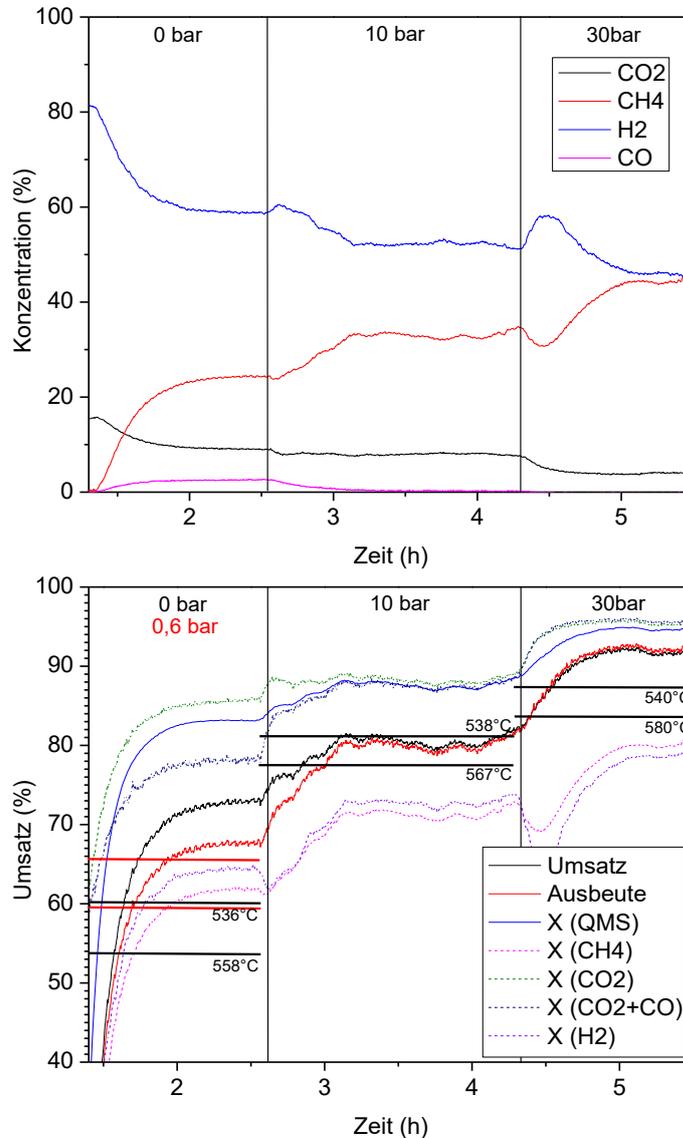


Abbildung 28 Druckabhängigkeit des CO_2 Umsatzes auf $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (oben) Die Konzentrationen über die Messzeit mit Druckerhöhung nach 2,5 und 4,3 h auf 10 und 30 bar. (unten) Berechnete Umsätze über die Messzeit. Horizontale Linien geben den Gleichgewichtsumsatz basierend auf die niedrigste und höchste gemessene Reaktortemperatur wider. Die Messung findet bis 2,5 h ohne Druckregulierung statt, wobei sich dennoch ein Überdruck von 0,6 bar (rot) einstellt.

In Abbildung 28 (unten) liegt der Umsatz, die Ausbeute und $X(\text{QMS})$ teilweise deutlich über den Erwartungen. Als Referenz sind die Gleichgewichtsumsätze als schwarze Balken eingezeichnet und diese basieren auf den niedrigsten und höchsten Temperaturen, die im Reaktor gemessen wurden (Abbildung 29). Die hohen Umsätze sind vor allem auf eine zu gering gemessene CO_2 -Konzentration zurückzuführen. Es ist unklar, ob die Ursache dafür eine Ablagerung von atomarem Kohlenstoff im Reaktor, eine

Lösung des CO_2 im Kondensat der Kühlfalle oder vielleicht eine Adsorption des CO_2 an der CaCl_2 -Trocknung ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich noch der Umsatz über die einzelnen Konzentrationen der Gase ausgerechnet. Da der Versuch ohne Verdünnung anderer Gase stattfand, konnte basierend auf Abbildung 4 einer gemessenen Konzentration der entsprechende CO_2 -Umsatz bei einer Selektivität von 100 % zugewiesen werden. Die auf das CO_2 -Signal oder der Summe von CO_2 und CO basierenden Umsätze liegen deutlich über dem Gleichgewichtsumsatz. Basierend auf der CH_4 und H_2 Konzentration, liegen die Umsätze $X(\text{CH}_4)$ und $X(\text{H}_2)$ ohne Druckregulierung im zu erwartenden Bereich, wenn man von einem Überdruck von 0,6 bar, den roten Balken in Abbildung 28 (unten), ausgeht. Die geringen Umsätze bei der Druckregulierung kann hier nur auf die Druckschwankungen zurückzuführen sein. Durch die bei der Druckerhöhung höhere Verweildauer der Gase im Reaktor, auch in Betracht der Gasausdehnung bei diesen Temperaturen, kann die höhere Raumgeschwindigkeit kaum für die geringen Umsätze verantwortlich sein. Auch wenn der Versuch keine einheitlichen Ergebnisse lieferte, zeigt sich dennoch, dass durch eine Druckerhöhung der Umsatz gesteigert werden kann.

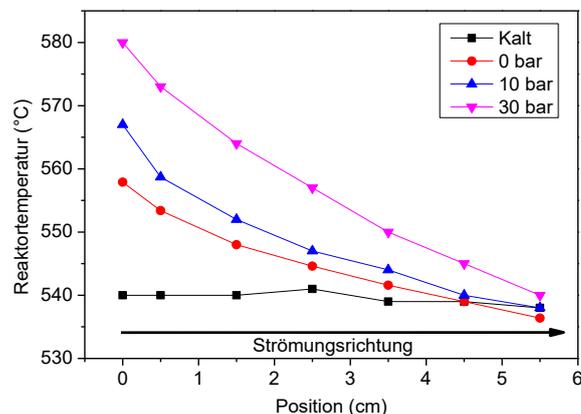


Abbildung 29 Temperaturverteilung im Katalyse-Reaktor ohne Reaktion (kalt) und mit Reaktion bei einem Überdruck von 0 bis 30 bar.

Der Temperaturverlauf ohne Reaktion und mit Reaktion bei unterschiedlichen Drücken ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Position der Messpunkte ist Abbildung 10 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass der Großteil der Reaktion und Wärmebildung im Reaktoreintritt stattfindet. Am Reaktorausgang liegt die Temperatur auf der Höhe der Ofentemperatur und es findet hier somit kaum noch eine Reaktion statt. Dies ist eine typische Temperaturverteilung, für eine exotherme Reaktion in einem Festbett-Reaktor. Mitunter reichte bei dem Versuch das Thermoelement nicht bis ganz zum Reaktoreintritt. Für diesen Fall wären eventuell noch höhere Temperaturen oder bei hohen Raumgeschwindigkeiten leichtfallende Temperaturen zu erwarten. Eine Druckerhöhung im Reaktor hat einen steigenden Umsatz zur Folge und dementsprechend steigt auch die Temperatur.

4.2.4 Durchflussmenge

Die Variation des Durchflusses kann einige Aufschlüsse über die Dynamik der Reaktion und auf die Oberfläche des Katalysators liefern. Eine Erhöhung der Durchflussmenge bedeutet, dass die Verweilzeit im Reaktor herabgesetzt wird. Geschieht dies nur mit den Eduktgasen CO_2 und H_2 , so muss natürlich ausreichend Katalysatoroberfläche zur Verfügung stehen um die Stoffe zu Methan umzuwandeln. Auch wenn der Volumenstrom durch Inertgase wie Stickstoff erhöht wird, muss sichergestellt werden, dass die Stoffe schnell genug reagieren, d. h. die Reaktortemperatur muss hoch genug sein. Dieser Abschnitt jedoch beschäftigt sich zunächst nur mit der Menge der Eduktgase. Eine Vergrößerung der Menge bedeutet aber auch, vorausgesetzt es ist genug Katalysator vorhanden und der Umsatz nahezu konstant, dass mehr Wärme bei der Sabatier-Reaktion produziert wird. Die Änderung der Gasmenge kann also Aufschlüsse auf die Wärmeverteilung und den Wärmeaustausch im Reaktor geben.

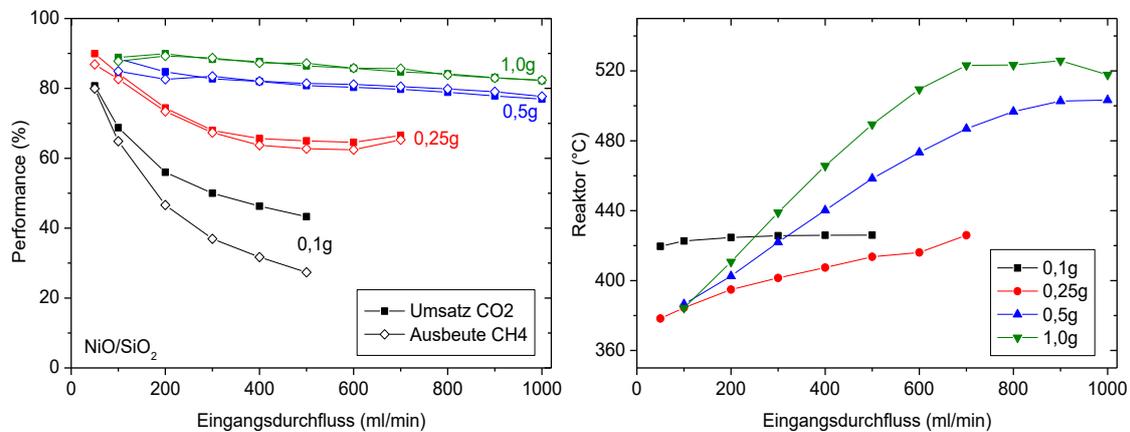


Abbildung 30 (links) Umsatz (X) und Ausbeute (Y) in Abhängigkeit vom Eingangsdurchfluss von CO_2 und H_2 für verschiedene Katalysatormengen NiO/SiO_2 in Gramm. (rechts) Temperaturverhalten im Reaktor bei einer Erhöhung des Durchflusses.

Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit wurde hier mit unterschiedlichen Konzentrationen an NiO/SiO_2 in Sand durchgeführt. Der Katalysator wurde dabei mit der entsprechenden Menge Sand gemischt, um den 5 cm^3 -Reaktor vollständig zu füllen. Die erste Messung in Abbildung 30 zeigt den Umsatz und die Ausbeute in Abhängigkeit vom Eingangsdurchfluss. Je nach Katalysatormenge sinkt der Umsatz unterschiedlich stark. Der Abfall ist bei $0,1 \text{ g NiO/SiO}_2$ am stärksten. Ein Hauptgrund dafür ist, dass die Verweilzeit im Reaktor sinkt und, bedingt auch durch die geringere aktive Oberfläche, nicht das gesamte Gas umgewandelt werden kann. Im Vergleich zu den Versuchen mit höherer Katalysatormenge ist zu erwähnen, dass hier eine höhere Ofentemperatur von ca. 420°C angesetzt wurde, da der Umsatz bei Temperaturen um die 370°C durch die geringe Menge schon recht niedrig war (Abbildung 24, links). Durch die höheren Ofentemperaturen, der geringen Katalysatormenge und des stark fallenden Umsatzes kommt es hier zu keiner deutlichen Temperaturzunahme durch die exotherme Reaktion. Bei den Messungen mit $0,25 \text{ g NiO/SiO}_2$ und höheren Mengen fällt die Temperaturerhöhung größer aus. Die Ofentemperatur wurde hier auf ca. 370°C gehalten. Bei $0,25 \text{ g}$ fällt der Umsatz noch recht stark, wobei man sagen kann, dass ein Teil des Schwundes durch die sich erhöhende Reaktortemperatur kompensiert wird. Im

Vergleich zu den Versuchen mit 0,1 g und 0,25 g NiO/SiO₂ fallen nicht nur die Umsätze bei 0,5 g und 1 g deutlich weniger, sondern der Verlauf ist zudem nahezu linear. Bei 1 g Katalysatormenge wird über den gesamten Bereich des eingestellten Durchflusses ca. 5 % mehr CO₂ umgewandelt als bei 0,5 g. Die Temperatur ist zusätzlich auch etwas höher. Die starke Temperaturerhöhung und die recht hohe Katalysatormenge kompensieren hier deutlich den Rückgang im Umsatz. Der Temperaturanstieg wird für höhere Durchflüsse geringer, da sich die Wärmeverluste über die Reaktorwände und den Gasstrom verstärken, und so letztlich ein Gleichgewicht zwischen erzeugter und abgeführter Wärme einstellt. Allerdings ist hier auch nicht die gemessene Temperatur repräsentativ für den erzielten Umsatz. Bei Temperaturen von 500 bis 520 °C sind in der Regel geringere Gleichgewichtsumsätze von rund 65 % bei atmosphärischen Druck zu erwarten. Eine Druckerhöhung von 4 bar oder mehr ist nötig diese Umsätze zu erzeugen, wobei durch den Flaschendruck nicht mehr als 2 bar Überdruck möglich waren. Es wird also klar, dass der Umsatz hier eher durch eine geringere Temperatur, wie die generelle Gastemperatur, die Reaktordurchschnitts-Temperatur oder der Temperatur am Reaktorausgang bestimmt wird und nicht durch die, in der Reaktormitte gemessenen Temperaturen. Eine relevante Druckerhöhung ist allein durch die starke Erhöhung in der Durchflussmenge dennoch wahrscheinlich.

Es wurde nun versucht die Temperaturerhöhung aufgrund der steigenden Durchflüsse über eine Senkung der Ofentemperatur zu verringern und so die Reaktortemperatur möglichst konstant zu halten. Durch den Zusammenhang von Temperatur und Umsatz und der Trägheit der Temperaturregulation des Ofens war dies allerdings recht schwierig. Dennoch ergaben sich zufriedenstellende Ergebnisse, die in Abbildung 31 zu sehen sind. Bei Reaktortemperaturen von 380 °C am Messpunkt, fällt hier der Umsatz bei 0,5 g und 1 g doch stärker und hat einen ähnlichen Verlauf, wie die Messung mit 0,1 g des Katalysators. Auch wenn es noch möglich ist, dass ein Teil des Umsatzes durch eine Druckerhöhung vor und im Reaktor erhöht wird, so ist hier der deutliche Schwund größtenteils nur auf die geringere Verweilzeit im Reaktor zurückzuführen.

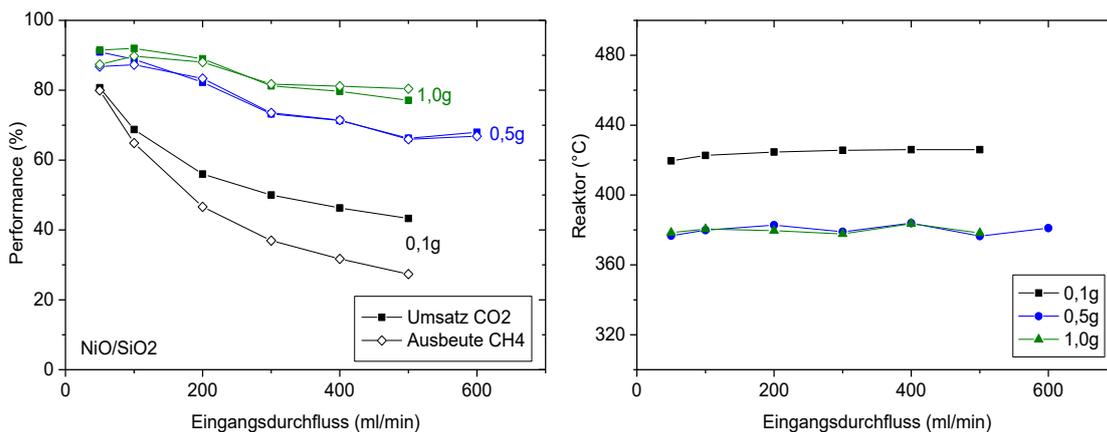


Abbildung 31 (links) Umsatz (X) und Ausbeute (Y) in Abhängigkeit vom Eingangsdurchfluss von CO₂ und H₂ für verschiedene Katalysatormengen NiO/SiO₂ in Gramm mit einer Regulierung der Ofentemperatur. (rechts) Temperaturverhalten im Reaktor bei einer Erhöhung des Durchflusses und gleichzeitiger Regulierung der Ofentemperatur.

Bei höheren Durchflüssen, unabhängig von einer Temperaturregulierung, ist allerdings ein deutlicher Unterschied zwischen dem Umsatz und der Ausbeute in der 0,1 g

Mischung zu sehen, was wieder verbunden ist mit einer verstärkten CO-Produktion. Diese tritt bei größerer Katalysatormenge nicht auf. Eine größere Katalysatormenge setzt folglich mehr CO₂ und eventuell desorbiertes CO um. Eine Verminderung der Selektivität bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit kann ein Problem darstellen, selbst wenn die Temperatur im Reaktor gut genug geregelt werden kann. Deshalb sind entsprechend eine hohe aktive Oberfläche, d. h. durch eine hohe Katalysatormenge und geringe Raumgeschwindigkeiten vorzuziehen.

Da sich in einem Up-Scaling des Versuches die erzeugte Wärmemenge vervielfacht, muss letztendlich in der Praxis eine Temperaturreglung durch eine Kühlung in Betracht kommen. Ein Absenken des Umsatzes kann hier dann nicht mehr nur durch eine höhere Katalysatormenge aufgefangen werden.

Der Umsatz oder hier die Ausbeute kann bei den Messungen auch über die Katalysatormenge dargestellt werden. Abbildung 32 zeigt, dass vor allem bei einer geringeren Katalysatormenge wenig Methan entsteht, aber dieser Effekt schnell auch nur durch eine Verdopplung der Menge aufgehoben wird. Die reine Menge von Nickel in der Mischung war hier 0,7 bis 7 wt%. Für eine Variation der Durchflussmenge von 600 h⁻¹ auf 6000 h⁻¹ GHSV hat eine starke Erhöhung der Katalysatormenge doch recht deutliche Auswirkungen. Die Messwerte für 0,5 g und 0,1 g stammen hier von der Messung mit der Temperaturregulierung des Ofens.

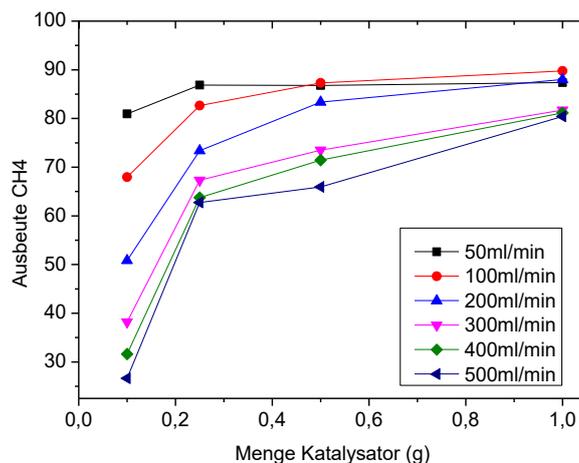


Abbildung 32 Ausbeute in Abhängigkeit der Katalysatormenge von NiO/SiO₂ für verschiedene Durchflüsse

4.2.5 Wasserstoff-Überschuss im Eduktgas

Das chemische Gleichgewicht lässt sich nicht nur über die Temperatur und den Druck beeinflussen, sondern auch über die Konzentration der Eduktgase. So ist bei einem Überschuss an H₂ zu CO₂ ein erhöhter Umsatz zu erwarten. Dies gilt genau genommen nicht nur für die Sabatier-Reaktion, sondern auch für mögliche Neben- oder Teilreaktionen wie die RWGS. Bei dieser gilt natürlich schon das Verhältnis von 4 mol CO₂ zu 1 mol H₂ als ein Überschuss (Abbildung 5). Diese Versuche fanden im Hinblick auf die Reaktionen mit Abgasen typisch für die Zementgasproduktion statt (4.3.5 Zementproduktion). Dementsprechend wurde das CO₂ mit N₂ auf Konzentrationen von

21 % in N_2 verdünnt. Das Arbeiten mit höheren Durchflüssen war zudem nötig, da für diese Messung nur das IR-Spektrometer des Technikums zur Verfügung stand, was relativ hohe Eingangsgasströme benötigte. Die Katalysatormischung betrug 0,36 g $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ zu ca. 7 g SiO_2 im 5 cm^3 -Reaktor. Die Gasmischung am Eingang zum Reaktor war 21 ml/min CO_2 , 79 ml/min N_2 und 84 ml/min H_2 . Insgesamt drei Versuche wurden mit unterschiedlicher Ofentemperatur durchgeführt um sicherzustellen, dass die Reaktion im Bereich des chemischen Gleichgewichts stattfindet und um zu sehen ob die Produktion von CO gemindert wird.

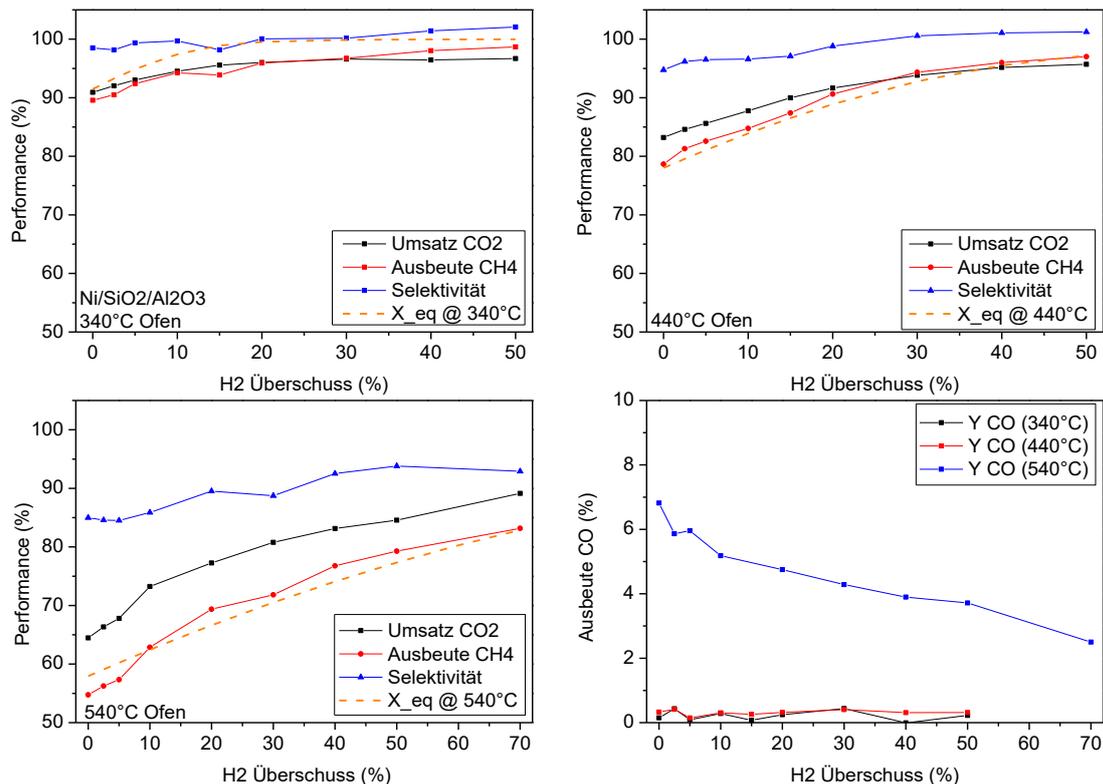


Abbildung 33 Performance für ein H_2 -Überschuss im Eduktgas für unterschiedliche Ofentemperaturen. (rechts, unten) CO -Ausbeute für verschiedene Ofentemperaturen.

Die Ergebnisse in Abbildung 33 zeigen, dass der Umsatz und besonders die Ausbeute den Werten des theoretischen chemischen Gleichgewichtes der Sabatier-Reaktion folgen. Die Werte für das chemische Gleichgewicht sind als „ X_{eq} “ jeweils für die Ofentemperatur eingezeichnet. Die gemessenen Ofen- und Reaktortemperaturen waren bei diesem Versuch nahezu identisch zueinander. Nur bei einer Ofentemperatur von 540 °C stieg die Reaktortemperatur etwas von 534 °C auf 538 °C durch den doch deutlich steigenden Umsatz. Bei 340 °C Ofentemperatur ist der Umsatz ohne Überschuss an H_2 bereits über 90 %. Ein Zuschuss an 50 % H_2 steigert diesen nur um ca. 5 %. In der Theorie würde bereits bei 20% mehr H_2 nahezu 100 % CO_2 umgesetzt. Leider konnte dies nicht erreicht werden, wobei hier offenbar die Temperatur und somit Reaktionsgeschwindigkeit nicht hoch genug war um den Gleichgewichtsumsatz zu erreichen. Die Verdünnung des Eduktgases mit N_2 wäre zudem auch ein möglicher Grund. Wird die Ofen- bzw. Reaktortemperatur um 100 K auf 440 °C angehoben, dann sinkt natürlich der Umsatz. Allerdings ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit hoch genug um ein Gleichgewicht zu erreichen. Durch einen Überschuss von 50 % H_2 kann bei

dieser Temperatur der Umsatz im Idealfall schon um 20 % gesteigert werden. Bei 540 °C nun ist die Auswirkung nahezu identisch. Die Ausbeute sinkt hier ohne Überschuss auf rund 55 % und kann entsprechend durch eine Erhöhung von 50 % an Wasserstoff auf 74 % erhöht werden. Bei 70 % Überschuss ist die Ausbeute ca. 82 %.

Interessant ist bei diesen Messungen der Verlauf der Selektivität bzw. das Messsignal an Kohlenmonoxid, welches hier gleichbedeutend als Ausbeute an CO in Abbildung 33 (unten, rechts) dargestellt wurde. Bei 340 °C und 440 °C beträgt der CO-Messwert weniger als 0,08 %, wobei es sich hier durch die Kalibrierung und der analogen Datenerfassung eher um Schwankungen um den Nullpunkt handelt. Die Ausbeuten wurden hier nur zur Vollständigkeit dargestellt. Die Selektivität bei 340 °C ist konstant und nahezu 100%. Bei 440°C ist sie nur bei keiner oder geringer Verdünnung geringer bis 95 %, was auf die Produktion von CO hindeuten könnte. Die Selektivität wird durch deutlich höhere Temperaturen stark gesenkt. Bei 540 °C beträgt sie hier 85 %. Sowohl bei 440 °C als auch bei 540 °C steigt die Selektivität bei einer H₂-Erhöhung. Dementsprechend sinkt zu mindestens bei 540 °C die gemessene Konzentration an CO von 1 % auf ca. 0,3% bei 70% H₂ Überschuss. Allerdings ist fraglich wie genau bzw. linear dann noch die CO Messung in dem Bereich ist, schließlich ist der IR-Sensor von CO für einen Messbereich von 0-30 % vorgesehen und die Genauigkeit mit 1/100 vom Messbereich angegeben. Dennoch wirft die mit dem H₂-Überschuss steigende Selektivität die Frage auf, ob unerwünschte Nebenreaktionen zum Beispiel durch die Änderung der Oberflächenbedeckung des Katalysators oder einer Neuaktivierung unterdrückt werden. Ähnliche Messungen fanden zudem parallel mit 8 % Sauerstoff (Abbildung 49) und im Technikum (Abbildung 59) statt.

4.3 Gaszusammensetzung und Verunreinigung

4.3.1 Laborgase

Der größte Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde mit Laborgasen durchgeführt. Da es sich um Reinstgase handelt, deren Anteil von Verunreinigungen im Bereich von wenigen ppm liegen, eignen sie sich gut, um die Langzeitstabilität von Katalysatoren zu untersuchen. Vor allem will man aber natürlich ausschließen, dass Bestandteile im Gas die Messungen verfälschen und so, zum Beispiel unerwünschte Reaktionen stattfinden oder der Katalysator vergiftet wird. Mit den insgesamt 6 MFCs in der Laboranlage, lassen sich unterschiedlichste Konzentrationen an Gasgemischen für die Methanisierung simulieren. Abseits von der Reaktion mit den reinen Abgasen, lag das Augenmerk letztlich verstärkt auf die Anwendbarkeit der Methanisierung mit realen Abgasen. Eine Simulation der Konzentrationen von Abgasen konnte mit den Hauptbestandteilen Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Sauerstoff problemlos realisiert werden. Der Einfluss von Verunreinigungen wurde mit gesondert angefertigten "Crystal"-Gemischen mit einer definierten Menge an NO₂ und SO₂ im ppm-Bereich von 10500 ppm untersucht. Direkt abgefüllte Abgase konnten teilweise auch genutzt werden, wobei dann während des Versuches nur die Beimischung von Wasserstoff für die Reaktion nötig wurde. Wichtig für die Messung ist auch hier die Vergleichbarkeit der Versuche. Wie

schon in Abschnitt 4.2.1 Vergleich der Katalysatoren unter Ideal-Bedingungen, beschrieben, setzt dies, wenn möglich, den Einsatz des gleichen Katalysators und auch eine definierte Durchflussmenge voraus. Da aber z. B. die Konzentration an CO_2 und auch öfters Sauerstoff je nach Abgasquelle schwankt, ergeben sich natürlich schon unterschiedliche Prozessbedingungen. Nicht zu Letzt muss die CO_2 und O_2 Menge durch ein entsprechendes Vielfaches an Wasserstoff kompensiert werden.

