



Die Niedertemperatursynthese von Methan in Thermoöl-temperierten Plattenreaktoren

DISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

VORGELEGT VON

Michael Schlüter

aus Leipzig

ROSTOCK, 2018

GUTACHTER:

Prof. Dr. Martin Köckerling, Universität Rostock, Institut für Chemie

Prof. Dr. Michael Nelles, Universität Rostock, Professur für Abfall- und Stoffstromwirtschaft

JAHR DER EINREICHUNG: 2018

JAHR DER VERTEIDIGUNG: 2018

Danksagung

Die folgende Doktorarbeit wurde in der Zeit von November 2013 bis Oktober 2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Köckerling im Arbeitskreis Anorganische Festkörperchemie des Instituts für Chemie an der Universität Rostock angefertigt. Deren Bearbeitung erfolgte in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Dr. Marco Klemm und Prof. Dr. Stefan Rönsch im Bereich Bioraffinerien am Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH in Leipzig sowie, im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes im November 2016, mit der Arbeitsgruppe von Dr. Tilman Schildhauer am Paul Scherrer Institut in Villigen, Schweiz.

An alle genannten Arbeitsgruppenleiter, aber auch an die übrigen Mitarbeiter der Arbeitsgruppen und Institute, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben, ergeht mein herzlichster Dank. Gleichermaßen gilt für meine Familie und meine Freunde, die mich auf diesem Weg zu jeder Zeit unterstützt haben.

Kurzfassung

Synthetisches Erdgas aus Biomasse, sogenanntes Bio-SNG, stellt vor dem aktuellen Hintergrund der Energiewende eine vielversprechende Alternative zu fossilem Erdgas dar. Von dessen Produktion und Verwendung ist eine deutliche Minderung der Treibhausgasemissionen zu erwarten. Um die Methanisierung, die zentrale Teilreaktion des Prozesses zur Umwandlung der Vorprodukte in ein methanreiches Gasgemisch, konkurrenzfähig zu machen, bedarf es einer deutlichen Effizienzoptimierung. Diese ist in den hier beschriebenen Untersuchungen bearbeitet worden.

Zu diesem Zweck wurden die Betriebsbedingungen der Methanisierung gesenkt und die Grenzen für Temperatur und Druck bei maximal 300 °C und 5 bar festgelegt. Innerhalb dieser Grenzen sollten durch verschiedene Optimierungsmaßnahmen maximale Methanausbeuten erreicht werden. Den größten Einfluss boten die Auswahl und die Vorbehandlung des Katalysators. Weitere Gesichtspunkte waren die gezielte Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten von Methan, die Kontrolle bzw. Vermeidung von Nebenreaktionen sowie der Einfluss technischer Parameter auf Seiten der verwendeten Versuchsanlage.

Insgesamt ergaben die Messungen, dass auch unter den optimierten und Ressourcenschonenden Betriebsbedingungen hohe Methanausbeuten möglich sind.

Abstract

Synthetic natural gas made from biomass, so called Bio-SNG, is a promising alternative to common natural gas from fossil sources. This applies especially against the background of the transition towards sustainable energy sources. Due to its production and usage, a significant reduction of greenhouse gas emissions is expected. Nevertheless, the competitiveness and efficiency of the methanation, the central chemical reaction of the Bio-SNG production process, has to be increased.

Therefore, temperature and pressure of the methanation has been limited to a maximum of 300 °C and 5 bar. Within these borders a maximum of methane output should be reached by optimizing different factors. The catalyst itself as well as its pretreatment is found to have the biggest influence. Furthermore, the targeted shift of the reaction equilibrium towards methane, the control and prevention of side reactions, and different technical parameters of the test facility has been studied.

Overall, high methane yields have been reached at these optimized process parameters.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
1.1. Hintergründe	1
1.2. Zielstellung	4
1.3. Struktur der Arbeit	5
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Methanisierung	7
2.2. Katalyse und Katalysator	8
2.3. Reaktionsmechanismus	11
2.4. Chemisches Gleichgewicht	12
2.5. Niedertemperatursynthese	14
3. Katalysatorauswahl und -charakterisierung	16
3.1. Oberflächenstruktur – Rasterelektronenmikroskop (SEM)	16
3.2. Oberflächengröße – Verfahren nach Brunauer/Emmett/Teller (BET)	17
3.3. Nickelgehalt – optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	17
3.4. Reduzierbarkeit – Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	18

4.	Vorversuche	21
4.1.	Versuche im Plattenreaktor	21
4.2.	Gleichgewichtssimulation	23
5.	Hauptversuche	26
5.1.	Aktivierungsoptimierung	27
5.1.1.	Statistische Versuchsplanung	27
5.1.2.	Messreihe 1	31
5.1.3.	Messreihe 2	38
5.2.	Nebenreaktionen	43
5.2.1.	CO ₂ als Nebenprodukt	44
5.2.2.	Kohlenstoffbildung	47
5.3.	Prozessführung	62
5.3.1.	Temperaturkontrolle und Wärmeabfuhr	62
5.3.2.	Produktgastrennung und Eduktrückführung	68
6.	Verschiebung der Temperaturschwelle	75
7.	Ökonomie	80
8.	Zusammenfassung	85
9.	Diskussion	92
10.	Ausblick	96

11.	Anhang	97
11.1.	Abkürzungen, Symbole und Einheiten	97
11.2.	Daten.....	101
11.3.	Geräte.....	110
11.4.	Materialien.....	115
11.5.	Versuchsbedingungen.....	116
11.6.	Berechnungen	119
11.7.	Simulation.....	124
11.8.	Analytik	128
12.	Literaturquellen	132
13.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	139
14.	Akademischer Lebenslauf	142
15.	Veröffentlichungen.....	143

1. Einleitung

1.1. Hintergründe

Es ist das erklärte Ziel der Deutschen Bundesregierung und der Europäischen Union (EU), Treibhausgasemissionen signifikant zu reduzieren. Ein Mittel hierfür stellt die Deckung des Energiebedarfs in den Mitgliedsstaaten der EU durch Energie aus erneuerbaren Quellen dar. Deren Anteil soll bis zum Jahr 2020 im EU-Durchschnitt mindestens 20 % betragen, Deutschland verpflichtet sich dabei zu einem Anteil von 18 % [EU 2009].

Im Jahr 2016 betrug der Anteil erneuerbarer Energieträger an der Bruttostromerzeugung in Deutschland zwar 29,5 %, am Primärenergieverbrauch jedoch nur 12,4 % [AGEB 2016]. Der Bundesverband Erneuerbare Energien e.V. geht im zweiten Quartal 2017 sogar davon aus, dass Deutschland auch aufgrund des allgemein steigenden Energiebedarfs die festgelegten Ziele verfehlt wird und bis 2020 maximal 16 % seines Energiebedarfs aus erneuerbaren Quellen decken kann [BEE 2017]. Dennoch sind erneuerbare Energieträger im Bereich des Primärenergieverbrauches bereits heute nach den fossilen Energieträgern Erdöl, Erdgas und Kohle die wichtigste Energiequelle in Deutschland [AGEB 2016]. Tendenz steigend.

Die Nutzung von Biomasse macht nach der Windkraft und noch vor Solar- und Wasserkraft mit fast 25 % den zweitgrößten Anteil an der erneuerbaren Stromerzeugung in Deutschland aus [AGEB 2016]. Neben der direkten Erzeugung von Wärme dient Biomasse als Rohstoff für die Synthese fester, flüssiger und gasförmiger Sekundärenergieträger. Diese sind in der Lage, ihre fossilen Äquivalente zu ersetzen und zur Senkung der Emission von Treibhausgasen (THG) beizutragen [Kaltschmitt 2009].

Vor allem die Synthese eines biogenen Ersatzes für Erdgas aus fossilen Quellen, sogenannten Bio-SNGs (SNG – synthetic natural gas / synthetisches Erdgas), stellt dafür einen viel-versprechenden Weg dar. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch eine Substitution fossilen Erdgases mit seinem biogenen Äquivalent unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Produktionsprozesse eine Reduktion der THG-Emissionen von über 80 % erreicht werden kann [EU 2009] [Pucker 2012] [Müller-Langer 2015]. Weitere Vorteile der flächendeckenden Methansynthese aus Biomasse zur Produktion von Bio-SNG stellt die zunehmende Unabhängigkeit von Erdgasimporten durch die Nutzung regionaler Ressourcen dar [Rönsch 2011].

Entdeckt 1902 durch die französischen Chemiker Paul Sabatier (1854-1941) und Jean Baptiste Senderens (1856-1937) [Sabatier 1902], war die Methansynthese auf thermo-

chemischem Weg ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zum Zweck der SNG-Gewinnung Gegenstand zahlreicher Forschungen [Kopyscinski 2010]. Vor dem Hintergrund der Energiewende erhält dieser Syntheseweg heutzutage wieder vermehrt Beachtung. Anfangs noch auf Basis von Kohle ist mittlerweile die SNG-Synthese mit Biomasse als Rohstoff (Abb. 1) aktueller denn je [Rönsch 2016].

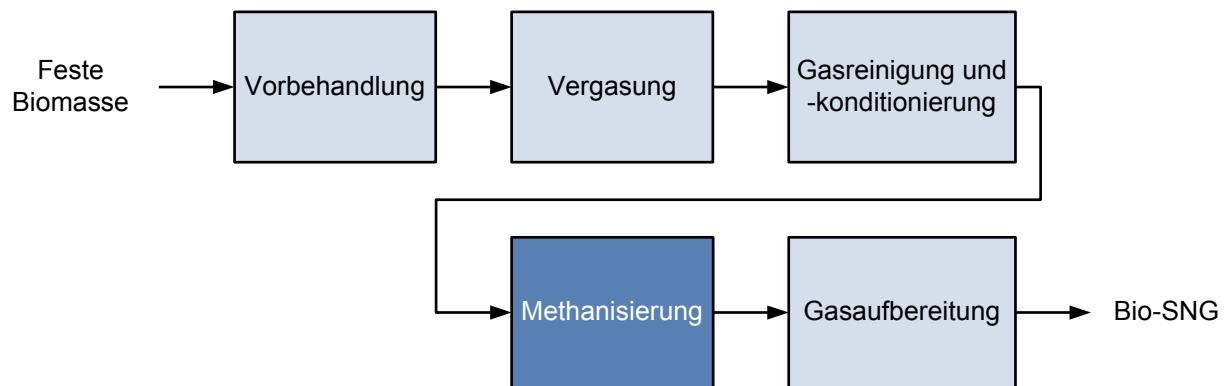


Abb. 1 Schematische Darstellung des Produktionspfades von synthetischem Erdgas aus Biomasse (Bio-SNG)

Für den hier dargestellten thermochemischen Weg zur Erzeugung künstlichen Erdgases kommen lignocellulosehaltige Biomassearten, insbesondere Holz und Stroh, zum Einsatz. Diese können aufgrund ihrer komplexen Zellstruktur nicht direkt mittels Vergärung auf biochemischem Weg in Biogas umgewandelt werden [Kaltschmitt 2009] [Müller-Langer 2015]. Zunächst durchläuft die Biomasse dabei einen oder mehrere Vorbehandlungsschritte (z. B. Zerkleinerung, Trocknung), welche vom eingesetzten Rohstoff abhängen. Anschließend wird diese thermochemisch mittels unterstöchiometrischer Zugabe eines sauerstoffhaltigen Vergasungsmittels in Synthesegas umgewandelt [Kaltschmitt 2009]. Synthesegas besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und -dioxid (CO₂) sowie Wasserstoff (H₂) und, in Abhängigkeit vom angewandten Verfahren, bereits geringen Mengen an Methan (CH₄). Als mögliche Verunreinigungen können Teere, Feststoffpartikel (Asche) und Stickstoff-, Chlor- oder auch Schwefelverbindungen (z. B. NH₃, H₂S) auftreten. Diese müssen vor der Methanisierung aus dem Gas entfernt werden, um z. B. Schäden am Katalysator zu vermeiden (Gasreinigung). Die anschließende Methanisierung ist die zentrale chemische Umwandlung des Prozesses. Das gereinigte Synthesegas wird mit Hilfe eines Katalysators, welcher üblicherweise aus Nickel (Ni) auf einem Träger aus Aluminiumoxid (Al₂O₃) besteht, bei erhöhten Temperaturen und Drücken in ein methanreiches Gasgemisch überführt.

Um Erdgasqualität zu erreichen und somit in das bestehende Erdgasnetz einspeisen zu können [DVGW 2013], muss das Roh-Produkt aus der Methanisierung noch aufbereitet werden

[Rönsch 2016]. Dies geschieht z. B. durch Trocknen und der Abtrennung von Nebenprodukten oder auch der Beimischung weiterer Gase (z. B. Propan) zur Erhöhung des Brennwertes [Müller-Langer 2015]. Für den hier beschriebenen thermochemischen Prozess (Abb. 1) ergibt sich ein Gesamtenergiewirkungsgrad von bis zu 65 % [Kopyscinski 2010].

Der Schritt von der anwendungsorientierten Forschung zur flächendeckenden Produktion von Bio-SNG scheitert bisher jedoch an den zu hohen Kosten bzw. dem aktuell vergleichsweise niedrigen Preis für fossiles Erdgas. Während neuere Studien in Abhängigkeit vom verwendeten Rohstoff und der Größe der Produktionsanlage SNG Preise von 6,25 bis 17,00 €ct kWh⁻¹ ermitteln [Rönsch 2009] [Rönsch 2012] [Aranda 2014] [Rönsch 2014], lagen die Grenzübergangspreise für fossiles Erdgas Anfang 2017 in Deutschland mit 1,81 €ct kWh⁻¹ [BAFA 2017] deutlich darunter.

Aktuell existiert keine Anlage, die Bio-SNG im kommerziellen Maßstab produziert. Eine aktuelle Übersicht bestehender und geplanter Anlagen zur Demonstration des Prozesses bzw. zur kommerziellen Produktion von Bio-SNG ist in Tab. 1 gegeben.

Tab. 1 Übersicht über bestehende und geplante Anlagen zur Bio-SNG Produktion in Europa (Stand Q3/2017 auf Grundlage von [Müller-Langer 2015] und [Guerrini 2017])

Standort	Projekt / Betreiber	Kapazität in MW _{SNG}	Entwicklungsstand	Status
Saint Fons / Frankreich	Gaya Project / engie	0,4	Demonstrationsanlage	Keine Information
Swindon / Großbritannien	gogreengas I / nationalgrid	0,5	Demonstrationsanlage	Betrieb seit 2016
Güssing / Österreich	Europäisches Zentrum für erneuerbare Energie	1,0	Demonstrationsanlage	Betrieb seit 2008, aktuell geschlossen
Swindon / Großbritannien	gogreengas II / nationalgrid	2,8	Demonstrationsanlage	Geplant ab 2018
Petten / Niederlande	Energy Research Center of the Netherlands (ECN)	2,8	Demonstrationsanlage	Geplant ab 2018
Göteborg / Schweden	GoBiGas I / Göteborg Energi	20	Demonstrationsanlage	Betrieb seit 2013, Status unbekannt
Göteborg / Schweden	GoBiGas II / Göteborg Energi	100	Kommerzielle Anlage	Geplant ab 2016, keine Information
Öresund Region / Schweden	Bio2G Project / E.ON	200	Kommerzielle Anlage	Keine Information

Das Biomassekraftwerk in Güssing, Österreich, steht aus Kostengründen womöglich vor dem Aus [ORF 2016]. Die Anlage in Göteborg, die erste, welche kommerziellen Maßstab erreichen sollte, steht zum Verkauf [GP 2017]. Über viele andere geplante Anlagen sind keine aktuellen Informationen zu finden.

Alles in allem hat die kommerzielle Produktion von Bio-SNG mit zahlreichen Problemen zu kämpfen. Um diese Synthese wirtschaftlich durchführen zu können, ist es somit unumgänglich, die ökonomische Konkurrenzfähigkeit des Bio-SNGs zu erhöhen. Dafür müssen dessen Produktionskosten maßgeblich gesenkt werden.

