



TU Clausthal

Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsprojekt

Dynamischer Betrieb der Methanisierung von Synthesegas

MBFSt-Kennziffer 2959

Robert Güttel
Institut für Chemische Verfahrenstechnik
TU Clausthal

1 Hintergrund und Stand der Technik

Methan ist heute ein wesentlicher Bestandteil der Energieversorgung der westlichen Welt und wird vermutlich auch in Zukunft eine wichtige Rolle spielen [1]. Während Methan derzeit häufig aus fossilen Quellen stammt, kann es zukünftig auch auf erneuerbarem Wege hergestellt werden. Dafür wird mit regenerativem Strom zunächst Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser erzeugt, welcher anschließend für die Synthese von Methan dient. Außerdem wird eine Kohlenstoffquelle benötigt, wofür sich Prozessgase der Industrie anbieten, welche CO oder CO₂ enthalten. Sowohl H₂ als auch die Kohlenstoffquelle können demnach in schwankender Menge und Qualität zur Verfügung stehen. Die Herausforderung besteht deshalb darin, dass die Methanisierung in diesem Szenario vermutlich instationär betrieben werden muss [2].

Das Synthesegas besteht je nach Rohstoffquelle aus unterschiedlichen Anteilen an CO, CO₂ und H₂. CO und CO₂ werden mit H₂ zu Methan umgesetzt, wobei als Nebenprodukt Wasser entsteht (Gleichungen (1) – (2)). Die exotherme Methanisierung wird in technischen Prozessen häufig an Nickel-Katalysatoren in einem breiten Temperatur- und Druckbereich (250 – 650 °C, 1 – 80 bar) eingesetzt [3]. Der Gleichgewichtsumsatz wird durch hohe Drücke und geringe Temperaturen gefördert [4]. Je nach CO- und CO₂-Anteil im Synthesegas ist ein stöchiometrisches H₂/CO_x-Verhältnis von 3 bis 4 notwendig, um vollständigen Umsatz erreichen zu können. Zur Deckung dieses hohen H₂-Bedarfs ist es unter Umständen notwendig, zusätzlichen Wasserstoff bereitzustellen. Das kann in-situ durch die Wassergas-Konvertierungsreaktion (WGS) erreicht werden (Gleichung (3)), welche ebenfalls durch Nickel katalysiert wird. Dabei wird ein Teil des in den Reaktionen (1) und (2) entstehenden Wassers mit CO zu H₂ umgesetzt. Das als Koppelprodukt entstehende CO₂ geht aus Sicht der Kohlenstoffeffizienz allerdings „verloren“.



Die Methanisierung von CO_x unter instationären Bedingungen wurde bisher lediglich unter Modellbedingungen untersucht [5-13]. Bei Renken et al. standen mechanistische Untersuchungen bei der Methanisierung von CO₂ im Vordergrund, während Klusacek und Stuchly ebenfalls den Einfluss periodischer Prozessführung auf die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit der Methanisierung untersuchten. Klusacek und Stuchly setzten einen Ni/SiO₂-Katalysator bei atmosphärischen Druck und Temperaturen zwischen 185 und 265 °C in einem Festbettreaktor ein. Die instationäre Prozessführung wurde mit Hilfe von 6-Wege-Ventilen realisiert. Die zeitliche Auflösung der Analytik wurde durch ein Massenspektrometer mit bis zu 50 Analysen pro Sekunde gewährleistet. In den Experimenten wurde in gleichen Zeitintervallen zwischen reinem H₂ und 10 vol% CO in H₂ mit Periodendauern von bis zu 100 s geschaltet. Die Autoren berichten von einer Erhöhung der mittleren Methanisierungsrate um einen Faktor von mehr als 2 gegenüber stationären Bedingungen [5].

Die bisherigen Vorarbeiten gewähren wertvolle Einblicke in das instationäre Verhalten der Methanisierung. Allerdings wurde eine Übertragung dieser Ergebnisse auf technisch relevante Bedingungen bisher nicht in der wissenschaftlichen Literatur berichtet. Das bezieht sich insbesondere auf die Schwankungsbreite der Gaszusammensetzung. In den bisherigen Arbeiten wurde die Eintrittszusammensetzung zwischen einem CO_x-haltigen und einem CO_x-freien Strom variiert, was für die grundlegenden mechanistischen Untersuchungen sinnvoll ist. Bei der technischen Anwendung ist eine geringere Amplitude zu erwarten, da eine Verfügbarkeit von H₂ und CO_x durch geeignete Zwischenspei-

cher vermutlich stets gewährleistet werden kann. Die erlaubte Amplitude des H_2/CO_x -Verhältnisses hingegen hängt von dem instationären Verhalten der Methanisierung ab und stellt somit ein Optimierungsproblem dar.

In diesem Bericht werden erste Vorarbeiten zur instationären Methanisierung unter technisch relevanten Bedingungen vorgestellt. Es werden Ergebnisse einer theoretischen Untersuchung durch Modellierung und Simulation diskutiert und über die experimentellen Arbeiten zur Inbetriebnahme einer Versuchsanlage berichtet. Experimentelle und theoretische Ergebnisse werden qualitativ miteinander verglichen, um eine Aussage über die Belastbarkeit der Ergebnisse zu gewinnen.