Vor den Messungen mit simulierten und realen Abgasen erscheinen zwei Messungen sinnvoll. Zum einen ist sicherzustellen, dass der Katalysator oder die Katalysatoren unter reinen Eduktgasen langzeitstabil sind. Das heißt, dass für die gewählten Katalysatoren Effekte wie das Sintern oder eine Vergiftung z. B. durch Reaktions-Nebenprodukten über lange Zeit nicht auftreten. Der Begriff Langzeit ist hier natürlich mit Vorsicht zu behandeln, da im industriellen Maßstab ein Katalysator bevorzugt über Jahre aktiv sein sollte. Als weiteren Versuch kommt die schrittweise Verdünnung mit einem Inertgas in Frage, um eventuell Messungen mit unterschiedlichen Abgasen vergleichen zu können. Abhängig von der Quelle, kann bei gewöhnlichen Abgasen die Konzentration von CO_2 Größenordnungen von 10-30 % haben. Auch wenn die Umwandlung von CO_2 zu mindestens zu Methan bei sehr geringen Konzentration unter 10 % rein wirtschaftlich, in Bezug auf die Raum-Zeit-Ausbeute und der Energiedichte des Produktes, weniger Sinn ergibt, ist es dennoch interessant zu sehen ob das CO_2 mit einem ähnlichen Umsatz umgewandelt wird. Damit sind mitunter Aussagen über die Adsorption der Edukte und ihrer Oberflächenbedeckung möglich. Auch für andere Reaktionen, wie die Erzeugung von flüssigen Energieträgern wie Methanol sind diese Versuche eine wichtige Grundlage. Die Langzeitmessungen und auch die Verdünnung des Kohlendioxids stellen also wichtige Referenzmessungen für spätere Versuche dar.

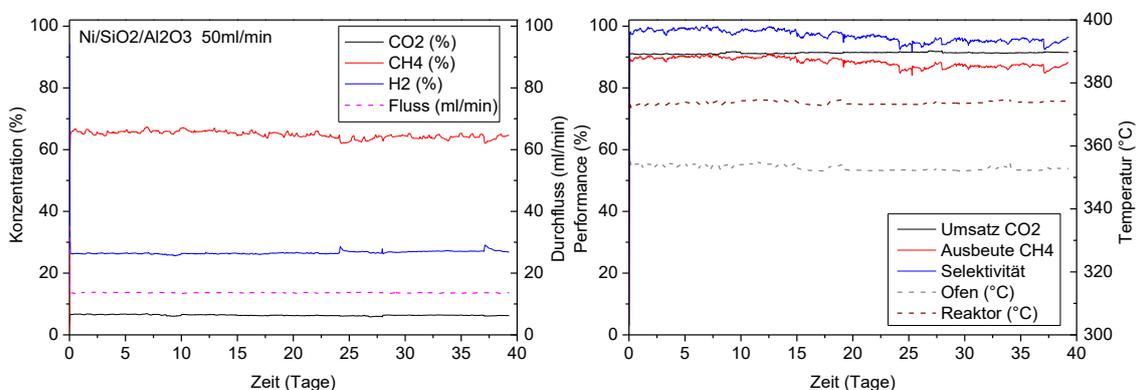


Abbildung 34 Langzeitmessung mit $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 50ml/min H_2 und CO_2

Der Versuch, die allgemeine Langzeitstabilität der Katalysatoren nachzuweisen, wurde mit dem $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator durchgeführt. Es wurden die schon aus den Vorversuchen bekannte Konzentration von 0,36 g des Katalysators mit 6,5 g SiO_2 gemischt und in den 5 cm^3 -Reaktor gefüllt. Die Aktivierung fand mit 40 ml/min Wasserstoff für ca. eine Stunde statt. Während der Versuchszeit von mehr als 40 Tagen, wurde alle 2-3 Tage das Kondenswasser unter der Kühlfalle geleert und das LabView-Programm neu gestartet. In Abbildung 34 ist zu sehen, dass der Umsatz über die gesamte Versuchsdauer (ca. 1000 h) nahezu konstant über 85 % bleibt. Eine Desaktivierung des Katalysators durch die allgemeinen Reaktionsbedingungen tritt

während dieser Zeit nicht auf. Schwankungen im Umsatz und der geringe Abfall in der Ausbeute können gerätebedingt (MFC, Definer, IR) durch die schwankenden Raumtemperaturen oder eine Drift der Kalibrierung im Dauerbetrieb hervorgerufen worden sein. Zudem fiel zweimal das Magnetventil vor dem CO₂ MFC aus, wodurch teilweise über mehrere Stunden nur H₂ in den Reaktor geleitet wurde. Die Tendenz eines stabilen Umsatzes ist dennoch ohne weiteres zu erkennen.

Bei den Messungen über die Auswirkungen der Verdünnung mit einem Inertgas, wurde mit Stickstoff gemessen. Argon wäre als Trägergas auch möglich gewesen. Da aber Stickstoff in den meisten Abgasen Hauptbestandteil ist, wurde N₂ gewählt. Zwei verschiedene Messungen fanden dazu statt. In der ersten Messung wurde eine feste Menge von 10 ml/min CO₂ und zusätzlich 40 ml/min H₂ genommen und schrittweise mehr N₂ (0-190 ml/min) als Verdünnung hinzugefügt. Auch wenn hier die gesamte Durchflussmenge stark steigt, kann so sichergestellt werden, dass die Menge an CO₂ auch wirklich konstant ist. Zudem blieb die Reaktortemperatur relativ konstant zwischen 351 und 353 °C, da die gleiche Menge an CO₂ umgewandelt wurde und die produzierte Wärmemenge und der Wärmeverlust über den Gasfluss gering im Vergleich zur Ofenheizung war. Bei den Messungen ergab sich allerdings ein Problem, was auch bei den später vorgestellten Messungen wichtig sein wird. Durch die starke Verdünnung mit N₂ werden die Konzentrationen an CH₄, H₂ und besonders wichtig CO₂ sehr verringert. Nicht nur wird dadurch der (relative) Fehler der IR-Messung vergrößert, sondern es sinkt auch die CO₂ Konzentration in Bereiche nahe bis unter der Nachweisgrenze. Das bedeutete, dass bei diesen Messungen auch auf die Auswertung über das QMS und den Definer zurückgegriffen wurde. In der Auswertung der hier vorgestellten Versuche wurde dazu der erste Messwert im QMS ohne N₂ Verdünnung nach der Reaktion als Referenzwert genommen. So entsprach das IR-Signal von CH₄ mit 69 % den im QMS gemessenen Partialdruck des m15-Peaks und einer Ausbeute von 92 % in Abbildung 35. Ein Absinken des Partialdruckes entsprach dann der geringer werdenden Konzentration. Für den CO₂ Peak bei 44amu wurde bei einem Umsatz von 92% eine Konzentration von 6 % CO₂ als Referenzkonzentration angenommen. Auf diesem Wege ergaben sich etwas homogenere Kurvenverläufe. Umsatz und Ausbeute kann so auch über die regulären Formeln mit der Konzentration und den Gesamtdurchfluss berechnet werden. Es ist zu sehen, dass der Umsatz und die Ausbeute durch die Stickstoffverdünnung generell abnehmen. Bei der IR-Messung werden die Messsignale bei geringen Konzentration von CO₂ im Eingangsgas zu ungenau und die sich daraus ergebenden Umsätze Schwanken entsprechend. Über die Selektivität der Sabatier-Reaktion lässt sich hier keine Aussagen machen. Das QMS-Signal verläuft für kleine Konzentrationen an CO₂ deutlich gleichmäßiger. Da für den "QMS Umsatz" eine Selektivität von 1 angenommen wurde, und lediglich die reinen Partialdrücke mit den Fragmente-Anteilen in die Berechnung mit eingingen, wird durch den relativ kleinen CO₂-Peak der Umsatz entsprechend groß. Dies ist auch hier nicht auf die Selektivität zurückzuführen, sondern scheint ein allgemeiner Messfehler des Aufbaues zu sein. Da die anderen Umsätze in der QMS-Auswertung über die Konzentrationen des IR-Spektrometers normiert wurden, liegen sie auch auf der entsprechenden Höhe. Nur CH₄ scheint hier deutlicher zu sinken. Im Mittel über alle Auswertverfahren scheint der Umsatz und die Ausbeute bei einer Verdünnung bis auf 5 % CO₂ in N₂ von 92 % um 10 % zu sinken.

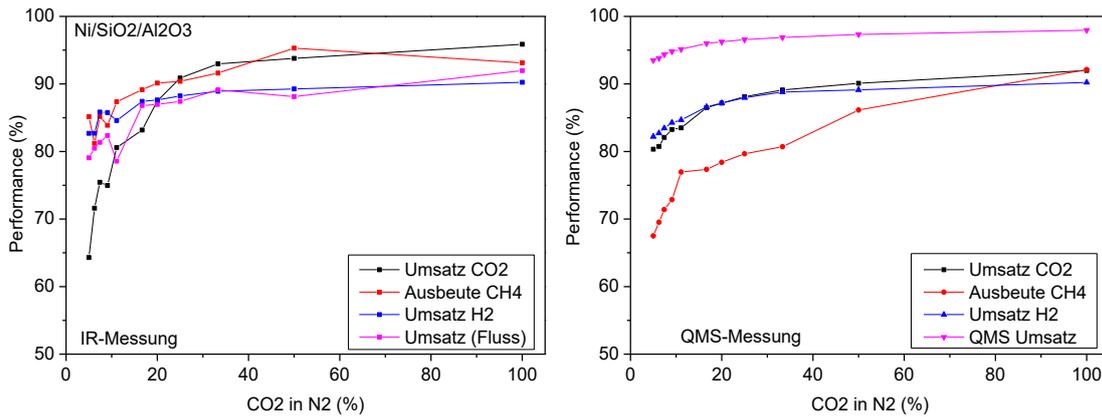


Abbildung 35 Performance bei einer Verdünnung mit bis zu 190 ml/min N₂ von 50 ml/min Eduktgas. Die Größe „Umsatz (Fluss)“ ergibt sich aus der Veränderung in der Produktgasmenge. (links) über das IR-Spektrometer und (rechts) über das QMS berechnete Werte.

In der zweiten Messung wurde eine feste Eingangsmenge von 100 ml/min CO₂, H₂ und N₂ verwendet und die Zusammensetzungen der Eingangskonzentrationen entsprechend zur ersten Messung variiert. Die Verweilzeit des Gases im Reaktor war bei diesem Versuch von nicht allzu großen Änderungen betroffen, jedoch wird durch die geringere Menge an CO₂ auch die Reaktortemperatur um wenige Kelvin abgesenkt (347-361 °C), wobei in diesem Bereich eine Kompensation über die Ofentemperatur nur schwer zu realisieren ist. Auch waren geringe Schwankungen im CO₂ zu H₂ Verhältnis zu erwarten, da die kleineren Durchflussmenge im MFCs schwieriger einzustellen waren.

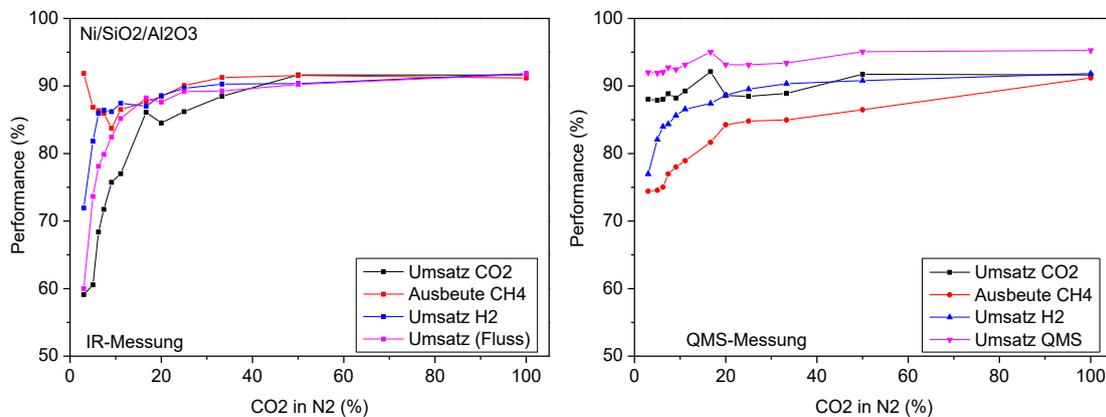


Abbildung 36 Performance bei einer Verdünnung mit N₂ in einem Gesamteingangsdurchfluss von 100ml/min. (links) über das IR-Spektrometer und (rechts) über das QMS berechnete Werte.

Die Ergebnisse in Abbildung 36 sind zum Teil recht widersprüchlich. Auch wenn Umsatz und Ausbeute für 50 % CO₂ im Eingangsgas noch auf einer Höhe liegen, so sinken bei der IR-Messung alle berechneten Umsätze recht stark bei sehr geringen Konzentrationen unter 10 %. Die Ausbeute an CH₄ ist jedoch recht konstant. Im Gegensatz zur IR-Messung ist der Umsatz an CO₂ im QMS stabil, aber der Umsatz an H₂ und die Ausbeute an CH₄ sinken ähnlich zur ersten Messung. Der Abfall von CH₄-Ausbeute ist im QMS am größten. Für die Auswertung der Daten für CH₄ wurde nur die Höhe des m15-Peaks (d. h. Masse ist 15 amu) für die Bestimmung der Konzentration verwendet. Durch die Überlagerung der m14-Peaks von N₂ und m16-Peaks von CH₄ und

Wasser fallen mitunter große Konzentrationen höher aus und kleine geringer. Da das Signal letztlich über die höchste Konzentration normiert wurde, ergibt sich hier ein stärkerer Abstieg.

Die Qualität der Messungen wurde anschließend überprüft, indem mit konstanten 5 % CO₂ und steigender Eingangsmenge gemessen wurde, um eine zu starke Verminderung des Umsatzes durch die steigende Raumgeschwindigkeit bzw. sinkende Verweildauer im Reaktor auszuschließen (Abbildung 37). Leider hat sich auch hier die Reaktortemperatur durch die steigende Eduktmenge leicht von 347 °C auf 365 °C erhöht, was dazu führte, dass die Umsätze nahezu konstant blieben und die CH₄-Ausbeute etwas stieg. Bei der QMS-Darstellung ist die Höhe der Umsätze aufgrund mangelnder Kalibrierung für einen guten Ausgangswert eher anzuzweifeln. Der Verlauf spiegelt aber auch die doch recht gleichbleibende Performance wieder.

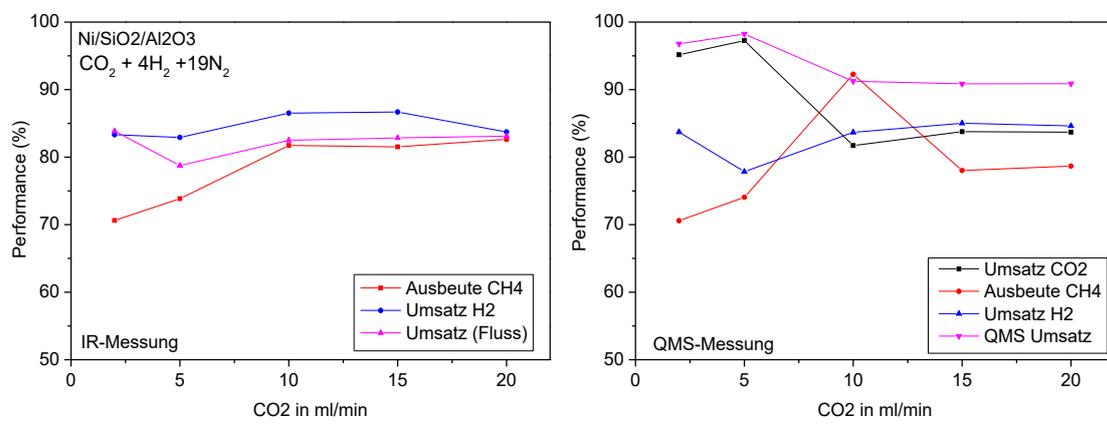


Abbildung 37 Performance bei einer Erhöhung des Durchflusses bei 5 % CO₂ in N₂. (links) über das IR-Spektrometer und (rechts) über das QMS berechnete Werte.

Da auch hier wieder die Reaktortemperatur einen direkten Vergleich schwierig machte, wurde mit der gleichen Katalysatormischung ein Temperaturprofil gefahren und dies ohne und mit einer Verdünnung auf 5 % CO₂ in N₂. Zur Kalibration für die QMS Auswertung wurde jeweils der Messwert mit der höchsten Konzentration des entsprechenden Gases genommen. Eingezeichnet wurde diese Punkte in Abbildung 38 als schwarz-grau unterlegte Kästchen. Es zeigt sich zum einen, dass der Umsatz und die Ausbeute bei einer Verdünnung generell niedriger sind. Auch ist das Umsatzmaximum bei Verdünnung etwa um 20 K zu höheren Temperaturen verschoben. Interessanter Weise liegt hier der "QMS-Umsatz" mit einer Selektivität von 1 auf der Höhe der Messung ohne Verdünnung. Die maximal erzielte Ausbeute bei Verdünnung von ca. 77 % ist aufgrund der Art der Normierung der Partialdrücke der Gase und im Vergleich mit der IR-Messung eher auf der Höhe des tatsächlich erzielten Umsatzes.

Zusammenfassend ergaben die Versuche mit der Verdünnung des Gases, dass der Umsatz bei einer Verdünnung auf 5 % CO₂ im Abgas zu einer Minderung des Umsatzes von bis zu 15 % führt, was auch nicht mit höheren Temperaturen und höheren Reaktionsgeschwindigkeiten aufgefangen werden kann. Bei typischen Konzentrationen von 15 bis 20 % CO₂ in realen Abgasen ist dann basierend auf dieser Messreihe eher mit einer Umsatzminderung um 5 % zu rechnen.

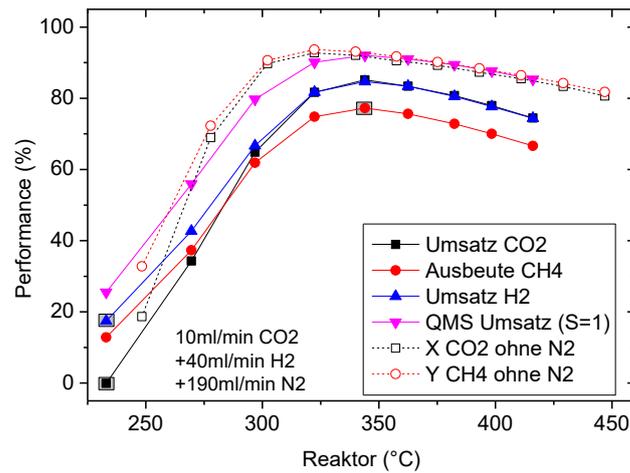


Abbildung 38 Temperaturabhängigkeit der Performance ohne und mit Verdünnung durch N₂ auf 5 % in N₂.

4.3.2 Oxyfuel

Schon zu Beginn des Projektes war die Nutzung des CO₂ aus dem Oxyfuel-Prozess ein großer Motivationsfaktor. Die Verbrennung von Kohle (oder anderen Kohlenstoffhaltigen Energieträgern) mit nahezu reinem Sauerstoff erzeugt Abgase, die eine hohe Konzentration an CO₂ haben. Eine Oxyfuel-Pilotanlage war in Brandenburg zwischen 2008 und 2014 angrenzend zum Braunkohlekraftwerk Schwarze Pumpe in Betrieb. Ein geregeltes Verfahren zur nachträglichen Aufbereitung des Abgases führt zu Gasen bzw. Gasgemischen die vergleichbar mit technischen Gasen aus der Gasflasche sind. Dementsprechend ist es mit diesen Gasen möglich, Methan in sehr hohen Konzentration von >90%, vorausgesetzt natürlich entsprechende Prozessbedingungen, zu erhalten.

Tabelle 12 Zusammensetzung von Oxyfuel nach der Aufbereitung

CO ₂	N ₂ , Ar, O ₂	H ₂ O	SO ₂	CO	NO	NO ₂	SO ₃
>99,7%	<0,3%	<50ppm	<2,5ppm	<10ppm	<5ppm	<15ppm	<0,5ppm

Oxyfuel hat, wie viele Abgase, eine gewisse Menge an Verunreinigungen, die den Katalysator beschädigen können. Diese treten, wie in Tabelle 12 zu entnehmen ist, nach der Aufbereitung, nur in sehr geringen Konzentrationen auf. Bevor die Möglichkeit bestand, mit realem Oxyfuel zu messen, wurden zunächst Tests mit geringen Verunreinigungen an SO₂ und NO₂ gemacht. Die Experimente fanden im Rahmen des GeoEn II Projektes (CO₂-Nutzung: Carbon Cycling) statt.

Die typischen Konzentrationen an SO₂ im gereinigten Oxyfuel wurden von Vattenfall mit <2,5 ppm angegeben. Folglich wurden auch die ersten Messungen noch mit sehr geringen Anteilen an SO₂ gemacht. Dazu stand eine Crystal-Mischung mit 25 ppm SO₂ in N₂ zur Verfügung. Der Katalysator war bei diesem Versuch 0,5 g NiO/SiO₂ in 6,5 g SiO₂ und er wurde mit Wasserstoff für eine Stunde bei 400 °C aktiviert. Zu 20 ml/min

CO₂ und 80 ml/min H₂ wurden bei dieser Messung 14 ml/min der N₂/SO₂-Mischung nach 2 h hinzugegeben. Das entspricht 3 ppm SO₂ in der gesamten Eingangszusammensetzung (CO₂, H₂, N₂) und 10 ppm in einem möglichen Abgas (CO₂, N₂). In Abbildung 39 (links) ist zu sehen, dass der Umsatz leicht über die Versuchsdauer sinkt. Das Absinken kann hier aber vielmehr auf die leicht sinkende Temperatur des Ofens, von 375 °C auf 370 °C zurückzuführen sein. Eine Referenzmessung, die mit einer identischen Katalysatormischung bei gleichen Bedingungen aber ohne N₂/SO₂-Kontamination gemacht wurde, verläuft nahezu parallel zu dieser Messung. Durch den Versuchszeitraum von lediglich 16 Stunden und den geringen Anteil an SO₂ lässt sich hier keine eindeutige Aussage über die Auswirkungen an SO₂ machen. Spätere Messungen, auf die in dieser Arbeit an anderer Stelle eingegangen wird (Abbildung 45, Abbildung 47, Abbildung 48), zeigen deutlicher die schädlichen Auswirkungen an SO₂.

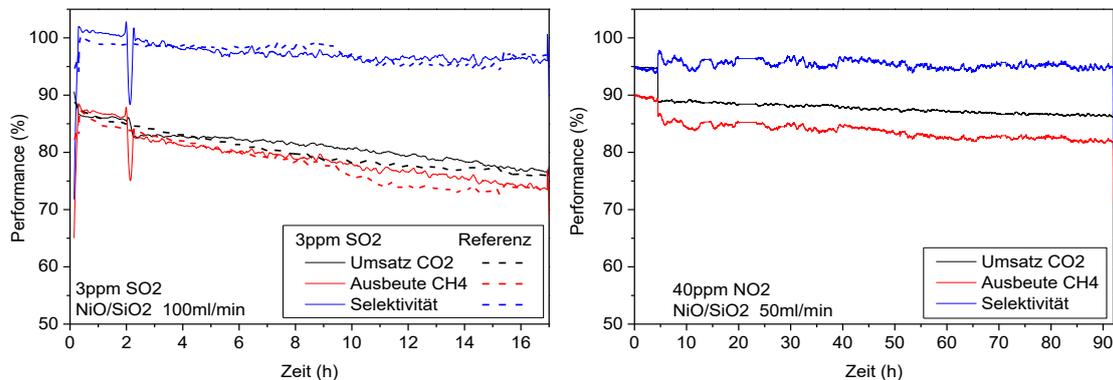


Abbildung 39 Performance bei simulierter Verunreinigung in Oxyfuel-CO₂ auf NiO/SiO₂ mit geringen Mengen SO₂ (links) und NO₂ (rechts).

Der Einfluss von NO₂ auf die katalytische Aktivität wurde auch mit NiO/SiO₂ (0,5 g in 6,5 g SiO₂) untersucht, allerdings hier mit einem geringeren Eingangsdurchfluss von 10 ml/min CO₂ und 40 ml/min H₂ (Abbildung 39, rechts). Dazu wurden 20 ml/min eines Gemisches aus N₂ und 150 ppm NO₂ hinzugegeben. In den Eingangsgasen entspricht dies ca. 40 ppm NO₂ und 100 ppm in der CO₂/N₂ Mischung. Somit ist die Eingangskonzentration an NO₂ deutlich höher als die Angabe von Oxyfuel mit 15 ppm NO₂. Der gemessene Umsatz ist hier, gerade durch den geringeren Gasdurchfluss an Eduktgasen, etwas höher und zusammen mit der Reaktortemperatur auch etwas stabiler. Über einen Zeitraum von 90 h scheint NO₂ keinen Einfluss auf den Umsatz zu haben.

Nach den Vorversuchen konnte nun mit realem Oxyfuel gemessen werden, welches gegen Ende der Laufzeit der Oxyfuel-Pilotanlage in Schwarze Pumpe abgefüllt wurde. Vor dem Versuch wurde das Oxyfuel Gas mit dem technischen CO₂ aus den Gasflaschen im Massenspektrometer verglichen. Dazu wurden beide Gase nacheinander mit 15 ml/min für mehrere Stunden direkt über die Lochblende des QMS geleitet. Es wurde darauf geachtet, dass so lange mit einem Gas gemessen wurde, bis das Signal im QMS stabil war.

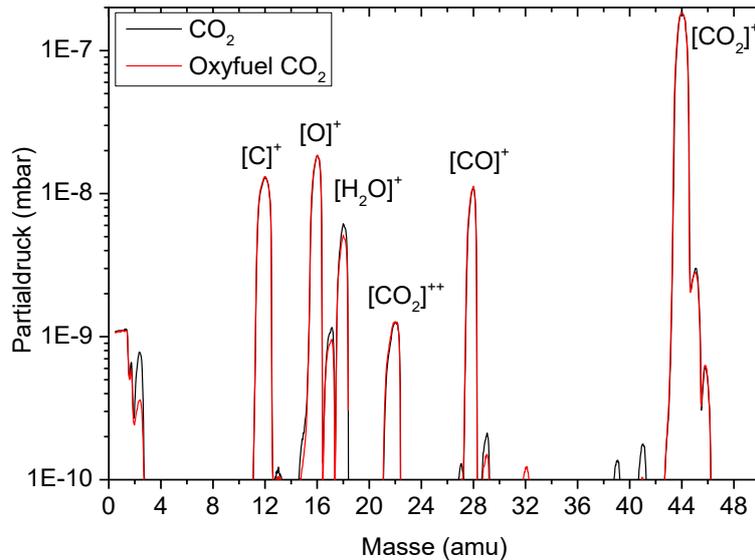


Abbildung 40 Vergleich von technischen CO₂ und Oxyfuel-CO₂ im QMS

Das Massenspektrum in Abbildung 40 zeigt den Hauptbestandteil CO₂ und seine durch die Ionisation entstehenden Fragmente. Bis auf Wasser sind alle Unterschiede im Promille-Bereich. Der Wasseranteil und höchstwahrscheinlich auch die kleineren Einzelpeaks bei CO₂ sind eher auf Reste in der Vakuumkammer vor dem QMS zu erklären.

Da es keine nennenswerten Unterschiede zwischen dem Oxyfuel und dem Laborgas-CO₂ gibt, verlief auch die Methanisierung mit dem Oxyfuel ohne Probleme (Abbildung 41). Es wurde hier sowohl mit NiO/SiO₂ (links) als auch mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ (rechts) in den typischen Katalysator-Konzentrationen gemessen. Ähnlich wie schon bei den Vorversuchen zeigt NiO/SiO₂ nach einem leichten Einbruch des Umsatzes zu Beginn, einen stabilen Umsatz von 85 % nach 72 h. Im Gegensatz zum Umsatz an CO₂, scheint die Ausbeute an CH₄ recht konstant zu sein. Da dieser Effekt allerdings bis auf diese Messung nie deutlich in Erscheinung trat, ist der Unterschied wohl eher auf einen vereinzelt Messfehler zurückzuführen.