1.2. Zielstellung

An dieser Stelle setzt die nun vorgelegte Doktorarbeit an. Der Fokus der Untersuchungen liegt auf der Methanisierung als zentrale Teilreaktion des SNG-Produktionsprozesses für die Umsetzung der gasförmigen Ausgangsstoffe aus der vorgelagerten Vergasung zum methanreichen Roh-Produkt (Abb. 1). Dies geschieht unter der Voraussetzung, dass die Betriebsparameter Druck und Temperatur mit dem Ziel der Kostenreduktion des Gesamtprozesses unter die in der Industrie allgemein üblichen Werte gesenkt werden. Herkömmliche Systeme zur Produktion von SNG oder Bio-SNG arbeiten im Bereich der Methanisierung bei Temperaturen, die teilweise deutlich oberhalb von 300 °C liegen, und Drücken oberhalb von 20 bar [Kopyscinski 2010] [Rönsch 2016] [Schildhauer 2016].

Es ist davon auszugehen, dass die Investitions- und Betriebskosten der Methanisierung durch verminderte Prozessparameter (Temperatur und Druck) sinken (vgl. Kap. 7). Da die Methanisierung selbst etwa 10-15 % der Investitionskosten einer Bio-SNG-Anlage ausmacht [Heyne 2014] [Rönsch 2014], würde eine Reduktion der Methanisierungskosten auch eine Kostenreduktion des Gesamtprozesses bewirken.

Ziel der Forschungsarbeit ist es, dass die Reaktion auch unter diesen reduzierten Bedingungen (Temperatur \leq 300 °C, Druck \leq 5 bar) mit einem kommerziellen Nickel-Katalysator maximale Methanausbeuten liefert. Hierfür bieten sich zahlreiche Ansatzpunkte. Im Folgenden werden daher der Einfluss und die Optimierungsmöglichkeiten des verwendeten Katalysators, der Nebenreaktionen sowie der Prozessführung unter den gegebenen Voraussetzungen untersucht. Eine Betrachtung der ökonomischen Auswirkungen von Temperatur- und Drucksenkung in der Methanisierung rundet das Thema ab.

1.3. Struktur der Arbeit

Die Einleitung mit den geschichtlichen, politischen und technischen Hintergründen des Themas mündete in der Formulierung der Zielstellung aus der sich auch die in Abb. 2 dargestellte Struktur dieser Arbeit ergibt.

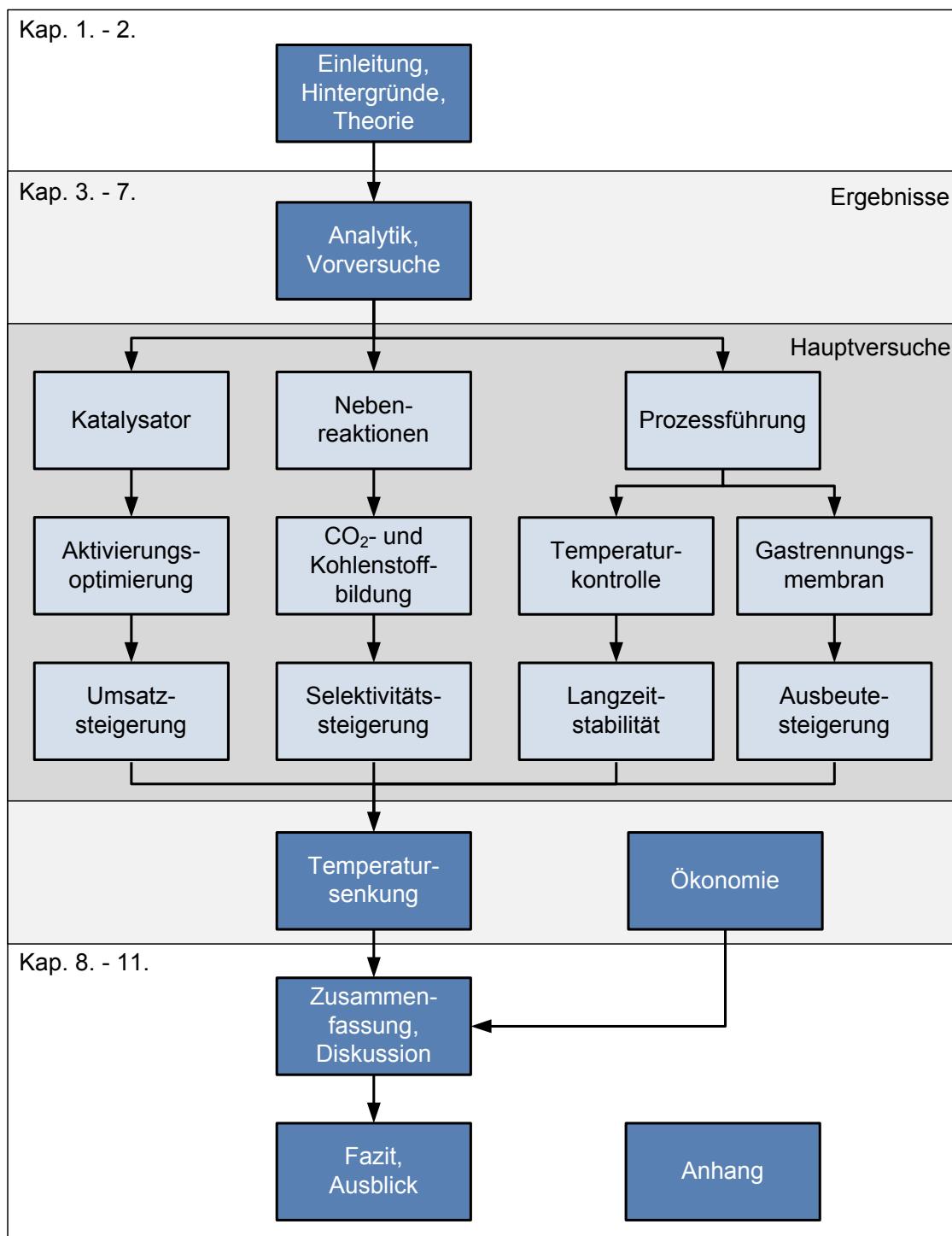


Abb. 2 Struktur der Arbeit

Im nächsten Schritt werden die theoretischen Grundlagen der Arbeit beschrieben werden. Dieses Kapitel teilt sich auf in die Bereiche Methanisierung, Katalyse bzw. Katalysator, sowie Reaktionsmechanismus und -gleichgewicht. Abschließend wird noch die Niedertemperatursynthese von Methan im Speziellen betrachtet. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die Grundlage für die folgenden Vor- und Hauptversuche.

Die Präsentation der Versuchsergebnisse dieser Doktorarbeit beginnt mit der Analyse des verwendeten Katalysators und den Vorversuchen in der Methanisierung. Letztere dienen dazu, die Standardreaktionsbedingungen der Hauptversuche zu definieren.

Die Ergebnisse der Hauptversuche teilen sich in die bereits beschriebenen drei Hauptsäulen dieser Arbeit auf. Der Einfluss und die Optimierungsmöglichkeiten des Katalysators bzw. dessen Aktivierung, der Methanisierung und deren Nebenreaktionen sowie der Prozessführung werden ausführlich beleuchtet. Jeweils mit dem Ziel, den Umsatz, die Selektivität, die Ausbeute oder die Langzeitstabilität des Prozesses unter den verminderten Bedingungen zu steigern.

Dieser Teil mündet in der Kombination der gewonnenen Erkenntnisse, um eine weitere Temperatursenkung in der Methanisierung zu erreichen. Eine Betrachtung ökonomischer Gesichtspunkte rundet den Abschnitt ab.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und der Diskussion der Ergebnisse sowie einem Ausblick auf mögliche Folgearbeiten.

Abkürzungen, Symbole und Einheiten, sowie alle für das Verständnis der Ergebnisse notwendigen Nebeninformationen, wie die technische Beschreibung der verwendeten Gerätschaften und Analyseverfahren, sowie Rechenwege, Messwerte, verwendete Materialien und angewandte Versuchsparameter, sind im Anhang dargestellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Methanisierung

Der Begriff Methanisierung umfasst die Gasphasenreaktionen der Kohlenstoffoxide CO (1) oder CO₂ (2) mit Wasserstoff (H₂) zu Methan (CH₄) und Wasserdampf (H₂O_g). Die CO₂-Methanisierung (2) ist eine Linearkombination der CO-Methanisierung (1) und der inversen Wassergas-Shift-Reaktion (3) [Rönsch 2016], wodurch CO auch ein Zwischenprodukt der Methanisierung von CO₂ (2) ist. In Anwesenheit von CO läuft diese daher aufgrund der Produktinhibition weitgehend nicht ab [Mills 1974] [Weatherbee 1982].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher vorrangig mit der Methanisierung von CO (1) (im Folgenden „Methanisierung“ genannt) sowie den Nebenreaktionen (3) und (4).

Reaktionsgleichungen			
3 H ₂ + CO	⇒	CH ₄ + H ₂ O _g	ΔH _R ⁰ = - 206 kJ mol ⁻¹
4 H ₂ + CO ₂	⇒	CH ₄ + 2 H ₂ O _g	ΔH _R ⁰ = - 165 kJ mol ⁻¹
CO + H ₂ O _g	⇒	CO ₂ + H ₂	ΔH _R ⁰ = - 41 kJ mol ⁻¹
2 CO	⇒	CO ₂ + C	ΔH _R ⁰ = - 173 kJ mol ⁻¹
(1)	CO-Methanisierung	(3)	Wassergas-Shift-Reaktion
(2)	CO ₂ -Methanisierung	(4)	Boudouard-Gleichgewicht

In Anwesenheit von Wasserdampf oder bei unterstöchiometrischer H₂-Konzentration reagiert CO neben der Methanisierung über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) (3) [Schildhauer 2016]. Dadurch wird vermehrt CO₂ als Nebenprodukt gebildet, die Methan-Selektivität sinkt. Darüber hinaus kann die WGS-Reaktion aber auch gezielt dazu eingesetzt werden, das H₂/CO-Verhältnis nach der Vergasung (Abb. 1) auf einen für die Methanisierung passenden Wert einzustellen [Mills 1974].

Eine weitere Nebenreaktion der Methanisierung ist das Boudouard-Gleichgewicht (4). Hierüber bildet sich aus Kohlenmonoxid elementarer Kohlenstoff. Dieser kann auf der Katalysatoroberfläche zu einem Feststoff polymerisieren, was eine dauerhafte Deaktivierung des Katalysators durch das Blockieren der aktiven Zentren zur Folge haben kann. Überstöchiometrische Wasserstoffkonzentrationen oder die Zugabe von Wasserdampf können

den abgelagerten Kohlenstoff jedoch wieder in die Gasphase überführen und so eine Polymerisation weitgehend verhindern [Schildhauer 2016].

2.2. Katalyse und Katalysator

Ein Katalysator ist allgemein gesprochen „ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern“ (*Wilhelm Ostwald, Nobelpreisträger für Chemie, 1895*). Die Methanisierung läuft bevorzugt heterogen katalysiert ab, was wiederum bedeutet, dass der Katalysator und die reagierenden Stoffe in unterschiedlichen Phasen vorliegen [Reschetilowski 2015].

Der in der Methanisierung verwendete heterogene Katalysator ist seit jeher Gegenstand zahlreicher Forschungen [Mills 1973] [Seglin 1975] [Vannice 1976] [Watson 1980] [Kopyscinski 2010] [Gao 2015] [Rönsch 2016]. Die erste Veröffentlichung zum Thema der Methanisierung von Sabatier und Senderens aus dem Jahr 1902 beschreibt die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan mit Hilfe eines Nickel-Katalysators [Sabatier 1902]. In der Folge wurden zahlreiche weitere Elemente, welche ebenfalls eine Aktivität in der Methanisierung aufweisen, identifiziert [Mills 1973]. Diese Übergangsmetalle finden sich hauptsächlich in den Gruppen 8-10 (8. Nebengruppe) des Periodensystems der Elemente wieder (Abb. 3). Sie alle besitzen unvollständig gefüllte 3d, 4d oder 5d Orbitale bzw. können diesen Zustand einnehmen [Seglin 1975].

Die Liste lässt sich dabei gemäß Mills et al. [Mills 1973] auf die für die Methanisierung wichtigen Elemente reduzieren. Allgemein werden diese nach ihrer Aktivität (Formelumsatz pro Zeiteinheit) und ihrer Selektivität gegenüber Methan voneinander unterschieden. Ein hoher Umsatz der Edukte bei gleichzeitig hoher Methan-Selektivität garantiert hohe Methankonzentrationen im Produktgas. In absteigender Reihenfolge der Aktivität sind die wichtigsten aktiven Elemente in der Methanisierung Ruthenium (Ru), Nickel (Ni), Kobalt (Co), Eisen (Fe) und Molybdän (Mo).

- Ruthenium (Ru): Obwohl Ru eine höhere Aktivität als Ni aufweist, findet es aufgrund des deutlich höheren Rohstoffpreises in der Methanisierung keine industrielle Anwendung. Es wird meist im Labormaßstab bei niedrigen Temperaturen [Rönsch 2016] oder geringen CO-Konzentrationen [Panagiotopoulou 2009] verwendet.

-
- Nickel (Ni): Ni ist aufgrund seiner hohen Aktivität und Methan-Selektivität bei gleichzeitig vergleichsweise niedrigem Rohstoffpreis das Element der Wahl für industrielle Methanisierungskatalysatoren [Watson 1980] [Rönsch 2016]. Die Reaktionstemperatur ist hier nach unten hin bei 230 °C begrenzt, da der Katalysator ansonsten durch die Bildung von Nickelcarbonylen aus Ni und CO dauerhaft geschädigt werden könnte [Harms 1980].
 - Kobalt (Co): Trotz der mit Ni vergleichbaren Aktivität in der Methanisierung, verhindert der im Vergleich höhere Preis [Kok 2011] und die deutlich schlechtere Methanselektivität [Seglin 1975] von Co-Katalysatoren eine Anwendung im industriellen Maßstab.
 - Eisen (Fe): Fe besitzt eine deutlich geringere Selektivität gegenüber Methan. Dieses Element wird bevorzugt für Katalysatoren zur Gewinnung längerkettiger Kohlenwasserstoffe über die Fischer-Tropsch-Synthese verwendet [Schulz 1999] [Albrecht 2017].
 - Molybdän (Mo): Die Aktivität und Selektivität von Mo in der Umsetzung von CO und H₂ zu CH₄ ist vergleichbar mit der von Fe [Saito 1980]. Mo findet somit ebenfalls eher Anwendung in der Fischer-Tropsch- als in der Methan-Synthese. Eine Besonderheit des Molybdäns in der Methanisierung ist jedoch dessen Unempfindlichkeit gegenüber Schwefelverbindungen [Shi 2009], welche im Normalfall zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators führen würden [Rönsch 2016].

VI B	VII B	VIII			I B
6	7	8	9	10	11
Cr Chrom	Mn Mangan	Fe Eisen	Co Kobalt	Ni Nickel	Cu Kupfer
Mo Molybdän	Tc Technetium	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Silber
W Wolfram	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platin	Au Gold

Abb. 3 Nebengruppen-Metalle, welche für Katalysatoren in der Methanisierung verwendet werden (blau markiert) im Periodensystem der Elemente (Ausschnitt) (aus [Rönsch 2016])

Auf Grundlage der hier beschriebenen aktiven Komponenten in der Methanisierung wurde für die folgenden Versuche ein kommerzieller Nickelkatalysator mit einem Träger aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) ausgewählt. Der Träger bestimmt maßgeblich die Oberflächengröße und -struktur des Katalysators, sowie die Wechselwirkung zwischen Metall und Träger, die Verteilung der aktiven Komponente und als Konsequenz daraus auch die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators [Shen 2001].

Vor der Methanisierung muss sichergestellt werden, dass sich die aktiven Komponenten in elementarer, also reduzierter Form auf der Katalysatoroberfläche befinden. Das wird im Allgemeinen durch einen vorgelagerten Reduktionsschritt, der sogenannten Aktivierung (vgl. Kap. 5.1) erreicht [Schlüter 2017].