2 Modellierung und Simulation

2.1 Ziele und Vorgehensweise

Das Ziel der theoretischen Experimente ist die Untersuchung des instationären Verhaltens der Methanisierung unter wohldefinierten Bedingungen. Dafür wurde ein vereinfachtes mathematisches Modell erstellt, in welchem Transportprozesse nicht berücksichtigt wurden. Obwohl diese Vereinfachung in der Realität vermutlich nur für Grenzfälle gültig ist, erlaubt sie eine systematische Analyse des Prozesses. Auf Basis des Modells wurde zunächst die parametrische Sensitivität des Prozesses unter stationären Bedingungen untersucht, gefolgt von Simulationen zur Sprungantwort des Systems. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das instationäre Verhalten bei periodischer Modulation der Eintrittszusammensetzung betrachtet. Die Ergebnisse wurden als Manuskript eingereicht und zur Veröffentlichung akzeptiert [14].

Das Modell basiert auf eindimensionalen, instationären Stoffmengenbilanzen für einen Integralreaktor unter Berücksichtigung der axialen Dispersion. Es wird angenommen, dass das System quasi-homogen ist und es wurde nur die Gasphase bilanziert. Somit wird das Volumen des Katalysators vernachlässigt und die Reaktionen als homogene Gasphasenreaktionen aufgefasst. Diese Annahmen bedeuten, dass Stofftransportlimitierungen nicht vorliegen. Der Reaktor wurde als isotherm angenommen und der Druckverlust vernachlässigt. Die Änderung des Volumenstroms der Gasphase durch die Reaktion wurde berücksichtigt. Diese Annahmen wurden durch Kopyscinski et al. in einem wandbeschichteten Mikroreaktor verifiziert [15]. Dieser Arbeit entstammt auch die Reaktionskinetik, welche für stationäre Bedingungen bestimmt wurde.

Das Modell wurde in Aspen Custom Modeler implementiert und Simulationen wurden unter Bedingungen durchgeführt, welche mit der Literatur vergleichbar sind [15]. Es wurde ein schlitzförmiger Reaktor mit einer Länge von 250 mm, einer Breite von 5 mm und einer Tiefe von 500 μm angenommen. Der Katalysatorinhalt beträgt 50 kg/m^3 . Die Reaktion wurde bei 2 bar und 300 $^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Eingangsstrom besteht aus reinem Synthesegas (CO und H_2) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,25 m/s. Es wurden zwei Fälle unterschieden: der stöchiometrische ($H_2/CO = 3$) und der äquimolare ($H_2/CO = 1$) Fall.

2.2 Ergebnisse

Stationäre Betriebsweise und Sprungantwort

In Abbildung 1 ist der Effekt des Stoffmengenanteils von CO am Reaktoreintritt dargestellt. Darin stellt Fall 1 den stöchiometrischen und Fall 2 den äquimolaren Fall dar. Besonders interessant sind die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten für CO und CH_4 . Für CO ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für beide Fälle gleich und weist ein Maximum für den Durchschnittsfall auf. Es ist somit zu erwarten, dass der Einfluss der periodischen Betriebsweise auf die mittlere Reaktionsge-

schwindigkeit begrenzt ist. Die Produktionsrate von CH_4 sinkt mit steigendem CO -Anteil am Eintritt, was auf die hemmende Wirkung von CO auf die Methanisierungsreaktion zurückzuführen ist.

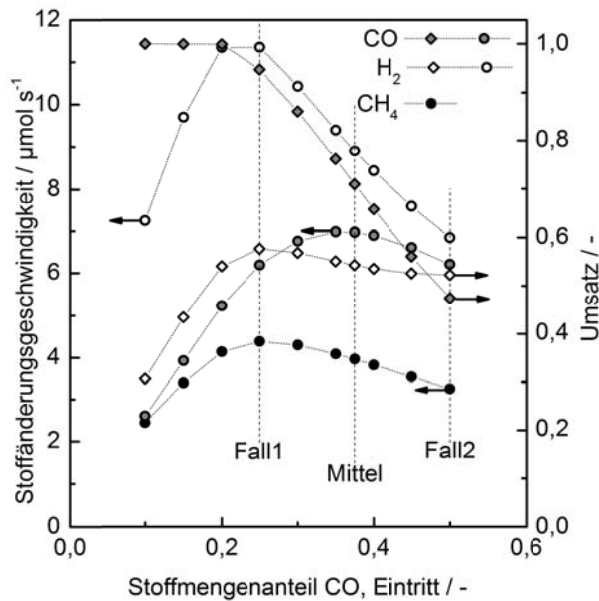


Abbildung 1: Effekt des Stoffmengenanteils von CO am Eintritt auf Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten und Umsatz; stationäre Fälle als vertikale Linien gekennzeichnet.