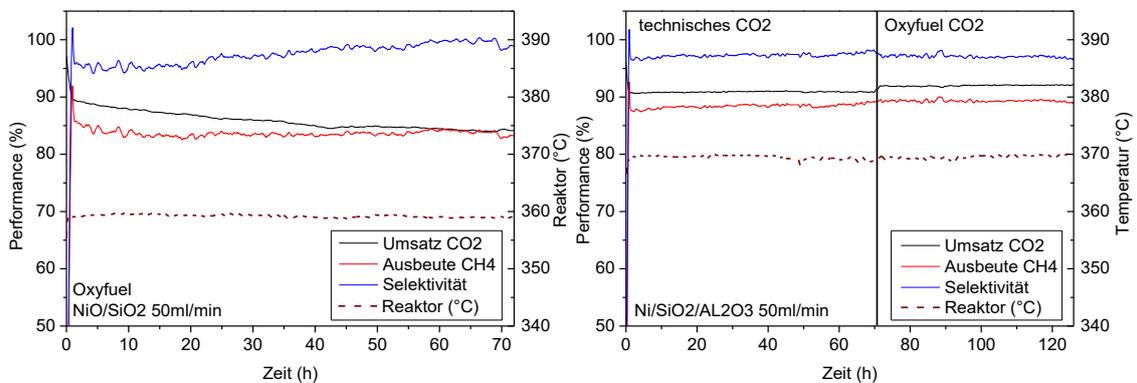


Abbildung 41 Messung mit Oxyfuel-CO₂ für NiO/SiO₂ (links) und Ni/SiO₂/Al₂O₃ (rechts).

Die Messung mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ ergab deutlich konstantere Messwerte. Um eine anfängliche höhere Aktivität des Katalysators auszuschließen, wurde zunächst mit technischen CO₂ gemessen und nach 70 h zum Oxyfuel gewechselt. Zu sehen ist, dass

auch im direkten Vergleich in der Methanisierung der beiden Gase kaum Unterschiede auftreten. Ein kleiner Sprung im Umsatz trat hier wahrscheinlich nur durch den Wechsel der MFCs für das jeweilige Gas auf. Eine Auswirkung eventuell enthaltender Verunreinigungen an SO₂ und NO₂, die in den Konzentrationen nicht mit dem QMS detektiert werden konnten, konnte über den Versuchszeitraum nicht beobachtet werden.

4.3.3 CCS

Die Speicherung von CO₂ in Ketzin (Brandenburg) war eines der ersten Projekte weltweit und das erste Projekt zur Untergrundspeicherung in Europa. Das Projekt des GFZ startete als "CO₂SINK" bereits 2004 in der Planungsphase und 2007 wurde insgesamt drei Bohrung bis zu einer Tiefe von 800 m durchgeführt, wobei eine Bohrung für die Injektion und die anderen zur Überwachung dienten. Das CO₂ wurde in Zeitraum von 2008 bis 2013 in einer Tiefe von 630 bis 650 m in einer 40 m Schicht aus Sandstein gepumpt. Diese Sandsteinschicht wird von einer 165 m dicken Schicht aus Tonstein überlagert. Darüber befindet sich eine weitere Lagerschicht, die ursprünglich für Stadt- und Erdgas genutzt wurde. Ein Großteil des CO₂ welches in Ketzin gespeichert wurde, waren 67000 Tonnen lebensmittelreines CO₂ mit einer Reinheit von 99,9 % welches von der Linde AG geliefert wurde. Von den Oxyfuel-CO₂ mit einer Reinheit von 99,7 % wurden lediglich 1500 t im Jahre 2011 gespeichert. Zusätzlich wurden dann noch im Sommer 2013 ein Gemisch von 95 % CO₂ und 5 % N₂ gelagert. Die Überwachung des gespeicherten CO₂, dessen Ausbreitung und die Interaktion mit dem Sandstein und Flüssigkeiten waren Projektziele des Folgeprojektes "The CO₂Man" im Zeitraum von 2010-2013. Mit dem Ende der CO₂ Speicherung in 2013 wurde damit begonnen die Bohrungen zu verschließen. Im Folgeprojekt "COMPLETE" von 2014-2017, werden weiter Überwachungen, das stufenweise Verfüllen der Bohrlöcher und den Abbau der Anlagen zu ihrem ursprünglichen Zustand durchgeführt.

Ende 2014 ergab sich die Möglichkeit CO₂ aus Ketzin für die Methanisierung zu nutzen. Diese Arbeiten, speziell die eigentliche Methanisierung, wurde von Niklas Beinlich im Rahmen seiner Projektarbeit „Katalytische Methanisierung von nach dem Oxyfuel-Verfahren gewonnenen CCS-Gas vom Pilotstandort Ketzin“ [Beinlich 2015] durchgeführt. Insgesamt standen drei Gasproben zur Verfügung, die an unterschiedlichen Zeitpunkten, in Abständen von je einer Woche, aus dem eigentlichen Injektions-Schacht (Ktzi-201) zur Tage gefördert wurden. Diese wurden wie folgt gekennzeichnet:

- a) Ktzi 201 - CO₂, 17.10.14, 15:02 Uhr, ~800kg/h
- b) Ktzi 201 - CO₂, 22.10.14, 14:00 Uhr, ~1600kg/h
- c) Ktzi 201 - CO₂, 27.10.14, 10:30 Uhr, ~800kg/h

Die Gasproben selber waren in Gasbeuteln mit einem Volumen von 10 Litern drucklos gefüllt (Plastigas -Beutel, Linde AG). Dies stellte zunächst ein Problem dar, da zur Extraktion aus den Beuteln ein gewisser Unterdruck nötig war und auf der anderen Seite die MFCs einen erhöhten Vordruck benötigten. Zur Entnahme wurde eine einfache Schlauchpumpe verwendet deren Geschwindigkeit über die angelegte Spannung am Motor eingestellt wurde. Da hier relativ geringe Durchflüsse an CO₂ benötigt wurden, lief die Schlauchpumpe entsprechend langsam. Jedoch konnte aufgrund der

Funktionsweise kein stabiler Vordruck für den MFC eingestellt werden, wodurch der CO_2 -Gasstrom etwas schwankte. Für die Auswertung der Ausbeute wurden die Durchflussdaten des Definer über ca. 10min gemittelt. Zudem limitierte die geringe Gasmenge die Dauer des Versuches, da auch die Gasbeutel nicht komplett gefüllt waren. Versuchszeiten vom 4- 6h waren hier nur möglich.

Die CCS-Proben wurden sowohl im IR-Spektrometer untereinander und im QMS mit technischem CO_2 verglichen. Im IR-Spektrum ergaben sich leicht unterschiedliche Konzentrationen (Tabelle 13):

Tabelle 13 CO_2 Konzentration der CCS-Proben nach (Beinlich, 2015)

Probe	CO_2 Konzentration
a)	98,72
b)	92,67
c)	93,12

Es sollte gesagt werden, dass zu diesem Zeitpunkt die IR-Messkarten für CO_2 teilweise schwankende und widersprüchliche Messwerte lieferten. Eine Kalibrier-Kurve mit Stickstoff als Trägergas wurde über den gesamten Messbereich von N. Beinlich aufgenommen. Für hohe Konzentrationen ist das Messsignal noch relativ gut, d.h. folgt den zu erwartenden Konzentrationen. Für kleine Konzentrationen und geringen Durchflüssen, wie im eigentlichen Methanisierungsversuch, fiel aber der CO_2 -Messwert gegen Null, so dass die CO_2 -Konzentration bzw. eine Änderung dieser im Versuch nicht ermittelt werden konnte. Die Performance wird deshalb nur über die Ausbeute an CH_4 dargestellt. Der Umsatz von H_2 spiegelt aber ähnliche Größenordnungen wider.

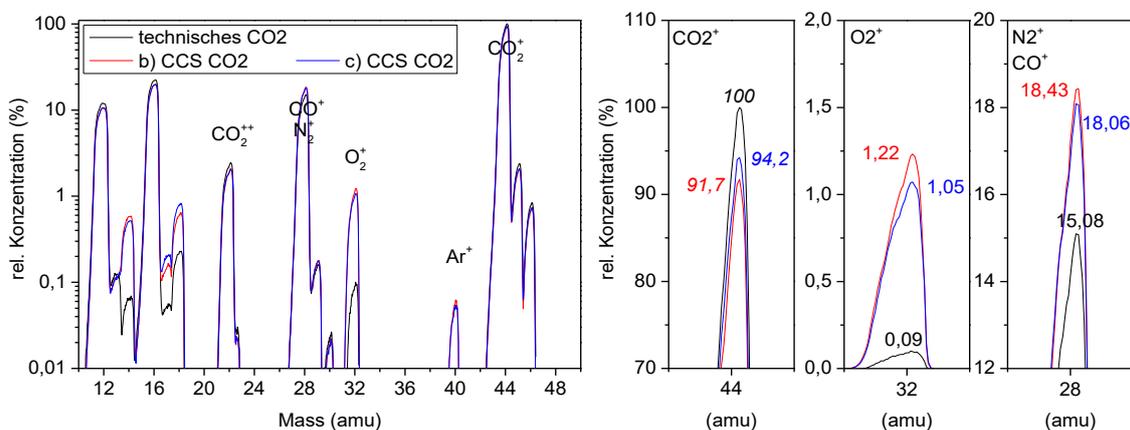


Abbildung 42 Massenspektrum von technischen CO_2 und zwei Proben b) und c) von CCS- CO_2 .

Die Proben b) und c) wurden im QMS mit technischem CO_2 verglichen. Da mit der Probe a) jedoch zuvor schon ein längerer Test zur Methanisierung gemacht wurde, stand bei dieser nicht mehr genug Gas zur Verfügung. Die Gase wurden mit 10 ml/min direkt zur Lochblende des QMS geleitet und es wurde ein bis zwei Stunden gewartet bis sich ein stabiles Signal im QMS einstellte. In Abbildung 42 wurde zur einfachen Abschätzung der Konzentration, der Partialdruck des CO_2 -Peaks des technischen CO_2 bei 44 amu als eine Konzentration von 100 % angenommen und die Partialdrücke der anderen

Messungen wurden darauf normiert. Probe b) und c) zeigen hier eine leicht geringere CO_2 Konzentration. Bei Probe b) ist diese am geringsten, was auch bei der Messung im IR-Spektrometer zu sehen war. Dem gegenüber steht eine höhere Konzentration an N_2 (28 amu) und O_2 (32 amu), was zusammen mit dem Argon-Peak bei 40 amu auf den Einzug von Luft hindeutet. Dies kann natürlich bei der Entnahme des Gases aus den Probe-Beutel passiert sein. Wahrscheinlicher ist, dass schon bei der Extraktion in Ketzin Luft mit eingesogen wurde. Die angegebene Fördermenge von b) und c) korrespondiert gut mit der geringeren CO_2 -Konzentration. Andererseits ist für Probe a) die CO_2 Konzentration wahrscheinlich noch größer, was neben der Messung im IR auch während der Methanisierung zu erkennen ist (Abbildung 43). Der Detektor des QMS wurde bei diesen Aufnahmen auf seine höchste Empfindlichkeit eingestellt, wodurch sich höhere Peaks bei dieser Messung eventuell weniger unterscheiden, der Detektor also nahe seiner Sättigung agiert. Entsprechend wurden geringe Peaks mitunter verstärkt dargestellt. Das CO_2 , N_2 und O_2 -Signal deuten jedenfalls darauf hin, dass sich mehr als 5% Luft im Gas befindet. Außerdem ist auch der m18 Peak im Vergleich zum technischen CO_2 bis im Bereich von 1% erhöht, was auf Wasser (d. h. Luftfeuchtigkeit) hindeutet.

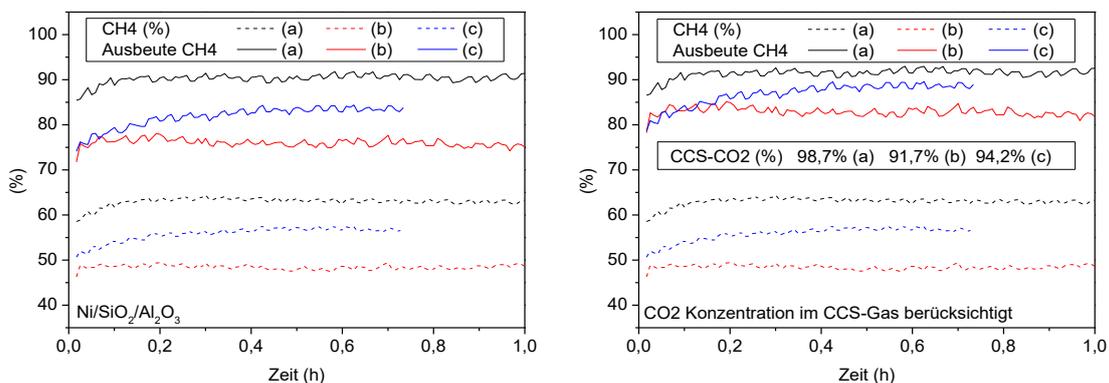


Abbildung 43 Konzentration und Ausbeute der CCS-Methanisierung der drei Proben a), b) und c), (links) ohne und (rechts) mit Berücksichtigung der CO_2 -Konzentration der Proben.

Die Methanisierung des CCS- CO_2 konnte mit allen drei Proben nachgewiesen werden. Der Katalysator war hier $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in der gewöhnlich eingesetzten Konzentration von 0,36 g zu 6,5 g SiO_2 . Die Reaktortemperatur stellte sich bei allen drei Experimenten um die $320\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2\text{ K}$) ein. Die Versuchsdauer hing hier von der Menge des zur Verfügung stehenden CO_2 ab. Die Probe a) konnte über 4 h stabile Ausbeuten von bis zu 90 % erreichen. Zur besseren Vergleichbarkeit ist in Abbildung 43 nur die erste Stunde einer stabilen Messung zu sehen. Abhängig von der CO_2 Konzentration im Eduktgas, ist die CH_4 Konzentration nach der Reaktion etwas unterschiedlich. Unter der Annahme, dass dennoch immer nahezu 100 % CO_2 im CCS gas enthalten sind, ergeben sich hier dann unterschiedliche Ausbeuten (Abbildung 43, links). Setzt man basierend aus der IR und QMS Messung die Konzentration von Probe a) auf 98,7 %, b) auf 91,7 % und Probe c) auf 94,2 %, ergeben sich etwas geringe Unterschiede in den Ausbeuten an CH_4 (Abbildung 43, rechts). Da hier aber nur die CO_2 Konzentration in den Proben geschätzt werden kann, stellt die Bestimmung der Ausbeuten eben auch nur eine Schätzung da.

4.3.4 Rauchgas

Das Ziel der Versuche war hier die Auswirkungen von Verunreinigungen im Maßstab konventioneller Kohlekraftwerke und von Sauerstoff auf die Methanisierung aufzuzeigen. Dies stand auch im Fokus der Masterarbeit von Michael Fleige, "Die Sabatier-Reaktion unter Rauchgasbedingungen konventioneller Wärmekraftwerke: Experimentelle Untersuchung und Verfahrensaspekte" [Fleige 2015], auf dessen Messungen, die in der Laboranlage stattfanden, im Folgenden eingegangen wird. Vergleichsmessungen, die mit einem anderen Katalysator gemacht wurden, werden zudem vorgestellt.

Die Experimente in [Fleige 2015], wurden mit NiO/SiO₂ in der typischen Konzentration von 0,5 g Katalysator und 6,5 g SiO₂ durchgeführt. Für die Simulation von Rauchgas wurde CO₂ und N₂ immer in einem Verhältnis von 1 zu 5 gemischt, was dann einer Konzentration von 16,67 % CO₂ im Rauchgas entsprach. Dabei entsprach die Eingangsmenge samt Wasserstoff immer 100 ml/min. Besonderes Augenmerk galt dem Einfluss von Sauerstoff auf der Reaktion. In dem der Sauerstoffanteil im Gasstrom erhöht wurde, entzog der Sauerstoff den für die Sabatier-Reaktion nötigen Wasserstoff. Die Ausbeute an CH₄ sinkt hier entsprechend den Erwartungen, die sich aus den Berechnungen ergeben von 85 auf 62 %.

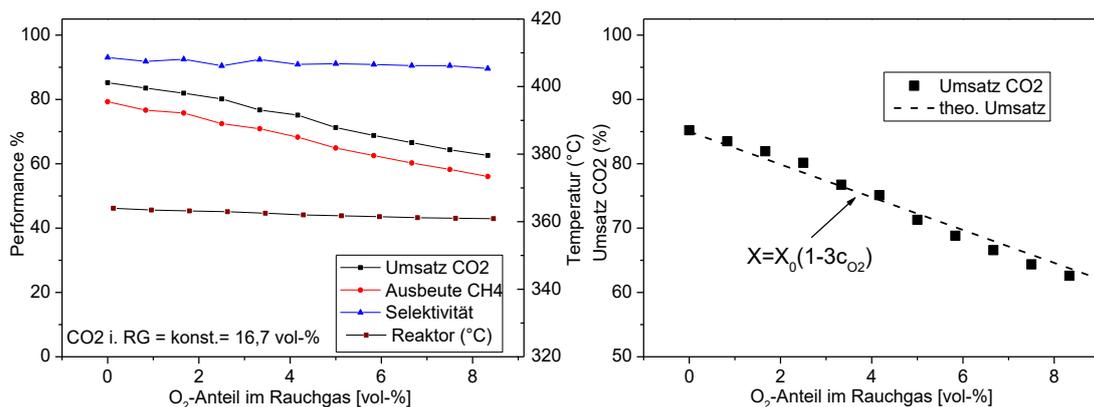


Abbildung 44 (links) Einfluss von O₂ im Rauchgas auf die Performance von NiO/SiO₂ nach [Fleige 2015] und (rechts) Vergleich mit der theoretisch zu erwartenden Umsatz-Abnahme.

In Abbildung 44 ist der für Abgase allgemein interessante Bereich von 0 bis 8% dargestellt. Die Formel in (Abbildung 44, rechts) basiert auf der Annahme, dass der Sauerstoff den für die Sabatier-Reaktion nötigen Wasserstoff entzieht und die H₂-O₂-Reaktion (Knallgas) mit einem Umsatz von 100 % stattfindet. Befindet sich z. B. die gleiche Menge CO₂ und O₂ im Gas, so wird die Hälfte des Wasserstoffes durch das O₂ verbraucht und der Umsatz X sinkt auch um 50 % des Ausgangsumsatzes X₀. Allgemein führt das auf die Formel:

$$X = X_0 \left(1 - \left(\frac{c(O_2)}{2 \cdot c(CO_2)} \right) \right) \quad (4.3.1)$$

Bei einer Konzentration von 16.67 % CO₂ im Rauchgas vereinfacht sich diese entsprechend.

Bei diesen Versuchen konnte keine Temperaturerhöhung im Reaktor gemessen werden, vielmehr sank die Temperatur leicht. Aus einer weiteren Messung mit leerem Reaktor

vermutete M. Fleige, dass die Reaktion schon vor dem Reaktor in der Aufwärmstrecke stattfand, obwohl hier nicht die nötigen Temperaturen von 530 °C für eine Selbstentzündung des Gemisches erreicht werden. Eine katalytische Wirkung des Rohrmaterials für die Knallgasreaktion kam hier in Betracht. Andererseits ist auch die Verunreinigung des Rohres mit dem Ni-Katalysator vor dem Reaktor ein möglicher Grund. Die durch die Knallgasreaktion entstandene Wärme könnte hier, wie von M. Fleige beschrieben, über die Eduktgase und die Rohrleitungen abfließen. Durch den zusätzlich deutlich geringer werdenden Umsatz an CO₂ und der starken Verdünnung mit N₂ wird eine klare Wärmeentwicklung im Reaktor verhindert. Es ist darüber hinaus klar, dass hier nur ein vereinzelter Hotspot nötig ist, um die Knallgasreaktion zu zünden, wenn auch vielleicht nicht in Gang zu halten. Eine Zündung am Reaktoreintritt und die folgende Reaktion im heißen Rohr vor dem Reaktor ist denkbar. Gerade später im Technikum konnte aber eine deutliche Temperaturerhöhung durch eine steigende O₂-Konzentration im Eingangsgas beobachtet werden.

Allgemein war in den Versuchsreihen die Wärmeentwicklung im Reaktor durch die Verdünnung mit N₂ etwas geringer. Eine Vervierfachung des Eingangsdurchflusses von 10 ml/min CO₂ und 50 ml/min N₂ führte zu einem Temperaturanstieg von lediglich 14 K. Zum Vergleich war in den Versuchen ohne N₂, die Temperaturerhöhung in Abbildung 30 (bei 0,5 g) bei gleicher Katalysatormenge und Vervierfachung der CO₂ Menge (extrapoliert) um 10 K höher. Allerdings sank durch die N₂ bedingten erhöhten Flussgeschwindigkeit in M. Fleiges Versuchen auch der Umsatz um ca. 14 %, was letzten Endes wieder den Vergleich erschwert. Im Vergleich dazu konnte gerade im Technikum eine deutliche "Kühlung" durch eine N₂-Verdünnung beobachtet werden.

Auch die mögliche Vergiftung durch NO₂ und SO₂ wurde in M. Fleiges Masterarbeit untersucht. Für Messungen mit Stickstoffdioxid wurde mit der gleichen Crystal-Mischung, die auch bei den Oxyfuel Vorversuchen zu Verwendung kam, durchgeführt. Mit 100 ppm NO₂ im Rauchgasgemisch konnte auch über 100 h kein erhöhter Abfall des Umsatzes detektiert werden. Für SO₂ hingegen wurde, im Vergleich zu den Oxyfuel-Messungen, mit deutlich höheren Verunreinigungen von 86 ppm im Rauchgas gemessen. Hierzu wurde ein drittes Crystal-Gemisch mit 516 ppm in CO₂ verwendet, wobei davon 10 ml/min mit 50 ml/min N₂ gemischt wurden. Dies entspricht dann ca. 86ppm im Rauchgas.

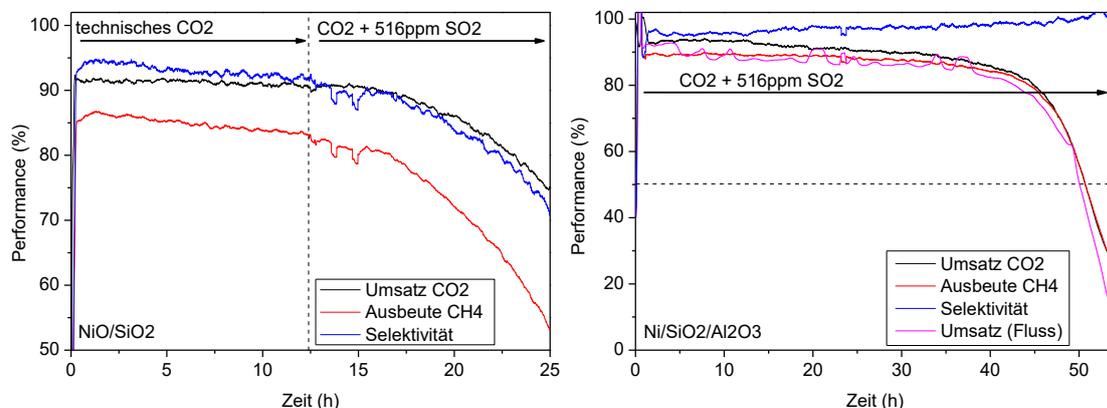


Abbildung 45 Auswirkung von SO₂ auf die Performance von NiO/SiO₂ (links) nach [Fleige 2015] und Ni/SiO₂/Al₂O₃

Nach 12,5 h Stunden wurde in Abbildung 45 (links) von technischem zu dem kontaminierten CO₂ gewechselt. Die Folge war ein rasches Absinken des Umsatzes, wobei der Versuch letztlich bei einer Ausbeute von 50 % nach weiteren 12,5 h abgebrochen wurde. M. Fleige beobachtete, dass sich nach 5 h Stunden der Abfall des Umsatzes verstärkt. Er schlussfolgerte daraus, dass zunächst der vordere Bereich der Katalysatorschüttung das SO₂ verstärkt aufnimmt und sich die Desaktivierung über die Dauer des Versuchs nach hinten ausbreitet.

An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, dass ein Bestandteil der Arbeit von M. Fleige die Messung mit realem Rauchgas aus einem Braunkohle-Heizkraftwerk war, welches selbstständig dem Kraftwerk entnommen wurde. Allerdings konnte der Umsatz und die Ausbeute nicht direkt berechnet werden, da die genaue Konzentration des Rauchgases bzw. dessen O₂-Gehaltes nicht bekannt war. Über 33 h konnte hier nur ein recht geringer und linearer Abfall des Methan-Signales von 8 % zum Anfangswert beobachtet werden, wodurch dem Autor keine direkten Aussagen über Verunreinigungen in dem Versuch möglich waren.

Nach den Versuchen von M. Fleige mit NiO/SiO₂ wurde auch mit dem Ni/SiO₂/Al₂O₃ Katalysator (0,36 g auf 6,5 g SiO₂) die Auswirkungen der Verunreinigung durch SO₂ gemessen (Abbildung 45, rechts). Ohne vorher technisches CO₂ einzuleiten wurde schon zu Beginn kontaminiertes CO₂ im Verhältnis von 10 ml/min CO₂ und 50 ml/min N₂ hinzugegeben. Der Versuch fand also mit den gleichen Eingangsbedingungen von 16,67 % CO₂ im Rauchgas statt. Hier dauerte es fast 2 Tage bis ein deutlicher Einbruch des Umsatzes eintrat. Nach weiteren 9 Stunden war der Katalysator nahezu komplett inaktiv. Die deutlich längere Versuchsdauer weist hier wieder darauf hin, dass der Ni/SiO₂/Al₂O₃ Katalysator eine deutlich größere Oberfläche als NiO/SiO₂ hat. Ähnliche Versuche wurden erst einige Zeit später mit einer Gasmischung, angelehnt an der Abgaszusammensetzung in der Zementproduktion (Zementgas), wiederholt, wobei dann zusätzlich dann noch Sauerstoff in der synthetischen Mischung enthalten war (Abbildung 47, Abbildung 48).

Bei den Versuchen mit starken SO₂-Verunreinigung zeigt sich, dass eine effektive Reinigung des Abgases für den Langzeitbetrieb notwendig wird. Allerdings ergibt sich auch die Überlegung, dass durch eine hohe Konzentration bzw. eine hohe Menge des Katalysators und vielleicht eine einfache Reduzierung des Schwefelanteils, die mitunter schon durch die Kühlung des in der Regel feuchten Rauchgases entsteht, die Langlebigkeit des Katalysators bedeutend erhöht werden könnte.

4.3.5 Zementproduktion

Die Messungen mit einer für die Zementproduktion typischen Abgaskonzentration fanden im Verlauf der Planung für neue Konzepte für die Methanisierung statt. Sie stellen für diese Arbeit eine gewisse Besonderheit dar, da sie deutlich nach den Messungen im Kraftwerk stattfanden. Zudem wurde für die Auswertung der Gaskonzentration zusätzlich das IR-Spektrometer der Technikumsanlage genutzt, welches aufgrund der Druck- und Temperaturregulierung mitunter konstantere Messwerte lieferte. In der Laboranlage wurde dafür ein zusätzlicher Bypass hinter den IR-Messkarten gelegt und der Großteil des Gasstroms wurde über die Pumpen des (Technikum-) IR-Spektrometer abgesaugt.

Da das IR-Spektrometer üblicherweise mit höheren Durchflussraten im Bereich von 800 ml/min arbeitet, wurde ein Feindosierventil zwischen der Methanisierungsanlage und dem Spektrometer eingebaut, um zu verhindern, dass in der Anlage ein Unterdruck entsteht. Zudem wurden im Vorfeld Tests mit synthetischen Produktgaskonzentrationen durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Gase bei geringen Flussraten genau gemessen werden. Es ergaben sich leichte Abweichungen, so dass für die Auswertung noch mit Korrekturformeln für die Messwerte gearbeitet wurde.

Tabelle 14 Typische Abgaskonzentration bei der Zementproduktion

Zement	CO ₂	N ₂	O ₂	SO _x	NO _x	VOC	CO
	20,79	70,99	8,12	~10ppm	~100ppm	~30ppm	~420ppm

Nach den Angaben eines Zementwerk-Betreibers (Tabelle 14) wurden als Konzentration 21 % CO₂, 8 % O₂ und 71 % N₂ gewählt, wobei die Durchflussraten entsprechend 21, 8 und 71 ml/min sind. Zusätzlich wurden 100 ml/min H₂ für die Sabatier-Reaktion und die Knallgasreaktion hinzugefügt. Der Katalysator war 0,44 g Ni/SiO₂/Al₂O₃ in ca. 7,66 g SiO₂, welcher in den 5 cm³-Reaktor eingefüllt wurde. Da hier, im Vergleich zu früheren Messungen mit Ni/SiO₂/Al₂O₃, mit ca. doppelt so großen Mengen an CO₂ und H₂ gemessen wurde, wurde auch etwas mehr Katalysator gewählt. Eine erste Messung in Abbildung 46 (links) zeigt, dass über ca. eine Stunde sowohl die Sabatier- als auch die Knallgas-Reaktion ohne Probleme abläuft. Die Reaktortemperatur wird mit 10 K mehr als die Ofentemperatur gemessen, wobei der Ofen selbst noch über die Messzeit leicht abkühlt. Die Reaktortemperatur folgt diesem Verlauf. Durch die Reaktion selber kommt es zur einer Temperaturerhöhung von 15 bis 20 K im Reaktor. Zusätzlich wurde am Ende des Versuches das Gas über den Bypass im Ofen geleitet. Dabei passierte das Eduktgas ein nur mit Sand gefülltes Rohr. Aus der gemessenen Durchflussmenge ergab sich, dass weder die Sabatier-Reaktion noch die Knallgas-Reaktion stattfand. Im Gegensatz zu den Messungen mit synthetischen Rauchgas von M. Fleige (4.3.4 Rauchgas), wurde hier das Gas nicht über eine längere Wärmestrecke geleitet. Allerdings ist wie im Abschnitt Rauchgas erwähnt, fraglich ob zündfähige Temperaturen ohne Katalysator entstehen können. Dies bestätigt umso mehr, dass die früheren Ergebnisse bezüglich der Knallgasreaktion wahrscheinlich eher aufgrund von Verunreinigungen vor dem Reaktor oder auf Nickelreste im Reaktor hervorgerufen wurden.