Die Aktivierung läuft meist mit H_2 als Reduktionsmittel (5 und 6) ab. CO wird trotz seines größeren reduktiven Charakters gegenüber Nickeloxid (7) für die Aktivierung nicht verwendet [Harms 1980]. Unterhalb von $230\text{ }^\circ\text{C}$ bilden Nickel und CO Nickeltricarbonyl (8), wodurch Nickel aus dem Katalysator ausgetragen werden und dieser dadurch dauerhaft geschädigt werden kann. Durch die Aktivierung mit H_2 ist sichergestellt, dass auf der Katalysatoroberfläche eine ausreichende Anzahl an reduzierten und somit für die Methanisierung aktiven Nickelzentren vorhanden ist.

Reaktionsgleichungen



Die Aktivität des Katalysators hängt insbesondere von der Temperatur während dieser Aktivierung ab. Höhere Temperaturen führen zu einem höheren Anteil an reduziertem Nickel auf der Katalysatoroberfläche und somit zu einer höheren Aktivität des Katalysators in der Methanisierung [Doesburg 1977]. Oberhalb einer Temperatur von etwa $600\text{ }^\circ\text{C}$ kann eine Sinterung („Zusammenballung“) der Nickel-Partikel auftreten, wodurch die Aktivität des Katalysators dauerhaft verloren gehen kann [Rostrup-Nielsen 2007]. Somit wird die Aktivierung von Nickelkatalysatoren für die Methanisierung üblicherweise in einem Temperaturfenster bis maximal $600\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

2.3. Reaktionsmechanismus

In der Methanisierung als heterogen katalysierte Gasphasenreaktion ist der Katalysator ein Feststoff, während sich die reagierenden Stoffe in der Gasphase befinden. Die eigentliche katalysierte Reaktion findet an der Phasengrenzfläche, also an der porösen Oberfläche des Katalysators ab. Dieses Prinzip soll an einem einfachen Beispiel in sieben Schritten beschrieben werden (Abb. 4) [Reschetilowski 2015].

1. Die Reaktionsteilnehmer diffundieren aus dem Gasstrom durch die hydrodynamische Grenzschicht zur Oberfläche des Katalysators (äußere Diffusion)
2. Die Reaktionsteilnehmer diffundieren von der äußeren Oberfläche in die Poren des Katalysators (Porendiffusion)
3. Adsorption eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer an einem oder mehreren aktiven (Metall-) Zentren auf der Oberfläche des Katalysators
4. Chemische Reaktion(en) der Reaktionsteilnehmer auf der Katalysatoroberfläche (Tab. 2)
5. Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche des Katalysators
6. Die Reaktionsprodukte diffundieren aus den Poren an die äußere Oberfläche des Katalysators (Porendiffusion)
7. Die Reaktionsprodukte diffundieren von der äußeren Oberfläche des Katalysators durch die hydrodynamische Grenzschicht zurück in den Gasstrom (äußere Diffusion)

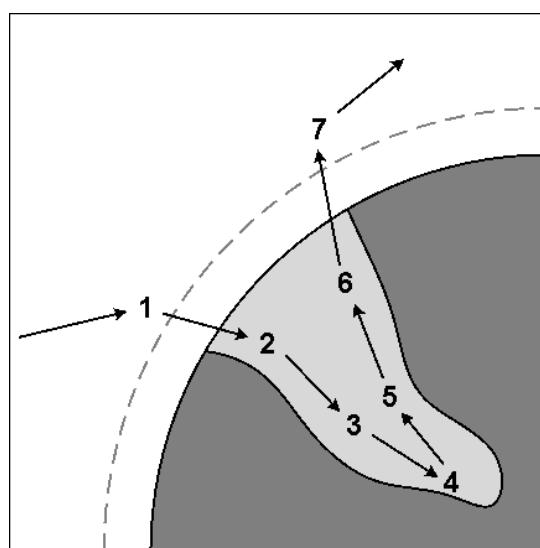


Abb. 4 Prinzip der heterogenen Katalyse (nach [Reschetilowski 2015])

Die Methanisierung, also die Reaktion zwischen CO und H₂, findet also an aktiven Metallzentren (* in Tab. 2) auf der Oberfläche bzw. in den Poren des heterogenen Katalysators statt. Verschiedene Reaktionsmechanismen wurden in der Vergangenheit dafür postuliert. Die meisten Autoren stimmen darin überein, dass als geschwindigkeitsbestimmender Schritt zunächst eine Adsorption mit anschließender Dissoziation des CO-Moleküls auf der Oberfläche stattfinden muss, bevor der so gebildete adsorbierte Kohlenstoff in der Folge mit ebenfalls auf der Oberfläche dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff reagieren kann [Rönsch 2016]. Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2 Möglicher Reaktionsmechanismus der CO-Methanisierung auf Nickelkatalysatoren [Alstrup 1995]

Teilreaktion			Beschreibung
H ₂ + 2*	⇒	2 H*	Dissoziative Adsorption von H ₂
CO + *	⇒	CO*	Adsorption von CO
CO* + *	⇒	C* + O*	Dissoziation von CO
C* + H*	⇒	CH* + *	Reaktion H* + C*, Stufe 1
CH* + H*	⇒	CH ₂ * + *	Reaktion H* + C*, Stufe 2
CH ₂ * + H*	⇒	CH ₃ * + *	Reaktion H* + C*, Stufe 3
CH ₃ * + H*	⇒	CH ₄ + 2*	Reaktion H* + C*, Stufe 4, Desorption CH ₄
O* + H*	⇒	OH* + *	Reaktion O* + H*, Stufe 1
OH* + H*	⇒	H ₂ O + 2*	Reaktion O* + H*, Stufe 2, Desorption H ₂ O

2.4. Chemisches Gleichgewicht

Die Methanisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion. In Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen stellt sich ein konstantes Verhältnis der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen und somit auch der Konzentrationen der Ausgangs- (Edukte) und Endstoffe (Produkte) ein. Dieses Verhältnis ergibt in der Folge einen konstanten Wert, welcher in der Chemie als das Massenwirkungsgesetz (*Cato Maximilian Guldberg, Peter Waage, 1864-1867*) definiert wird [Riedel 2007].

Dennoch ist das Gleichgewicht weiterhin ein dynamischer, also veränderlicher, Zustand. Die Verschiebung des Gleichgewichtes folgt dem Prinzip nach Le Chatelier (*Henry Le Chatelier*,

Ferdinand Braun, 1884-1888). Ein chemisches System im Gleichgewicht reagiert demnach in der Form auf einen äußeren Zwang, dass dieser Zwang minimal wird [Riedel 2007]. Als Zwang wird eine Änderung der äußeren Bedingungen (z. B. Temperatur, Druck, Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer/Edukte), auf die das Gleichgewicht entsprechend reagiert, bezeichnet.

Die Standardreaktionsenthalpie (ΔH^0_R) liefert Informationen darüber, wie ein chemisches Gleichgewicht auf Temperaturänderungen reagiert [Riedel 2007]. Bei einer Reaktion wird entweder Wärme frei (ΔH^0_R negativ, exotherm) oder Wärme muss aus der Umgebung aufgenommen werden (ΔH^0_R positiv, endotherm). Bei einer Temperatursenkung läuft der exotherme Teil der Reaktion verstärkt ab, um den Wärmeverlust auszugleichen, bei einer Temperaturerhöhung die endotherme Gegenreaktion.

Aus der Stöchiometrie einer Gasphasenreaktion (Reaktionsgleichung) lassen sich Rückschlüsse auf deren Druckabhängigkeit ziehen [Riedel 2007]. Eine Druckerhöhung bewirkt eine Zunahme derjenigen Reaktionsrichtung, in der die Stoffmenge der gasförmigen und flüssigen Reaktionsteilnehmer sinkt, die also zu einer Volumenerniedrigung innerhalb des Systems führt. Eine Druckerniedrigung verstärkt wiederum die jeweilige Gegenreaktion. Eine vermehrte Zugabe an Edukt hat darüber hinaus zur Folge, dass dieses in dem Maße zu Produkten umgesetzt wird, dass sich der konstante Wert des Gleichgewichts, also das Verhältnis von Edukten zu Produkten, wiedereinstellt [Riedel 2007].

Reaktionsgleichungen



In der Methanisierung (1) ist die Hinreaktion zur Bildung des Methans aus CO und H_2 der exotherme Teil, welcher bei einer Temperaturniedrigung verstärkt ablaufen würde. Eine Druckerniedrigung hätte den umgekehrten Effekt, da sich auf der Eduktseite eine größere Stoffmenge als auf der Produktseite befindet. Dies würde zu einer Begünstigung der Rückreaktion, also einem Verbrauch an Methan, führen. Eine Druckerhöhung, wie auch eine Erhöhung der Konzentrationen der Edukte H_2 und CO, würde zu einem vermehrten Ablaufen der Hinreaktion zu Gunsten der Methanbildung führen.

Schlussfolgerung

Daraus lässt sich zusammenfassend ableiten, dass in der Methanisierung gemäß dem Prinzip nach Le Chatelier eine Senkung der Temperatur, eine Erhöhung des Druckes und eine Erhöhung der Edukt-Konzentrationen das Gleichgewicht zu Gunsten der Produkte und damit auf die Seite des Methans verschieben würde.

2.5. Niedertemperatursynthese

Aus Sicht der Thermodynamik läuft die Methanisierung also bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken bevorzugt ab. In der Zielstellung der Arbeit (Kap. 1.2) wurde jedoch vor dem Hintergrund ökonomischer Gesichtspunkte festgelegt, Temperatur *und* Druck gleichermaßen zu senken. Dafür müssen noch einige weitere Faktoren beachtet werden.

Bei konstanter Temperatur führt eine Druckerhöhung zu steigendem CO-Umsatz, bei konstantem Druck haben sinkende Temperaturen den gleichen Effekt. Insgesamt ist der Druckeinfluss jedoch geringer als derjenige der Temperatur. Das hat zur Folge, dass dieser bei geringen Temperaturen zwischen 250 und 300 °C nahezu vernachlässigbar wird. Andererseits steigt mit sinkendem Druck die Abhängigkeit der Methanausbeute von der Temperatur. Schon moderate Temperaturerhöhungen aufgrund der freigesetzten Wärme während der Methanisierung würden unter diesen Bedingungen eine deutliche Abnahme der Methan-Ausbeute bewirken. Darüber hinaus sinkt bei verminderter Druck die Temperaturgrenze für die Bildung von Kohlenstoffablagerungen, welche dauerhaft den Katalysator schädigen können [Gao 2012].

Trotz der thermodynamischen Bevorteilung geringer Temperaturen ist bei 200 - 250 °C oftmals noch keine Aktivität an Nickel-Katalysatoren, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden sollen, messbar. Erst eine Reaktionstemperatur um 300 - 350 °C führt zu einem deutlichen Anstieg des Umsatzes der Edukte, sowie der Selektivität und Ausbeute von Methan. Die Aktivität des Katalysators durchläuft mit steigender Temperatur zunächst ein Maximum, um danach, entsprechend der Thermodynamik, deutlich abzufallen [Hu 2012].

Verminderte Temperaturen führen in der Methanisierung mit Nickel-Katalysatoren also nicht ohne Einschränkung zu höheren Methan-Ausbeuten. Vielmehr scheint im Bereich um 300 °C ein Maximum der Katalysatoraktivität vorzuliegen, während die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen zunehmend gehemmt ist [Hu 2012] [Zhang 2013]. Die CO-Methanisierung mit Nickelkatalysatoren findet daher mindestens bei Temperaturen um 350 - 400 °C statt, um

ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu gewährleisten [Schildhauer 2016]. Um niedrigere Temperaturen zu erreichen, werden üblicherweise aktiveren Ruthenium-Katalysatoren verwendet [Powell 1985] oder Nickel-Katalysatoren mit Ruthenium dotiert [Choudhury 2006]. Der große Nachteil derartiger Katalysatoren ist der im Vergleich zu Nickel deutlich höhere Rohstoffpreis von Ruthenium [Rönsch 2016].

Schlussfolgerung

Um also die Methanisierung mit Nickelkatalysatoren im angestrebten Temperatur- und Druckbereich unterhalb von 300 °C und 5 bar erfolgreich realisieren zu können, müssen die aufgezeigten Nachteile der Senkung der Prozessparameter durch andere Faktoren kompensiert werden. Dafür wird vor allem eine hohe Aktivität und somit eine zielgerichtete Vorbehandlung (Aktivierung) des Katalysators sowie eine Steuerung der Gleichgewichtslage zu Gunsten der Produkte notwendig sein.

3. Katalysatorauswahl und -charakterisierung

In der Industrie sind Nickel-Katalysatoren mit einem Metallgehalt von 10 bis 40 Gew.-% und einem Träger aus porösem Aluminiumoxid (Al_2O_3) üblich [Gao 2015]. Aus diesem Grund wurde für die Experimente zur Methanisierung ein entsprechender kommerzieller Katalysator gesucht und schließlich zwei Chargen eines $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators verwendet, welche in einem Abstand von etwa vier Jahren beschafft wurden (siehe Anhang, Kap. 11.4). Oberflächenbeschaffenheit und -größe, sowie Nickelgehalt und Reduzierbarkeit wurden analysiert und werden im Folgenden vergleichend dargestellt. Die Beschreibung der einzelnen Analyseverfahren findet sich im Anhang, Kap. 11.8.

3.1. Oberflächenstruktur – Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Die zuvor beschriebene Porosität der Katalysatoroberfläche wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (engl. scanning electron microscope | SEM) für die erste Charge optisch sichtbar gemacht und ist in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen in Abb. 5 dargestellt.

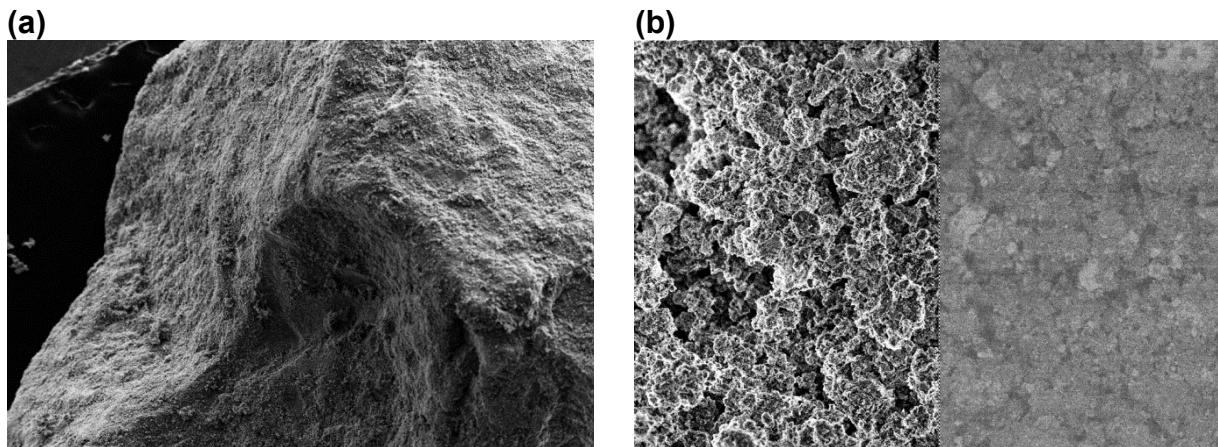


Abb. 5 SEM-Aufnahme des in Messreihe 1 (Kap. 5.1.2) verwendeten $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Charge 1) mit 137-facher (a) und 10.000-facher (b) Vergrößerung (b – links Sekundärelektronen, rechts Rückstreu elektronen) (aus [Schneider 2013])

Schon Abb. 5 a zeigt die unebene Oberfläche des Katalysators. Aufgrund der stärkeren Vergrößerung ist jedoch vor allem in Abb. 5 b die Mikrostruktur des Katalysatorträgers gut zu erkennen. Durch die zahlreichen auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen Poren wird die Größe der Oberfläche deutlich erhöht.