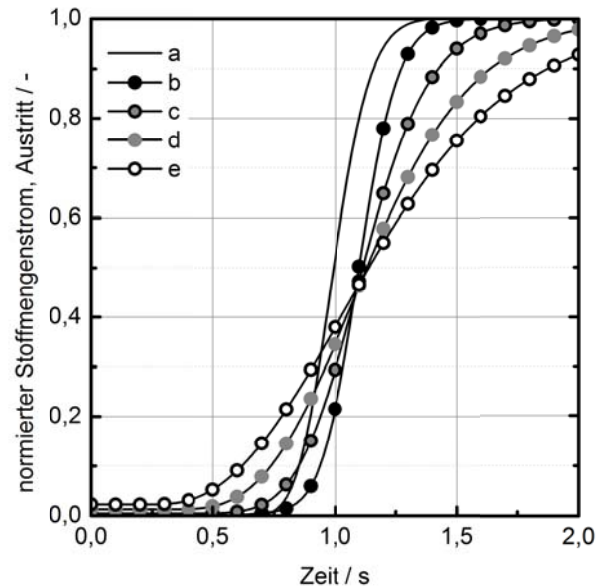


Abbildung 2: Sprungantwort von CO auf eine Änderung von Fall 1 auf Fall 2; (a) $Bo = 150$, ohne Reaktion; (b – e) mit Reaktion; (b) $Bo = 150$; (c) $Bo = 50$; (d) $Bo = 20$; (e) $Bo = 10$.

Die Sprungantwort am Reaktoraustritt ist für CO in Abbildung 2 dargestellt. Der normierte Stoffmengenstrom steigt stetig von Fall 1 ($t = 0$ s) auf Fall 2 ($t = 2$ s). In Abwesenheit einer chemischen Reaktion ist bereits bei einer Bodenstein-Zahl von 150 ein signifikanter Einfluss der axialen Dispersion zu bemerken. Darüber hinaus wird die mittlere, hydrodynamische Verweilzeit von 1 s bei einem normierten Signal von 0,5 erreicht. Findet eine chemische Reaktion statt, steigt die mittlere Verweilzeit, da die Reaktion nicht molzahl-beständig ist. Darüber hinaus ist ein deutlicher Effekt der Bodenstein-Zahl zu bemerken.

Periodische Betriebsweise

Die periodische Betriebsweise wurde als Beispiel für die instationäre Betriebsweise unter realen Bedingungen untersucht. Es wurde angenommen, dass sich die Eintrittsbedingungen zwischen Fall 1 und Fall 2 sprunghaft und periodisch mit einem Split von 0,5 ändern. Abbildung 3 zeigt beispielhaft die Profile für die CO - und CH_4 -Konzentration sowie für die Reaktionsgeschwindigkeiten. Es ist erkennbar, dass die Konzentrationen um den Mittelwert zwischen Fall 1 und Fall 2 oszillieren, wobei dieses Verhalten für CO stärker ausgeprägt ist. Die Amplitude der Oszillation von CO sinkt im Verlauf des Reaktors, was die Vermutung nahelegt, dass periodische Änderungen am Reaktoreintritt im Verlauf des Reaktors verringert werden. Weiterhin sind die Profile für die Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Es ist eine klare Korrelation zwischen der Methanisierungsgeschwindigkeit (r_1) und der CO -Konzentration zu beobachten.

In Abbildung 4 ist der Einfluss der Periodendauer auf die Stoffmengenströme von CO und CH_4 am Austritt dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Amplitude mit sinkender Periodendauer sinkt und bei hohen Frequenzen ein stationärer Wert erreicht wird. Bei langen Periodendauern können für CO jeweils die Austrittsbedingungen der stationären Fälle erreicht werden. Die Frequenz der Stoffmengenströme an Ein- und Austritt sind gleich. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Amplitude der

Schwankungen am Reaktoreintritt bis hin zum Reaktoraustritt reduziert wird. Bei hohen Frequenzen kann sogar ein stationärer Zustand am Austritt erreicht werden, obwohl die Eintrittszusammensetzung sprunghaft moduliert wird. Das bedeutet, dass der Reaktor selbst als Speicher fungiert, indem Stoffmenge von einer zur anderen Halbperioden gespeichert wird. Dieses Ergebnis ist sehr interessant in Zusammenhang mit der periodischen Prozessführung, da es die Reduzierung von Speicherkapazitäten für die Edukte erlaubt.

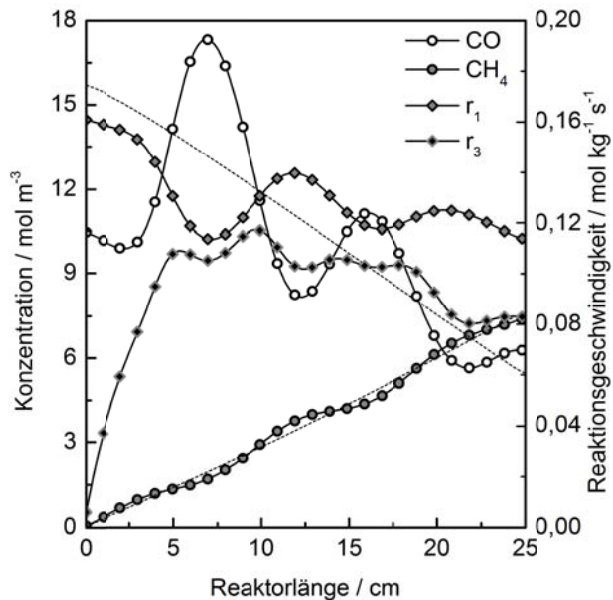


Abbildung 3: Profile der Konzentrationen, der Methanisierungsreaktion (r_1) und Konvertierungsreaktion (r_3) bei periodischer Betriebsweise nach 4 s (0,4 s Periodendauer; $B_0 = 150$).