Mit dem gleichen Katalysatorgemisch wurde danach noch stufenweise ein Temperaturprofil über den Ofen eingestellt. Bedingt durch die Gaszusammensetzung und der durch den Messbereich und der Druckregulierung besseren Genauigkeit des IR-Spektrometers, ergaben sich in Abbildung 46 (rechts) interessante Beobachtungen bei dieser Messung. So ist das Maximum des Umsatzes im Vergleich zu früheren Messungen (Abbildung 25) leicht zu höheren Temperaturen verschoben. Ein Grund dafür ist die durch den höheren Durchfluss bedingte geringere Verweilzeit im Reaktor und die mitunter an der Messstelle erhöhte Reaktortemperatur durch die größere Menge an CO₂ und dem Sauerstoffanteil im Gas. D. h. die Reaktortemperatur wird an dieser Stelle mitunter höher gemessen. Trotzdem ist das Maximum in dem zu erwartenden Bereich von 350 °C.

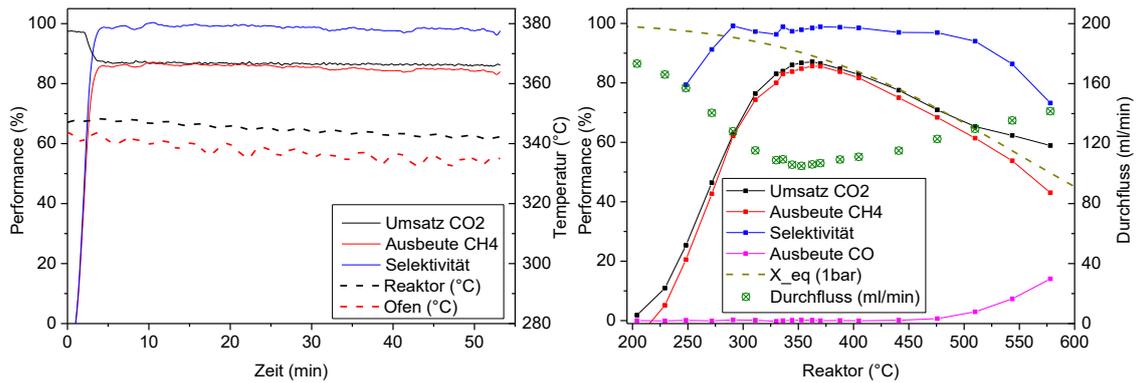


Abbildung 46 Performance für typische Zementgas-Konzentration und Temperaturabhängigkeit

Die Sabatier-Reaktion beginnt bei dieser Messung in einem Bereich von 200-225 °C. Die geringe Konzentration an CH₄ bzw. die geringen Änderungen an der CO₂ Konzentration sind nur schwer zu messen. Es ist aber hervorzuheben, dass hier die Knallgas-Reaktion schon stattfindet. Ersichtlich ist dies durch den um ca. 24 ml/min verminderten Durchfluss welcher durch das, bei der Knallgas-Reaktion entstandene und herausgefilterte Wasser, hervorgerufen wird. Über 350 °C verläuft der Umsatz an CO₂ auf der Höhe des chemischen Gleichgewichts der Sabatier-Reaktion. Ab Temperaturen über 500 °C weicht der gemessene Umsatz aber vom Gleichgewichtsumsatz ab. Der Grund ist, dass schon bei Temperaturen von über 470 °C leichte Spuren an Kohlenmonoxid gemessen werden. Durch die erhöhten Temperaturen werden die Anteile an CO₂, die nicht über die Sabatier-Reaktion zu CH₄ reagieren, über die RWGS zu CO umgewandelt. Da es sich um eine endotherme Reaktion handelt, liegt das Reaktionsgleichgewicht bei Temperaturerhöhung bei der RWGS verstärkt auf der Seite der Produkte, CO und Wasser. Auch bei dieser Messung ist leider nicht ersichtlich, ob die RWGS auch Auswirkungen auf die Ausbeute an CH₄ hat, wie in Abbildung 6 nach [Gao et al. 2012] bei Temperaturen über 500 °C zu erwarten ist. Lediglich der letzte Messwert bei 575 °C lässt dies erahnen.

Auch die Abgase in der Zementproduktion können Spuren von Schwefel enthalten. Angaben eines Zementwerk-Betreibers lassen auf Konzentrationen um die 10 ppm schließen, jedoch werden in der Regel für die Herstellung von Zement unterschiedliche Stoffe als Feuerungsmittel eingesetzt. Die Konzentration an Schwefeldioxid kann also schwanken. Durch den, zu diesem Zeitpunkt, veränderten Aufbau mit dem Technikums-IR-Spektrometer, wurde der Versuch mit Schwefelkontamination beschleunigt. Eine Desaktivierung sollte an einem Tag stattfinden, damit bei einem Ausfall, z. B. der Versorgung eines Eduktgases, das Spektrometer keinen Unterdruck in der Anlage verursacht, oder im schlimmsten Fall Wasser aus der Kühlfalle über den Durchflussmesser ansaugt. Dafür wurde zum einen die effektive Menge an SO₂ in der Eingangsgasmischung auf ca. 100 ppm erhöht und zum anderen die Katalysatormenge deutlich reduziert. In der Praxis hieß das, dass die Crystal-Mischung an 515 ppm SO₂ in CO₂ nicht zusätzlich verdünnt wurde. Mit 21 % CO₂ in 71 % N₂ und 8 % O₂ bedeutet dies eine Konzentration von ca. 100 ppm im Abgas. Der Anteil von Ni/SiO₂/Al₂O₃ wurde auf 0,1 g in 8 g SiO₂ verringert. Von den früheren Versuchen aus gesehen (Abbildung 45), konnte aufgrund der höheren Durchflussmenge und der geringeren Katalysatorkonzentration, mit einem kompletten Erliegen der Aktivität des Katalysators

innerhalb von 6 Stunden gerechnet werden. Im Versuch geschah dies allerdings deutlich schneller. In zwei Versuchen wurde die Desaktivierung des Katalysators beobachtet. Zunächst wurde schon zu Beginn das kontaminierte CO_2 in den Reaktor geleitet (Abbildung 47). Da der Umsatz aufgrund der geringen Menge an Katalysator etwas gering war, wurde versucht, diesen durch eine Erhöhung der Ofentemperatur zu steigern. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht ersichtlich, dass die Desaktivierung schon sichtbar stattfand. In den früheren Versuchen hatte die größere Katalysatormenge die Auswirkungen der Desaktivierung kompensiert, letztlich einfach nur dadurch, dass genug Oberfläche zur Verfügung stand und desaktivierte Bereich durch den Überschuss ersetzt wurden. Vom Start des Versuches dauerte es knapp 3 Stunden bis der Katalysator für die Sabatier-Reaktion nicht mehr verwendbar war.

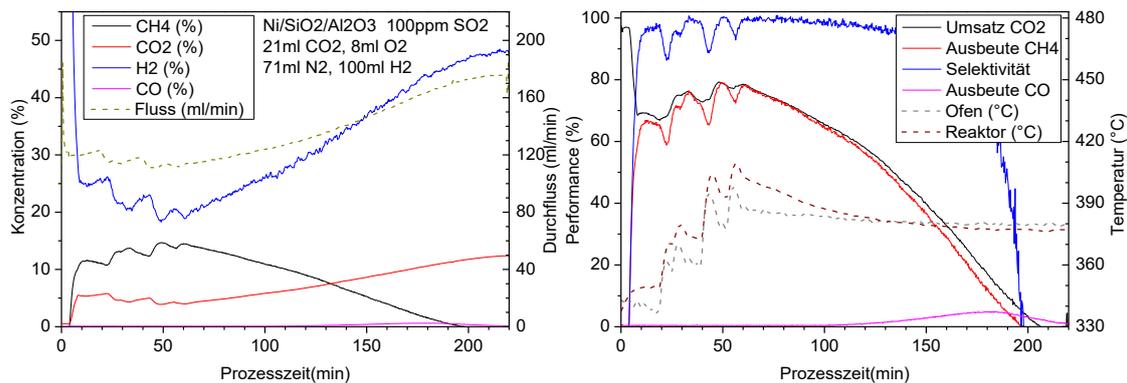


Abbildung 47 SO_2 Verunreinigung von $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Zementgas (erste Messung). (links) Konzentration und Gasdurchfluss, (rechts) Performance und Temperaturen.

Der Versuch wurde mit etwas stabileren Prozessbedingungen wiederholt. Die Katalysatorzusammensetzung war wieder die gleiche. Zuvor wurde über 5,5 h die Reaktion mit reinem CO_2 aufrechterhalten. In Abbildung 48 (links) zeigt sich selbst mit der geringen Katalysatormenge keine Änderung des Umsatzes oder der gemessenen Konzentrationen. Am Tag darauf wurde dann mit dem gleichen Katalysatormisch der Versuch fortgesetzt. Dabei wurde in den ersten zwei Stunden wieder mit reinem CO_2 gemessen und danach zum SO_2 -kontaminierten CO_2 gewechselt (Abbildung 48, rechts). Es zeigt sich praktisch sofort, dass eine Desaktivierung stattfindet. Nach eineinhalb Stunden fand in diesem Versuch keine Sabatier-Reaktion mehr statt. Geht man davon aus, dass die Reaktion mit reinem CO_2 keinen Einfluss auf die Stabilität des Katalysators hatte, so kann die etwas höhere Reaktortemperatur ein Grund für die schnellere Desaktivierung sein. Anschaulich kann es so erklärt werden, dass durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit, aktive Zentren schneller bzw. öfters frei werden und diese dann durch das Schwefeldioxid besetzt werden können. Weitere Messungen mit einer Variation der Katalysator oder SO_2 Menge im Gasstrom sind durchaus interessant, allerdings setzt dies im Idealfall auch eine konstante und über den gesamten Reaktorbereich definierte Kenntnis der Temperatur voraus. Es ist denkbar, dass sich bei einer 10 K höheren Temperatur, auch die Desaktivierung zusammen mit der Reaktionsgeschwindigkeit über die RGT-Regel verdoppelt.

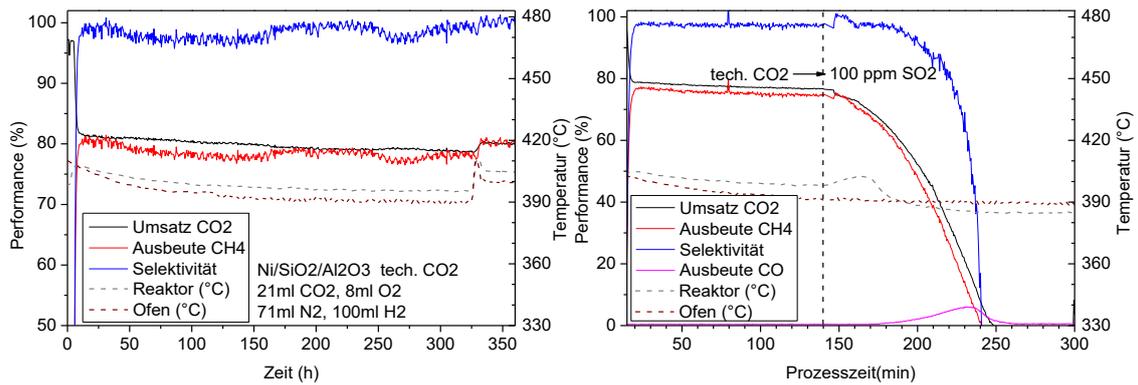


Abbildung 48 Performance über 6h reines Zementgas (links) und anschließender SO₂ Verunreinigung (rechts) (zweite Messung)

Auch wenn bei beiden Versuchen die Sabatier-Reaktion zum Erliegen kam, so zeigt doch der Durchfluss in Abbildung 47, dass die Knallgas-Reaktion dennoch stattfindet. Aktive Zentren für die Knallgasreaktion sind offenbar andere als für die Methanisierung. Wahrscheinlich ist aber auch, dass die Knallgas-Reaktion nur einmalig gezündet werden braucht, bzw. durch den Katalysator oder nur durch eine hoch poröse Oberfläche über die Adsorption von O₂ und H₂ von selber zündet. Eine kontinuierliche O₂-H₂-Reaktion über den gesamten Reaktor ist bei den herrschenden Prozessbedingungen unwahrscheinlich.

Eine weitere interessante Beobachtung ist das Auftreten eines deutlichen CO Signales während der Katalysator aufgrund der SO₂-Vergiftung schon nahezu inaktiv ist. Bereits im Abschnitt 4.2.4 Durchfluss, konnte ein CO-Signal beobachtet werden, wenn die Katalysatormenge reduziert und der Durchfluss erhöht wird. Die Desaktivierung des Katalysators durch SO₂ ist hier also äquivalent zu einer deutlichen Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche. Dies kann wiederum Aufschluss auf den Reaktionsverlauf oder Oberflächeneffekte (spezielle aktive Zentren) geben. So lässt das Vorkommen von CO hier wieder den Schluss zu, dass zunächst immer erst CO₂ zu CO umgewandelt wird bevor es weiter zu Methan reagiert.

Der Einfluss eines H₂-Überschusses wurde bereits in Abschnitt 4.2.5 Wasserstoff-Überschuss im Eduktgas für eine der Zementindustrie typischen Abgaskonzentration beschrieben, allerdings ohne einen Sauerstoffanteil. Zum Vergleich mit Abbildung 33 zeigt sich in Abbildung 49, dass der Sauerstoffanteil keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktion hat. Die Messreihen mit dem O₂-Anteil sehen etwas homogener aus. Der O₂-Anteil wurde bei dieser Messung mit H₂ für die Knallgasreaktion kompensiert. Geringe Unterschiede im Umsatz und speziell der Ausbeute sind eher auf leichte Konzentrationsunterschiede in der Eingangszusammensetzung zurückzuführen.

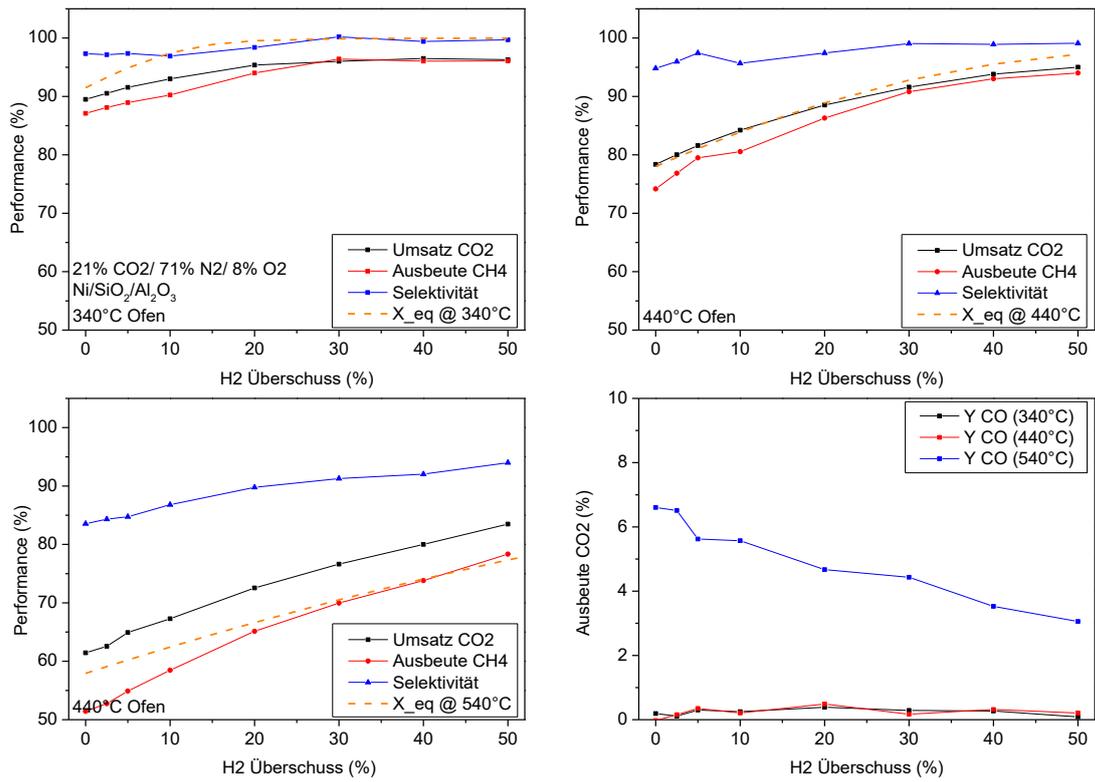


Abbildung 49 Performance bei einem H₂-Überschuss in Zementgas (mit O₂) bei verschiedenen Ofentemperaturen. (unten, rechts) CO-Ausbeute für verschiedene Ofentemperaturen.

4.4 Beispielmessungen im Technikum

Mit Hilfe der Laboranlage konnte nicht nur mit vielen synthetischen Gasmischungen gemessen werden, sondern auch mit realen Abgasen, welches in Gasflaschen abgefüllt wurden. Für den Einsatz an einem Industriestandort und der Umwandlung der Abgase ist jedoch ein System notwendig das reale Bedingungen besser reflektiert.

Für eine Technikumsanlage, und vielleicht später eine Pilotanlage, ist die zu wandelnde Gasmenge und somit der Reaktor deutlich größer. Die durch die Sabatier-Reaktion und mitunter Knallgas-Reaktion erzeugten Wärmemenge führt zu einer Temperaturerhöhung, die so nicht direkt in der Laboranlage simuliert werden kann. Die Temperaturverteilung ist dabei eine wichtige Größe, die das Design des Reaktors auch im Hinblick auf eine Wärmenutzung bestimmen kann. Beim Aufbau der Technikumsanlage wurde jedoch auf eine Abführung der Wärme bzw. auf eine zusätzliche Kühlung des Reaktors verzichtet, da dies, auch durch den modularen Aufbau der Anlage, schwer zu realisieren ist. Außerdem sollte die Methanisierung mit einem möglichst geringen Aufwand realisiert werden. Wie in Abbildung 8 zu sehen, wurde beim Aufbau der Anlage von einer Vorheizung der Eduktgase ausgegangen. Mit den eingesetzten Heizbändern konnte jedoch bei den hohen Durchflussmengen nicht die nötige Heizleistung aufgebracht werden, weshalb die Vorheizung bei den meisten Messungen nicht eingeschaltet wurde. Ist in späteren Anlagen das Vorheizen notwendig, kann ein Teil der bei der Reaktion erzeugten Wärme dafür verwendet werden.

Vor den Messungen mit realem Rauchgas, wurde einige Vorversuche im Technikum gemacht, die auch schon in der ein oder anderen Art in der Laboranlage stattfanden. Da die Gase aus Gasflaschen stammen, wurde oft nur mit einem oder wenigen Reaktorsegmenten gemessen, da sonst keine längeren Versuche ohne Flaschenwechsel hätten stattfinden können und zudem wären unnötige Kosten durch die Gasmenge entstanden. Um die Versuche möglichst vergleichbar darzustellen, wird hier der Durchfluss als Raumgeschwindigkeit angegeben. Gasmischungen wurden entweder als reine Eduktgase CO_2 und H_2 , als synthetisches Rauchgasgemisch mit Zusätzen an N_2 und O_2 , oder während der Kraftwerksphase als Rauchgas und einer entsprechenden Menge an H_2 in den Reaktor geleitet. Die Gasmenge sowie die Dimensionierung der eingesetzten MFCs war ursprünglich angelehnt an den Messungen im Labor und den dabei eingesetzten Raumgeschwindigkeiten von 600 bis 1200 h^{-1} , was reinen Eduktgasströme von 50 bis 100 ml/min durch den 5 cm^3 -Reaktor entspricht. Im Vergleich dazu ist die höchstmögliche Menge im Technikum über die MFCs je Segment mit $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ CO_2 und $2 \text{ m}^3/\text{h}$ H_2 angesetzt, also einer Raumgeschwindigkeit von 833 h^{-1} bei 10 Segmenten und 30 dm^3 Reaktorvolumen. Im synthetischen und auch realem Rauchgas wird durch den zusätzlichen Anteil an Stickstoff die Raumgeschwindigkeit auf ca. 1670 h^{-1} verdoppelt. Dabei ist dies allerdings abhängig vom eigentlichen CO_2 und O_2 Anteil im Rauchgas und der darauf basierenden Menge an Wasserstoff. In den folgenden Messungen wird hier die Gasmischung entsprechend gekennzeichnet. Des Weiteren wurden in viele Messungen der Umsatz lediglich mit dem Massenspektrometer bestimmt. Das IR-Spektrometer (Pronova, SSM 6000) stand erst kurz vor der ersten Kraftwerksphase zur Verfügung. Der Vollständigkeit halber wurden dann in späteren Messungen über beide Messverfahren ausgewertet. Dabei bestätigten sich die

Vermutung, dass im QMS der Partialdruck von CO_2 oft zu gering gemessen wird. Dadurch, dass hier der Umsatz über den Quotienten der Partialdrücke von CH_4 und CO_2 berechnet wird, ergaben sich oft Umsätzen von nahe 100 % bei milden Reaktionsbedingungen. Messungen bei denen der Umsatz nur für die QMS Messung angegeben ist, sind somit deutlich fehlerbehaftet. Ein Grund für den Fehler im QMS könnte eine nichtlineare Messung im Detektor für sehr kleine Konzentrationen an CO_2 sein. Als ein anderer Grund käme eventuell eine "Entmischung" des Gases über die eingesetzte Lochblende in Frage. So könnte durch die Größe der CO_2 Moleküls nur ein geringerer Teil in die Vakuumkammer gelangen. Entsprechend höhere und auch schwankende Rohrdrücke könnten diesen Effekt verstärken. Auch kam es zu teilweise starken Schwankungen in der detektierten Menge an CO_2 zwischen unterschiedlichen Versuchen deren genaue Ursache auch nicht komplett nachvollziehbar ist. Eine teilweise Bedeckung der Lochblende mit Wasser oder Staubpartikeln könnte hier die gemessene Zusammensetzung beeinflussen. Vom Aufbau bedingt, ist auch mit einer stärkeren Lösung des enthaltenden CO_2 im Kondensat der Kühlfalle zu rechnen, wobei dies auch Auswirkungen auf die IR-Messung hätte. Für einen Teil der Messungen wird deshalb ein IR-äquivalenter Umsatz (IR äq.) angegeben, der aus den Vergleich der QMS mit den IR-Messungen berechnet wurde. Dieser Umsatz soll dann mehr zu einer Schätzung des tatsächlichen Umsatzes, bzw. der Umsatzentwicklung dienen.

Die Reihenfolge der hier vorgestellten Messungen im Technikum ist angelehnt an das vorherige Kapitel. Es spiegelt nicht zwangsläufig eine zeitliche Reihenfolge wider, allerdings wird, falls nötig, auf den Zeitpunkt der Messung sowie entsprechend vorherrschende Versuchsbedingungen eingegangen. Ein direkter Bezug zu den Messungen im Labor soll in der Diskussion aufgestellt werden, um zu verdeutlichen, welche Auswirkungen diese auf den Aufbau der Technikumsanlage und den Ablauf der Messungen hatten.

4.4.1 Katalysatoren

Bevor ein Katalysator im Technikum Verwendung findet, wurden erste Test schon im Labor durchgeführt und anschließend mit Versuchen im Technikum begonnen. Neben dem Katalysator $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, welcher in der ersten Kraftwerksphase zum Einsatz kam, wurde in zwei Messreihen auch mit den Katalysatoren Meth 134 und Reformax 450 in der Technikumsanlage gemessen. Aufgrund der verfügbaren Menge und der Vergleichbarkeit wurde hier nur mit einem Segment gearbeitet. Für $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurden 105 g des Katalysators mit ca. 3900 g Sand mit einer Körnung von 0,5 bis 1 mm gemischt, was dann einer reinen Nickelmenge von ca. 69,5 g und einer Konzentration von ca. 1,75 wt% Nickel in der Füllung entsprach. Im Vergleich zum Labor liegt hier der Katalysator nur in der Hälfte der Konzentration vor. Von den Granulaten Meth 134 und Reformax 450 wurden 2500 bzw. 3000 g ohne Zumischung von Sand in den Reaktor gegeben. Die reine Nickelkonzentration ist somit bei Meth 134 ca. 18 wt% Nickel (450 g) bzw. bei Reformax ca. 6,0 wt% (175 g) und damit deutlich höher als beim $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Die hier gezeigten Messungen fanden in Vorbereitung auf die zweite Kraftwerksphase statt und es stand somit das IR-Spektrometer zur Verfügung. Des Weiteren wurde mit einem synthetischen Rauchgasgemisch aus 15 % CO_2 , 6 % O_2 und 79 % N_2 gemessen

und die Raumgeschwindigkeit des Gasmisches wurde von ca. 410 h^{-1} auf 1670 h^{-1} erhöht. Die drei Katalysatoren zeigen in Abbildung 50 gute bis sehr gute Umsätze, die aber durch die, bei höheren Durchflüssen entstehenden Temperaturen sinken. Die Messung mit dem IR-Spektrometer zeigt, dass der Umsatz bei Meth 134 um ca. 10 % höher ist. Eventuelle Messfehler ausgeschlossen, ist ein höherer Umsatz durch die deutlich höhere Nickelmenge im Vergleich zum Reformax 450 und $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nachvollziehbar. Zudem liegt das Meth 134 in einer dichteren Packung vor als das Reformax 450. Ein besseres Umströmen der Katalysatorkugeln kann hier nicht nur die tatsächlich nutzbare aktive Oberfläche vergrößern, sondern auch Vorteile für die Temperaturverteilung bringen und das auch im Vergleich zu der sehr dichten Schüttung bei $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Sand. Die sehr guten Ergebnisse mit dem Katalysator Meth 134 waren neben der besseren Handhabbarkeit des Granulates der Hauptgrund, ihn in der zweiten Kraftwerksphase zu verwenden.

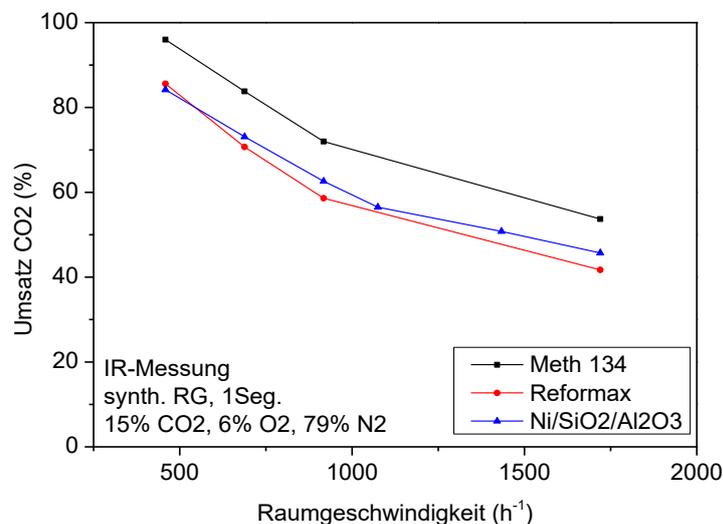


Abbildung 50 CO₂ Umsatz im Technikum in Abhängigkeit der Menge an synthetischen Rauchgas für die Katalysatoren Meth 134, Reformax 450 und $\text{Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.4.2 Katalysatormenge und Raumgeschwindigkeit

Eine der ersten systematischen Messungen, die im Technikum stattfanden, die auch in einer ähnlichen Art im Labor gemacht wurden, war die Variation der Katalysatormenge und der Durchflussmenge. Der eigentliche Ansatz dafür war hier aber Anfangs, dass die Wärmeverteilung im Reaktor über die Katalysatorkonzentration homogenisiert werden könnte. Weniger Katalysator im ersten Reaktorsegment oder am Reaktoreingang führt z. B. dazu, dass weniger Gas umgesetzt werden kann, aber dafür auch weniger Wärme entsteht. In nachfolgenden Segmenten kann dann das Gas weiter umgewandelt werden. In der Praxis ist dies mitunter nur schwer zu realisieren, da die Durchflussmenge und die genaue Gaskonzentration schwanken können. Auch ist der Gleichgewichtsumsatz temperaturabhängig, wodurch selbst in einem Langzeitversuch die Temperaturen an einer Messstelle schwanken können, wenn an diesem Punkt durch die hohe Temperatur der Umsatz einbricht.