3.2. Oberflächengröße – Verfahren nach Brunauer/Emmett/Teller (BET)

Die relative Oberflächengröße ($A_{s,BET}$ in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), sowie das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser wurden für beide Katalysatorchargen mit dem Verfahren nach S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller (BET) bestimmt (Tab. 3) [Brunauer 1938]. Je größer die Oberfläche und das Porenvolumen eines Katalysators für die Methanisierung sind, desto feiner verteilt kann die Metallkomponente sein und desto mehr aktive Zentren können bei gleichem Nickelgehalt potentiell auf der Oberfläche erzeugt werden. Größere Porendurchmesser erlauben theoretisch eine bessere Zugänglichkeit der aktiven Zentren auf dem Katalysator für die Reaktionsteilnehmer.

Tab. 3 Ergebnisse der BET-Analyse für die Katalysatorchargen 1 und 2

	Charge 1	Charge 2
Oberfläche $A_{s,BET}$ in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	86,29	122,30
Porenvolumen in $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	4,66	6,40
Mittl. Porendurchmesser in nm	2,16	2,09

Der Katalysator der zweiten - also der jüngeren – Charge weist pro Gramm eine im Vergleich zur ersten um 41,7 %_{rel} größere Oberfläche und ein um 37,3 %_{rel} größeres Porenvolumen auf. Die mittleren Porendurchmesser der beiden Chargen zeigen keinen signifikanten Unterschied.

3.3. Nickelgehalt – optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Der Nickelgehalt der beiden Katalysatoren (Tab. 4) wurde jeweils mittels Flusssäure-Totalaufschluss und anschließender optischer Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry | ICP-OES) nach DIN EN 15290 und DIN EN 15297 bestimmt. Die Ergebnisse zeigen Alterungserscheinungen der ersten Charge. Während die Analysen der jeweils frischen Proben (Nr. 1 bzw. 3) vergleichbare Nickelgehalte aufweisen, ergab die aktuelle Analyse der mittlerweile vier Jahre alten Charge 1 (Nr. 2) einen geringeren Nickelgehalt. Dieser wies über die Zeit einen Verlust von 1,4 Gew.-%_{abs} bzw. einen Rest-Nickelgehalt von 92,4 % auf.

Tab. 4 Nickelgehalt der Katalysatorchargen 1 und 2 bestimmt durch ICP-OES-Analyse in den Jahren 2013 und 2017

Nr.	Charge	Datum	Nickelgehalt in Gew.-%
1	1	24.01.2013	18,4
2	1	24.07.2017	17,0
3	2	24.07.2017	18,9

3.4. Reduzierbarkeit – Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Abhängigkeit der Nickelreduktion von der Temperatur während der Aktivierung kann mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) analysiert werden. Unter einem konstanten Wasserstoffstrom wird die Temperatur mit konstanter Rate erhöht und der Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur detektiert.

Der erhaltene Graph (Abb. 6) liefert Informationen über die Reduktionvorgänge auf der Katalysatoroberfläche und erlaubt Rückschlüsse auf die Katalysatoreigenschaften, wie z. B. auf die Menge an reduzierbarem Material und die Stärke der Metall-Träger-Wechselwirkung. Ist ein Wasserstoffverbrauch messbar, findet eine Reduktion statt und der jeweiligen Reduktionstemperatur kann eine Nickeloxid-Spezies zugewiesen werden (Tab. 5).

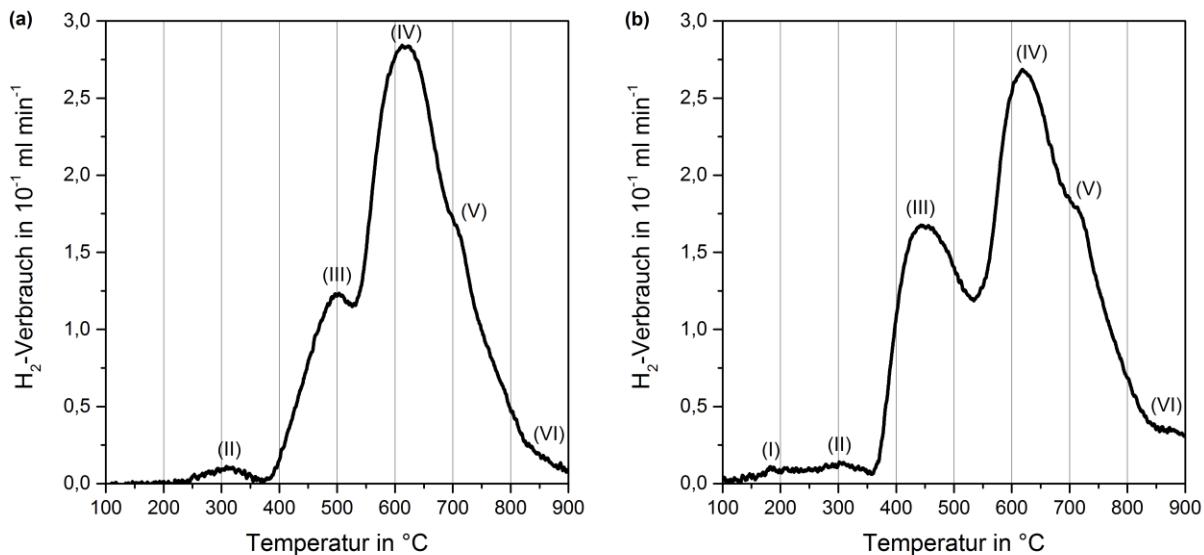


Abb. 6 TPR-Profile der verwendeten Ni/Al₂O₃-Katalysatoren, (a) Charge 1, (b) Charge 2. Die Beschriftungen (I) bis (VI) kennzeichnen unterschiedliche Ni_xO_y-Spezies auf der Katalysatoroberfläche (vgl. Tab. 5)

Je größer die Wechselwirkung zwischen der jeweiligen Nickeloxid-Spezies und dem Träger ist, desto höhere Temperaturen sind zur Reduktion notwendig. Je höher der Wasserstoffverbrauch bei einer gegebenen Temperatur ist, desto mehr Wasserstoff reagiert mit dem Nickeloxid auf der Katalysatoroberfläche und desto größer ist auch dessen absolute Menge [Hurst 1982]. Es ist zu vermuten, dass höhere Temperaturen in der Aktivierung generell dazu führen, dass ein größerer Anteil elementaren Nickels auf der Oberfläche des Katalysators vorliegt. In der Folge könnte eine höhere Aktivität des Katalysators in der Methanisierung erreicht werden [Doesburg 1977].

Tab. 5 Temperaturmaxima und ihre Zuordnung zu den einzelnen Ni_xO_y -Spezies gemäß Literatur

		Gemessenes Temperaturmaximum in °C	Zugeordneter Temperaturbereich aus der Literatur in °C	Ni_xO_y -Spezies	Referenz
		(a)	(b)		
(I)	-	186	270 - 300	Ni_2O_3	[Zhang 2000]
					[Bolt 1995]
(II)	311	303	300 - 400	α -NiO	[Gao 2013]
					[Garbarino 2014]
(III)	500	447	400 - 580	β_1 -NiO	[Gao 2013]
					[Zhao 2012]
(IV), (V)	617, 706	619, 710	600 - 750	β_2 -NiO	[Gao 2013]
					[Zhao 2012]
					[Bolt 1995]
(VI)	854	858	750 - 900	γ -NiO ($NiAl_2O_4$)	[Gao 2013]
					[Zhao 2012]

Der Alterungseffekt des ersten Katalysators ist im TPR vor allem bei den Spezies (I) – (III) zwischen 100 °C und etwa 530 °C zu beobachten. Hier ist bei der älteren Charge ein deutlich geringerer Verbrauch an Reduktionsmittel messbar, Spezies (I) liegt sogar unterhalb der Nachweisgrenze. Es scheint, dass der Grund für den im ICP-OES nachgewiesenen Verlust an absoluter Nickelmenge vor allem im Bereich der Nickel-Spezies mit vergleichsweise schwachen Metall-Träger-Wechselwirkungen zu suchen ist. Für den Katalysator der zweiten Charge ist die Fläche unterhalb der Kurve im für diese Arbeit relevanten Bereich zwischen 100 °C und 350 °C mehr als doppelt so groß.

Mit zunehmender Temperatur sinkt der Unterschied zwischen den beiden Katalysatorchargen. Für die übrigen Spezies (IV) – (VI), welche bei höheren Temperaturen zwischen 530 °C und 900 °C reduziert werden, ist eine vergleichbare Intensität messbar.

Jedoch sollen aufgrund der vorgegebenen Reduzierung der Prozessbedingungen die Grenzen der Nickelreduktion nicht ausgereizt werden. Die Aktivierung soll vielmehr ebenfalls bei vergleichsweise milden Bedingungen durchgeführt werden und somit in einem Bereich, der die größten Unterschiede zwischen Charge 1 und 2 aufweist.

Mit dem in der Versuchsanlage vorhandenen Plattenreaktor (siehe Anhang, Kap. 11.3) war es möglich, die Aktivierung bei Temperaturen von maximal 350 °C durchzuführen, weswegen diese Temperatur auch als obere Grenze festgelegt wurde. Bei dieser Temperatur sollten die Nickelspezies (I) und (II) mit ihrer relativ schwachen Metall-Träger-Wechselwirkung vollständig reduziert sein.

Darüber hinaus kann vermutet werden, dass es durch den Kontakt des teilreduzierten Katalysators mit H₂ und CO unter Reaktionsbedingungen zu einer weitergehenden Reduktion des noch vorhandenen, nicht reduzierten, Nickeloxids kommt. Wie zuvor gezeigt, stellt CO aufgrund der höheren Standardreaktionsenthalpie in der Reduktion von Nickeloxid das im Vergleich zu H₂ stärkere Reduktionsmittel dar. Das würde dazu führen, dass sich das Reduktionsverhalten des Katalysators bei Kontakt mit CO zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt und es unter Reaktionsbedingungen sogar zu einer Reduktion oder Teil-Reduktion der Nickeloxid-Spezies (III) kommt. Diese ist, wie auch die Spezies (I) und (II), im Katalysator der zweiten Charge in deutlich größerer Menge vorhanden.

Schlussfolgerung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, welchen Einfluss die Auswahl des Katalysators auf die Ergebnisse der Methanisierung haben kann. Obwohl zwei Chargen des gleichen kommerziellen Katalysators ausgewählt wurden, weisen diese beträchtliche Unterschiede auf. Der Katalysator der zweiten Charge hat eine größere Oberfläche, das größere Porenvolumen, besitzt einen höheren absoluten Nickelgehalt und zeigt außerdem im für die Aktivierung interessanten Temperaturbereich eine höhere Reduzierbarkeit. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei gleicher Aktivierung hierbei in der Methanisierung um den aktiveren der beiden untersuchten Katalysatoren handelt.

4. Vorversuche

4.1. Versuche im Plattenreaktor

Um die Standard-Reaktionsbedingungen für die kommenden Methanisierungsexperimente festzulegen, wurden Vorversuche im Plattenreaktor durchgeführt (Anlagenbeschreibung und Versuchsbedingungen siehe Anhang, Kap. 11.5). Die thermodynamische Betrachtung der Methanisierung hatte ergeben, dass eine niedrige Temperatur bei gleichzeitig hohem Druck innerhalb der in der Zielstellung definierten Grenzen (Kap. 1.2, $T \leq 300^\circ\text{C}$, $p \leq 5$ bar) das Gleichgewicht zu Gunsten der Produkte verschieben würde. Zu niedrige Temperaturen können jedoch zu einer starken Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit oder sogar zu einer dauerhaften Schädigung des Katalysators führen.

Offen ist bisher der Einfluss des Volumenstroms, also der Kontaktzeit des Eduktgases mit dem Katalysator, auf die Methanisierung. In den Vorversuchen wurden der Volumenstrom (bei konstanter Temperatur) sowie die Temperatur (bei konstantem Volumenstrom) variiert (Abb. 7). Gleichzeitig wurde der Druck konstant bei 5 bar gehalten. Ziel war es, die niedrigstmögliche Temperatur und die optimale Kontaktzeit für hohe Methan-Ausbeuten (Y_{CH_4} , siehe Anhang, Kap. 11.6) zu finden.

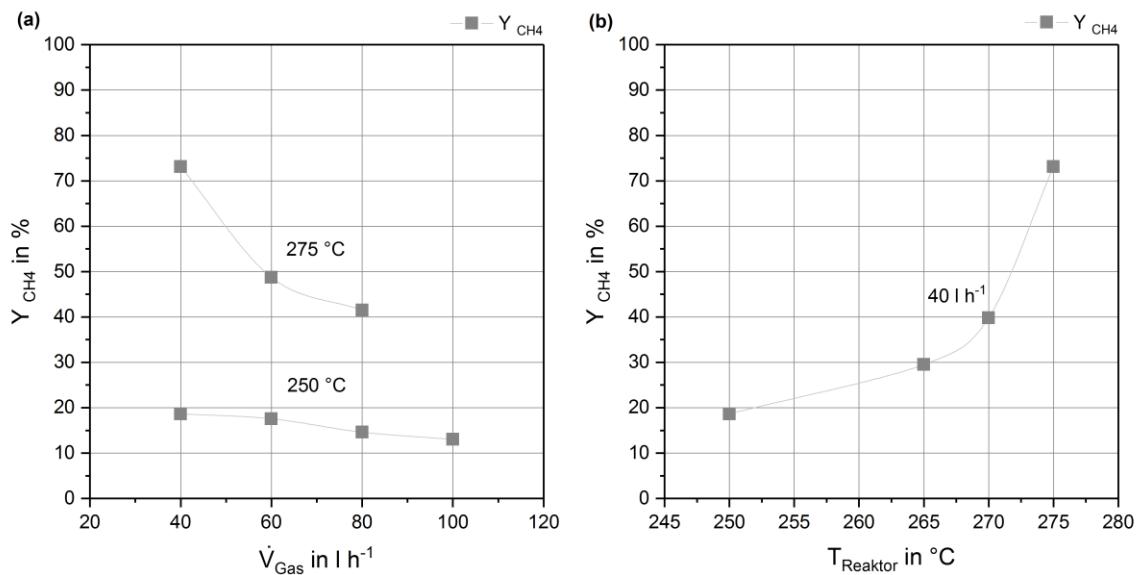


Abb. 7 Vorversuche im Plattenreaktor. Abhängigkeit der Methan-Ausbeute (Y_{CH_4}) vom Volumenstrom (a) und von der Temperatur (b) bei konstantem Druck (5 bar).

Abb. 7 verdeutlicht den im theoretischen Teil (Kap. 2) dargelegten Unterschied zwischen dem Einfluss der Temperatur auf die theoretische Lage des Gleichgewichtes und denjenigen auf

das tatsächliche Ablaufen der Reaktion. Theoretisch führen sinkende Temperaturen dazu, dass sich das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt, also mehr Methan gebildet wird. Hier wird jedoch das in Kapitel 2.5 beschriebene Phänomen sichtbar. Niedrigere Temperaturen führen in diesem Fall dazu, dass die Reaktion zunehmend gehemmt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten reichen nicht mehr dafür aus, steigende Methan-Ausbeuten zu erzielen.

Die Variation der Temperatur bei konstantem Druck und konstantem Volumenstrom ergab, dass im betrachteten Bereich erhöhte Temperaturen zu höheren Methan-Ausbeuten führen. Bei Erhöhung der Temperatur von 270 °C auf 275 °C konnte ein deutlicher Anstieg der Methankonzentration im Produktgas beobachtet werden. 275 °C war schließlich unter den gegebenen Bedingungen die niedrigste Temperatur, welche einen vollständigen CO-Umsatz und gleichzeitig eine hohe Methanausbeute garantiert. Aus diesen Gründen wurde 275 °C als Standard-Temperatur für die kommenden Methanisierungsversuche festgelegt (Tab. 6).

Gleichzeitig führten auch sinkende Volumenströme zu höheren Methankonzentrationen im Produktgas, wobei der Effekt bei höherer Temperatur deutlicher ist (Abb. 7). Je länger die Eduktgaskomponenten im Kontakt mit dem Katalysatorbett stehen, desto höher ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass diese an die Oberfläche des Katalysators diffundieren können (vgl. Kap. 2.3). Somit steigt auch die Wahrscheinlichkeit der Reaktion der Eduktgaskomponenten miteinander, so dass bei längerer Kontaktzeit auch mehr Methan gebildet werden kann.