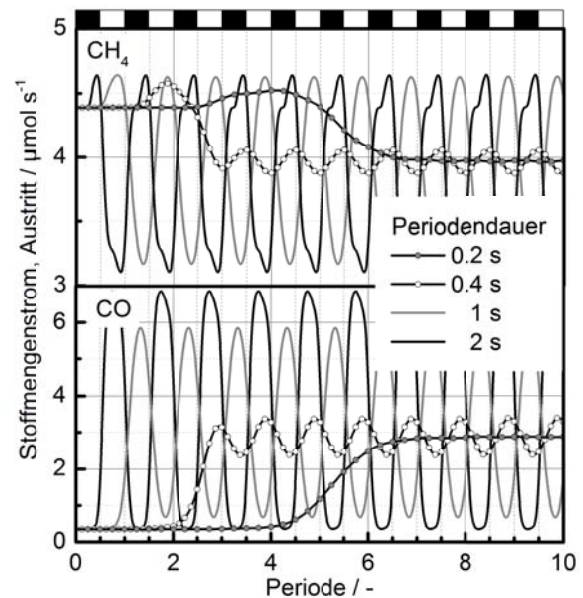


Abbildung 4: Effekt der Periodendauer auf Stoffmengenströme am Austritt (Eintrittsbedingungen oben gegeben; weiß: Fall 1, schwarz: Fall 2; Anzahl der abgeschlossenen Perioden auf der x-Achse; $B_0 = 150$).

Die Amplitude von CO und CH₄ am Reaktoraustritt ist für die instationäre Prozessführung von besonderem Interesse, wie bereits deutlich geworden ist. Technisch werden Prozesse bisher für stationäre Bedingungen konzipiert, was die Reaktorauslegung und den Betrieb stark vereinfacht. Deshalb ist das Ziel der instationären Betriebsweise, die Amplitude am Reaktoraustritt zu reduzieren, um eine konstante Produktqualität und eine quasi-stationäre Prozessführung zu erlauben, auch wenn das vermutlich nicht vollständig zu erreichen ist.

In Abbildung 5 ist die normierte Amplitude am Reaktoraustritt für CO und CH₄ in Abhängigkeit der Bodenstein-Zahl und der Periodendauer dargestellt. Es wird deutlich, dass die Amplitude mit sinkender Periodendauer ebenfalls sinkt. Das gilt besonders, wenn die Periodendauer kleiner ist, als die mittlere Verweilzeit. Die Amplitude von CH₄ ist geringer als von CO. Ein Vergleich der Kurven (a) und (b) zeigen den Einfluss der chemischen Reaktion. Findet eine Reaktion statt, so ist die Amplitude geringer. Mit sinkender Bodenstein-Zahl sinkt die Amplitude ebenfalls. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Rückvermischung stärker ausgeprägt ist und das System somit innerhalb einer halben Periodendauer nicht mehr den stationären Zustand erreichen kann. Aus diesen Ergebnissen wird auch deutlich, dass das Verweilzeitverhalten des Systems ein wichtiger Parameter ist, welcher auch bei der experimentellen Untersuchung berücksichtigt werden muss.

Aus den Simulationsergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass der Reaktor robust betreibbar ist und sich selbststabilisierend verhält. Die Amplitude am Reaktoreintritt kann signifikant reduziert werden, wenn die Periodendauer geringer als die Verweilzeit ist. Demzufolge erscheinen die mittleren Ein-

trittsbedingungen die wesentlichen Auslegungskriterien zu sein, was die Reaktorauslegung für die instationäre Betriebsweise deutlich vereinfacht.

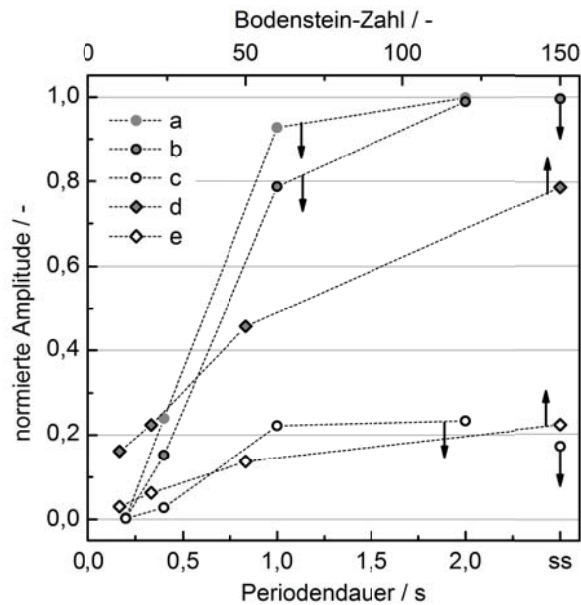


Abbildung 5: Effekt der Periodendauer und Bodenstein-Zahl auf die normierte Amplitude der Stoffmengenströme am Austritt ((a) ohne Reaktion; (b – e) mit Reaktion; (a, b, d) CO; (c, e) CH₄; ss: stationäre Fälle).