In dieser Versuchsreihe wurde die Katalysatorkonzentration an Ni/SiO₂/Al₂O₃ in Sand variiert und schrittweise die Eingangsmenge an CO₂ und H₂ erhöht. Der Katalysator wurde dabei in Konzentrationen von 5, 21, 105, 210 und 440 g mit Sand vermischt. Die Darstellung in Abbildung 51 bezieht sich auf die reine Nickelmenge (66 wt%), da zudem Werte für Reformax (175 g) und Meth 134 (450 g) eingetragen sind. Die Temperaturen T1 bis T3 sind die Temperaturmessstellen, mit T1 in der Mitte am Segmenteingang und T3 nahe der Wand am Segmentausgang (Abbildung 9). Bei der Messung zeigte sich, dass nur bei sehr geringen Konzentration des Katalysators von hier lediglich 3,3 g Nickel in 3900 g Sand, der Umsatz deutlich einbricht. Bei dieser Konzentration sinken bei einer Erhöhung der Durchflussmenge die Temperaturen im Segment, da hier die Mischung vielmehr durch das Gas gekühlt wird, als dass eine Heizwirkung durch die bei der Reaktion erzeugten Wärme auftritt. Die Temperaturen sanken hier so weit, dass die Reaktion zum Erliegen kam. Schon ab einer Nickelmenge von ca. 14 g in 3900 g Sand ist der Einfluss der Katalysatormenge schnell trivial, da sehr schnell die für die Reaktion dieser Gasmenge notwendige aktive Oberfläche erreicht wird. Bei einer Menge von ca. 69 g Nickel in der Mischung wird das Umsatzmaximum erreicht und bleibt bei erhöhter Katalysatormenge nahezu konstant. Nur beim dem höchsten Durchfluss ist keine deutliche Aussage machbar, da der Umsatz auch bei höheren Nickelmengen zu schwanken scheint.

Die Produzierte Wärmemenge reicht bei einer geringen Raumgeschwindigkeit von 208 h⁻¹ nicht aus, um Auswirkungen auf die unterste Reaktortemperatur T3 zu haben. Konstante 350 °C bedeuten hier, dass der Reaktor noch über die Heizbänder beheizt wird. Erst bei Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeiten nehmen die Temperaturen im Reaktorsegment schnell zu. Schon bei 417 h⁻¹, was der Hälfte der angesetzten Menge je Segment entspricht, steigt die Temperatur im oberen Messpunkt auf nahezu 500 °C und dies bereits bei relativ geringen Konzentrationen an Katalysator. Auch ist ersichtlich, dass deutliche Temperaturgradienten von bis zu 150 K vom Reaktoreintritt/Mitte T1 zum Reaktorausgang/Rand T3 auftreten. Der Großteil der Reaktion und der Wärmentwicklung findet also am Reaktoreintritt statt. Da der untere Teil des Reaktors nicht so aktiv ist, ist die Temperatur hier geringer. Die Temperatur an den beiden unteren Messstellen ist aber auch geringer, da durch ihre geringere Entfernung zum Reaktorrand die Wärmeübertragung nach außen besser ist, bzw. ein Temperaturgradient von Reaktormitte zum Reaktorrand besteht.

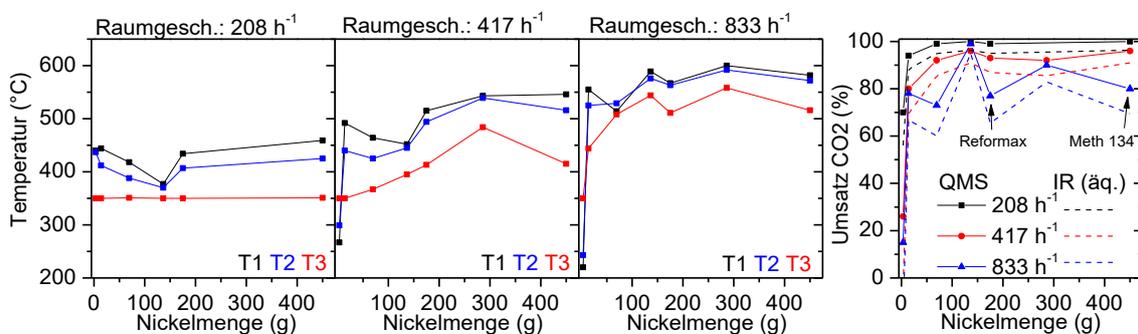


Abbildung 51 Temperaturverhalten (links) und Umsatz (rechts) bei Variation der Katalysatormenge und der Raumgeschwindigkeit. „IR (äq.)“ ist eine Schätzung der IR-Messwertes über einen Vergleich mit dem QMS-Werten.

Der Temperaturunterschied zwischen den Messpunkten wird bei einer weiteren Erhöhung der Durchflussmenge auf 833 h^{-1} wieder geringer, da zwangsläufig mehr Katalysatormaterial aktiv ist und mehr Wärme erzeugt wird. Die Temperatur an allen Messstellen steigt zudem deutlich und liegt im Bereich von 500 bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für Nickelmengen ab 69 g. Der Wärmetransport über den Gasstrom trägt wahrscheinlich hier auch dazu bei, dass die Temperaturen relativ homogen sind und wird beim Einsatz von mehr Segmenten in anderen Versuchen einen Teil des Temperaturprofils bestimmen.

Dadurch, dass sich zwei Konzentration auf Messungen mit Meth 134 und Reformax 450 beziehen, ergeben sich bei diesen Messpunkten starke Schwankungen im Umsatz und in den Temperaturen, die am deutlichsten bei Raumgeschwindigkeiten von 833 h^{-1} auftreten. Durch ihre Granulatform kommt es hier zu Unterschieden im Strömungsverhalten und der Temperaturübertragung, die zu diesen Schwankungen führen.

Es zeigt sich sehr deutlich, dass hohe Umsätze schon bei relativ geringen Katalysatormengen von 69g Nickel bzw. $105 \text{ g Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in 3900 g Sand erreicht werden. Aus diesem Grund wurde dieses Mischungsverhältnis für die meisten Vorversuche und in der ersten Kraftwerks-Messphase verwendet. Auch sollte so sichergestellt werden, dass noch höhere Temperaturen über 600°C im ersten Segment vermieden werden, gerade wenn der Durchfluss entsprechend bei 5 Segmenten deutlich höher ist. Auf die Temperaturentwicklung in den Segmenten wird u.a. im Abschnitt 4.4.4 Temperaturverhalten deutlicher eingegangen.

4.4.3 Druckerhöhung

Auch im Technikum fanden Tests mit einer leichten Druckerhöhung im Reaktor statt. Mit einem manuell geregelten Rückdruckventil, welches über ein Barometer verfügte, konnte in einem Experiment der Druck zu mindestens über einen geringen Bereich reguliert werden. Da die Druckregulierung über die Kühlfalle stattfand, konnte der Druck nicht über 5 bar erhöht werden, da sowohl an der Kühlfalle als auch an den Verbindungen der Reaktorsegmente, geringe Mengen Gas austrat. Drei Reaktorsegmenten wurden jeweils mit $105 \text{ g Ni/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in 3900 g Sand gefüllt. Die in Abbildung 52 angegebene Raumgeschwindigkeit von 277 h^{-1} an CO_2 und H_2 bezieht sich dabei auf den Normaldruck von 1 bar. An sich ist zu sehen, dass der Umsatz tatsächlich steigt, und mit ihm auch die Reaktortemperatur. Es ist jedoch nicht ganz auszuschließen, dass die Temperaturerhöhung nicht nur aufgrund der Dauer des Versuches auftrat. Gerade die Temperatur im oberen Segment steigt mit dem Druck an. Aufgrund des geringen Durchflusses ist die Temperatur im hinteren Segment noch bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$, eine Reaktion findet also hier kaum noch statt und das Segment wird deshalb noch geheizt. Das mittlere Segment weist, dadurch dass die Temperatur bei 3 bar geringer als bei 1 bar oder 5 bar ist, während der Messung ein irreguläres Verhalten auf. Auch wenn hier nur mit dem Massenspektrometer gemessen wurde, sind doch die gemessenen Umsätze nachvollziehbar, gerade wenn man die hintere Reaktortemperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ als eine für den Gleichgewichtsumsatz charakteristische Temperatur sieht. Normiert man die QMS-Messung auf (spätere) IR-Messungen (IR äq.), so ergeben sich geringe Umsätze

die mehr mit Reaktortemperaturen von ca. 400 °C korrespondieren. Die Art der Druckregulierung war hier eher improvisiert, zeigt aber durch eine Umsatzerhöhung von ca. 5 % gut, dass eine Reaktion unter erhöhten Druck recht sinnvoll ist, soweit sie nicht mit einem erhöhten Investitions- und Energieaufwand verbunden ist. Auf weitere Druckversuche unter höheren Durchflüssen wurde verzichtet, da die Kühlfalle das Produktgas nicht genug kühlte und hohe Temperaturen und Feuchtigkeit die Druckmesstechnik des Rückdruckventils beschädigt hätte.

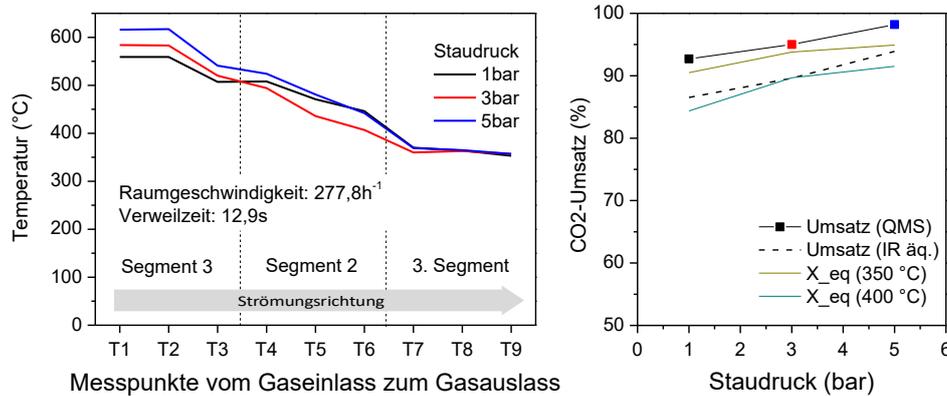


Abbildung 52 Temperaturverhalten (links) und Umsatz (rechts) bei einer Druckerhöhung über drei Segmente mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ und Raumgeschwindigkeiten von 277 h⁻¹ an CO₂ und H₂

4.4.4 Temperaturverhalten

Das Temperaturverhalten stand im Fokus von vielen Messungen, sei es mit den reinen Eduktgasen H₂ und CO₂, synthetischen Rauchgas mit variabler O₂-Konzentration oder eben realen Rauchgas. Darüber hinaus ist die Temperaturentwicklung in den Segmenten von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Neben der eigentlichen Gaszusammensetzung und der Raumgeschwindigkeit, kann auch die Art und die Länge des Reaktors Auswirkungen auf den Umsatz haben. Aufgrund des modularen Aufbaus der Technikumsanlage konnten Messungen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Segmenten gemacht werden. Mit den reinen Eduktgasen CO₂ und H₂ wurde in Abbildung 53 bei der maximal vorgesehenen Raumgeschwindigkeit von 833 h⁻¹ mit einem, drei und fünf Segmenten gemessen. Der Katalysator war hier wieder 105 g Ni/SiO₂/Al₂O₃ je Segment, mit einer Konzentration von 69 g Nickel in 3900 g Sand. Die Versuche fanden jeweils so lange statt, bis sich stabile Temperaturen eingestellt hatten.

Die Temperaturen sind in Abbildung 53 entlang ihrer Strömungsrichtung durchnummeriert, mit drei gemessenen Temperaturen je Segment. Obwohl die Raumgeschwindigkeit konstant ist, sinkt der Umsatz um nahezu 20 %, wenn die Segmentanzahl erhöht wird. Anhand der Temperaturverteilung wird der Grund hierfür allerdings nicht unmittelbar klar. So sind im letzten Segment (Segment 1) die Temperaturen relativ identisch. Bei genauer Betrachtung zeigt in Segment 1 nur der obere und in der Mitte liegende Messpunkt 13 ein zu erwartendes charakteristisches Verhalten, in dem die Temperatur bei 5 Segmenten mit ca. 100 K deutlich höher ist als bei einem Segment. Für die Segmente 2 und 3 weist auch wieder nur die obere Temperatur (Messpunkt 10 und 7) ein konstantes Verhalten auf. Die

Temperaturdifferenz zwischen den Messpunkt oben/Mitte und den äußeren Messpunkten ist bei der Messung mit 5 Segmenten gerade in den hinteren Segmenten (Segment 1, 2 und 3) sehr stark ausgeprägt, und erreicht bis zu 100 K. Dem steht gegenüber, dass gerade die Temperaturen in dem ersten Segment in dem das Gas eintritt, relativ homogen sind, da hier mitunter ein Großteil der Reaktion stattfindet und der Katalysator über das gesamte Segment aktiv ist. Nur für die 3-Segmente-Messung ist ein recht linearer Abfall der Temperatur über die Segmente zu erkennen.

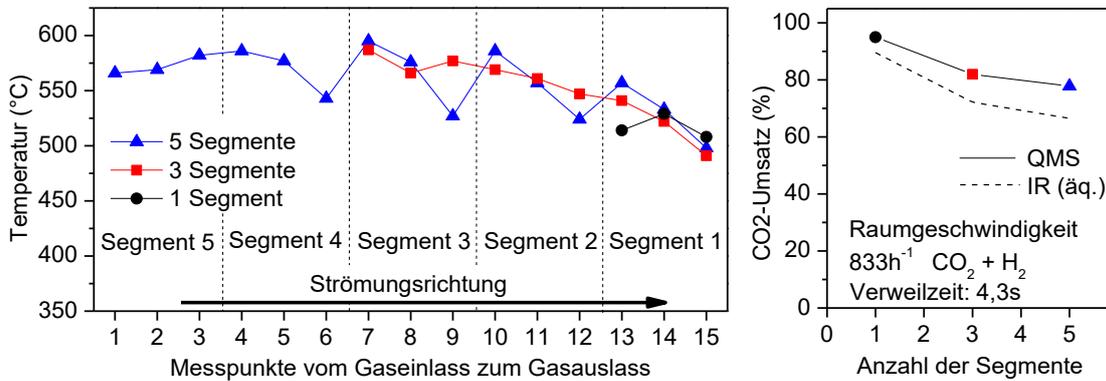


Abbildung 53 Temperaturentwicklung (links) und Umsatz (rechts) bei unterschiedlicher Segmentanzahl und den reinen Edukten CO₂ und H₂

Der Umsatz lässt sich, selbst wenn er auf die IR-Messung normiert wird, nur schwer zu einer Temperatur zuordnen. Angenommen es wird ein Reaktionsgleichgewicht erreicht, dann entspricht ein Rückgang des Gleichgewichtsumsatzes von 89 auf 66% ein Temperaturanstieg von 360 auf 500 °C bei 1bar. Da fast alle gemessenen Temperaturen über 500°C liegen, ist dies kaum nachzuvollziehen. Die gemessenen Umsätze lassen sich hier offenbar keiner für das Gleichgewicht charakteristischen Temperatur zuordnen. Dies wirft die Frage auf, in wie weit der Umsatz von der Katalysatortemperatur oder der eigentlichen Gastemperatur bestimmt wird, oder ob überhaupt ein klarer Unterschied zwischen den beiden Temperaturen auszumachen ist. Auch wenn die Raumgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit im Reaktor bei den drei Messungen identisch war, so ist die eigentliche Strömungsgeschwindigkeit, also das Gasvolumen bezogen auf den Reaktorquerschnitt, doch deutlich unterschiedlich und steht einem gewissen Strömungswiderstand aufgrund der Katalysatorschüttung gegenüber. Der Gasstrom durch die Segmente kann durch den erhöhten Strömungswiderstand je nach Segmentanzahl anders verlaufen und so zu den Unterschieden zwischen den inneren und äußeren Temperaturen im Segment führen.

Die Abbildung 54 zeigt eine weitere Messung mit 5 Segmenten, in der die Raumgeschwindigkeit an Eduktgasen schrittweise erhöht wurde. Der Katalysatormischung ist 105 g Ni/SiO₂/Al₂O₃ in 3900 g Sand je Segment. Es ist hier klar zu sehen, dass die Temperatur zunächst nur in den vorderen Segmenten, beim Reaktoreintritt, steigt. Bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten liegt die Temperatur in den hinteren Segmenten noch bei 350°C und somit werden diese noch beheizt. In Schrittweise Erhöhung des Durchflusses führt auch hier zu einer schrittweisen Erhöhung der Temperatur. Neben der mittleren Segmenttemperatur ist zudem noch die maximale Temperaturdifferenz zwischen den Segment-Messpunkten über Fehlerbalken eingezeichnet. Der Temperaturgradient ist vor allem für das obere Segment sehr gering,

weil hier bei hohen Raumgeschwindigkeiten wieder der Großteil der Reaktion stattfindet und die meiste Wärme erzeugt wird. Im Vergleich dazu sind die Temperaturunterschiede in Segment 4 und 3 deutlich stärker ausgeprägt, da sie, abhängig von der Raumgeschwindigkeit, nur noch einen Teil des Eduktgases umwandeln. In den letzten beiden Segmenten (2 und 1) sind die Temperaturunterschiede wieder sehr gering. Denkbar ist, dass hier die eigentliche Temperaturerhöhung größtenteils nur noch durch das heiße Produktgas stattfindet und nicht durch die Sabatier-Reaktion selber. Zudem ist in diesem Zusammenhang noch darauf hinzuweisen, dass diese Versuche zwar über mehrere Stunden stattfinden, sich aber aufgrund der Größe der Segmente homogene oder zu mindestens stabile Temperaturen nur sehr langsam ausbilden. Bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit ist ab ca. 200 h^{-1} kaum noch eine deutliche Änderung der mittleren Segmenttemperatur im oberen Segment zu verzeichnen. Wie auch in den hinteren Segmenten, bleiben hier alle Temperaturen unter 600°C . Der sinkende Umsatz führt zusammen mit dem Wärmeverlust nach außen oder über den Gasstrom zu einem Gleichgewicht an erzeugter und abgegebener Wärme. Später Messungen werden zeigen ob diese obere "Temperaturgrenze" nur für reines CO_2 gilt, oder auch für synthetisches und reales Rauchgas. Ab einer Raumgeschwindigkeit von über 600 h^{-1} liegen auch die Temperaturen in den hinteren Segmenten über 350°C . Dies bedeutet, dass ab diesem Zeitpunkt der Reaktor nicht mehr extern geheizt wird, sondern die gesamte Sabatier-Reaktion selbsterhaltend abläuft. Im Idealfall braucht dann keine zusätzliche Energie mehr aufgewendet zu werden damit der Prozess weiter stattfindet.

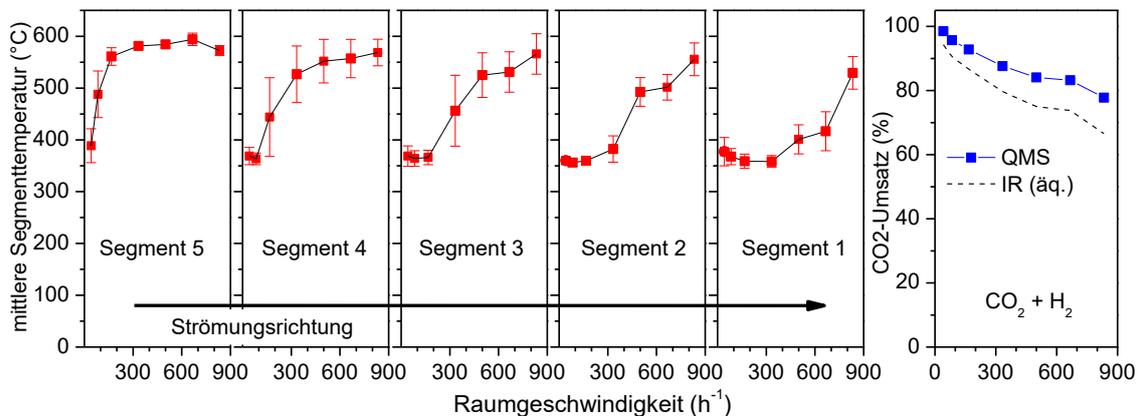


Abbildung 54 Temperaturentwicklung (links) und Umsatz (rechts) bei Durchflusserhöhung an CO_2 und H_2 für 5 Reaktorsegmente.

Dennoch fällt auch in diesem Versuch der Umsatz stark ab, was wieder auf die erhöhten Reaktortemperaturen zurückzuführen ist. Bei 833 h^{-1} liegen auch hier, ähnlich zur Abbildung 53, alle Temperaturen über 500°C . Ein Rückgang im Umsatz von 20 bis 30 % macht im Fall von reinem CO_2 offenbar eine Kühlung des Reaktors notwendig. Basierend auf dem IR-äquivalenten Umsatz entspricht ein Abfall von ca. 90 auf 66 % einer Temperaturerhöhung von 350 auf 500°C im Reaktor. In dem Fall sind die niedrigsten mittleren Temperaturen in den hinteren Segmenten repräsentativ für einen erreichten Gleichgewichtsumsatz.

4.4.5 Synthetisches Rauchgas

Die Temperaturverteilung im Reaktor wird jedoch auch entscheidend durch die Gaszusammensetzung bestimmt. Deshalb wurden einige Messungen mit synthetischem Rauchgas gemacht und zudem die Auswirkungen der Verdünnung durch Stickstoff und der Knallgas-Reaktion mit Sauerstoff untersucht.

Abbildung 55 zeigt eine Zusammenfassung mehrerer Messungen mit einem Reaktorsegment und synthetischem Rauchgas für den Ni/SiO₂/Al₂O₃ Katalysator. Der O₂-Anteil in diesen Messungen wurde schrittweise von 0 bis auf 10 % erhöht. Stickstoff ist mit einer Konzentration von ca. 80 % vorhanden, stellt also den größten Teil des Gasgemisches dar. Die Raumgeschwindigkeit betrug 1600-1800 h⁻¹. Der Sauerstoff wurde nur bei der Messung mit 10% O₂ mit dem für die Knallgas-Reaktion nötigen Wasserstoff kompensiert. Bei den Messungen ohne Kompensation hat der fehlende Wasserstoff folglich einen gewissen Anteil an der Temperaturentwicklung und beeinflusst zudem den erreichten Umsatz.

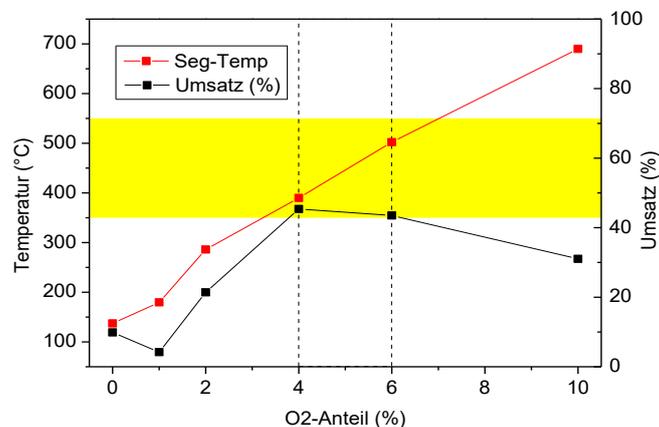


Abbildung 55 Auswirkung des O₂-Anteils im synthetischen Rauchgas auf die Temperaturen und den Umsatz. Der Bereich 4-6 % O₂ bezieht sich auf Konzentrationsangaben in realem Rauchgas.

Es ist zu erkennen, dass bei geringer Konzentration von Sauerstoff die Reaktortemperatur deutlich fällt. Bei 2 % oder weniger beträgt die mittlere Segmenttemperatur weniger als 300 °C, womit ein deutlicher Kühleffekt durch den Stickstoff im Rauchgas zu bemerken ist. Die Sabatier-Reaktion kommt in diesem Fall zum Erliegen und die erzeugte Wärme durch die Knallgas-Reaktion reicht nicht aus um die Temperaturen stabil zu halten. Bei mehreren Segmenten würde durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit der Kühleffekt vor allem im oberen Segment noch verstärkt werden und kann dann nicht durch die Segmentheizung kompensiert werden. Ab einer Sauerstoffkonzentration von 4 % lassen sich stabile Temperaturen über 350 °C erreichen. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt dabei die Segmenttemperatur relativ linear. Ab Konzentrationen von über 8 % ist davon auszugehen, dass die Reaktortemperaturen über 600 °C steigen können. Weitere Versuche mit 5 Segmenten zeigten, dass sich der Großteil dieser Beobachtungen auf das obere Segment beschränkt. D.h. die Knallgasreaktion findet nur im Reaktoreintritt statt und ein eventuell abgekühltes Segment dient im besten Fall noch als eine Art Vorheizung für die nachgestellten Segmente. In Praxis bedeutet somit eine starke Verdünnung des CO₂ bei

gleichzeitigem Sauerstoffmangel, dass für eine stabile Reaktion doch eine Vorheizung nötig ist. Es wäre zudem denkbar, dass unabhängig von Sauerstoffgehalt die Wärme der Knallgasreaktion direkt zum Vorheizen des Gases verwendet wird, z.B. durch einen geeigneten Katalysator in der Vorheizung.

Legt man sich nun auf realistische Rauchgaskonzentrationen fest, so ist es sicherlich hilfreich zu sehen, in wie weit sich das synthetische Rauchgas von einer Messung mit reinem CO_2 unterscheidet. In Abbildung 56 wurde hierfür wieder die Raumgeschwindigkeit schrittweise erhöht. Bei der Messung dem Meth 134 Katalysator in einem Segment wurde eine Konzentration von 15 % CO_2 , 6 % O_2 und 79 % N_2 gewählt. Bedingt durch den recht hohen Sauerstoffanteil ist die Temperatur im Segment selbst für relativ geringe Durchflüsse recht hoch und erreicht selbst bei ca. 400 h^{-1} im Maximum eine Temperatur von 550°C . Dabei ist wieder ein höherer Temperaturgradient von rund 100 K zwischen den oberen und unteren Temperaturmessstellen zu verzeichnen, der verglichen mit Abbildung 53 und Abbildung 54 sicherlich durch die Knallgasreaktion noch verstärkt wird. Wie auch schon in anderen Messungen zu sehen, nimmt die Temperaturdifferenz bei erhöhter Raumgeschwindigkeit ab, genauso wie auch der Umsatz. Hier konnte sowohl mit dem QMS als auch mit den IR-Spektrometer gemessen werden. Von einem Gleichgewichtsumsatz ausgehend, sind die mit dem IR-Spektrometer gemessenen Umsätze realistisch für die gemessenen Temperaturintervalle (siehe Abbildung 4).

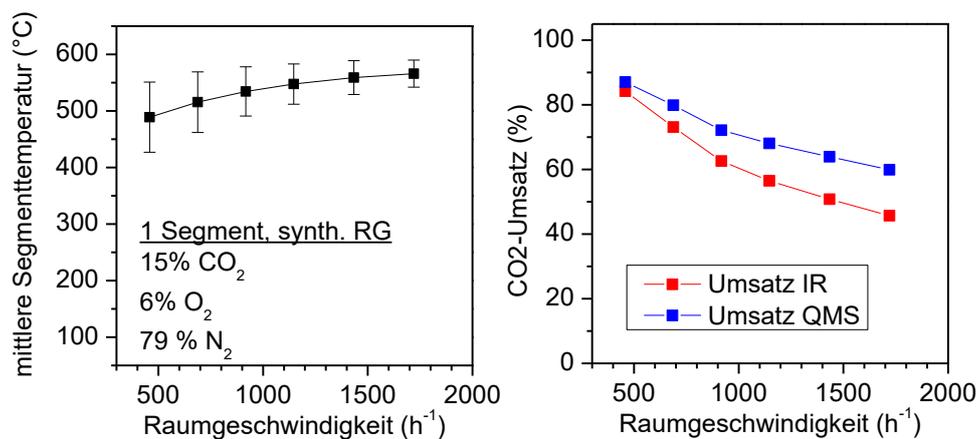


Abbildung 56 Temperaturentwicklung (links) und Umsatz (rechts) bei einer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von synthetisches Rauchgas bei einem Segment mit Meth 134

4.4.6 Messung mit realem Rauchgas

Innerhalb von zwei Messphasen konnte am Kraftwerk Schwarze Pumpe auch mit realem Rauchgas gemessen werden. Dabei stellte die Bereitstellung des Rauchgases bzw. dessen Verdichtung über Kompressoren ein Problem dar, das langezeitmessungen und Messungen mit Durchflüssen von $30 \text{ m}^3/\text{h}$ Rauchgas kaum ermöglichte. Das entnommene Rauchgas war bei Temperaturen von über 60°C mit Wasserdampf gesättigt und das Wasser wurde deshalb über eine Kühlstrecke, Zyklonfilter (Fliehkraftabscheider) und Partikelabscheider auskondensiert. Neben dem Problem der Leckbildung bei der Entnahme und Kühlung des Rauchgases, und dem teilweisen

Einsaugen von Umgebungsluft, wurde auch über die Kühlung und dem Kondensat ein Teil des CO₂ entfernt. Dies erklärt die geringe Konzentration an CO₂ von ca. 13 % im Rauchgas. Ein Vergleich mit den Angaben des Betreibers Vattenfall (Tabelle 15) ergab nicht nur eine geringere CO₂-Konzentration. Mit dem Massenspektrometer konnte zudem kein SO₂ detektiert werden. Eine Vergleichsmessung im Labor ergab eine Nachweisgrenze von unter 25 ppm SO₂. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass der Großteil des Schwefels über die Kondensation als schweflige Säure ausfiel.