Es wäre zu erwarten, dass noch geringere Volumenströme und somit noch längere Kontaktzeiten zu einer weiteren Steigerung der Methan-Ausbeute führen würden, die Versuchsanlage ist hier jedoch nach unten hin limitiert. Zu geringe Volumenströme könnten einerseits von den Gasdosierventilen nicht mehr korrekt eingestellt werden. Andererseits wäre der Volumenstrom nicht mehr ausreichend, um den notwendigen Druck in der Anlage aufzubauen bzw. zu halten und gleichzeitig einen ausreichend hohen Gasstrom an die Analysengeräte weiterzuleiten. Daher wurde 40 l h⁻¹ als Standard-Volumenstrom für die kommenden Methanisierungsversuche festgelegt (Tab. 6). Dieser Wert garantiert stabile Bedingungen in der Versuchsanlage und gleichzeitig eine hohe Methan-Ausbeute.

Tab. 6 Standardbedingungen der Methanisierungsversuche im Plattenreaktor

Temperatur in °C	Druck in bar	Volumenstrom in l · h ⁻¹	H ₂ /CO- Verhältnis	H ₂ in Vol.-%	CO in Vol.-%	N ₂ in Vol.-%
275	5	40	3/1	41,25	13,75	45

4.2. Gleichgewichtssimulation

Auf dieser Grundlage wurden für die in den Vorversuchen im Plattenreaktor ermittelten Standardbedingungen (Tab. 6) Gleichgewichtsberechnungen mit der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus® durchgeführt (siehe Anhang, Kap. 11.7). Ziel war es, zu bestimmen, wie die Methanisierung unter den gegebenen Bedingungen theoretisch auf Temperatur- und Druckänderungen reagiert. Außerdem war es dadurch möglich, das theoretische Maximum der Methan-Ausbeute bei den zuvor festgelegten Standardbedingungen zu berechnen.

Reaktionsgleichungen			
$3 \text{ H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_g$		$\Delta H^0_R = - 206 \text{ kJ mol}^{-1}$	(1)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_g \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$		$\Delta H^0_R = - 41 \text{ kJ mol}^{-1}$	(3)

Für diese Berechnungen wurden die beiden Hauptreaktionen des Prozesses, die CO-Methanisierung (1) und die Wassergas-Shift-Reaktion (3), in einem Gleichgewichtsreaktor simuliert und die Produktgaszusammensetzungen aus den Simulationsergebnissen berechnet (Abb. 8).

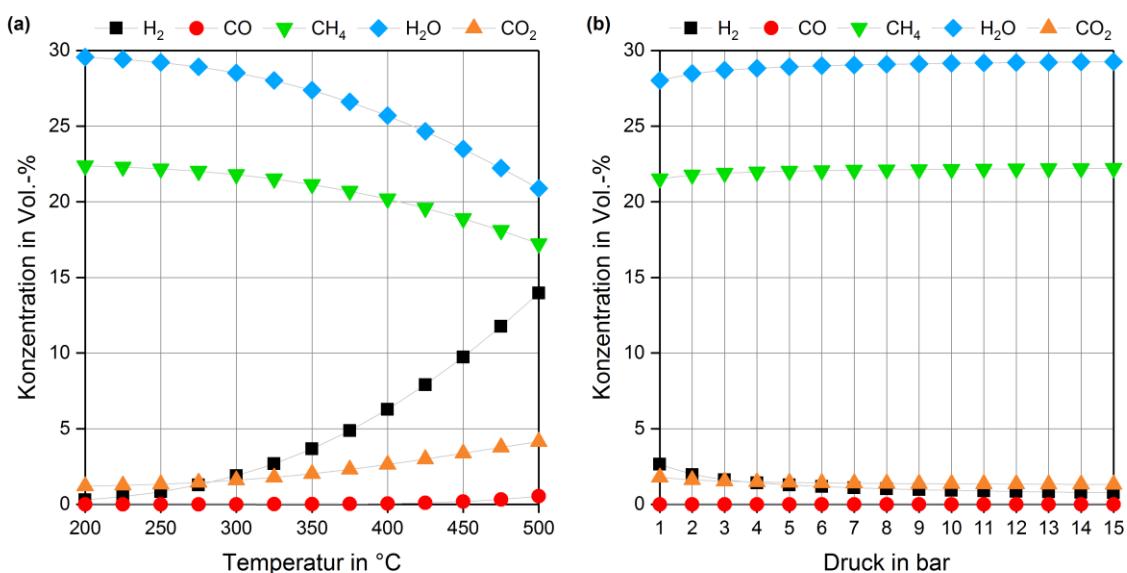


Abb. 8 Einfluss von Temperatur und Druck auf das Gleichgewicht der CO-Methanisierung und Wassergas-Shift-Reaktion. Dargestellt sind die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten bei 5 bar (a) bzw. 275 °C (b), Differenz zu 100 % ist N₂ (siehe Anhang, Kap. 11.1). Die Daten wurden mit Aspen Plus® berechnet.

Daraus lassen sich in der Folge gemäß der Formeln in Kapitel 11.6 auch die für die Auswertung und Bewertung der Daten wichtigen Faktoren CO-Umsatz (X_{CO}), Methan-Selektivität (S_{CH_4}) und Methan-Ausbeute (Y_{CH_4}) berechnen (Abb. 9).

X_{CO} beschreibt die in der Reaktion umgesetzte Menge an CO in Relation zur vorgelegten Menge an CO im Eduktgas, also den Verbrauch an CO während der Reaktion. Über S_{CH_4} lässt sich darstellen, in welchem Maße das Edukt CO zum Wunschprodukt CH_4 umgesetzt wird. Y_{CH_4} ergibt sich rein rechnerisch als Produkt aus X_{CO} und S_{CH_4} und stellt die tatsächlich gebildete Menge an CH_4 in Relation zur theoretisch möglichen dar [Hillebrand 2009].

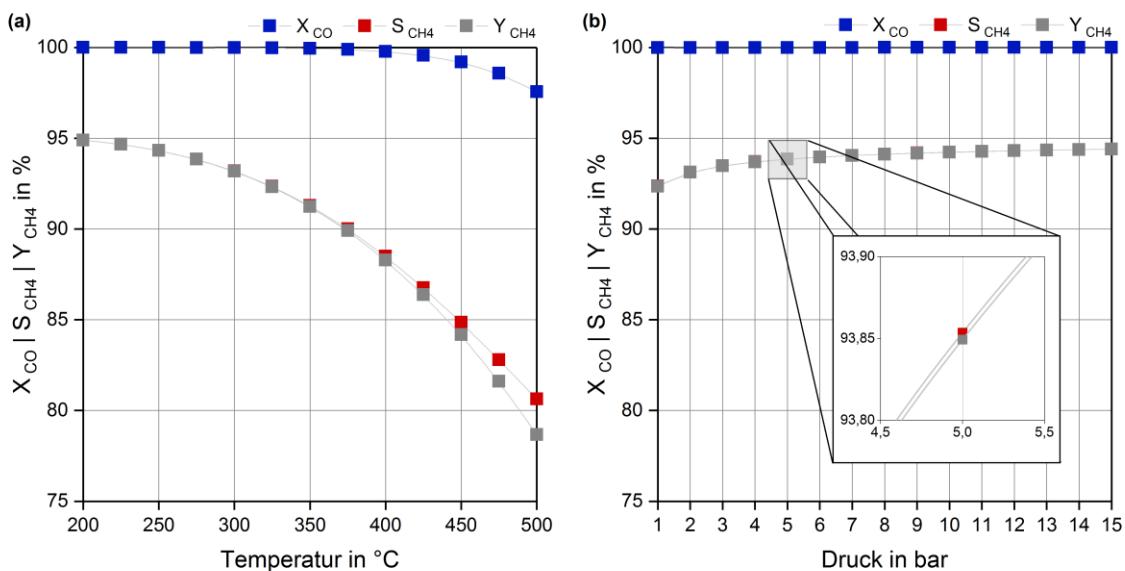


Abb. 9 Einfluss von Temperatur und Druck auf den CO-Umsatz (X_{CO}), die CH_4 -Selektivität (S_{CH_4}) und die CH_4 -Ausbeute (Y_{CH_4}) der CO-Methanisierung und Wassergas-Shift-Reaktion im Gleichgewicht. Dargestellt sind die Ergebnisse bei 5 bar (a) bzw. 275 °C (b). Die Daten wurden mit Aspen Plus® berechnet.

Beide Abbildungen zeigen, dass der Temperatureinfluss auf die betrachteten Reaktionen im untersuchten Bereich deutlich größer ist, als der Einfluss des Druckes. Die ermittelten Werte variieren im ersten Fall deutlich stärker.

Mit steigender Temperatur nehmen die Konzentrationen an Methan und Wasser ab, während die Konzentrationen an Wasserstoff und CO_2 zunehmen (Abb. 8). Auf die CO-Konzentration hat die Temperatur einen nur geringen Einfluss, erst oberhalb von 450 °C ist ein Anstieg sichtbar. Sinkender Druck hingegen führt nur zu einer geringen Abnahme an Wasser und Methan und einer leichten Zunahme an Wasserstoff und CO_2 . Ein Einfluss auf die Konzentration an CO ist in diesen Ergebnissen nicht sichtbar.

Diese Beobachtungen spiegeln sich auch beim CO-Umsatz, sowie der CH₄-Selektivität und -Ausbeute wieder (Abb. 9). Steigende Temperaturen führen nur zu einem geringen Abfall des CO-Umsatzes, da die CO-Konzentration weitgehend konstant geblieben war. Die anderen beiden Faktoren reagieren darauf deutlich stärker und weisen über den gesamten Messbereich jeweils einen Verlust um etwa 15 %_{abs} auf. Der Grund dafür ist die deutliche Abnahme der Methan-Konzentration. Die Druckvariation hat keinen sichtbaren Einfluss auf den CO-Umsatz und nur einen geringen auf die Methan-Selektivität sowie die Methan-Ausbeute.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die im Vergleich zur Wassergas-Shift-Reaktion (3) deutlich exothermere Methanisierung (1) durch steigende Temperaturen stärker inhibiert wird. Das Verhältnis der beiden Reaktionen verschiebt sich zu Gunsten der Reaktion (3) (Abb. 8 a). Die Konzentration an CO, welches in beiden Reaktionen das Edukt darstellt, bleibt im Produktgas weiterhin niedrig. Gleichzeitig sinken die Konzentrationen an Methan und Wasser, den Reaktionsprodukten der Methanisierung (1). Die Konzentrationen an CO₂ und Wasserstoff, welche die Reaktionsprodukte der Wassergas-Shift-Reaktion (3) darstellen, steigen. Der H₂-Anteil im Produktgas nimmt deutlich zu, da dieses durch die Methanisierung weniger verbraucht und zusätzlich durch die Wassergas-Shift-Reaktion als Produkt stärker gebildet wird. Ähnlich lässt sich die sinkende Konzentration an H₂O erklären. Die Bildung durch die Methanisierung nimmt ab, während der Verbrauch durch die Wassergas-Shift-Reaktion zunimmt. Daher haben steigende Temperaturen im Hinblick auf die Menge an gebildetem Methan und somit auf die Methan-Ausbeute einen negativen Einfluss. Der steigende Anteil der WGS-Reaktion in Relation zur Methanisierung bei erhöhten Temperaturen wird auch in Abb. 9 durch die sinkenden Werte bei S_{CH₄} und Y_{CH₄} bei weiterhin hohem X_{CO} deutlich. Die Drucksenkung verschiebt das Gleichgewicht der Methanisierung in Richtung der Edukte, die Wassergas-Shift-Reaktion ist aufgrund ihrer Stöchiometrie weitgehend unabhängig vom Druck (Abb. 8 b).

Schlussfolgerung

Mit sinkenden Temperaturen und steigenden Drücken verschiebt sich somit nicht nur das Verhältnis der beiden untersuchten Reaktionen zu Gunsten der Methanisierung, sondern auch das Gleichgewicht der Methanisierung zu Gunsten der Produkte. Ein Anstieg der Methan-Ausbeute ist die Folge. Insgesamt sind bei den im ersten Teil dieses Kapitels ermittelten Standardbedingungen (275 °C, 5 bar, 40 l h⁻¹) maximal Methan-Ausbeuten von etwa 93,85 % (Abb. 9) theoretisch möglich.

5. Hauptversuche

Das Kapitel „Hauptversuche“ teilt sich in die drei Bereiche „Aktivierungsoptimierung“, „Nebenreaktionen“ und „Prozessführung“ auf. Alle Untersuchungen finden vor dem Hintergrund statt, dass unter verminderten Reaktionsbedingungen in der Methanisierung (Temperatur und Druck) maximale Methanausbeuten erreicht werden sollen.

Bevor der Katalysator (Kap. 3) in der Methanisierung verwendet werden kann, muss dieser eine Vorbehandlung, die Aktivierung, durchlaufen. Allein dieser Schritt besitzt ein großes Optimierungspotential [Schlüter 2017] und wird daher in einem eigenen Kapitel mit jeweils einer eigenen Messreihe für die beiden verwendeten Katalysatorchargen behandelt. Die Planung der beiden Messreihen erfolgte anhand der Systematik der statistischen Versuchsplanung, welche zu Beginn theoretisch beschrieben wird. Die Bedingungen der Methanisierung werden während der beiden Messreihen konstant gehalten (Standardbedingungen, siehe Vorversuche), um den Einfluss der Aktivierung auf die Methanisierung bestimmen zu können. Im weiteren Verlauf wird das Aktivierungsverfahren, aus welchem die höchsten Methanausbeuten resultieren, als Standard verwendet werden.

Im zweiten Teil werden die Bedingungen innerhalb der Methanisierung variiert. Ziel ist es, das Auftreten bzw. das Ausmaß der Nebenreaktionen zu begrenzen, um die Methan Selektivität zu steigern. Außerdem soll durch die Untersuchung, aufgrund welcher Mechanismen und unter welchen Umständen sich Kohlenstoffablagerungen bilden, die Stabilität und Lebensdauer des Katalysators erhöht werden.

Abschließend wird der Einfluss der Prozessführung, unter anderem durch den Vergleich unterschiedlicher Reaktortypen, auf die Methanisierung untersucht (Abb. 10).

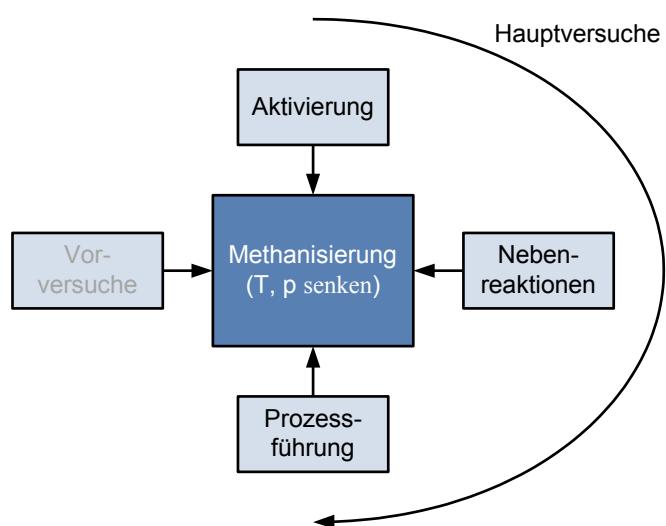


Abb. 10 Struktur der Hauptversuche in Anlehnung an die Struktur der Arbeit (Abb. 2)

5.1. Aktivierungsoptimierung

5.1.1. Statistische Versuchsplanung

Die TPR-Analysen der verwendeten Katalysatorchargen (Kap. 3) haben gezeigt, dass steigende Temperaturen während der Aktivierung zu einer höheren Katalysatoraktivität während der Methanisierung führen sollten. Darüber hinausgehend ist jedoch davon auszugehen, dass die Aktivierungstemperatur nicht der einzige Einflussfaktor ist. Der Druck und die Wasserstoffkonzentration im Reduktionsgas wurden als weitere potentiell einflussreiche Faktoren in der Aktivierung identifiziert (Abb. 11) [Schlüter 2017].