Fazit der Simulationen

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Ergebnisse eine begrenzte Gültigkeit besitzen. Das ist vor allem auf die stationäre Reaktionskinetik zurückzuführen, welche in dem Modell eingesetzt wurde. Ein Vergleich mit der Literatur [6] zeigt eine partielle Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse. Die Antwort des Systems auf die Änderung der Eintrittsbedingungen ist in beiden Fällen im Bereich der mittleren Verweilzeit zu beobachten. Allerdings benötigt das reale System deutlich mehr Zeit, um einen stationären Zustand zu erreichen. Das kann auf die Sorptionskinetik der aktiven Spezies zurückgeführt werden, welche im Modell nicht berücksichtigt werden konnten. Die Ergebnisse unterstreichen damit die Notwendigkeit einer instationären Reaktionskinetik, welche Sorptionsprozesse abbildet, um eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erreichen.

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 Ziele und Vorgehensweise

Das Ziel der experimentellen Arbeiten ist die Erarbeitung von Kriterien für Auslegung einer Versuchsanlage und die Durchführung von Versuchen zur dynamischen Betriebsweise der Methanisierung. Im Mittelpunkt der Vorüberlegungen und Vorversuche standen dabei die Analytik, die Dynamik der Anlage und der Test unter Reaktionsbedingungen. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

3.2 Versuchsdurchführung

Analytik

Die Anforderungen an die Analytik sind eine ausreichende Dynamik und die Quantifizierbarkeit der Schlüsselkomponenten. Die größten Herausforderungen für die quantitative Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Methanisierung sind das komplexe Stoffgemisch (CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄, Kohlenwasserstoffe und Oxygenate) und der nicht volumenbeständige Charakter der Reaktion.

Je nach Analysenmethode kann sich Wasser störend auswirken. Zudem besteht die Möglichkeit, dass nicht alle Komponenten mit einem Messprinzip erfasst werden können, so dass die Nutzbarkeit eines internen Standards fraglich ist. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten können je nach Betriebsbedingungen stark variieren, so dass die Analysenmethode über weite Konzentrationsbereiche hinreichend genau sein muss.

Als Analysenmethode geeignet erscheinen Massenspektrometrie (MS) und Infrarot-Spektroskopie (IR). In dieser Arbeit wurde aus Kostengründen ein Analysengerät gewählt, welches die Komponenten CO, CO₂ und CH₄ über IR und H₂ über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert (EasyLine 3020, ABB). Da bei dieser Methode nicht alle Komponenten quantifiziert werden können, erfolgt die Bilanzierung über das Element C der detektierbaren Komponenten. Das Prozessgas wird vor Eintritt in das Analysengerät durch einen Messgaskühler (ABB) geleitet, um die Feuchtigkeit des Gasstroms auf einen Taupunkt von 3 °C einzustellen.

Reaktionsversuch

Für die Durchführung der Reaktionsversuche wurde zunächst ein Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit 6 Ma% Ni hergestellt. Dafür wurde Nickelnitrat in die Poren des porösen Al₂O₃ imprägniert und dieser Katalysatorvorläufer für 12 h bei 300 °C in N₂ kalziniert. Für den Einsatz in der Reaktion wurde eine Reduktionsmethode (4 h, 350 °C, 10 vol% H₂ in N₂) erarbeitet und mit TPR (temperaturprogrammierte Reduktion) die Vollständigkeit der Reduktion überprüft.

Für die Reaktionsversuche wurde der Katalysator auf eine Partikelgröße von ca. 700 μ m fraktioniert, mit SiC (700 bis 1300 μ m) verdünnt (1 g Katalysator, 14 g SiC) und in einen elektrisch beheizten Rohrreaktor (Innendurchmesser 18 mm, Länge der Schüttung 40 mm) gefüllt. Das Synthesegas wurde vorgemischt mit einem Volumenstrom von 200 mL/min dosiert. Mit Hilfe eines 4/2-Wege-Ventils wurde manuell sprunghaft zwischen zwei Eduktgemischen (A: 20 vol% CO, 60 vol% H₂; B: 20 vol% CO, 20 vol% H₂ jeweils in N₂) umgeschaltet. Die periodische Prozessführung wurde durch Umschalten mit einem Split von 0,5 und Periodendauern von 40 und 60 s untersucht.

Die Versuche wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Der Vorteil des geringen Drucks ist die geringe Stoffmenge, welche in der Versuchsanlage enthalten ist und welche während der dynamischen Versuche ausgetauscht werden muss. Dadurch ist die höchstmögliche Dynamik der Anlage erreichbar. Die Temperatur wurde zentral in der Katalysatorschüttung gemessen. Das Thermoelement ist dafür durch eine Thermohülse vom Katalysatorbett getrennt, welche einen Durchmesser von ca. 3 mm besitzt. Vor dem Versuch wurde die Temperatur des Reaktors unter Synthesegas A schrittweise auf 286 °C erhöht. Nach Erreichen eines stationären Punktes wurden die dynamischen Versuche durchgeführt. Die Messdaten bezüglich der Gaszusammensetzung am Austritt der Versuchsanlage und der Temperatur wurden mit einer zeitlichen Auflösung von 3 s aufgenommen.

3.3 Ergebnisse

Stationäre Betriebsweise

Die Ergebnisse für die stationären Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gemessene Zusammensetzung beider Gase stimmt gut mit den Sollwerten überein. Die Abweichungen können auf die Linearisierung des Messsignals während der elektronischen Datenaufnahme zurückgeführt werden.