Tabelle 15 Gaskonzentration des Rauchgases in Schwarze Pumpe

	Vol.% aus Werksangaben	Vol.% (aus IR und QMS Messungen)
CO ₂	15,5	12-13
O ₂	6	4-6
N ₂ + H ₂ O-Dampf	78,5	≈ 80
SO ₂	63 ppm	< 25 ppm
NO _x	46 ppm	-

Zu Beginn der zweiten Messphase am Kraftwerk fanden Messungen mit allen 10 Segmenten, gefüllt mit Meth 134 und mit relativ hohen Durchflüssen an Rauchgas statt. In Abbildung 57 sind die einzelnen Temperaturen für jedes Segment in den beiden Türmen eingezeichnet. Der Durchfluss wurde in diesem Versuch schrittweise gesteigert, wobei dann Durchflüsse von bis zu 27 m³/h Rauchgas erreicht wurden. Es zeigt sich, wie schon in den Vorversuchen, dass die Reaktortemperaturen mit zunehmender Raumgeschwindigkeit steigen. Entsprechend sinkt auch hier wieder der Umsatz. Der Temperaturverlauf ist dabei bei beiden Türmen sehr ähnlich. Turm 1 weist allerdings um 50 K erhöhte Temperaturen auf, was auf eine höhere Durchflussrate in diesem Turm hindeutet. Das Gas wird vor dem Reaktoreintritt über ein T-Stück auf die beiden Türme verteilt. Durch Unterschiede in der Befüllung und Verteilung des Katalysators in den Segmenten sind leicht unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten wahrscheinlich.

Im Vergleich zur Messung mit synthetischem Rauchgas in Abbildung 56, können gerade zu Beginn des Versuches bei einer Raumgeschwindigkeit von 415 h⁻¹ hohe Umsätze von nahezu 90 % im IR-Spektrometer gemessen werden. Entsprechend sind auch die Temperaturen in den unteren Segmenten mit 350 °C gering. Schon eine Verdopplung der Raumgeschwindigkeit, führt zu einem deutlichen Anstieg aller Temperaturen und einen Abfall des Umsatzes um 15 %. Dennoch sind die erzielten Umsätze selbst bei höheren Raumgeschwindigkeiten besser, als im Versuch mit einem Segment. Wird wieder das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes vorausgesetzt, so sind nur die niedrigsten Temperaturen, welche generell am Reaktorrand zu finden sind, repräsentativ für den jeweiligen erreichten Umsatz. Der berechnete Gleichgewichtsumsatz "X_{eq}", der in Abbildung 57 eingezeichnet ist, bezieht sich aus den Temperaturen T15 und T30 im Reaktorausgang und folgt den IR-Umsatz recht genau. Dennoch wurden in diesem Versuch Temperaturen gemessen, die deutlich über 600 °C liegen, und somit zu verstärkten Nebenreaktionen und einem möglichen Sintern des Katalysators führen können.

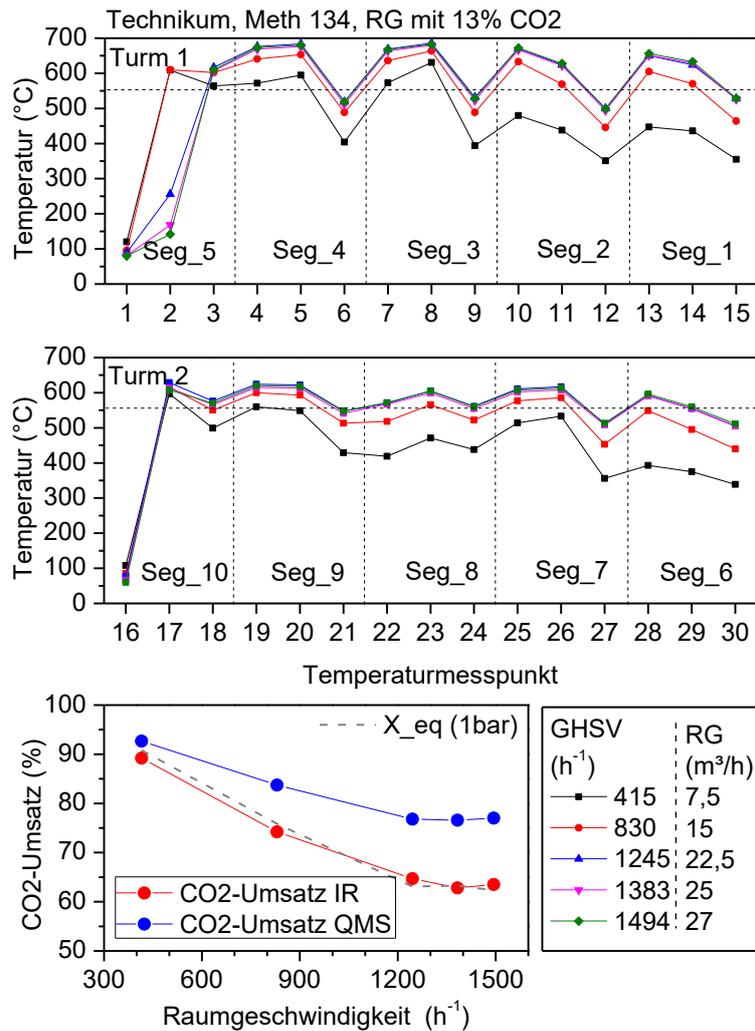


Abbildung 57 Umsatz und Temperaturverhalten mit realem Rauchgas und Variation der RG-Menge im Technikum.

Allgemein stellte die Temperaturerhöhung in den Segmenten das größte Problem für das Erreichen eines hohen Umsatzes dar. Selbst bei gleichbleibenden Raumgeschwindigkeiten ist ein kontinuierlicher Abfall des Umsatzes über die Versuchszeit zu erkennen, der allein auf die zum Teil langsame Temperaturerhöhung zurückzuführen ist. Abhängig vom Katalysator kam es zusätzlich auch zur Bildung von Kohlenmonoxid bei höheren Temperaturen. Abbildung 58 zeigt eine Messung mit Ni/SiO₂/Al₂O₃, die während der ersten Messphase am Kraftwerk gemacht wurde. Unter der Annahme, dass die Bildung von CO die einzige Nebenreaktion ist, lässt sich hier entsprechend eine Ausbeute an CH₄ formulieren, die dann unterschiedlich vom CO₂-Umsatz ist. Mit 5 Segmenten und einer Raumgeschwindigkeit von 1670 h⁻¹ wird nach 20 Minuten ein maximaler Umsatz von ca. 75 % erreicht, welcher danach rasch auf ca. 60% sinkt. Zusätzlich sinkt die Ausbeute stärker, da größere Mengen an CO entstehen. Die Segmenttemperaturen sind zwar in den oberen Segmenten relativ gleich, aber über die Dauer des Versuches steigen gerade die Temperaturen in den hinteren Segmenten um ca. 150 K. Die Bildung von CO wird zum Anfang des Versuches offenbar durch die niedrigen Temperaturen am Reaktorausgang gehemmt bzw. das CO weiter zu Methan umgewandelt. Zudem ist wieder zu erkennen, dass der Umsatz durch die niedrigen

Temperaturen am Rektorausgang definiert wird. In der zweiten Messphase, mit dem Meth 134 Katalysator, fand eine deutlich nachweisbare Bildung von CO nicht statt, und die gemessene Konzentration an CO blieb unter 0,1%.

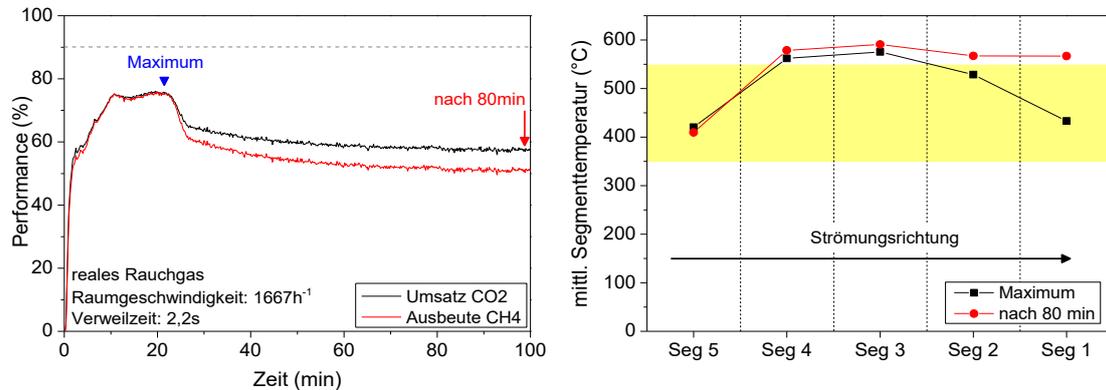


Abbildung 58 Entwicklung des Umsatzes, der Ausbeute und der Temperatur über die Versuchszeit mit realem Rauchgas und Ni/SiO₂/Al₂O₃.

Gasproben, die innerhalb der zweiten Messphase genommen wurden und von der Lausitzer Analytik GmbH (LAG) ausgewertet wurden, bestätigten, dass sich bei den Versuchen mit Meth 134 im Produktgas nur ein geringer Anteil an CO befand (Tabelle 16). Zudem wurde von der LAG die CH₄ Konzentration im Mittel um 0,7 % etwas höher bestimmt, was gerade bei geringen Umsätzen und Verdünnung einen bis um 5 % höheren Umsatz bedeutet. Die Sauerstoffkonzentration, die im reinen Rauchgas nur über das Massenspektrometer geschätzt werden konnte, wurde von der LAG generell mit 2 % mehr gemessen. Bei der Probenentnahme hinter dem IR-Spektrometer oder im IR-Spektrometer selber könnte ein Teil Luft mit eingesogen worden sein, was die doch recht konstante Differenz in der Messung erklärt. Die CO₂ Konzentration konnte nach dieser Messung mit einer ausreichenden Genauigkeit gemessen werden.

Tabelle 16 Vergleich der Konzentrationen von interner Messung (IR) und Messungen der LAG

Nr.	RG (m ³ /h)	IR-Analyse (Vol-%)					QMS	Analysen VPC/LAG (Vol-%)					
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	N ₂
1	RG-in	-	12,65	-	-	3,94	-	13,4	<0,1	-	6,6	80,0	
2	7,5	10,21	1,42	0,01	10,85	0,00	11,0	1,50	<0,1	8,00	2,0	77,5	
3	15	6,33	4,02	0,01	17,62	0,00	7,10	4,00	<0,1	15,0	1,8	72,1	
4	22,5	6,85	3,75	0,01	21,04	0,00	7,50	3,80	<0,1	18,7	1,9	68,6	
5	26	3,7	4,63	0,04	22,83	0,00	4,40	4,70	<0,1	20,4	1,9	68,0	

Es wurde hier bei dem Vergleich davon abgesehen die Querempfindlichkeit des Wasserstoffmesswert im IR-Spektrometer (bzw. WLD) über Korrekturformeln auszugleichen. Der Methangehalt und die Restfeuchtigkeit des Produktgases führen hier zu leicht höheren Messwerten. Da jedoch und gerade deswegen die H₂-Konzentration nicht für die Auswertung genutzt wurde, hat dieser Umstand nur eine geringe Relevanz.

4.4.7 H₂-Überschuss

Während der zweiten Messphase wurde zudem versucht, die durch die Temperaturerhöhung geringen Umsätze anzuheben, indem zusätzlicher Wasserstoff hinzugegeben wurde (Abbildung 59). In einer zweiten Messreihe wurde zudem eine H₂-Unterdosierung durchgeführt, wobei in dem Fall, dadurch wie die Messdaten ausgewertet wurden, keine Steigerung zu erwarten ist. Durch den Entzug an H₂ haben wir einen Überschuss an CO₂. In der Berechnung (3.3 Datenauswertung, Gl. (3.3.4)) tritt die CO₂ Konzentration im Produktgas nur im Nenner auf. Der Umsatz müsste in dem Fall besser auf H₂ bezogen werden. Ein Überschuss an H₂ steigert allerdings den Umsatz deutlich und es werden hier nahezu 100 % Umsatz erreicht. Geht man davon aus, dass ein Gleichgewichtsumsatz erreicht wird, so kann man dem Umsatz bei 0 % Überschuss einer charakteristischen Temperatur zuordnen. Für die IR-Messung ist dies hier ca. 490 °C. Unter der Voraussetzung, dass nun, bei einer Erhöhung der H₂-Menge, die Temperaturen in den Segmenten relativ stabil bleiben, lässt sich wieder ein Gleichgewichtsumsatz in Abhängigkeit vom H₂-Überschuss berechnen (X_{eq}). Dieser folgt sehr gut den über die IR-Messung bestimmten Umsätze. Dies ist bei der QMS-Messung nicht der Fall, was wieder auf fehlerhafte Messungen hindeutet.

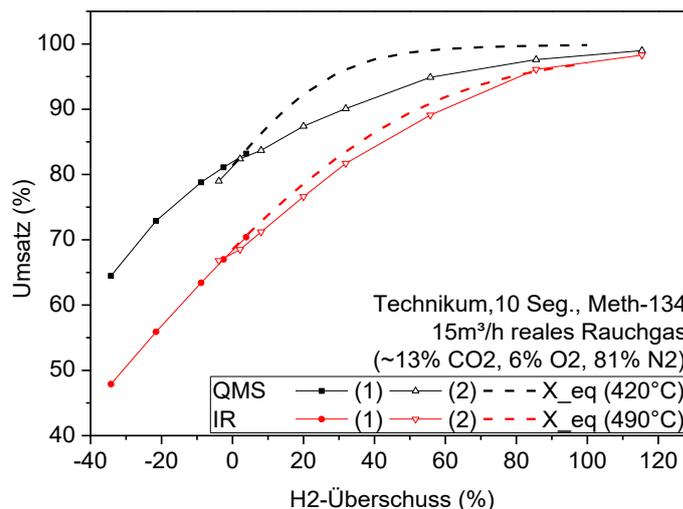


Abbildung 59 Abhängigkeit des Umsatzes vom H₂-Überschuss im Technikum mit realem Rauchgas.

Auch hier zeigte sich, dass sich die CH₄-Konzentration im Produktgas nicht durch die Überdosierung mit H₂ erhöhen lässt. Nur die Stoffausbeute an Methan kann dadurch gesteigert werden. Konzentration an CO₂ und N₂ können durch die besseren Umsätze und der Verdünnung mit H₂ reduziert werden.

5 Diskussion

5.1 Ergebnisse der Laboranlage

Im Labormaßstab konnten eine Vielzahl von Ergebnissen erhalten bzw. überprüft werden, die für die Methanisierung von CO_2 , in technischer Konzentration oder als Bestandteil von Abgasen, relevant sind. Mit kommerziellen Katalysatoren ist es möglich CO_2 -Umsätze von über 90 % bei Drücken von 1 bar zu erhalten. Auch ist die Selektivität bezüglich der Bildung von CH_4 , niedrigen Temperaturen und geringe Raumgeschwindigkeiten vorausgesetzt, nahezu 100 %. Nickel-Katalysatoren, die über eine Nassimprägnierung hergestellt wurden, erreichten Aktivitäten, die mit den kommerziellen Katalysatoren vergleichbar waren. Dabei ist eine hohe Nickelbedeckung ausschlaggebend für hohe Umsätze bei niedrigen Temperaturen. Ein höchstmöglicher Umsatz, welcher über das chemische Gleichgewicht der Sabatier-Reaktion beschrieben werden kann, konnte mit nahezu allen eingesetzten und aktiven Katalysatoren erreicht werden. Die Temperatur bei dem das Reaktionsgleichgewicht erreicht wurde, ist von der Aktivität des Katalysators abhängig. Bei allen Katalysatoren waren dafür Temperaturen von über 320 °C nötig. Die Bildung von Kohlenmonoxid tritt vor allem bei Temperaturen über 500 °C auf. Ein Grund ist die verstärkte RWGS-Reaktion. Eine niedrige Katalysatorbeladung und hohe Raumgeschwindigkeiten führen mitunter zur CO -Produktion bei geringen Temperaturen und unterhalb der Gleichgewichtslage der Reaktion. Es konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtslage durch eine Druckerhöhung oder einen H_2 -Überschuss im Eduktgas auf Seite des Produktes verschoben werden kann und sich die Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen decken.

Die Methanisierung kann mit einer unterschiedlichen Konzentration an CO_2 in den Abgasen stattfinden. Eine starke Verdünnung mit Stickstoff mindert den Umsatz durch die höheren Raumgeschwindigkeiten, einen Kühleffekt und eventuell geringere Oberflächenbedeckung der Edukte auf der Katalysatoroberfläche. Die Reduzierung des Umsatzes und der Temperatur hielt sich im Laborversuch, im Vergleich zu den reinen Eduktgasen, in Grenzen, so dass von einer Reduktion von ca. 5 % für Abgas-typische Rauchgaskonzentrationen ausgegangen wird. Sauerstoff, als Bestandteil von Abgasen, entzieht den für die Sabatier-Reaktion nötigen Wasserstoff. Die O_2 - H_2 -Reaktion findet hier bei Temperaturen unterhalb der Zündgrenze statt, braucht dafür aber einen, wenn auch nur kleine Mengen, Katalysator. Der Nickelkatalysator oder Nickelreste im Rohr führten zum Verbrennen des H_2 ohne deutlich messbare Temperaturerhöhung im Reaktor bei den gewählten niedrigen Eduktströmen.

Stickoxide haben im Rahmen mehrerer Versuche keine Beeinträchtigung des Katalysators ergeben. Schwefeloxide oder generell Schwefelverbindungen führen zu einer deutlichen Desaktivierung der Nickelkatalysatoren. Die Stärke bzw. Geschwindigkeit der Desaktivierung ist abhängig vom Katalysator, seiner aktiven Oberfläche, der SO_2 -Konzentration, der Raumgeschwindigkeit und evtl. der Reaktortemperatur. Eine hohe Nickelbeladung zeigte eine Verminderung des Umsatzes erst nach 2 Tagen, wohingegen bei geringe Beladungen der Umsatz sofort einbrach. Nur

bei geringer Schwefelkonzentration ist davon auszugehen, dass der Umsatz über eine längere Zeit stabil bleibt. Messungen konnten sowohl mit abgefüllten Gasproben (Oxyfuel, CCS) und synthetischen Gasgemischen durchgeführt werden und diese eignen sich prinzipiell für eine Methanisierung von CO₂.

5.2 Überführung der Ergebnisse auf die Technikumsanlage

Die Technikumsanlage stellte eine Hochskalierung von 5000-10000 in Bezug auf die Eduktgasmenge und 6000 bezogen auf das Reaktorvolumen dar. In Abgasen mit einer CO₂-Konzentration von ca. 20 % können mit einer Fördermenge von 30 m³/h und einem Umsatz von 90% ca. 250 kg CO₂ pro Tag umgewandelt werden. Viele der Versuche fanden nur mit einem Reaktorsegment statt, was dann einer 600-fachen Hochskalierung entspricht.

Über die Dauer der Versuche konnte mit drei unterschiedlichen Katalysatoren gemessen werden, wobei nähere und vergleichbare Tests mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ und Meth 134 gemacht wurden. Im Idealfall ergaben sich Umsätze von um die 90 %, die vergleichbar mit denen in der Laboranlage sind. Es war auch hier möglich, Versuche mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration und Durchflüssen an Eduktgasen durchzuführen. Die Menge an aktiver Komponente in der Mischung scheint hier schon in Bereichen von 2 wt% (69 g Nickel zu 3900 g SiO₂) keinen Einfluss auf die Temperatur oder den Umsatz zu haben. Aus einem Vergleich der Messungen im Labor (Abbildung 32) und im Technikum (Abbildung 51), sowie weiteren Versuchen ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und ihre deutliche Temperaturabhängigkeit einen weitaus höheren Einfluss auf den Umsatz hat als die Katalysatormenge, sofern nicht eine zu geringe Katalysatorkonzentration zum gewählten Gasdurchfluss limitierend auf den Umsatz wirkt (z. B. Kühlung). Im Hinblick auf die Katalysatormenge lässt sich sagen, dass eine zusätzliche Menge auch aus industrieller Sicht bevorzugt wird, wenn es um die Langlebigkeit der Katalysatorschüttung geht und dementsprechend, ab wann diese Schüttung bei Langzeitbetrieb ersetzt werden muss. Auch sind Temperaturgradienten von mehr als 100 K bei den größeren Reaktoren in der Technikumsanlage keine Seltenheit. Die Rolle der Katalysatormenge zur Rolle der Reaktionsgeschwindigkeit ist dann sicherlich vernachlässigbar.

Der stärkste Aspekt, der die Vergleichbarkeit der Versuche untereinander und mit der Laboranlage mindert, ist die Reaktortemperatur, bzw. eine komplexere Temperaturverteilung über die Reaktorsegmente. Das Erreichen eines Reaktionsgleichgewichtes, also eines theoretischen Maximalumsatzes, kann nur auf eine Temperatur bezogen werden. Die gemessenen Temperaturen unterschieden sich oft in Bereichen von über 100 K und dies auch schon in Messungen mit einem Segment. Durch die Positionierung der Thermoelemente in den Segmenten konnte kein einheitliches Profil längs des Gasstromes und senkrecht dazu (Reaktorquerschnitt) erhalten werden. Eine verbesserte Versuchsanordnung wäre eine Führung zum Verschieben der Thermoelemente senkrecht zur Strömungsrichtung und eine Gasprobenentnahme für jedes Segment bzw. zwischen den Segmenten.

Die niedrigsten Temperaturen, welche zumeist am Reaktorausgang am Rand des Reaktors zu finden waren, waren oft repräsentativ für den gemessenen Umsatz, wenn man vom erreichten Gleichgewichtsumsatz ausgeht. Aus dieser Sicht könnte man annehmen, dass hier die Gastemperatur den Gleichgewichtsumsatz widerspiegelt. Eine Messung der Gastemperatur direkt hinter dem Ausgang zum Reaktor könnte darauf Aufschluss geben.

Durch die höheren Eduktmengen fiel die Temperaturerhöhung deutlich stärker aus. Abhängig von der Gaszusammensetzung konnten Temperaturen von über 600 °C gemessen werden. Eine stärkere Rolle kommt dabei den Anteilen von Stickstoff und Sauerstoff zu. Stickstoff hat hier eine deutliche Kühlwirkung, wohingegen diese durch ein Sauerstoffanteil von über 4 % kompensiert wird. Höhere O₂-Anteile im Rauchgas oder eine Zumischung von Umgebungsluft (z. B. Leckbildung bei der Entnahme), führen zu teils drastischen Temperaturerhöhungen, die den Katalysator sowie Materialien und Geräte der Technikumsanlage schädigen können. Hohe O₂-Anteile im Rauchgas müssen auch durch den entsprechenden Anteil an H₂ für die Knallgasreaktion kompensiert werden, da sonst der CO₂-Umsatz einbricht. Der zusätzlich eingesetzte Wasserstoff und eine erhöhte Wärmeproduktion senken hier den Wirkungsgrad des Prozesses. Die hohe Temperaturzunahme führt auch dazu, dass eine systematische Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen nicht erfolgen konnte. Die Reaktion startet bei Temperaturen von um die 250 °C und die dabei erzeugte Wärme führte in der Regel zu einem sofortigen Anstieg auf weit über 350 °C.

Ein erhöhtes CO-Signal bei hohen Temperaturen über 500 °C konnte bei Messungen mit synthetischen und realem Rauchgas nur mit dem Ni/SiO₂/Al₂O₃ Katalysator beobachtet werden. Neben den hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten könnte die, im Vergleich zum Meth-134 Katalysator, geringere Nickelmenge dafür verantwortlich sein. Bei Messungen mit Meth-134 unter ähnlichen Bedingungen konnte nie ein deutliches CO-Signal beobachtet werden. Hohe Mengen an Sand (SiO₂) in der Mischung mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ könnten auch das CO-Signal verstärken.

Da eine kontinuierliche Rauchgasentnahme am Kraftwerk über eine längere Zeit von mehreren Tagen bis bestenfalls Wochen, nicht möglich war und höhere Durchflüsse nicht aufrechterhalten wurden, können keine Aussagen über die Stabilität des Katalysators gemacht werden. Das betrifft sowohl die Desaktivierung durch Restschwefel, als auch ein mögliches Sintern durch die entstandenen Temperaturen. Die Messungen mit realem Rauchgas sind jedoch gut mit den Messungen mit synthetische Rauchgas vergleichbar. Unsicherheiten in der genauen O₂-Konzentratoion im Rauchgas führten eventuell zu einer Über-oder Unterdosierung mit H₂. Dadurch, dass keine zusätzliche Kontrolle einzelner Volumenströme über einen Durchflussmesser erfolgte, könnten leichte Unterschiede in den Versuchen auftreten.

Der Maximalumsatz konnte, ähnlich zur Laboranlage, über einen H₂-Überschuss und eine Druckerhöhung erhöht werden. Die Faktoren die zur einer Umsatzsteigerung führen würden sind bei der Technikumsanlage vor allem eine bessere Wärmeabführung und somit eine Reduzierung der Reaktortemperaturen. Verfahrensaspekte die eine Revision benötigen betreffen zudem die Extraktion und Verdichtung des Rauchgases für die MFCs und eine effektivere Kühlung des Produktgases.

5.3 Verwendete Katalysatoren und Vergleich der Aktivität

Über einen Zeitraum von ca. 3 ½ Jahren wurden mehrere unterschiedliche Nickel-Katalysatoren gemessen, die, einen hohen Nickelanteil vorausgesetzt, hohe Umsätze und Selektivitäten bezüglich der Sabatier-Reaktion lieferten. Ruthenium zeigte auch bei geringer Beladung einen hohen Umsatz an CO₂, aber bei geringen Temperaturen bestand der Verdacht der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe und somit einer geringen Selektivität gegenüber CH₄. Im Labor wurden weiter Katalysatoren präpariert die neben Eisen auch seltene Erden als aktive Komponenten besaßen. Bezüglich der Eisenkatalysatoren, wurde mit Fe₃O₄ (Magnetite) und Fe₂O₃-Verbindungen gemessen. Dabei handelte es sich in der Regel um trägerlose Nanopulver die mit Sand vermischt wurden. Bei der Methanisierung von CO₂ konnte über einen weiten Temperaturbereich nur ein CO₂-Umsatz von ca. 20 % gemessen werden. Das Methansignal im IR-Spektrum war hingegen zu groß, wodurch die Ausbeute höher als 20 % war und Selektivitäten von Teilweise 300 % berechnet wurden. Da Fe-Katalysatoren für die Produktion höherer Kohlenwasserstoffe im Fischer-Tropsch-Prozess bekannt sind, wurden auch hier damit gerechnet. Verbindungen wie Ethan und Propan sind Querempfindlich zu Methan im IR-Spektrum. Eine Auswertung des Übersichtsspektrums im Massenspektrometer ergab jedoch kein eindeutiges Signal welches höheren C_xH_x-Verbindungen zugeordnet werden konnte. Weitere Katalysatoren, die aus einer Mischfällung oder Imprägnierung von Al₂O₃-Kugeln erhalten wurden, bestanden aus eine Kombination von Cerium, Zirkonium und Yttrium in Form eines feinen Pulvers oder als Trägerkatalysator auf Al₂O₃-Kugeln. Das Pulver war nur aktiv in der Bildung von CO über die RWGS bei Temperaturen über 300 °C. Mit CeZr/Al₂O₃ bzw. YCeZr/Al₂O₃ konnten geringe CH₄-Ausbeuten von höchstens 10 % nachgewiesen werden, wobei auch hier ein deutlicher Teil des CO₂ zu CO umgesetzt wurde. Eine Zusammenstellung der im Labor verwendeten Katalysatoren mit einer kurzen Bemerkung zu ihrer Aktivität ist in Tabelle 17 zu finden.