Ziel ist es, durch die optimale Kombination dieser drei variablen Faktoren innerhalb eines vorher festgelegten Systems einen für die Methanisierung maximal leistungsfähigen Katalysator, der durch hohe Edukt-Umsätze und hohe Methan-Selektivitäten maximale Produktausbeuten gewährleistet, zu erhalten. Um diese Faktoren und ihren Einfluss auf die Aktivität des Katalysators systematisch zu untersuchen, ist ein effektiver Weg zu wählen.

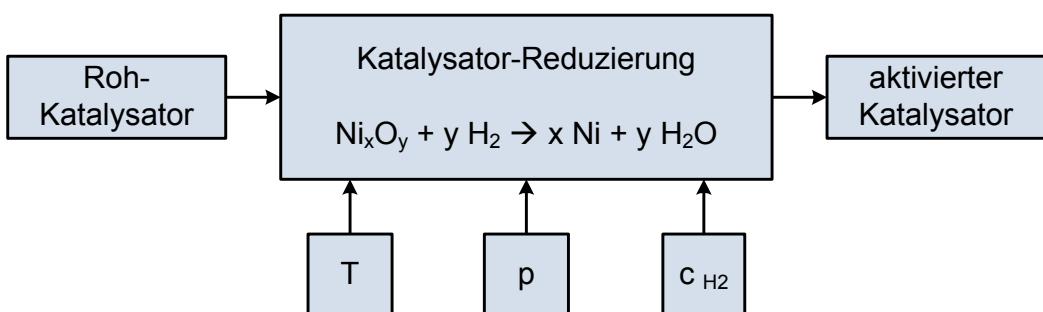


Abb. 11 System "Katalysator-Reduzierung": Potentielle Einflussfaktoren auf die Aktivierung des untersuchten Ni/Al₂O₃-Katalysators

Klassischerweise würde für eine solche Versuchsreihe der erste Faktor ausgewählt und, während alle anderen Faktoren konstant gehalten werden, so lange variiert werden, bis ein Optimum gefunden ist. Dann würde ausgehend vom ersten (Zwischen-)Maximum der zweite Faktor bis zu einem eigenen Optimum hin variiert werden usw. Ergebnis wäre ein Punkt innerhalb des Systems, welcher sich aus der Aneinanderreihung lokaler Maxima ergibt. Bei dieser sogenannten Einzelfaktorenanalyse (engl. one variable at a time | OVAT) besteht jedoch die Gefahr, ein mögliches globales Optimum innerhalb des Systems zu verpassen [Leardi 2009]. Es wird nicht der Versuchsraum an sich, sondern lediglich eine willkürliche Anzahl an Punkten innerhalb dieses Raumes analysiert. Der gewählte Weg hat einen großen Einfluss auf das Endergebnis und mögliche Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Faktoren werden außer Acht gelassen.

Die statistische Versuchsplanung (engl. Design of Experiment | DoE) ist ein Verfahren zur systematischen Planung und Auswertung von Versuchen [Siebertz 2010]. Dafür muss der zu untersuchende Versuchsraum als System inklusive seiner veränderlichen und nicht veränderlichen Einflussfaktoren exakt definiert werden. Innerhalb dieses Systems werden die variablen Einflussfaktoren auf einer vorher festgelegten Anzahl an Stufen systematisch variiert. Daraus resultiert, dass mit einer im Vergleich zur herkömmlichen Methode geringeren Anzahl an Versuchen ein größerer Versuchsraum untersucht werden kann, mögliche Wechselwirkungen zwischen den Faktoren identifiziert und quantifiziert werden und somit eine höhere Qualität der Ergebnisse erzielt werden kann. Mit einer minimalen Anzahl an Experimenten wird ein Maximum an Information gewonnen [Lundstedt 1998] [Czitrom 1999]. Dafür werden die Variablen nicht nacheinander, sondern gleichzeitig variiert, um alle möglichen Kombinationen derselben abzubilden.

Für das hier untersuchte System der Katalysatoraktivierung werden die 3 als variabel identifizierten Faktoren Temperatur, Druck und Wasserstoff-Konzentration innerhalb des Systems „Katalysator-Reduzierung“ (Abb. 11) auf je 2 Stufen (+/-) variiert.

Die Stufen der Temperatur (A) werden bei 315 °C (-), der vom Katalysatorhersteller empfohlenen Reduktionstemperatur, und 350 °C (+), der oberen Temperaturgrenze der Aktivierung festgelegt. Die Stufen des Druckes (B) liegen mit 5 bar (-) und 15 bar (+) äquidistant von der unteren und oberen Grenze des zugelassenen Druckbereichs für den Plattenreaktor (0 - 20 bar) entfernt. Die untere Stufe der H₂-Konzentration (C) liegt mit 10 Vol.-% (-) wiederum auf dem vom Katalysatorhersteller empfohlenen Wert, während die obere Stufe bei 40 Vol.-% (+) durch die maximal vom zur Gasanalytik eingesetzten Gaschromatographen (GC, siehe Anhang, Kap. 11.8) messbare Konzentration festgelegt wird. Die oberen und unteren Stufen der einzelnen Faktoren wurden also so definiert, dass innerhalb des Arbeitsbereiches der Versuchsanlage sowie des Messbereiches der Gasanalytik ein möglichst großer Versuchsraum abgedeckt werden kann.

Um jede mögliche Kombination der Faktoren und deren Stufen zu untersuchen, sind $2^3 = 8$ Versuche notwendig (Tab. 7). Dieser vollständige Versuchsplan wird dann vollfaktoriell genannt [Siebertz 2010] und lässt sich in diesem Fall graphisch als Würfel interpretieren (Abb. 12), dessen Inhalt der untersuchte Versuchsraum ist und dessen Ecken die zuvor definierten Versuchspunkte darstellen [Leardi 2009].

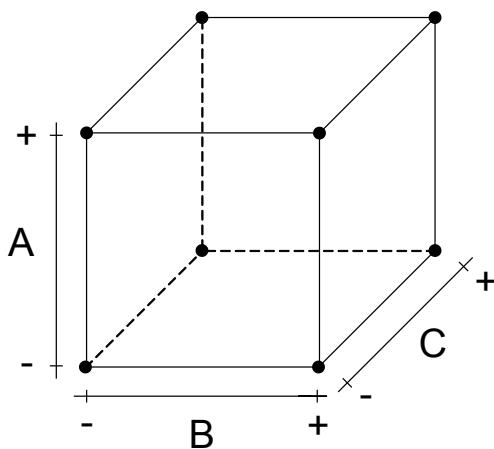


Abb. 12 Graphische Interpretation des Versuchsräumes zur Optimierung der Katalysatoraktivierung (nach [Leardi 2009])

Um den Einfluss eines jeden Faktors auf das System, den Effekt, zu bestimmen, wurden Stufenmittelwerte (Tab. 8/Tab. 9 und Tab. 12/Tab. 13) gebildet. Dafür wurden für jeden Faktor jeweils die Mittelwerte der Ergebnisse (X_{CO} bzw. S_{CH4}) bei der niedrigen Stufe (MW-) und der höheren Stufe (MW+) berechnet (siehe Anhang, Kap. 11.6). Die Differenz dieser beiden Mittelwerte ist der Effekt des Faktors auf das System und stellt den durchschnittlichen Unterschied der Messwerte zwischen dem höheren und dem niedrigen Level der Faktoren dar [Siebertz 2010]. Ein positiver Effekt bedeutet, dass sich die Erhöhung des Faktor-Wertes verstärkend auf das System auswirkt, während ein negativer Effekt einen abschwächenden Einfluss darstellt. Durch Kombination der Einzelfaktoren können auf gleiche Weise auch deren Wechselwirkungen untereinander bestimmt werden.

Tab. 7 Versuchsplan für die Aktivierungsoptimierung des Katalysators mit allen möglichen Kombinationen der drei Faktoren (A/B/C), variiert auf je zwei Stufen (+/-)

Nr.	A	B	C	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c_{H2} in Vol.-%
1	-	-	-	315	5	10
2	+	-	-	350	5	10
3	-	+	-	315	15	10
4	+	+	-	350	15	10
5	-	-	+	315	5	40
6	+	-	+	350	5	40
7	-	+	+	315	15	40
8	+	+	+	350	15	40

Schlussfolgerung

Ziel dieser Aktivierungsoptimierung ist es somit, den Einfluss der variablen Faktoren Temperatur, Druck und Wasserstoffkonzentration während der Aktivierung des Katalysators auf dessen Aktivität und Selektivität in der Methanisierung zu untersuchen. Aus diesem Grund und um die Vergleichbarkeit der Versuchspunkte zu gewährleisten, wurden die Reaktionsbedingungen in der Methanisierung während der ganzen Versuchsreihe konstant gehalten (vgl. Tab. 6).

Darüber hinaus soll ein Vergleich der Messreihen 1 (Katalysator Charge 1) und 2 (Katalysator Charge 2) dazu dienen, den Einfluss des Katalysators selbst, sowie Alterungs- und Lagerungseffekte von Ni/Al₂O₃-Katalysatoren im Allgemeinen näher zu beleuchten.

5.1.2. Messreihe 1

Als Katalysator der ersten Messreihe dient derjenige aus der ersten - also älteren - Charge. Während der Aktivierung des Katalysators wurden wie zuvor beschrieben die Temperatur (315 bzw. 350 °C), der Druck (5, 15 bar) und die H₂-Konzentration (10, 40 Vol.-%) variiert. Direkt im Anschluss an die Aktivierung wurde jede Katalysatorprobe in der Methanisierung im Hinblick auf CO-Umsatz (X_{CO}) und CH₄-Selektivität (S_{CH4}) untersucht. Diese sind ergänzt um die Methanausbeute (Y_{CH4}) in Abb. 13, mit den jeweiligen Aktivierungsbedingungen versehen, dargestellt.

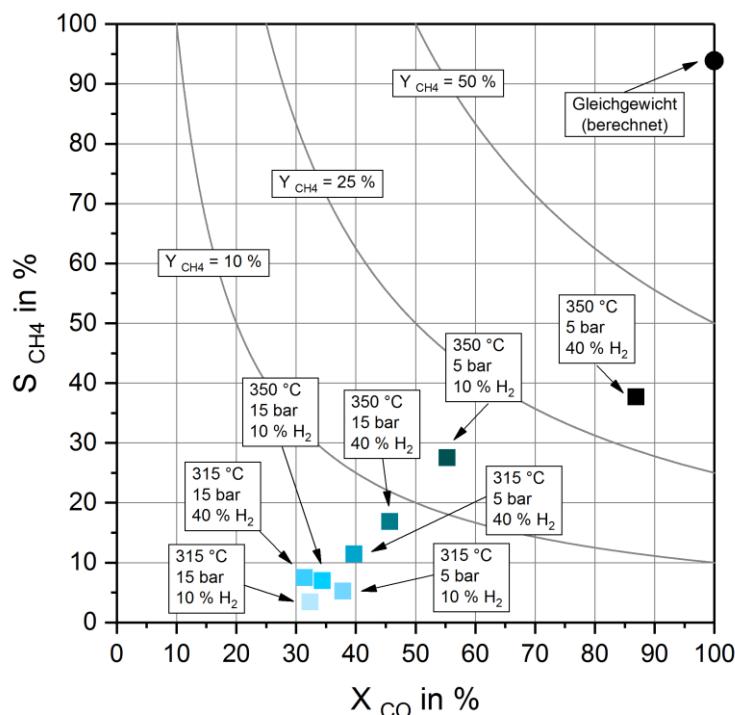


Abb. 13 Ergebnisse der unterschiedlich aktivierten Katalysatoren der ersten Charge in der Methanisierung bei 275 °C und 5 bar, sowie das mit Aspen Plus® berechnete Gleichgewicht. In den Kästen sind die Aktivierungsbedingungen für jeden Versuchspunkt aufgeführt.

Je größer X_{CO} desto mehr CO wird durch den Katalysator in der Reaktion umgesetzt, je größer S_{CH4} desto mehr CH₄ wird über die Hauptreaktion aus dem umgesetzten CO gebildet und je größer Y_{CH4} ist desto höher ist auch der absolute Anteil vom Zielproduktes Methan am Produktgasgemisch der Reaktion. Die Darstellung des Gleichgewichts (vgl. Abb. 9) dient dazu, die Ergebnisse mit dem theoretisch möglichen Maximum in Relation setzen zu können. Die Aktivierung hat laut Abb. 13 einen größeren Einfluss auf den Umsatz als auf die Selektivität. Während sich die Ergebnisse im ersten Fall zwischen etwa 30 und 90 % bewegen, variieren diese bei letzterer in einem Bereich zwischen 0 und 40 %. Zusätzlich

erreichen beide nicht das theoretische Maximum, wodurch die Methan-Ausbeute lediglich 35 %_{rel} des theoretischen, maximal möglichen Wertes erreicht.

Dennoch wird im Hinblick auf die Methan-Ausbeute auch hier der in den TPR-Untersuchungen festgestellte positive Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die Aktivität des Katalysators in der Methanisierung deutlich. Die Proben, welche mit der höheren der beiden untersuchten Temperaturen aktiviert wurden, liefern die im Vergleich höheren Methan-Ausbeuten. Lediglich bei denjenigen Proben, die bei der Kombination aus höherer Temperatur mit höherem Druck und niedrigerer H₂-Konzentration (+ + -) aktiviert wurden, wird der positive Einfluss der Temperatur durch den negativen der beiden anderen Faktoren überlagert. Die Kombination aus niedrigerer Temperatur, höherem Druck und niedrigerer Wasserstoffkonzentration (- + -) liefert schließlich die niedrigste Methan-Ausbeute der ersten Messreihe, während für die Kombination der jeweils anderen Stufen der Faktoren (+ - +) das Gegenteil der Fall ist und die höchste Ausbeute erzielt werden kann.

Weitere Einflüsse der Faktoren, deren Ausprägung und mögliche Wechselwirkungen der Faktoren untereinander lassen sich aus dieser klassischen Form der Abbildung jedoch nur schwierig oder gar nicht ablesen. Der systematische Aufbau des Versuchsplans bietet die Möglichkeit mit Hilfe der Stufenmittelwerte (siehe Anhang, Kap. 11.6) den Einfluss eines jeden Faktors auf das System zu berechnen (Tab. 8, Tab. 9) und graphisch darzustellen (Abb. 14) [Siebertz 2010].