Der maximal erreichte Methananteil beträgt ca. 2 vol%, so dass eine signifikante Veränderung des Volumenstroms durch die Reaktion vernachlässigt werden kann, was die Bilanzierung des Systems deutlich vereinfacht. Die erwartete Gleichgewichtskonzentration von ca. 6 vol% CH₄ im trockenen Gas wurde außerdem deutlich unterschritten. Das bedeutet, dass die Versuche im kinetischen Regime durchgeführt werden und die Messeffekte nicht durch das chemische Gleichgewicht bestimmt werden. Darüber hinaus konnte CO₂ praktisch nicht detektiert werden, so dass die WGS offensichtlich nicht stattfindet. Damit kann die Kohlenstoffbilanz einfach über die Summierung der Molenbrüche von CO und CH₄ überprüft werden. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Weiterhin wurde ein arithmetischer Mittelwert der Molenbrüche am Austritt im stationären Zustand bestimmt, um diese für die folgenden periodischen Untersuchungen als Vergleichsbasis nutzen zu können.

Tabelle 1: Ergebnisse der stationären Untersuchungen und der arithmetische Mittelwert; Molenbrüche x wurden über 30 Werte gemittelt; Standardabweichung σ ist auf den Mittelwert bezogen.

		CO	H ₂	CH ₄
Gas A	$x_{in,soll} / -$	0,2	0,6	0,0
	$x_{in,ist} / -$	0,191	0,560	0
	$\sigma(x_{in,ist}) / \%$	0,04	0,01	-
	$x_{out} / -$	0,177	0,523	0,020
	$\sigma(x_{out}) / \%$	0,08	0,33	0,47
Gas B	$x_{in,soll} / -$	0,2	0,2	0
	$x_{in,ist} / -$	0,189	0,186	0
	$\sigma(x_{in,ist}) / \%$	0,04	0,02	-
	$x_{out} / -$	0,184	0,164	0,009
	$\sigma(x_{out}) / \%$	0,05	0,38	0,83
Mittelwert	$x_{out,avg} / -$	0,181	0,344	0,015

Sprungantwort

Die Ergebnisse der Umschaltversuche zwischen Gas A und B sind in Abbildung 6 dargestellt. Es wurde dafür von Gas A auf Gas B umgeschaltet und das Systemverhalten für 6 min beobachtet. Anschließend wurde von Gas B auf Gas A zurückgeschaltet und die Sprungantwort wieder für 6 min aufgenommen. Dieser Versuch wurde wiederholt und es konnte eine gute Reproduzierbarkeit für CO, CH₄ und H₂ festgestellt werden. In Abbildung 6 ist der Umschaltzeitpunkt jeweils bei einer Zeit von 0 min angegeben. Es werden nur die Ergebnisse für H₂ und CH₄ dargestellt, da hier der größte Messeffekt zu beobachten war. Die Konzentration von CO in beiden Edukt-Gasen war ungefähr gleich, so dass kein messbarer Effekt beobachtet werden konnte. Darüber hinaus wurde die Temperatur des Katalysatorbettes gemessen. Dabei wurde nach dem Umschalten ein Temperaturunterschied von ca. 0,6 K beobachtet. Obwohl dieser Effekt reproduzierbar ist, wird er hier nicht weiter diskutiert, da er nur bedingt belastbar erscheint.

Abbildung 6 zeigt, dass die Systemantwort in der Analytik nach ca. 2 min messbar ist und nach ca. 6 min ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Sprungantwort ist qualitativ mit dem Verweilzeitverhalten eines Rührkessels mit Totzeit beschreibbar. Das entspricht einer Reihenschaltung aus idealem Rohr- und Rührkesselreaktor, was im experimentellen Aufbau der Reihenschaltung der Rohrleitungen und des Reaktors gefolgt von der Analytik entsprechen würde. In der Realität müssen allerdings noch reale Effekte, wie Rückvermischung im Rohrreaktor und Bypass-Strömungen, berücksichtigt werden, die eine einfache Beschreibung des Systems erschweren.

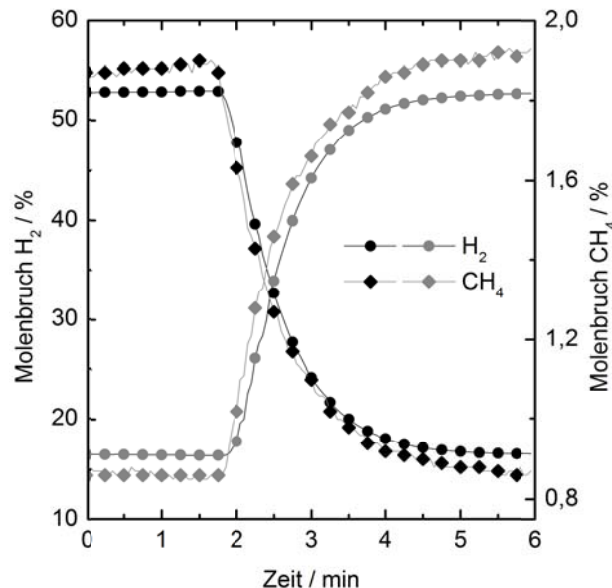


Abbildung 6: Sprungantwort des Systems in der Analytik beim Umschalten von Gas A auf Gas B (schwarz) und zurück (grau).