Tabelle 17 getestete Katalysatoren für die Methanisierung von CO₂

Katalysator	Aktive Komp.	Wt.(%)	Bemerkung
NiO/SiO ₂	Ni, NiO	6	Guter Umsatz, wenig langzeitstabil
Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ni	65	Sehr guter Ums., stabil über 40 Tage
Ru/Al ₂ O ₃	Ru	0,5	Sehr guter Ums., evtl. geringe Selekt.
Meth 134	Ni, NiO	20-25	Sehr guter Ums., Granulat
Reformax 450	Ni, NiO	5-10	Guter Ums., große Formkörper
Ni/Al ₂ O ₃ -Spheres	Ni, NiO	20-25	
Ni/C12A7	Ni, NiO	~40	
CeZr+SiO ₂	-	-	CO ab 300 °C (RWGS), Max. 10 %
YCeZr + SiO ₂	-	-	CH ₄ -Ausbeute auf Al ₂ O ₃ Träger,
CeZr/Al ₂ O ₃ -Spheres	-	-	
YCeZr/Al ₂ O ₃ -Spheres	-	-	
Fe ₃ O ₄ +SiO ₂	Fe	-	CO ₂ -Umsatz von ca. 20 %, hohe
Fe ₂ O ₃ +SiO ₂	Fe	-	Selektivität von über 100 % deutet auf
FeOOH +SiO ₂	Fe	-	höhere C _x H _x hin (IR)

Als Maß für die Aktivität des Katalysators kann die Aktivierungsenergie dienen. Dadurch, dass man sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in der Arrheniusgleichung (2.1 Katalyse) zu nutzen macht, kann man über die Zunahme des Umsatzes bei einer Temperaturerhöhung auf die Aktivierungsenergie schließen. Im Logarithmus (\ln) ergibt sich E_A als linearer Anstieg der Temperatur, wenn der Umsatz über $(RT)^{-1}$ dargestellt wird.

$$\ln k = \ln A - E_A * \frac{1}{RT} \quad (5.3.1)$$

Die so erhaltenen E_A ist eine scheinbare Aktivierungsenergie, die hier vielmehr für die gesamte Sabatier-Reaktion gilt und nicht nur für eine Teilreaktion. Zudem beeinflussen hier auch viele Prozessbedingungen die Größe von E_A , was generell einen Vergleich mit Werten aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen mindert. In Abbildung 60 (links) sind die Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur für die im 5 cm³-Reaktor verwendeten Katalysatoren dargestellt. Derartige Messungen mit den größeren Reaktoren erzeugten mehr Wärme bzw. einen höheren Temperaturgradienten und wurden deshalb nicht in der Darstellung mit einbezogen. Das Umsatzmaximum wird beim NiO/SiO₂ Katalysator bei höheren Temperaturen ab 370 °C erreicht, wobei ein Teil auf die geringere Katalysatormenge und den höheren Durchfluss bei 100 ml/min zurückzuführen ist. Der höchste Umsatz wurde mit Ni/SiO₂/Al₂O₃ bei 50 ml/min Eduktgasmenge und ca. 325 °C erzielt. Die Gegenüberstellung der aktivsten Katalysatoren ergibt, dass die Sabatier-Reaktion hier oft schon bei Temperaturen von ca. 200 °C einsetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber in dem Bereich relativ gering und die gesamte Reaktion läuft mitunter nicht vollständig ab, was an der Bildung von CO ersichtlich ist (Abbildung 26).

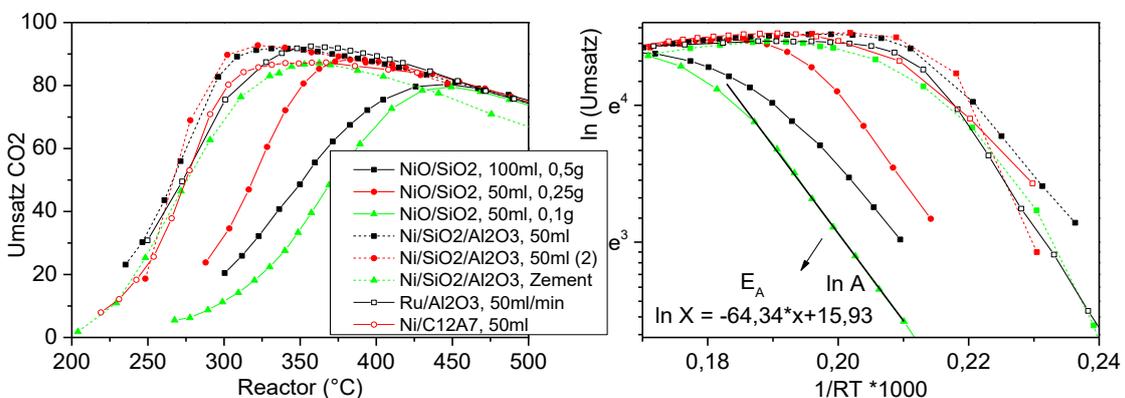


Abbildung 60 (links) Vergleich des erzielten Umsatzes der Katalysatoren über ein Temperaturintervall. (rechts) Aus dem linearen Anstieg in logarithmischer Darstellung lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen.

Die Logarithmische Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 60 (rechts) zu finden. Durch die Multiplikation vom Term $1/(RT)$ mit 1000 wird der Anstieg in der Einheit kJ/mol erhalten. Der Anstieg ist hier meist nur im Bereich weniger Einzelmessungen linear. Ein zu hohes Temperaturintervall im Ofen bzw. ein großer Umsatzanstieg der exothermen Reaktion führt zu wenigen Messwerten im linearen Bereich. Zudem schränken Diffusionsprozess auf der Oberfläche und eventuell in den Katalysatorporen den linearen Bereich weiter ein. Die berechneten Aktivierungsenergien E_A sind in Tabelle 18 dargestellt. Daten, die kaum für eine Bestimmung reichten, sind grau markiert. Dabei ist

der erste Wert der maximale Anstieg über 2 Messpunkte und der Wert in Klammer ergibt sich unter der Einbeziehung eines dritten Messwertes. Es zeigt sich, dass für die kommerziellen Nickelkatalysatoren Aktivierungsenergien von 56-65 kJ/mol zu finden sind. Bei dem präparierten Ni/C12A7 Katalysator wurde ein E_A von 73,4 kJ/mol gefunden. Ruthenium liegt mit 49,4 kJ/mol darunter, wobei der Wert jedoch nur über 2 Messpunkte bestimmt wurde. Auftretenden Schwankungen sind durch unterschiedliche Messbedingungen zu erklären.

Tabelle 18 Umsatzmaxima und Aktivierungsenergien der verwendeten Katalysatoren.

Katalysator	X_{\max} (%)	T (°C) bei X_{\max}	E_A (kJ/mol)	ln A
NiO/SiO ₂ , 100 ml, 0,5 g	80,4	447	56,6	14,8
NiO/SiO ₂ , 50 ml, 0,25 g	88,2	383	65,2	17,1
NiO/SiO ₂ , 50 ml, 0,1 g	79,4	447	64,3	15,9
Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 50 ml	91,7	331	56,7	16,5
Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 50 ml (2)	92,8	322	105,1 (74,6)	27,3 (20,23)
Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , Zement	87,1	363	77,4 (66,6)	20,9 (18,4)
Ru/Al ₂ O ₃ , 50 ml/min	92,4	357	49,4	14,78
Ni/C12A7, 50 ml/min	87,2	340-367	73,4	20

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die berechneten Werte generell unter denen von Literaturangaben liegen. [Akamaru et al. 2014] berechnete die höchste Aktivierungsenergie einer Teilreaktion der Methanisierung mit 92,5 kJ/mol, der Hydrierung von CO zu HCO, und [Choe et al. 2005] mit 286,5 kJ/mol für die Dissoziation von CO zu Kohlenstoff. Andere und unterschiedlich Teilreaktionen fallen bei beiden Berechnungen in die Größenordnung der gemessenen Werte (Tabelle 3, Tabelle 4). [Kopyscinski et al. 2010b] gab bei der CO-Methanisierung eine Aktivierungsenergie an nicht näher spezifizierten Platten Kondensatoren von 74 kJ/mol an, mit ähnlichen Werten von [Hayes et al. 1985], mit 78 kJ/mol und [Gardner und Bartholomew 1981] mit Werten zwischen 75-100 kJ/mol an einer Reihe von Nickelkatalysatoren. [Hu et al. 1997] konnte drei verschiedenen Phasen in Ni/Al₂O₃ nachweisen, wobei er jeder Phase eine unterschiedliche Aktivierungsenergie von 53,6, 101,4 und 178,8 kJ/mol zuordnete. Die Phasen werden durch eine Aktivierung mit H₂ bei unterschiedlichen Temperaturen von 535, 573 und 673 K spezifiziert und kleine Aktivierungsenergien entsprechend bei geringen Temperaturen erhalten. [Panagiotopoulou et al. 2008] fand Aktivierungsenergien für die CO₂-Methanisierung von 75,3 kJ/mol bei Ru/Al₂O₃-Katalysatoren und niedrigere E_A bei Platin (59,4 kJ/mol) und Palladium (64,85 kJ/mol). Die Aktivierungsenergien bei der CO-Methanisierung sind im Vergleich dazu höher und bei der Co-Methanisierung von CO und CO₂ erhöht sich die Aktivierungsenergie bezüglich CO₂ über Ruthenium auf 162 kJ/mol. Ein Anteil Kohlenmonoxid im Eduktgas scheint zu mindestens bei Ruthenium die Aktivierungsenergie zu erhöhen. Eine verstärkte Bildung von CO bei der Reaktion kann, basierend auf dieser Beobachtung, die Aktivität des Katalysators bezüglich der CO₂-Methanisierung dann mindern. In einer späteren Arbeit konnte [Panagiotopoulou et al. 2009] zeigen, dass auch unterschiedliche Trägermaterialien die Aktivierungsenergie ändern. Auch [Peebles et al. 1983] fand höhere E_A von 88,7 kJ/mol für die CO₂ und 103,3 kJ/mol für die CO-Methanisierung. Niedrige Werte konnten von [Shashidhara und Ravindram 1988] gefunden werden mit

35,6 kJ/mol für einen Ni/Al₂O₃ Katalysator bei einem Eingangsverhältnis von 1/11 CO₂/H₂. Bei der Auswertung der eigenen Daten und Vergleich mit der Literatur zeigt sich, dass die Angabe von Aktivierungsenergien starken Schwankungen unterliegen ist. Mögliche Teil- und Nebenreaktionen, unterschiedliche Katalysatoren und Katalysatorbedeckung, Partikelgrößen und auch der Temperaturbereiche führen dazu, dass selten die Aktivierungsenergien vergleichbar sind.

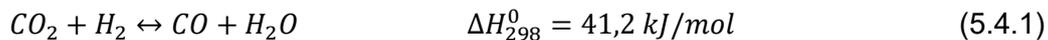
5.4 Mechanismus der Sabatier-Reaktion und Bildung von CO

Unter den Versuchsbedingungen im Laboraufbau konnten sicherlich keine detaillierten Ergebnisse hinsichtlich einzelner Reaktionsschritte ermittelt werden. Dennoch können durch die Bildung von Kohlenmonoxid Aussagen über einzelne Mechanismen bzw. Zwischenprodukte gemacht werden. Im IR-Spektrometer trat CO in folgenden Fällen auf:

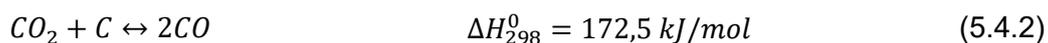
- Hohe Temperaturen
- Geringe Katalysatormenge
- Hoher Durchfluss
- Geringe Temperaturen
- Desaktivierung durch Schwefel

Bei hohen Temperaturen kann CO durch folgende Reaktionen erhalten werden:

Reversed Water Gas Shift (RWGS)



Boudouard Gleichgewicht



Alle Katalysatoren, die für die Methanisierung aktiv waren, zeigten ein CO-Signal bei hohen Temperaturen. Dadurch, dass in diesen Fällen bei Temperaturen über 500 °C immer ein Gleichgewichtsumsatz erreicht wurde, war das CO-Signal bei allen Katalysatoren in der gleichen Größenordnung (Abbildung 26). Der Großteil des CO stammt von CO₂ welches nicht zu Methan umgewandelt wurde. Nach [Gao et al. 2012] wird nur ein geringer Teil des CO₂ der Methanisierung entzogen (Abbildung 6). Höhere Temperaturen verstärken zudem den Zerfall des CO zu CO₂ und atomarem Kohlenstoff über das Boudouard-Gleichgewicht. Vorausgesetzt die Genauigkeit einer Messung wäre hoch genug, könnte man durch den Vergleich des Umsatzes an CO₂ mit der Ausbeute an CH₄ und CO ermitteln, ob atomarer Kohlenstoff entsteht. Die Genauigkeit der verwendeten Messsysteme ließ dies allerdings nicht zu. In dem Falle, dass Kohlenstoff inaktiv auf der Oberfläche abgelagert wird, kann es zur Desaktivierung durch Verkokung kommen. Die Produktion von CO bei hohen Temperaturen kann nur durch höhere CH₄-Ausbeuten (höhere Drücke, H₂-Überschuss) vermindert werden.

Wird die Sabatier-Reaktion in Teilschritte zerlegt (2.4.1 Methanisierung in der Literatur), dann gibt es Prozesse und Reaktionsbedingungen die ein vollständiges Ablaufen aller

Reaktionsschritte verhindern. Zum Nachweis muss natürlich ein Zwischenprodukt von der Oberfläche desorbieren, ohne dass es weiter reagiert. Dieser Sachverhalt konnte mit CO gezeigt werden. CO₂ reagiert an einem Punkt der Reaktion zu CO. Entweder es dissoziiert an der Oberfläche zu CO, welches dann adsorbiert ist oder es reagiert aus der Gasphase (Eley-Rideal-Mechanismus) und adsorbiert eventuell dann auf der Oberfläche. CO adsorbiert mitunter unterschiedlich stark auf den Katalysatoren, aber allein durch die Energieverteilung der Moleküle gibt es ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption. Desorbiertes CO hat im Flow-Reaktor nur eine gewisse Zeit um wieder zu adsorbieren und/oder weiter zu reagieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass dies geschieht ist dann abhängig von der verfügbaren (aktiven) Oberfläche. Eine geringe Oberfläche, d. h. wenig Katalysator reduziert die Wahrscheinlichkeit der Adsorption genauso wie hohe Strömungsgeschwindigkeiten, also eine geringe Verweildauer im Reaktor. Zudem führt auch eine starke Verdünnung der Eduktgase mit einem Inertgas nicht nur zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten, sondern reduziert auch die Wahrscheinlichkeit das Reaktionspartner „zusammenstoßen“ bzw. miteinander reagieren, was in dem Fall die Bildung von CH₄ bzw. den C-H-Bindungen mindern kann. Adsorbiert das Inertgas an der Oberfläche, können dadurch auch aktive Zentren blockiert werden. Stärker tritt dann dieser Effekt bei der Vergiftung durch Schwefel auf. Hierbei adsorbieren und binden die Schwefelatome so stark an der Oberfläche, dass sie diese nicht mehr verlassen. Im Experiment konnte bei einer starken Schwefelkontamination auf dem Ni/SiO₂/Al₂O₃-Katalysator, bei sehr geringen Umsätzen ein deutliches CO-Signal beobachtet werden (Abbildung 47, Abbildung 48). In dem Fall war die aktive Oberfläche bereits durch den Schwefel sehr reduziert.

Wurde noch nicht ein Umsatzmaximum erreicht, konnte bei NiO/SiO₂ zudem auch bei geringen Temperaturen die Bildung von CO nachgewiesen werden. Auch hier ist die Größe der Oberfläche zusammen mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Grund. Die Temperatur erhöht hier die Zahl der Wechselwirkungsprozesse (Stöße) mit der Oberfläche und/oder mit den Reaktionspartnern. Eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit verhindert demnach, dass die Reaktion vollständig abläuft. Für die katalysierte Reaktion kann zudem die hohe Aktivierungsenergie einer Teilreaktion eine Barriere darstellen. Im Fall der Methanisierung von CO₂ stellt sowohl die Dissoziation von CO zu Kohlenstoff nach [Choe et al. 2005] (Tabelle 3) als auch die Hydrierung von CO über die Bildung einer Aldehydgruppe (HCO) nach [Akamaru et al. 2014] (Tabelle 4) die Teilreaktion mit der höchsten Aktivierungsenergie dar.

Kohlenmonoxid als Reaktionsprodukt kann folglich durch geringe Temperaturen, geringe Raumgeschwindigkeiten und eine große aktive Oberfläche verhindert werden. Die Temperaturen müssen jedoch hoch genug sein, um einen Gleichgewichtsumsatz zu erreichen.

5.5 Desaktivierung durch Schwefel

Die Desaktivierung der Katalysatoren durch Schwefel konnte innerhalb von vier Versuchen nachgewiesen werden. Davon waren ein Versuch mit NiO/SiO₂ und drei mit Ni/SiO₂/Al₂O₃. In Hinblick auf die Gaszusammensetzung sind davon jeweils zwei Versuche miteinander vergleichbar (Rauchgas, Zementgas). Nur in den Messungen mit Zementgas wurde die gleiche Katalysatorkonzentration verwendet. Aus den Messungen ergab sich, dass die Katalysatoren jeweils mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten degenerieren. Im Falle der Messung mit Rauchgas (Abbildung 45) zeigte sich, dass der Umsatz von NiO/SiO₂ sofort und deutlich schneller einbricht als bei Ni/SiO₂/Al₂O₃, wo erst nach 2 Tagen der Umsatz abfiel. In dem Fall lässt sich dies durch die größere katalytisch aktive Oberfläche von Ni/SiO₂/Al₂O₃ erklären, die die Vergiftung zunächst kompensierte.

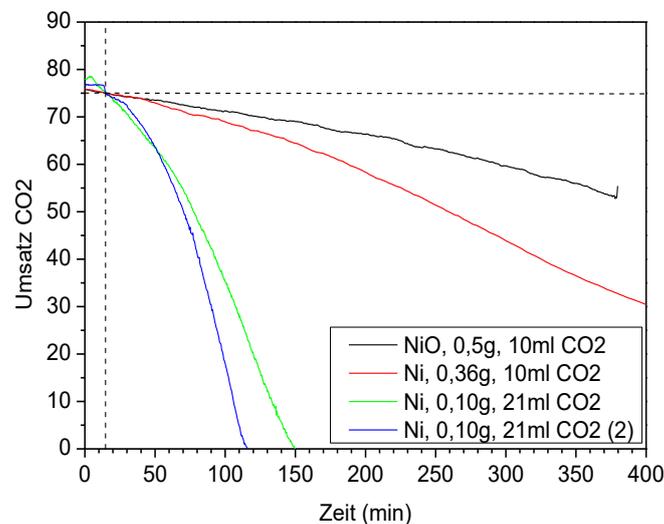


Abbildung 61 Vergleich Umsatzabnahme durch Schwefelvergiftung, ausgehend von einem Umsatz von 75 %. Kontamination: 512 ppm SO₂ in CO₂

Um die vier Messungen miteinander vergleichen zu können, scheinen folgende Annahme sinnvoll. Durch den Schwefel wurde bereits ein Teil der aktiven Oberfläche reduziert. Bei, im Idealfall, gleichen Temperaturen haben alle Katalysatoren bei einem gleichen Umsatz eine gleich große Oberfläche. Der Einfluss der Katalysatormenge und in dem Fall der unterschiedlichen Katalysatoren wird damit minimiert. Zu diesem Zweck wurde in Abbildung 61 ein Umsatz von 75 % (bei 15 min) als Bezugsgröße angenommen und das Absinken des Umsatzes über die Zeit dargestellt. Zusätzlich sind in Tabelle 19 die relevanten Parameter für die vier Versuche angegeben.

Bei den Versuchen mit Rauchgas wurden nur 10 ml/min des kontaminierten CO₂ eingeleitet, wodurch der Rückgang des Umsatzes geringer ist als bei den Messungen mit Zementgas mit mehr als der doppelten Menge an CO₂ (21 ml/min). Bei den Messungen mit gleicher Gaskonzentration ergeben sich dennoch unterschiedlich große Umsatzminderungen. Die Versuche mit Zementgas unterscheiden sich hier nur von der Reaktortemperatur, wobei eine höhere Temperatur die Schwefelvergiftung zu beschleunigen scheint.

Tabelle 19 Parameter für die Versuche mit SO₂-Kontamination

Nr.	1	2	3	4
Katalysator	NiO/SiO ₂	Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Kat.-Menge (g)	0,5	0,36	0,1	0,1
Fluss CO ₂ (ml/min)	10	10	21	21
Gaszusammensetzung	16,7 % CO ₂ , 83,3 % N ₂		21 % CO ₂ , 71 % N ₂ , 8 % O ₂	
T in °C bei X=75 %	350	364	400	409
dX/dt (max)	-0,08	-0,15	-0,73	-1,24
dX/dt*(Fluss CO ₂)/10	-0,08	-0,15	-1,53	-2,60

In Tabelle 19 sind die Reaktortemperaturen bei 75 % Umsatz dargestellt. Die Abnahme des Umsatzes in Abbildung 61 steigt nach einer gewissen Zeit und nimmt im Maximum einen linearen Verlauf ein. Für alle Messungen wurde die höchste lineare Abnahme (bzw. der Anstieg) „dX/dt (max)“, berechnet, der die Abnahme des Umsatzes je Minute wiedergibt. Je höher die Temperatur, desto stärker fällt die Umsatzabnahme aus. Für Messungen mit gleicher Gaszusammensetzung, kann man grob eine Verdopplung der Abnahme alle 10 K Reaktortemperatur abschätzen. Genaue Aussagen können durch die exotherme Reaktion und der Abnahme der Reaktortemperatur mit dem Umsatz, nicht gemacht werden. Eine zusätzliche Normierung auf den CO₂-Durchfluss lässt mitunter ein Vergleich über alle Messungen zu, und wurde in der letzten Zeile von Tabelle 19 versucht. Für zwei Messungen (1 und 2) mit geringer Temperaturdifferenz (T₂-T₁) folgen die Anstiege grob der RGT-Regel entsprechend Gleichung (5.5.1) mit dem CO₂-Durchfluss F^{CO₂}.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_2 = 2^{\frac{T_2-T_1}{10K}} \cdot \left[\frac{F_2^{CO_2}}{F_1^{CO_2}}\right] \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right)_1 \quad (5.5.1)$$

Die einzelnen Temperaturen bzw. Temperaturdifferenz sind, wie schon erwähnt, fehlerbehaftet und lassen mit der Zahl der Messungen keine eindeutigen Aussagen zur Höhe der temperaturabhängigen Geschwindigkeit der Desaktivierung zu. Die Verwendung der RGT-Regel war dann eher über die Zahl der Stoßprozesse mit der Oberfläche motiviert, die auch über die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Eine unterschiedliche Verdünnung vom SO₂-kontaminierten CO₂ mit N₂ und O₂ kann außerdem zu Unterschieden in der SO₂-Adsorption führen.

Eine Regenerierung des desaktivierten Ni/SiO₂/Al₂O₃ Katalysators mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen von 500 °C zeigte keine Verbesserung im Umsatz, wodurch davon auszugehen ist, dass die Schwefelvergiftung an Nickel, wie in der Literatur beschrieben, nahezu irreversibel ist. Höhere Temperaturen und eine Oxidation mit Sauerstoff sind weitere Möglichkeiten den Effekt umzukehren. Nach dem Erliegen der Sabatier-Reaktion am Nickelkatalysator, fand dennoch die Knallgasreaktion statt. Entsprechend ist davon auszugehen, dass die H₂-O₂-Reaktion an andere aktive Zentren stattfindet und/oder nur eine geringe Menge Katalysator braucht um zu zünden.

Letztendlich zeigten diese Versuche, dass eine möglichst gründliche Abtrennung des SO₂ aus den Abgasen für eine hohe Langzeitstabilität nötig ist.

5.6 Heizwert und Wärmeentwicklung

Dieser Abschnitt steht unter dem Aspekt einer energetischen Betrachtung der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme und der Energiedichte (Heizwert) des anfallenden Produktes. Bei der Methanisierung von CO_2 werden diese Faktoren durch die Zusammensetzung des verwendeten Gases, also der CO_2 -Quelle bestimmt. Ausgehend von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ des CO_2 -Trärgases ist in Abbildung 62 (links) der Heizwert des Produktgases und die bei der Sabatier-Reaktion und Knallgasreaktion freiwerdende Wärme (negative Achse) in Abhängigkeit vom CO_2 -Umsatz dargestellt und dies für reines CO_2 , Rauchgas und Zementgas. Die Knallgasreaktion mit O_2 findet bei der Rechnung immer zu 100 % statt. Dadurch, dass die Reaktionen exotherm ablaufen, sinkt der Heizwert des Produktgases mit steigendem Umsatz. Der Wasserstoff wird hier durch Methan ersetzt, wodurch die Abnahme nicht so hoch ausfällt. Durch die Verdünnung und den Bezug auf $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ist der Heizwert des Produktgases und dessen Änderung beim Zementgas und Rauchgas deutlich geringer als bei reinem CO_2 . Durch die Effektiv höhere Menge an CO_2 und H_2 fällt in dieser Darstellung auch die freiwerdende Wärme deutlich unterschiedlich aus. Bei den Abgasen entsteht durch die Knallgasreaktion von H_2 und O_2 ein Großteil der Wärme und die Änderung der Wärmeproduktion über den Umsatz ist relativ gleichbleibend. Bezieht man die Rechnung auf eine Produktion von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ CH_4 (Abbildung 63, recht), dann ist im Vergleich zu reinem CO_2 deutlich mehr Abgas nötig. Bei einem Umsatz von 100 % sind das für Rauchgas $7,5 \text{ m}^3$ und für Zementgas $4,8 \text{ m}^3/\text{h}$. Durch den hohen O_2 -Anteil ist die erzeugte Wärme deshalb deutlich größer.

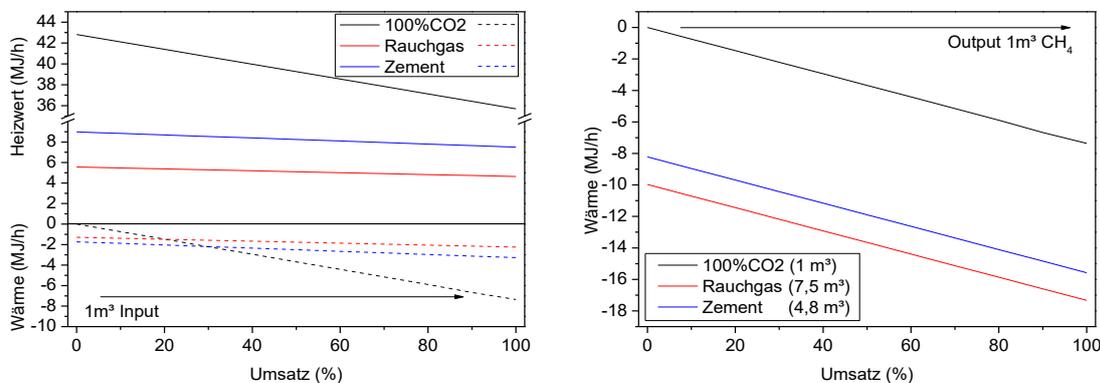


Abbildung 62 Heizwert und freiwerdende Wärme bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung. (links) für $1 \text{ m}^3/\text{h}$ Gas am Eingang, (rechts) Wärme für die Produktion von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ CH_4 .

Ein besserer Vergleich ergibt sich bei dem Heizwert des Produktgases bezogen auf sein Volumen bzw. auf sein Gewicht. Durch die Volumenabnahme bei der Reaktion und das Auskondensieren des Wassers steigt die Energiedichte in Bezug auf beide Einheiten. Die Größe und der Anstieg ist bei reinem CO_2 deutlich höher mit einem Heizwert von $35,7 \text{ MJ}/\text{m}^3$ bzw. $50,0 \text{ MJ}/\text{kg}$ bei 100 % Umsatz. Bei den Abgasen mit einer Verdünnung durch N_2 ändert sich die Energiedichte je Kilogramm durch den schweren Stickstoff kaum. Bezogen auf das Volumen kommt es zu einer deutlicheren Erhöhung, was im Hinblick auf eine Speicherung natürlich vom Vorteil ist. Dennoch sollte klar sein, dass eine solche Verdünnung kaum Vorteile für die Speicherung bringt, im Vergleich zu

reinem Wasserstoff, bei dem auch keine Wärmeverluste durch eine exotherme Reaktion auftreten.

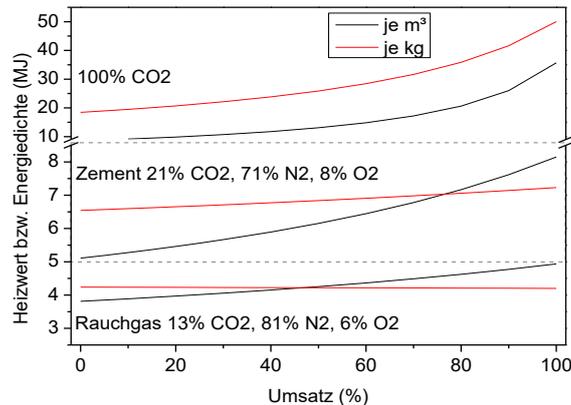


Abbildung 63 Heizwert des Reaktionsproduktes bezogen auf Volumen und Gewicht

Im Technikum konnte bei jeder Messung ein relativ hoher Temperaturanstieg auf teilweise über 600 °C beobachtet werden. Ausgehend von einem Abgaseinlass von 30 m³/h Rauchgas wird während der Reaktion bei 100% Umsatz ca. 67,5 MJ/h bzw. 18,8 kW Wärme frei. Für einen Turm mit 5 Segmenten halbiert sich dieser Wert. Ein Großteil der Wärme wird durch die Knallgasreaktion mit 6% O₂ im Rauchgas frei. Basierend auf den Werten von Abbildung 57 stellen sich bei den Temperaturen und Durchflüssen ein Umsatz von 60-65 % ein, die erzeugte Wärme ist hier ca. 57 MJ/h. oder ca. 16 kJ/s, die letztlich aus dem Reaktor abgetragen werden müssen. Die Wärmeübertragung gelinkt im Reaktorrinneren über den Gasfluss, d.h. über erzwungene Konvektion und nach draußen über die Reaktorwand über Wärmeleitung. Die Reaktoraußenfläche gibt dann die Wärme über Wärmestrahlung und natürlich Konvektion an die Umgebung ab. Ein Temperaturgradient entsteht im Reaktor längs des Gastromes dadurch, dass die Knallgasreaktion vollständig im ersten Segment abläuft und die Sabatier-Reaktion zu mindestens in den vorderen Segmenten. Im Verlaufe der Reaktion senken hohe Temperaturen den CH₄ Umsatz am Reaktoreintritt wodurch die Reaktion teilweise in die hinteren Segmente verlagert wird. Zudem werden durch den Gasstrom die hinteren Segmente teilweise aufgewärmt. Abbildung 58 gibt gut einen typischen Verlauf, wie er längs des Gasstromes zu erwarten ist, wider. Da keine Vorwärmung des Rauchgases stattfindet, können die Temperaturen im Eintritt zum ersten Segment sinken.