Tab. 8 Berechnung der Effekte für X_{CO} (Messreihe 1)

Nr.	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c _{H2} in Vol.-%	X _{CO}
1	-	-	-	37,88
2	+	-	-	55,31
3	-	+	-	32,40
4	+	+	-	34,43
5	-	-	+	39,75
6	+	-	+	86,94
7	-	+	+	31,44
8	+	+	+	45,70
MW +	55,59	35,99	50,96	
MW -	35,37	54,97	40,01	
Effekt	+ 20,22	- 18,98	+ 10,95	

Tab. 9 Berechnung der Effekte für S_{CH4} (Messreihe 1)

Nr.	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c _{H2} in Vol.-%	S _{CH4}
1	-	-	-	5,22
2	+	-	-	27,53
3	-	+	-	3,42
4	+	+	-	6,96
5	-	-	+	11,44
6	+	-	+	37,69
7	-	+	+	7,46
8	+	+	+	18,85
MW +	22,26	8,67	18,36	
MW -	6,89	20,47	10,78	
Effekt	+ 15,37	- 11,80	+ 7,58	

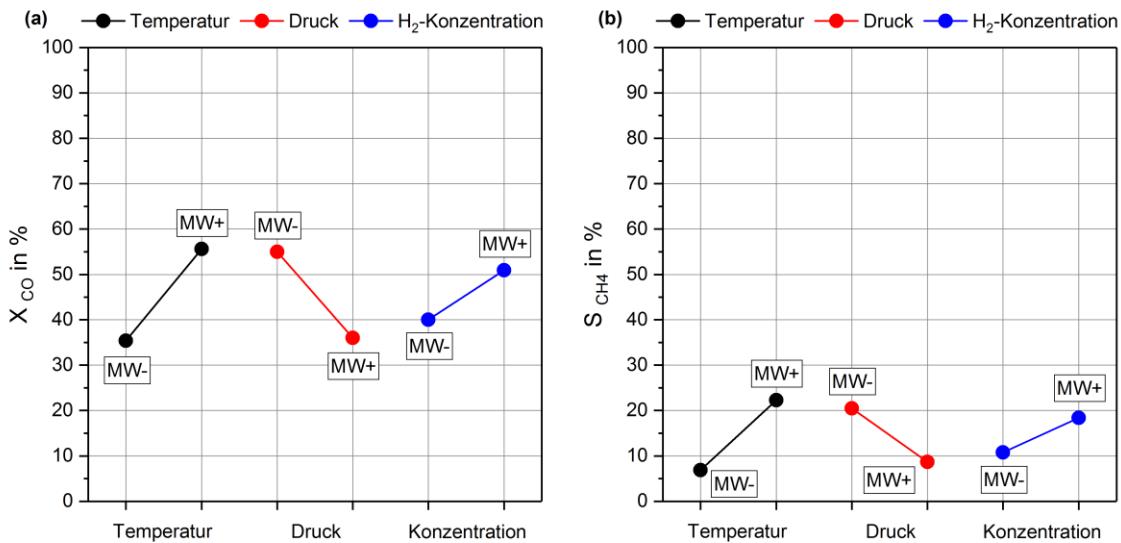


Abb. 14 Graphische Darstellung der Effekte für X_{CO} (a) und S_{CH_4} (b) (Messreihe 1). Diese ergeben sich aus der Differenz der Mittelwerte der Ergebnisse bei der höheren (MW+) und der niedrigeren (MW-) Stufe der drei Faktoren.

Durch diese Art der Berechnung wird schon mit vergleichsweise geringem Versuchsaufwand eine große Sicherheit gegenüber Streuungseffekten erreicht [Siebertz 2010]. Ein Effekt stellt die Differenz der Stufenmittelwerte dar und ist somit die mittlere Änderung des Ergebnisses beim Wechsel zwischen den Stufen. In jeden Effekt fließen alle acht Messwerte in unterschiedlicher Kombination ein.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse für MW+ und MW- in Abb. 14 macht deutlich, welcher Faktor welchen Effekt auf das System hat und wie groß dieser ist. Generell haben die Effekte sowohl in Bezug auf den Umsatz als auch auf die Selektivität jeweils die gleiche Charakteristik, letztere sind jedoch aufgrund der geringeren Messwertverteilung schwächer ausgeprägt sind.

Die Temperatur, welche zwischen 315 °C und 350 °C variiert wurde, hat in beiden Fällen einen positiven Einfluss. Diese Aussage wird durch das Ergebnis aus der TPR-Analyse (Kap. 3) gestützt, wonach höhere Temperaturen in der Aktivierung dazu führen, dass ein größerer Anteil reduzierter Nickel-Spezies auf der Katalysatoroberfläche vorliegt. Dadurch sind mehr aktive Zentren vorhanden, welche die Reaktion katalysieren können, die Wahrscheinlichkeit einer hohen Methan-Ausbeute steigt.

Im Gegensatz zur Temperatur hat steigender Druck (von 5 auf 15 bar) in der Aktivierung einen negativen Einfluss auf das System, vom Betrag her in vergleichbarer Größenordnung zum positiven Einfluss der Temperatur. Sowohl beim Umsatz als auch bei der Selektivität, bewirkt steigender Druck sinkende Werte und somit eine geringere Methan-Ausbeute.

Schlussfolgerung

In Hinblick auf die aus den Ergebnissen berechneten Effekte ist eine Aktivierungsprozedur mit der Kombination aus hoher Temperatur, niedrigem Druck und hoher Wasserstoff-Konzentration innerhalb des untersuchten Versuchsraumes in der Lage, die Methan-Ausbeute in der Methanisierung zu steigern. Insgesamt ist ein Anstieg der Ausbeute von 1,1 % (315 °C, 15 bar, 10 Vol.-%) auf 32,8 % (350 °C, 5 bar, 40 Vol.-%) messbar.

Wenn der Effekt eines einzelnen Faktors von der Einstellung eines anderen abhängt, besteht eine Wechselwirkung der beiden Faktoren [Siebertz 2010]. Mathematisch gesehen findet die Bestimmung dieser Wechselwirkungseffekte statt, indem die Tabellen mit den Faktoren A, B und C (Tab. 7) um weitere Spalten AB, AC, BC und ABC erweitert werden. Deren Stufenwerte ergeben sich aus der Multiplikation der jeweiligen Spalten miteinander. Gleiche Stufen (-/- bzw. +/+) ergeben +, ungleiche ergeben - (Tab. 10).

Tab. 10 Berechnung der Wechselwirkungseffekte

Nr.	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Die Berechnung der Wechselwirkungseffekte geschieht analog zur zuvor dargestellten Berechnung der Haupteffekte, d. h. es werden jeweils die Stufenmittelwerte sowie deren Differenz errechnet (Tab. 11). Je größer ein Haupt- bzw. Wechselwirkungseffekt ist, desto größer ist sein Einfluss auf das betrachtete Ergebnis, das sogenannte Qualitätsmerkmal [Siebertz 2010], also im vorliegenden Fall auf den Umsatz an CO (X_{CO}) bzw. die Selektivität gegenüber Methan (S_{CH_4}). Positive Effekte zeigen dabei jeweils einen verstärkenden Einfluss, negative einen vermindernden.

Tab. 11 Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Messreihe 1

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
X _{CO}	20,22	-18,98	10,95	-12,08	10,50	-5,80	-4,38
S _{CH4}	15,37	-11,80	7,58	-8,40	2,95	-0,11	0,98

Die Interpretation der Einzeleffekte, des positiven Einflusses von Temperatur und H₂-Konzentration sowie des negativen des Druckes, wurde bereits zuvor durchgeführt. Der Zahlenwert sowie das Vorzeichen der verschiedenen in Tab. 11 dargestellten Wechselwirkungseffekte lassen zwei Aussagen zu.

Die Einzeleffekte liefern Informationen darüber, wie sich diese Qualitätsmerkmale ändern, wenn nur ein Faktor verändert wird, Wechselwirkungseffekte dagegen zeigen die Veränderung der Qualitätsmerkmale bei gleichzeitiger Variation mehrerer Faktoren. Der Wert „-12,08“ für den Wechselwirkungseffekt AB (Temperatur/Druck) auf den CO-Umsatz sagt aus, dass bei gleichzeitiger Erhöhung von Aktivierungs-Temperatur und -Druck der positive Einzeleffekt der Temperatur durch den negativen des Druckes überkompensiert wird und in der Folge der CO-Umsatz in der Methanisierung geringer wird. Gleichzeitig zeigt die Wechselwirkung AC (Temperatur/H₂-Konzentration), also die Kombination zweier Faktoren mit gleichgerichtetem Effekt, dass deren Effekt bei gleichzeitiger Erhöhung zwar immer noch positiv ist, jedoch insgesamt geringer als der Zahlenwert der jeweiligen Einzeleffekte.

Die zweite mögliche Aussage der Wechselwirkungseffekte ist, dass der Einzeleffekt eines Faktors von der Einstellung des anderen, mit dem eine Wechselwirkung besteht, abhängt [Siebertz 2010]. Das zeigt sich am Besten in einer Beispielrechnung.

$$E_{A(B-)} = E_A - E_{AB} = 20,22 - (-12,08) = 32,3$$

$$E_{A(B+)} = E_A + E_{AB} = 20,22 + (-12,08) = 8,14$$

Der negative Wechselwirkungseffekt zwischen Temperatur und Druck (E_{AB}) führt dazu, dass der Effekt der Temperatur (E_A) bei niedrigem Druck (B-) deutlich größer ist als bei hohem Druck (B+). Das negative Vorzeichen von AB bewirkt also, dass eine Erhöhung des Druckes eine abschwächende Wirkung auf den Effekt der Temperatur hat [Siebertz 2010]. Eine Variation der Aktivierungstemperatur hat bei gleichzeitig niedrigem Druck einen größeren Einfluss auf das Endergebnis, in diesem Fall auf den CO-Umsatz in der Methanisierung, als

die gleiche Variation bei hohem Druck. Umgekehrt hat somit die Variation des Druckes bei gleichzeitig hoher Temperatur den größten negativen Einfluss.

Erst unter der Berücksichtigung aller Einzel- und Wechselwirkungseffekte ergibt sich das Endergebnis. Die Erhöhung der Temperatur und der H₂-Konzentration sowie die Verminderung des Druckes in der Aktivierung bewirken für sich genommen jeweils eine Erhöhung von CO-Umsatz und CH₄-Selektivität. Gleichzeitig ist der positive Einfluss der Temperatur am größten, wenn sich der Druck auf einem niedrigen und die H₂-Konzentration auf einem hohen Niveau befindet, und der negative Einfluss des Druckes am geringsten, wenn sich Temperatur und H₂-Konzentration jeweils auf einem niedrigen Niveau befinden.

Schlussfolgerung

Es reicht also nicht aus, nur die Effekte der jeweiligen Einzelfaktoren zu kennen. Die sich auf deren Grundlage ergebene beste Kombination der Faktoren muss nicht in jedem Fall auch die besten Ergebnisse liefern. Vielmehr können Wechselwirkungseffekte verursachen, dass die gleichzeitige Variation mehrerer Faktoren zu einer Verminderung des Gesamtergebnisses führt. Erst die gemeinsame Betrachtung von Einzel- und Wechselwirkungseffekten liefert ein vollständiges Bild des Versuchsräums.

5.1.3. Messreihe 2

Um einen direkten Vergleich der beiden untersuchten Katalysatorchargen zu ermöglichen, wurde die Aktivierungsoptimierung auch in der zweiten Messreihe mit exakt den gleichen Parametern (Tab. 7) durchgeführt. Die Ergebnisse (Abb. 15) machen deutlich, welchen Einfluss allein der Katalysator auf die Methan-Ausbeute in der Methanisierung hat. Sowohl der Umsatz an CO (X_{CO}), als auch die Selektivität gegenüber Methan (S_{CH_4}) sind in Relation zur ersten Messreihe bei gleichen Versuchsbedingungen gestiegen. Dadurch konnten Methan-ausbeuten, welche deutlich näher am theoretischen Gleichgewicht liegen, erreicht werden.

Die Selektivitäten variieren hier in einem Bereich von etwa 35 % bis 75 % und somit deutlich stärker als in der Messreihe zuvor. Der CO-Umsatz liegt für alle Messwerte oberhalb von 70 % und erreicht mit 100 % sogar das theoretische Maximum. In der Konsequenz beträgt die Methan-Ausbeute maximal 76,66 % und liegt damit bei ca. 81 %_{rel} der theoretisch möglichen Ausbeute (vgl. Abb. 9).

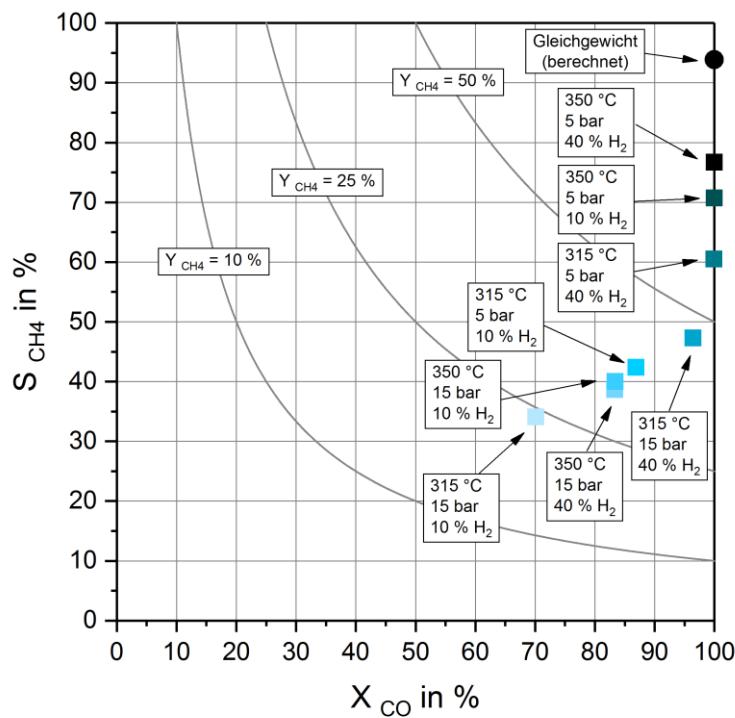


Abb. 15 Ergebnisse der unterschiedlich aktivierten Katalysatoren der zweiten Charge in der Methanisierung bei 275 °C und 5 bar, sowie das mit Aspen Plus ® berechnete Gleichgewicht. In den Kästen sind die Aktivierungsbedingungen für jeden Versuchspunkt aufgeführt.

Die Ergebnisse der zweiten Messreihe weisen eine ähnliche Charakteristik auf, wie die Ergebnisse der ersten. Jedoch ist der wiederum negative Einfluss des steigenden Druckes hier stärker ausgeprägt. Zwar liefern dieselben Kombinationen aus Temperatur, Druck und H₂-

Konzentration in der Aktivierung die jeweils höchsten und niedrigsten Methan-Ausbeuten, jedoch wird der positive Einfluss der Temperatur durch den negativen des Druckes überkompensiert. Das hat zur Folge, dass die Kombination von höherer Temperatur und höherem Druck unabhängig von der H₂-Konzentration im Bereich der Ergebnisse mit den niedrigsten Ausbeuten liegt.

Auch an dieser Stelle soll die Systematik der statistischen Versuchsplanung angewendet und eine Analyse der Effekte der einzelnen Faktoren durchgeführt werden (Tab. 12, Tab. 13). Die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 16 dargestellt.

Dadurch, dass in der Methanisierung mit dem Katalysator der zweiten Charge teilweise vollständige CO-Umsätze (X_{CO}) erreicht wurden und diese insgesamt in einem kleineren Bereich variieren (Abb. 15), sind die Effekte beim CO-Umsatz geringer ausgeprägt als in der ersten Messreihe. Der Einfluss der Aktivierungstemperatur ist für den CO-Umsatz kaum noch signifikant. Der Effekt des steigenden Druckes nimmt zwar im Vergleich zur ersten Messreihe geringfügig ab, ist nun aber im Vergleich zum Effekt der Temperatur stärker. Der Einfluss der H₂-Konzentration liegt in beiden Fällen in einer vergleichbaren Größenordnung wie in der ersten Versuchsreihe.

Da die Ergebnisse für die CH₄-Selektivität das Gleichgewicht nicht erreichen, sind hier die im Vergleich größeren Effekte messbar. Der Einfluss der Temperatur geht zwar ebenfalls zurück, aber nicht so stark wie beim Umsatz. Anders verhält es sich für den Druck. Hier ergibt sich nahezu eine Verdoppelung des Effektes.