Der oben genannte Temperatureffekt im Katalysatorbett tritt bereits nach ca. 30 s auf und ist deutlich schärfer ausgeprägt. Es ist durchaus denkbar, dass dieser Temperatureffekt durch das Auftreffen der Schaltfront auf das Katalysatorbett hervorgerufen wird. Das würde bedeuten, dass die Sprungantwort des Systems ganz wesentlich von der Peripherie, hier die Analytik, bestimmt wird. Da der Volumenanteil der Analytik am Anlagenvolumen relativ groß ist, ist diese Vermutung realistisch. Als Konsequenz für die weitere Versuchsdurchführung ist es deshalb sinnvoll, das Katalysatorbett unter höherem Druck zu untersuchen. Dadurch sinkt der relative Anteil der Analytik am effektiven Gesamtvolumen, da diese unter atmosphärischem Druck arbeitet.

Abbildung 6 zeigt ebenfalls, dass CH₄ und H₂ eine vergleichbare Antwort liefern. Möglicherweise auftretende Sorptionseffekte auf der Katalysatoroberfläche, welche die Antwort einzelner Spezies verzögern könnten, können mit dem aktuellen Versuchsaufbau vermutlich nicht beobachtet werden.

Periodische Betriebsweise

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse zur periodischen Prozessführung hinsichtlich der Molenbrüche von H₂ und CH₄. Das System regiert im selben Zeitraum, wie für die Sprungantworten bestimmt wurde. Diese Beobachtung deckt sich mit den Simulationsergebnissen. Allerdings kann erst die vierte Periode als eingeschwungen betrachtet werden. Dieser Unterschied zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen könnte auf reale Effekte auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sein. Es ist bemerkenswert, dass die periodische Antwort des eingeschwungenen Systems sehr reproduzierbar ist, obwohl die periodische Umschaltung manuell erfolgt ist.

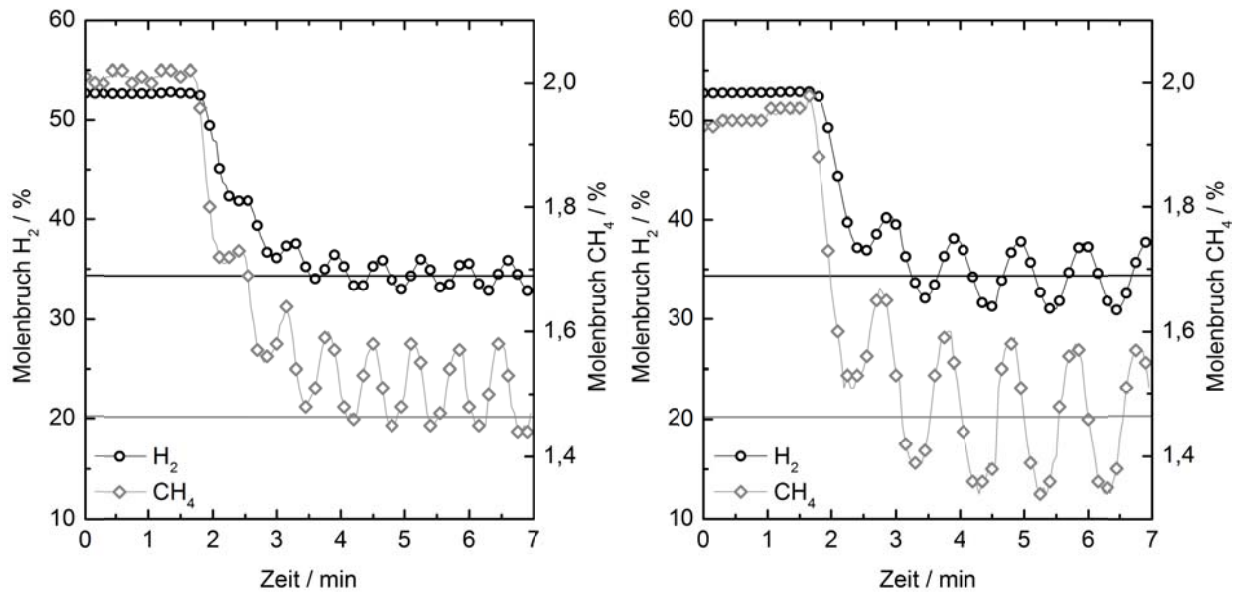


Abbildung 7: Zeitliche Verläufe der Molenbrüche von H_2 und CH_4 bei unterschiedlicher Periodendauer (links: 40 s; rechts: 60 s); der mittlere Molenbruch am Austritt zwischen beiden stationären Bedingungen ist als horizontale Linie dargestellt.

Die Amplitude von H_2 und CH_4 sinkt mit sinkender Periodendauer, wie bereits durch die Simulationen ermittelt wurde. Das bedeutet, dass die Versuchsanlage selbst als Speicher fungiert und die Schwankungen am Eintritt glätten kann. Im Gegensatz zu den Simulationsergebnissen, welche nur den Reaktor betrachten, spielt bei den experimentellen Ergebnissen die Speicherwirkung der gesamten Anlage eine Rolle. H_2 scheint unabhängig von der Periodendauer um den Mittelwert der stationären Versuche zu schwanken. Bei CH_4 jedoch ist eine geringe Erhöhung des Mittelwertes bei periodischer Prozessführung mit kurzen Periodendauern zu beobachten. Dieser Effekt wurde bereits in Experimenten in der Literatur berichtet, wobei in diesen Experimenten eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 2 bei einer Periodendauer von 30 s beobachtet wurde [5].