Ein zweiter Temperaturgradient bildet sich zwischen Reaktormitte und Reaktorwand aus. Die Reaktorwand führt die Wärme verstärkt über Wärmeleitung nach draußen ab. Die Außenseite des Reaktors wird durch Wärmestrahlung und natürliche Konvektion gekühlt. Vergleicht man zusätzlich das Reaktorvolumen mit der Mantelfläche des Reaktors, so ist bei der Stapelung der Segmente von einem Geringeren Wärmetransport nach außen auszugehen. In dieser Hinsicht besteht sicherlich ein Optimierungspotential bei der Verbesserung der Wärmeabführung, z. B. durch ein Kühlmittel oder einer Änderung der Reaktorgeometrie. Eine Erhöhung der Mantelfläche wie z. B. bei einem Mikrokanalreaktor, kann zu einem besseren Wärmeabtransport und damit höheren Umsätzen führen.

6 Zusammenfassung und Aussichten

Es konnte gezeigt werden, dass die Methanisierung sowohl im Labormaßstab, als auch in einer industrierelevanten Größenordnung im Technikums-Maßstab, mit einfachen Mitteln zu realisieren ist. Für einen hohen Umsatz an CO_2 dienen vor allem Nickel-Katalysatoren, mit einem vorzugsweise hohen Nickelanteil im Bereich von ca. 20 wt%. Für eine hohe Aktivität und Selektivität werden geringe Temperaturen, geringe Raumgeschwindigkeiten und, nach Möglichkeit, hohe Drücke angestrebt. Die Sabatier-Reaktion folgt, auch im größeren Maßstab, den theoretisch berechneten Reaktionsmechanismen und der gemessene Umsatz kann entsprechend auf einen Gleichgewichtsumsatz bezogen werden.

Für eine technische Realisierung der Methanisierung müssen die verwendeten CO_2 -Quellen eine größere Beachtung geschenkt werden. Ohne Aufbereitung von z. B. Rauchgas oder Zementgas, kann der enthaltende Sauerstoff nicht nur einen bedeutenden Anteil an Wasserstoff für die Knallgasreaktion verbrauchen, sondern auch die Temperaturen im Reaktor deutlich steigern. Der erhöhte Energieaufwand für die Produktion von H_2 über die Elektrolyse muss dementsprechend durch eine Nutzung der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme kompensiert werden. Enthaltene Schwefelverbindungen, die als SO_2 in Abgasen oder H_2S in Biogas auftreten, führen zu einer starken Vergiftung und somit Desaktivierung des Katalysators. Für eine erhöhte Langlebigkeit des Katalysators ist somit zwangsläufig ein Reinigungsschritt notwendig. Bei starker Verdünnung des Kohlendioxids, hat das Reaktionsprodukt nach der Methanisierung lediglich einen Heizwert ähnlich von Schwachgas (nach Definition kleiner $8,5 \text{ MJ/m}^3$) und eignet sich deshalb kaum für eine Energiespeicherung, gerade im Vergleich zu reinem H_2 ($10,8 \text{ MJ/m}^3$). Eine Verdichtung mit dem zusätzlichen Stickstoffanteil bringt hier einen zusätzlichen Energieaufwand mit sich und ist deshalb kaum vertretbar. Die Machbarkeit der Rückverstromung mit relevanten Produktgaskonzentrationen konnte jedoch von [Israel 2016] mit einem Wankelmotor gezeigt werden. Weitere Verfahrensaspekte, die bei den Messungen im Kraftwerk eine Rolle spielten, waren zudem die Extraktion der mit Wasserdampf gesättigten Rauchgases nach der Entschwefelung, die Auskondensation des Wassers, die Verdichtung auf ca. 8 bar und die Kühlung des Reaktionsproduktes. Die hohe Feuchtigkeit und der Schwefelanteil führten hier zu einer Zerstörung der eingesetzten Kompressoren. Die Abkühlung größerer Produktmengen benötigt eine größere Kühlfalle. Durch den Einsatz von Elektrolyseuren, eine mögliche Aufbereitung der Abgase, eine Verdichtung der Edukte und eventuell Produktgase, Energieverluste bei der Reaktion und der Auskondensation des nach der Reaktion enthaltenden Wassers kann hier kaum mit hohen Wirkungsgraden $>30 \%$ gerechnet werden, selbst wenn Stromkosten für die im Überschuss produzierte erneuerbare Energie vernachlässigt werden.

Eine Alternative zur Methanisierung stellt die Methanolsynthese dar, welche auch über die Reaktion von CO_2 und H_2 an z. B. CuZn-Katalysatoren stattfindet. Da das Reaktionsprodukt zusammen mit Wasser in flüssiger Form vorliegt, ist somit eine Trennung des CO_2 aus dem Rauchgas nicht zwangsläufig nötig und das Methanol kann entsprechend einfacher gespeichert werden. Allerdings sind der erreichte Umsatz und

die Selektivität (thermodynamisch) beschränkt auf niedrige Temperaturen und geringe Raumgeschwindigkeiten und es werden hohe Drücke von ca. 50 bar benötigt [Hagendorf 2016]. Eine Verdichtung des Rauchgases und eventuell eine Reaktorrückführung des Gasgemisches nach der Reaktion, stellen wieder einen erhöhten Energieaufwand dar.

Für die Methanisierung sind letztlich also möglichst reine CO₂-Quellen interessant, gerade wenn man die Speicherung in das Erdgasnetz in Betracht zieht. Das Oxyfuel-Verfahren, welches theoretisch auch innerhalb der Zementproduktion einsetzbar ist, stellt mit einer nachträglichen Aufbereitung immer noch eine der attraktivsten Quellen dar. Die Gewinnung von CO₂ aus der Umgebungsluft kann, wenn die Kosten für eine Anreicherung deutlich reduziert werden, eine (möglicherweise) dezentrale Quelle darstellen, die Unabhängig von Kraftwerksprozessen ist und bei der keine Probleme mit einer Kontamination durch Schwefel entsteht. Ein derartiger Kreislauf für die Methanisierung wäre dann tatsächlich CO₂ neutral.

Anhang

A1 Im Labor verwendete Reaktoren

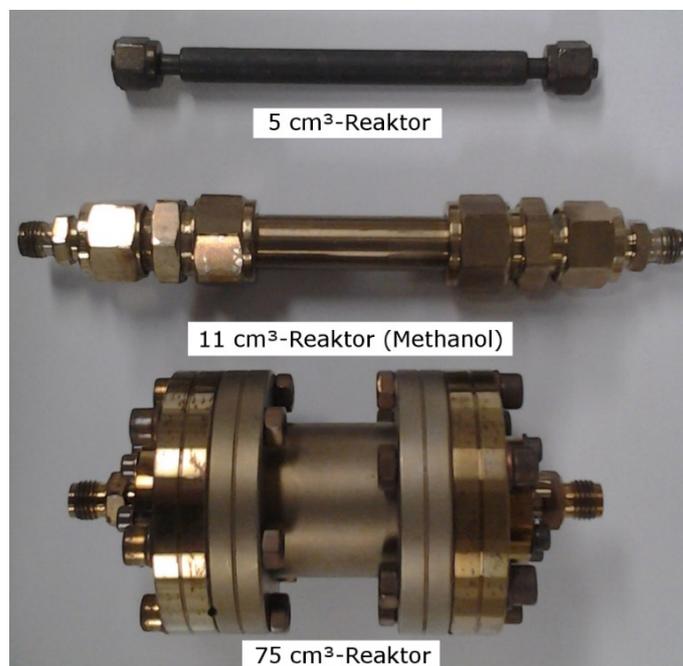


Abbildung 64 Größenvergleich der verwendeten Reaktoren im Labor

A2 Reaktoreinbau im Ofen



Abbildung 65 Reaktor im Ofen der Laboranlage. Zusätzlich ist der Bypass und die Spirale zur Gasaufheizung zu erkennen.

A3 LabView-Programm der Technikumsanlage

Das LabView-Programm der Technikumsanlage ist in insgesamt 4 Haupttreiter (Tabs) unterteilt. Die ersten beiden Tabs sind in Abbildung 66 und Abbildung 67 dargestellt. Tab 1 dient der Ansteuerung der Heizung für die Reaktorsegmente und der Festlegung des Speicherpfades der Messdatei.

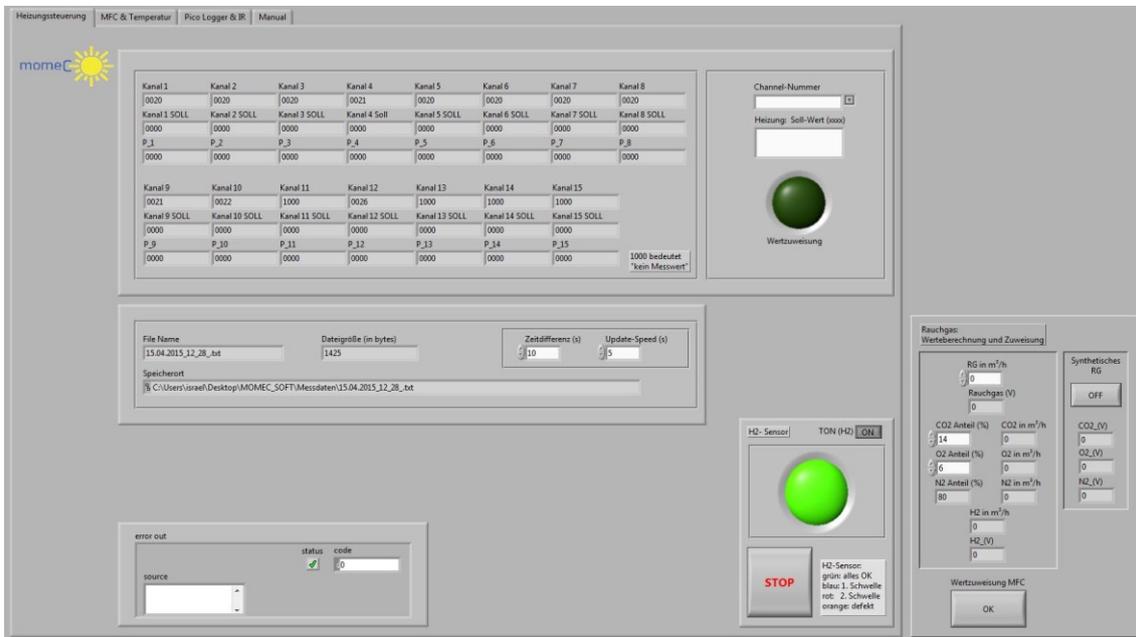


Abbildung 66 LabView-Programm der Technikumsanlage, Tab 1: Heizungssteuerung



Abbildung 67 LabView-Programm der Technikumsanlage, Tab 2: MFC-Steuerung und Messwert-erfassung

Tab 2 beinhalten eine Vielzahl von Funktionen diese sind:

- (A) Darstellung der Konzentrationen, Temperaturen etc. über die Zeit oder Position im Reaktor
- (B) Festsetzung einer Temperaturgrenze als Sicherheitsfunktion (z. B. Lufteinzug)
- (C) Reaktortemperaturen
- (D) MFC-Steuerung und Auslesung der Durchflüsse
- (E) Konzentrationen im IR-Spektrometer
- (F) Umrechnung auf Umsatz und Ausbeute
- (G) Druckmessung
- (H) Durchflussmessung für MFM
- (I) Rechner für synthetische Rauchgaszusammensetzung und Wertzuweisung

Tab 3 dient zu Kalibrierung der IR-Sensoren. Tab 4 ist eine Bedienungsanleitung für das Programm.

A4 Bilder zur Technikumsanlage

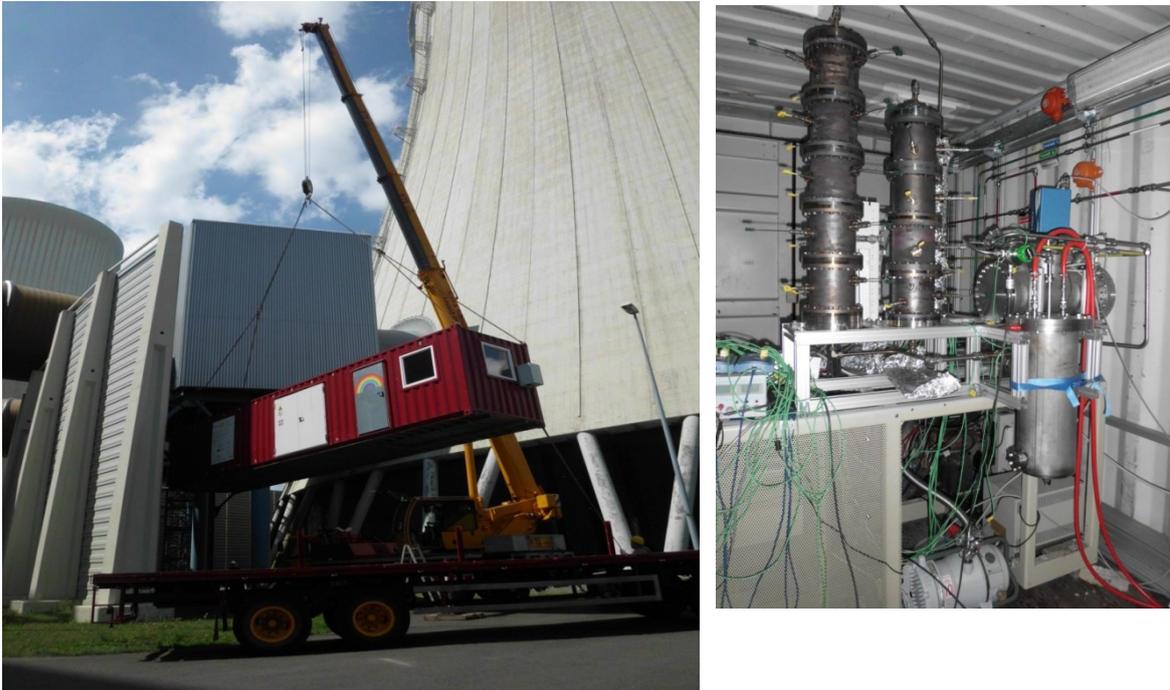


Abbildung 68 Technikums-Container beim Transport nach Schwarze Pumpe und Blick auf den Innenraum mit der Technikumsanlage.

Literaturverzeichnis

Abe, Takayuki; Tanizawa, M.; Watanabe, K.; Taguchi, A. (2009): CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. In: *Energy Environ. Sci.* 2 (3), S. 315. DOI: 10.1039/B817740F.

Akamaru, Satoshi; Shimazaki, T.; Kubo, M.; Abe, T. (2014): Density functional theory analysis of methanation reaction of CO₂ on Ru nanoparticle supported on TiO₂ (101). In: *Applied Catalysis A: General* 470, S. 405–411. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.016.

Bartholomew, Calvin H. (2001): Mechanisms of catalyst deactivation. In: *Applied Catalysis A: General* 212 (1-2), S. 17–60. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

Beinlich, Niklas (2015): Katalytische Methanisierung von nach dem Oxyfuel-Verfahren gewonnenen CCS-Gas vom Pilotstandort Ketzin. Projektarbeit. BTU Cottbus-Senftenberg.

Borgschulte, Andreas; Gallandat, N.; Probst, B.; Suter, R.; Callini, E.; Ferri, D.; Arroyo, Y.; Erni, R.; Geerlings, H.; Züttel, A. (2013): Sorption enhanced CO₂ methanation. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15 (24), S. 9620–9625. DOI: 10.1039/C3CP51408K.

Brockner, Wolfgang; Ehrhardt, C.; Gjikaj, M. (2007): Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O. In: *Thermochimica Acta* 456 (1), S. 64–68. DOI: 10.1016/j.tca.2007.01.031.

Brunauer, Stephen; Emmett, P. H.; Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (2), S. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.

Chang, Feg-Wen; Kuo, M.-S.; Tsay, M.-T.; Hsieh, M.-C. (2003): Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. In: *Applied Catalysis A: General* 247 (2), S. 309–320. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00181-9.

Choe, Sang Joon; Kang, H. J.; Kim, S.-J.; Park, S.-B.; Park, D. H.; Huh, D. S. (2005): Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface. AS-ED-MO Study. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (11), S. 1682–1688. DOI: 10.5012/bkcs.2005.26.11.1682.

Chorkendorff, Ib; Niemantsverdriet, J. W. (2005): Concepts of modern catalysis and kinetics. Weinheim: Wiley-VCH.

Ebbinghaus, Stefan G.; Krause, H.; Syrowatka, F. (2013): Floating Zone Growth of Large and Defect-free Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Single Crystals. In: *Crystal Growth & Design* 13 (7), S. 2990–2994. DOI: 10.1021/cg400406t.

Eckle, Stephan; Anfang, H.-G.; Behm, R. J. (2011): Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases †. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (4), S. 1361–1367. DOI: 10.1021/jp108106t.

Fan, Mei-Ting; Miao, K.-P.; Lin, J.-D.; Zhang, H.-B.; Liao, D.-W. (2014): Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. In: *Applied Surface Science* 307, S. 682–688. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.098.

Fleige, Michael (2015): Direkte Methanisierung von CO₂ aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.

- Gao**, Jiajian; Liu, Q.; Gu, F.; Liu, B.; Zhong, Z.; Su, F. (2015): Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. In: *RSC Adv* 5 (29), S. 22759–22776. DOI: 10.1039/c4ra16114a.
- Gao**, Jiajian; Wang, Y.; Ping, Y.; Hu, D.; Xu, G.; Gu, F.; Su, F. (2012): A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. In: *RSC Adv* 2 (6), S. 2358. DOI: 10.1039/C2RA00632D.
- Gardner**, David C.; **Bartholomew**, C. H. (1981): Kinetics of carbon deposition during methanation of carbon monoxide. In: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1), S. 80–87. DOI: 10.1021/i300001a007.
- Hagendorf**, Moritz (2016): Heterokatalytische Synthese von Methanol aus CO₂ und H₂ an ZrO₂ geträgerten Cu/ZnO Katalysatoren. Masterarbeit. BTU Cottbus-Senftenberg.
- Hayes**, R. E.; Thomas, W. J.; Hayes, K. E. (1985): A study of the nickel-catalyzed methanation reaction. In: *Journal of Catalysis* 92 (2), S. 312–326. DOI: 10.1016/0021-9517(85)90266-0.
- Herbschleb**, C. T.; van der Tuijn, P. C.; Roobol, S. B.; Navarro, V.; Bakker, J. W.; Liu, Q.; Stoltz, D.; Cañas-Ventura, M. E.; Verdoes, G. et al. (2014): The ReactorSTM. Atomically resolved scanning tunneling microscopy under high-pressure, high-temperature catalytic reaction conditions. In: *The Review of scientific instruments* 85 (8), S. 83703. DOI: 10.1063/1.4891811.
- Hu**, Chang-Wei; Yao, J.; Yang, H.-Q.; Chen, Y.; Tian, A.-M. (1997): On the Inhomogeneity of Low Nickel Loading Methanation Catalyst. In: *Journal of Catalysis* 166 (1), S. 1–7. DOI: 10.1006/jcat.1997.1469.
- Israel**, Johannes A. (2016): Sabatierbasierte autothermale katalytische Rauchgasmethanisierung im Technikumsmaßstab und Rückverstromung im BHKW. Dissertation. BTU Cottbus-Senftenberg.
- Kanbara**, Shinji; Kitano, M.; Inoue, Y.; Yokoyama, T.; Hara, M.; Hosono, H. (2015): Mechanism Switching of Ammonia Synthesis Over Ru-Loaded Electride Catalyst at Metal-Insulator Transition. In: *J. Am. Chem. Soc.* 137 (45), S. 14517–14524. DOI: 10.1021/jacs.5b10145.
- Kim**, Sung Wng; **Hosono**, H. (2012): Synthesis and properties of 12CaO · 7Al₂O₃ electride. Review of single crystal and thin film growth. In: *Philosophical Magazine* 92 (19-21), S. 2596–2628. DOI: 10.1080/14786435.2012.685770.
- Kirner**, Georg E. (2012): Einfluss von Graphen auf die katalytische Aktivität am Beispiel der Sabatier-Reaktion. Bachelorarbeit. BTU Cottbus-Senftenberg.
- Kitano**, Masaaki; Kanbara, S.; Inoue, Y.; Kuganathan, N.; Sushko, P. V.; Yokoyama, T.; Hara, M.; Hosono, H. (2015): Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis. In: *Nature communications* 6, S. 6731. DOI: 10.1038/ncomms7731.
- Kopyscinski**, Jan; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M.A. (2010a): Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. In: *Fuel* 89 (8), S. 1763–1783. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.027.
- Kopyscinski**, Jan; Schildhauer, T. J.; Vogel, F.; Biollaz, S. M.A.; Wokaun, A. (2010b): Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. In: *Journal of Catalysis* 271 (2), S. 262–279. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.02.008.
- Krieg**, Dennis (2012): Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2012. Jülich: Forschungszentrum Jülich (Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, 144).

Langmuir, Irving (1918): THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. In: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9), S. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.

Legras, Benoit; Ordonsky, V. V.; Dujardin, C.; Virginie, M.; Khodakov, A. Y. (2014): Impact and Detailed Action of Sulfur in Syngas on Methane Synthesis on Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyt. In: *ACS Catal.* 4 (8), S. 2785–2791. DOI: 10.1021/cs500436f.

Metz, Bert; Davidson, O.; Coninck, H. de; Loos, M.; Meyer, L. (Hg.) (2005): IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

Mills, G. Alex; **Steffgen**, F. W. (1974): Catalytic Methanation. In: *Catalysis Reviews* 8 (1), S. 159–210. DOI: 10.1080/01614947408071860.

Müller, Klaus; Fleige, M.; Rachow, F.; Schmeißer, D. (2013a): Sabatier based CO₂-methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants. In: *Energy Procedia* 40, S. 240–248. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.08.028.

Müller, Klaus; Israel, J.; Rachow, F.; Schwiertz, C.; Charlafti, E.; Paloumpa, I.; Schmeißer, D.; Henkel, K.; Rademacher, B. (2015): CO₂-Methanisierung aus dem Rauchgas. Rauchgasmethanisierung : gemeinsamer Schlussbericht im BMWi-Projekt : Laufzeit: 01.05.2013-31.10.2015: BTU Cottbus-Senftenberg.

Müller, Klaus; Städter, M.; Rachow, F.; Hoffmannbeck, D.; Schmeißer, D. (2013b): Sabatier-based CO₂-methanation by catalytic conversion. In: *Environ Earth Sci* 70 (8), S. 3771–3778. DOI: 10.1007/s12665-013-2609-3.

Munnik, Peter; Velthoen, M. E. Z.; Jongh, P. E. de; Jong, K. P. de; Gommès, C. J. (2014): Nanoparticle growth in supported nickel catalysts during methanation reaction—larger is better. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (36), S. 9493–9497. DOI: 10.1002/anie.201404103.

NIST ((Web)): NIST Chemistry WebBook. National Institute of Standards and Technology. Online verfügbar unter <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, zuletzt geprüft am 10.2016.

Orient, O. J.; **Strivastava**, S. K. (1987): Electron impact ionisation of H₂O, CO, CO₂ and CH₄. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (15), S. 3923–3936. DOI: 10.1088/0022-3700/20/15/036.

Pachauri, R. K.; **Mayer**, L. (Hg.) (2015): Climate change 2014. Synthesis report. Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change.

Panagiotopoulou, Paraskevi; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. (2008): Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts. Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. In: *Applied Catalysis A: General* 344 (1-2), S. 45–54. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.039.

Panagiotopoulou, Paraskevi; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. (2009): Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (3-4), S. 470–478. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.10.012.

Park, Jung-Nam; **McFarland**, E. W. (2009): A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. In: *Journal of Catalysis* 266 (1), S. 92–97. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.05.018.

Peebles, D. E.; Goodman, D. W.; White, J. M. (1983): Methanation of carbon dioxide on nickel(100) and the effects of surface modifiers. In: *J. Phys. Chem.* 87 (22), S. 4378–4387. DOI: 10.1021/j100245a014.

Rachow, Fabian (2013): Beurteilung der Eigenschaften von Katalysatoren für die Methanisierung von CO₂ nach Sabatier. Diplomarbeit. BTU Cottbus-Senftenberg.

Rönsch, Stefan; Schneider, J.; Matthischke, S.; Schlüter, M.; Götz, M.; Lefebvre, J.; Prabhakaran, P.; Bajohr, S. (2016): Review on methanation – From fundamentals to current projects. In: *Fuel* 166, S. 276–296. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.

Roobol, S. B.; Cañas-Ventura, M. E.; Bergman, M.; van Spronsen, M. A.; Onderwaater, W. G.; van der Tuijn, P. C.; Koehler, R.; Ofitserov, A.; van Baarle, G. J. C.; Frenken, J. W. M. (2015): The ReactorAFM. Non-contact atomic force microscope operating under high-pressure and high-temperature catalytic conditions. In: *The Review of scientific instruments* 86 (3), S. 33706. DOI: 10.1063/1.4916194.

Sanz-Pérez, Eloy S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A.; Jones, C. W. (2016): Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. In: *Chemical reviews* 116 (19), S. 11840–11876. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00173.

Sehested, Jens (2006): Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. In: *Catalysis Today* 111 (1-2), S. 103–110. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.002.

Sehested, Jens; Carlsson, A.; Janssens, T.V.W.; Hansen, P.L.; Datsy, A.K. (2001): Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports. In: *Journal of Catalysis* 197 (1), S. 200–209. DOI: 10.1006/jcat.2000.3085.

Shashidhara, G. M.; **Ravindram**, M. (1988): A kinetic study of the methanation of CO₂ over Ni–Al₂O₃ catalyst. In: *React Kinet Catal Lett* 37 (2), S. 451–456. DOI: 10.1007/BF02062098.

Socolow, Robert; Desmond, M.; Aines, R.; Blackstock, J.; Bolland, O.; Kaarsberg, T.; Lewis, N.; Mazzotti, M.; Pfeffer, A. et al. (Hg.) (2011): Direct Air Capture of CO₂ with Chemicals: A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs: American Physical Society.

Städter, Matthias (2011): Integration eines Quadrupolmassenspektrometers zur Charakterisierung von Hochdruckreaktionen in Katalyse und ALD. Diplomarbeit. BTU Cottbus-Senftenberg.

Sterner, Michael; Specht, M.; Stürmer, B.; Zuberbühler, U.; Waldstein, G.; Frick, V.; Brellochs, J. (2010): Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz. In: *ERDÖL ERDGAS KOHLE* 126 (10), S. 342–346.

Sterner, Michael; **Stadler**, I. (2014): Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Toda, Yoshitake; Hirayama, H.; Kuganathan, N.; Torrisi, A.; Sushko, P. V.; Hosono, H. (2013): Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material. In: *Nature communications* 4, S. 2378. DOI: 10.1038/ncomms3378.

Walspurger, Stéphane; Elzinga, G. D.; Dijkstra, J. W.; Sarić, M.; Haije, W. G. (2014): Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production. Experimental results and thermodynamic considerations. In: *Chemical Engineering Journal* 242, S. 379–386. DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.045.

Weatherbee, Gordon D.; **Bartholomew**, C. H. (1982): Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. In: *Journal of Catalysis* 77 (2), S. 460–472. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90186-5.

Yan, Xiaoliang; Liu, Y.; Zhao, B.; Wang, Y.; Liu, C.-j. (2013): Enhanced sulfur resistance of Ni/SiO₂ catalyst for methanation via the plasma decomposition of nickel precursor. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15 (29), S. 12132–12138. DOI: 10.1039/C3CP50694K.

Yuan, Changkun; Yao, N.; Wang, X.; Wang, J.; Lv, D.; Li, X. (2015): The SiO₂ supported bimetallic Ni–Ru particles. A good sulfur-tolerant catalyst for methanation reaction. In: *Chemical Engineering Journal* 260, S. 1–10. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.079.

Zeng, Yan; Ma, H.; Zhang, H.; Ying, W.; Fang, D. (2014): Highly efficient NiAl₂O₄-free Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for CO methanation. In: *Fuel* 137, S. 155–163. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.003.

Zhou, Guilin; Wu, T.; Xie, H.; Zheng, X. (2013): Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (24), S. 10012–10018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.130.