Fazit der Experimente

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Sprungantwort zeigen eine gute Reproduzierbarkeit und unterstreichen damit die Qualität der Ergebnisse. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass das Rührkesselverhalten der Analytik einen wesentlichen Einfluss auf die Sprungantwort des Systems hat. Es ist somit empfehlenswert, den Anteil der Analytik am Verweilzeitverhalten zu reduzieren, um die Effekte des Katalysators und Reaktors selbst ungestört beobachten zu können.

Die Strukturierung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse ist ähnlich gestaltet, um eine direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Es zeigt sich, dass die experimentellen Ergebnisse zur dynamischen Prozessführung qualitativ sehr gut mit den Simulationsergebnissen übereinstimmen. Insbesondere gilt das für die periodische Prozessführung. Die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment können auf die Annahmen im Modell zurückgeführt werden.

4 Fazit

In dem Vorhaben wurden theoretische und experimentelle Vorarbeiten zur instationären Methanisierung von Synthesegas durchgeführt. Im Mittelpunkt standen die Analytik sowie die Dynamik der Anlage und der Reaktion. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen die wesentlichen Herausforderungen bei

der Durchführung des Vorhabens auf. So wird eine Analytik mit ausreichender Dynamik benötigt, die belastbare, quantitative Aussagen bei dem komplexen Stoffgemisch zulässt. Für die mathematische Beschreibung ist eine instationäre Reaktionskinetik notwendig, welche Sorptionseffekte berücksichtigt. Außerdem muss die Dynamik der Analytik, der Anlage und des Katalysators auf einander abgestimmt sein, da das instationäre Verhalten des Teilsystems mit der größten Zeitkonstante in den Messergebnissen zum Tragen kommt.

Zur Durchdringung dieser komplizierten Fragestellung ist deshalb nicht nur eine geeignete Auslegung der Versuchsanlage und Analytik notwendig. Vielmehr ist die Kombination aus Experiment und Modell sowohl für die Auswertung der Ergebnisse, wie auch für die Aufstellung eines Versuchsplans entscheidend. Ein Vergleich der erzielten theoretischen und experimentellen Ergebnisse untermauert diese Aussage, da bereits eine gute qualitative Übereinstimmung festgestellt werden konnte.

5 Literatur

- [1] F. Schüth, Chemical Compounds for Energy Storage, Chemie Ingenieur Technik, 83 (2011) 1984-1993. doi:10.1002/cite.201100147
- [2] R. Güttel, D. Ziegenbalg, L. Greiner, Technische Chemie 2012, Nachrichten aus der Chemie, 61 (2013) 352-358. doi:10.1002/nadc.201390093
- [3] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009, Fuel, 89 (2010) 1763-1783. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.027
- [4] S. Rönsch, A. Ortwein, Methanation of Synthetic Gas – Fundamentals and Process Development, Chemie Ingenieur Technik, 83 (2011) 1200-1208. doi:10.1002/cite.201100013
- [5] K. Klusacek, V. Stuchly, Increasing of carbon monoxide methanation rate by forced feed composition cycling, Catalysis Today, 25 (1995) 169-174. doi:10.1016/0920-5861(95)00106-P
- [6] V. Stuchly, K. Klusacek, Unsteady-State Carbon Monoxide Methanation on an Ni/SiO₂ Catalyst, Journal of Catalysis, 139 (1993) 62-71. doi:10.1006/jcat.1993.1007
- [7] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂, Applied Catalysis A: General, 151 (1997) 223-246. doi:10.1016/S0926-860X(96)00267-0
- [8] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, Modeling of surface intermediates under forced periodic conditions applied to CO₂ methanation, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 74 (1996) 660-663. doi:10.1002/cjce.5450740516
- [9] M. Marwood, F. Van Vyve, R. Doepper, A. Renken, Periodic operation applied to the kinetic study of CO₂ methanation, Catalysis Today, 20 (1994) 437-448. doi:10.1016/0920-5861(94)80137-1
- [10] M. Marwood, R. Doepper, M. Prairie, A. Renken, Transient drift spectroscopy for the determination of the surface reaction kinetics of CO₂ methanation, Chemical Engineering Science, 49 (1994) 4801-4809. doi:10.1016/S0009-2509(05)80060-0
- [11] R. Yadav, R.G. Rinker, Step-response kinetics of methanation over a nickel/alumina catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 31 (1992) 502-508. doi:10.1021/ie00002a009
- [12] R. Yadav, R.G. Rinker, An experimental study of methane synthesis by concentration forcing, Chemical Engineering Science, 45 (1990) 3221-3226. doi:10.1016/0009-2509(90)80214-Y
- [13] R.P. Underwood, C.O. Bennett, The CO/H₂ reaction over nickel-alumina studied by the transient method, Journal of Catalysis, 86 (1984) 245-253. doi:10.1016/0021-9517(84)90370-1
- [14] R. Güttel, Study of Unsteady-State Operation of Methanation by Modeling and Simulation, Chemical Engineering & Technology, accepted (2013). doi:10.1002/ceat.201300223
- [15] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, F. Vogel, S.M.A. Biollaz, A. Wokaun, Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation, Journal of Catalysis, 271 (2010) 262-279. doi:10.1016/j.jcat.2010.02.008