Tab. 12 Berechnung der Effekte für X_{CO} (Messreihe 2)

Nr.	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c _{H2} in Vol.-%	X _{CO}
1	-	-	-	86,92
2	+	-	-	100,00
3	-	+	-	70,16
4	+	+	-	83,43
5	-	-	+	99,95
6	+	-	+	100,00
7	-	+	+	96,48
8	+	+	+	83,39
MW +	91,71	83,37	94,95	
MW -	88,38	96,72	85,13	
Effekt	+ 3,33	- 13,35	+ 9,83	

Tab. 13 Berechnung der Effekte für S_{CH4} (Messreihe 2)

Nr.	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c _{H2} in Vol.-%	S _{CH4}
1	-	-	-	42,37
2	+	-	-	70,67
3	-	+	-	34,03
4	+	+	-	40,00
5	-	-	+	60,46
6	+	-	+	76,66
7	-	+	+	47,24
8	+	+	+	38,61
MW +	56,49	39,97	55,74	
MW -	46,02	62,54	46,77	
Effekt	+ 10,46	- 22,57	+ 8,97	

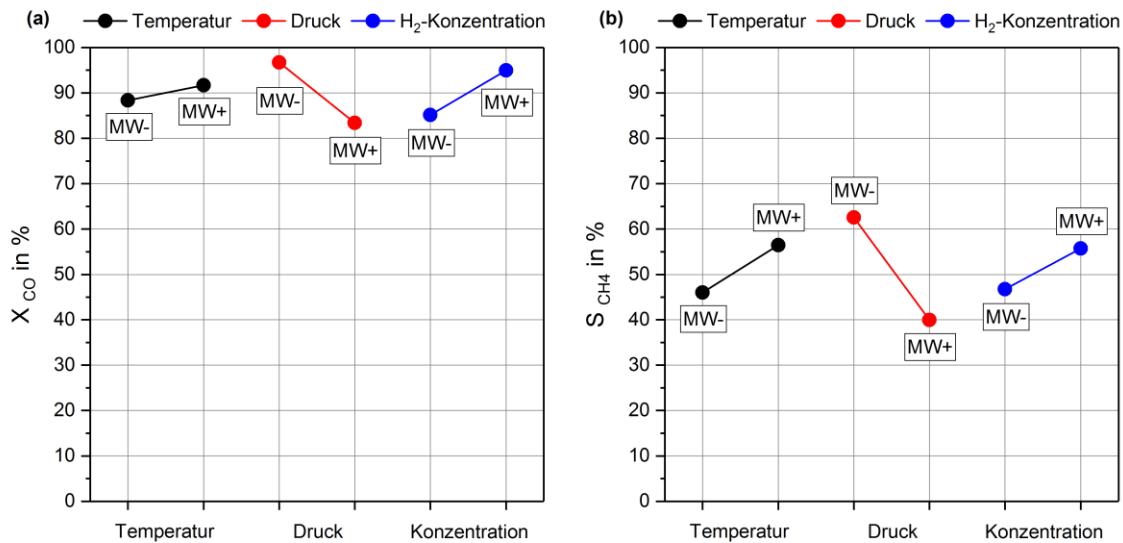


Abb. 16 Graphische Darstellung der Effekte für X_{CO} (a) und S_{CH4} (b) (Messreihe 2). Diese ergeben sich aus der Differenz der Mittelwerte der Ergebnisse bei der höheren (MW+) und der niedrigeren (MW-) Stufe der drei Faktoren.

Schlussfolgerung

Steigende Temperaturen und H₂-Konzentration in der Aktivierung besitzen, auch bei größerer Nähe der Messwerte zum Gleichgewicht, immer noch einen positiven Einfluss und steigende Drücke einen negativen Einfluss auf CO-Umsatz und CH₄-Selektivität. Das System reagiert jedoch stärker auf Druckveränderungen in der Aktivierung und der Einfluss der Temperatur nimmt ab. Insgesamt ist in der zweiten Messreihe dennoch eine Steigerung der Ausbeute von 23,9 % (315 °C, 15 bar, 10 Vol.-%) auf 76,66 % (350 °C, 5 bar, 40 Vol.-%) messbar.

Der Effekt der untersuchten Aktivierungsbedingungen (Temperatur (A), Druck (B) und H₂-Konzentration (C)) auf X_{CO} und S_{CH4} hängt zusätzlich von der Lage des Gleichgewichtes ab. Die Haupt- und Wechselwirkungseffekte der zweiten Messreihe sind vergleichend in Tab. 14 dargestellt. Letztere wurden analog zur Messreihe 1 berechnet (Tab. 10).

Durch den in Relation zu den anderen Faktoren größeren Effekt des Druckes (B), wird der Effekt der Temperatur (A) auf den Umsatz im Vergleich nahezu vernachlässigbar. Die Wechselwirkungseffekte führen dazu, dass sich jetzt neben der gleichzeitigen Erhöhung von Temperatur und Druck (AB) auch die gleichzeitige Erhöhung von Temperatur und H₂-Konzentration während der Aktivierung negativ auf den CO-Umsatz und die CH₄-Selektivität in der Methanisierung auswirkt.

Tab. 14 Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Messreihe 2

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
X _{CO}	3,33	-13,35	9,83	-3,24	-9,85	3,31	-3,33
S _{CH4}	10,46	-22,57	8,97	-11,79	-6,68	-3,07	-0,63

Auf der anderen Seite führt die gleichzeitige Erhöhung von Druck und H₂-Konzentration nun dazu, dass der CO-Umsatz steigt, die CH₄-Selektivität jedoch sinkt. Außerdem ist der Effekt der Temperatur im Vergleich zur ersten Messreihe (Kap. 5.1.2) zwar geringer, dessen Abhängigkeit von der Einstellung des Druckes ist jedoch ebenfalls gesunken. Somit haben sich durch die größere Nähe zum Gleichgewicht nicht nur die Haupt- sondern auch die Wechselwirkungseffekte verändert. Während jedoch erstere ihre Charakteristik beibehielten und sich nur die Größe der Effekte verändert hat, haben sich bei letzteren teilweise die Vorzeichen umgekehrt.

Schlussfolgerung

Für beide Katalysatoren (Messreihe 1 bzw. 2) wurden die Aktivierungsparameter Temperatur, Druck und H₂-Konzentration gemäß der Systematik der statistischen Versuchsplanung auf gleiche Weise variiert. Jede unterschiedlich aktivierte Probe wurde direkt im Anschluss in der Methanisierung unter für alle Versuche konstanten Reaktionsbedingungen untersucht.

Die Auswertung der Effekte der variierten Parameter auf CO-Umsatz und Methan-Selektivität ergab, dass sich höhere Temperaturen und H₂-Konzentrationen während der Aktivierung jeweils positiv, steigender Druck jedoch negativ auf das Ergebnis der Methanisierung auswirkt. Wechselwirkungen zwischen den Parametern bewirken, dass der Effekt eines Parameters von den Einstellungen der anderen abhängt. Vor allem die Einstellungen von Temperatur und Druck bzw. von Temperatur und H₂-Konzentration hängen stark voneinander ab.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich eine Erhöhung der Temperatur, eine Senkung des Druckes und eine Erhöhung der H₂-Konzentration während der Katalysatoraktivierung positiv auf Umsatz und Selektivität des Katalysators in der Methanisierung auswirken. In der Folge war innerhalb der untersuchten Grenzen ein maximaler Unterschied in der Methan-Ausbeute von 52,8 %_{abs} messbar.

5.2. Nebenreaktionen

Die Methanisierung (1) ist die Umsetzung von Kohlenmonoxid (CO) mit Wasserstoff (H₂) zu Methan (CH₄) und Wasserdampf (H₂O_g). CO stellt dabei die einzige Kohlenstoffquelle der Reaktion dar und limitiert folglich auch die maximal mögliche Menge an Methan, die als Produkt gebildet werden kann. Unter den gegebenen Voraussetzungen, den verminderten Prozessparametern in der Methanisierung, ist es besonders entscheidend, das zur Verfügung stehende CO möglichst verlustfrei zu nutzen. Dabei sollen neben hohen CO-Umsätzen, z. B. aufgrund einer effektiven Katalysatoraktivierung, auch hohe Selektivitäten gegenüber Methan erreicht werden.

In der Methanisierung treten jedoch Nebenreaktionen auf, welche die CH₄-Selektivität des Gesamtprozesses negativ beeinflussen können (Kap. 2.1). Deren Auftreten und Ausmaß hängt von der Eduktgaszusammensetzung, aber auch von den Reaktionsbedingungen, dem Katalysator und dem Reaktor- bzw. Anlagendesign ab [Schildhauer 2016].

Reaktionsgleichungen			
3 H ₂ + CO	⇌	CH ₄ + H ₂ O _g	ΔH _R ⁰ = - 206 kJ mol ⁻¹
4 H ₂ + CO ₂	⇌	CH ₄ + 2 H ₂ O _g	ΔH _R ⁰ = - 165 kJ mol ⁻¹
CO + H ₂ O _g	⇌	CO ₂ + H ₂	ΔH _R ⁰ = - 41 kJ mol ⁻¹
2 CO	⇌	CO ₂ + C	ΔH _R ⁰ = - 173 kJ mol ⁻¹

Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) (3) ist eine reversible, exotherme Reaktion, in der CO mit dem Wasserdampf reagiert und Wasserstoff und CO₂ als Produkte gebildet werden [Newsome 1980]. Wurde der für die Methanisierung (1) stöchiometrisch notwendige Wasserstoff-Überschuss von H₂/CO = 3/1 durch die vorhergehenden Prozessschritte nicht erreicht, wäre es über die WGS-Reaktion möglich, diesen zu erhöhen [Kopyscinski 2010]. Letztendlich wird dabei durch den Verbrauch von CO und die Bildung des Nebenproduktes CO₂ jedoch die Ausbeute am Hauptprodukt CH₄ vermindert.

Über das Boudouard-Gleichgewicht (4) wird das Edukt CO zu CO₂ und festem Kohlenstoff umgesetzt. Neben der Tatsache, dass auch dadurch ebenfalls die Methan-Selektivität bzw. die maximal erreichbare Methan-Ausbeute vermindert wird, besteht die Gefahr, dass sich der Kohlenstoff auf dem Katalysator ablagert und diesen in der Folge durch das Blockieren aktiver Zentren deaktivieren kann [Trimm 1977].

5.2.1. CO₂ als Nebenprodukt

Mit Blick auf die Reaktionsgleichungen (1) - (4) sollte eine Erhöhung der Wasserstoffmenge im Eduktgas bei gleichzeitiger Senkung des Wasserdampfanteils eine Verschiebung der Gleichgewichte der CO-Methanisierung (1) und der CO₂-Methanisierung (2) gemäß des Prinzips nach Le Chatelier zur Folge haben. Diese erfolgt zu Gunsten der Produkte, also auch zu Gunsten vom Methan. Gleichzeitig würde die Wassergas-Shift-Reaktion (3) aus dem gleichen Grund vermindert ablaufen, also weniger CO zum Nebenprodukt CO₂ umgesetzt werden. Durch die Steigerung der Selektivität gegenüber Methan und die gleichzeitige Senkung der Selektivität gegenüber CO₂ könnte die Methan-Ausbeute gesteigert werden. Positiver Nebeneffekt stellt hierbei die Vermeidung katalysatorschädigender Kohlenstoffablagerungen dar (vgl. Kap. 5.2.2) [Trimm 1977].

Die Wassergas-Shift-Reaktion (3) ist wie die Methanisierung (1) eine Gleichgewichtsreaktion, welche von der Eduktgaszusammensetzung aber auch von der Temperatur abhängt. Aufgrund der geringeren Exothermie weist die Reaktion dabei die im Vergleich geringere Temperaturabhängigkeit auf (Abb. 17). Mit steigenden Werten läuft die Reaktion leicht vermindert ab, d.h. die Konzentrationen von H₂ und CO₂, den Produkten der Reaktion, sinken, während diejenigen von CO und H₂O steigen. Die Differenz innerhalb des untersuchten Bereichs zwischen 200 °C und 500 °C beträgt dabei etwa 3 %_{abs}. Der Druck hat keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes.

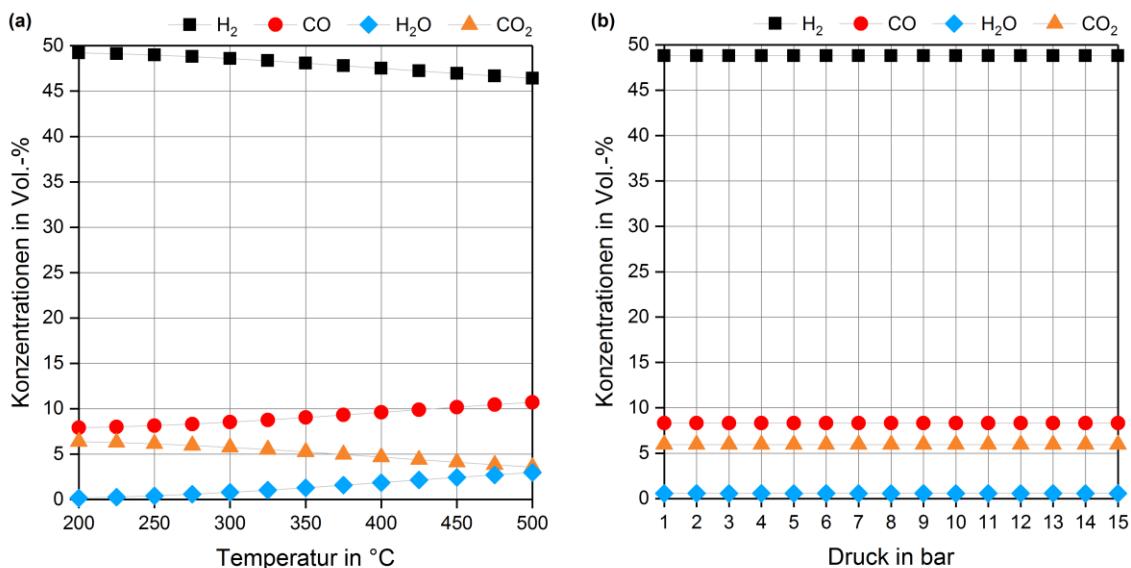


Abb. 17 Einfluss von Temperatur und Druck auf das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion. Dargestellt sind die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten bei 5 bar (a) bzw. 275 °C (b), Differenz zu 100 % ist N₂ (siehe Anhang, Kap. 11.1). Die Daten wurden mit Aspen Plus ® berechnet.

Um den Einfluss der Eduktgaszusammensetzung auf die Selektivitäten der Wassergas-Shift-Reaktion und der Methanisierung, zu bestimmen, wurden zwei unterschiedliche Gaszusammensetzungen miteinander verglichen. Erstere basierte auf den in den Voruntersuchungen festgelegten Standardbedingungen (Tab. 6) mit einem H₂/CO-Verhältnis von 3/1 und einem Wasserdampf-Anteil von 10 Vol.-%. Zum Vergleich wurde eine angepasste Gaszusammensetzung mit einem erhöhten H₂/CO-Verhältnis von 4/1 und einem verminderten Wasserdampf-Anteil von 5 Vol.-% (Tab. 15) untersucht. In beiden Fällen wurde der Katalysator der zweiten Charge jeweils mit dem Aktivierungsverfahren Nr. 6 (Tab. 7), welches in beiden Messreihen der Aktivierungsoptimierung zu den höchsten Ausbeuten in der Methanisierung führte, aktiviert.

Die Berechnung der Gleichgewichtslage mit der Simulationssoftware Aspen Plus[®] (siehe Anhang, Kap. 11.7) ergab, dass statt der für die Standardbedingungen maximal möglichen Methan-Ausbeute von 94 % (Abb. 9) mit der veränderten Gaszusammensetzung sogar 99,99 % erreicht werden können. Das würde bedeuten, dass die Methansynthese unter diesen Bedingungen nahezu vollständig und ohne Nebenprodukte ablaufen würde.

Tab. 15 Eduktgaszusammensetzungen für die Untersuchung der Wassergas-Shift-Reaktion

	Temp. in °C	Druck in bar	Volumenstrom in l · h ⁻¹	H ₂ /CO- Verhältnis	H ₂ in Vol.-%	CO in Vol.-%	N ₂ in Vol.-%	H ₂ O in Vol.-%
1	275	5	40	3/1	41,25	13,75	35,00	10,00
2	275	5	40	4/1	55,00	13,75	26,25	5,00

Zum Vergleich der Ergebnisse der beiden Gaszusammensetzungen in der Methanisierung wurden die Selektivitäten gegenüber CH₄ und CO₂ berechnet, über die Messzeit gemittelt und in Abb. 18 vergleichend dargestellt. Die Differenz zu 100 % („Rest“) beinhaltet geringe Mengen an C₂-Kohlenwasserstoffen, ist jedoch vermutlich zu einem großen Teil mit der Bildung festen Kohlenstoffs zu erklären. Bei beiden Versuchen wurde jeweils ein vollständiger CO-Umsatz erreicht.

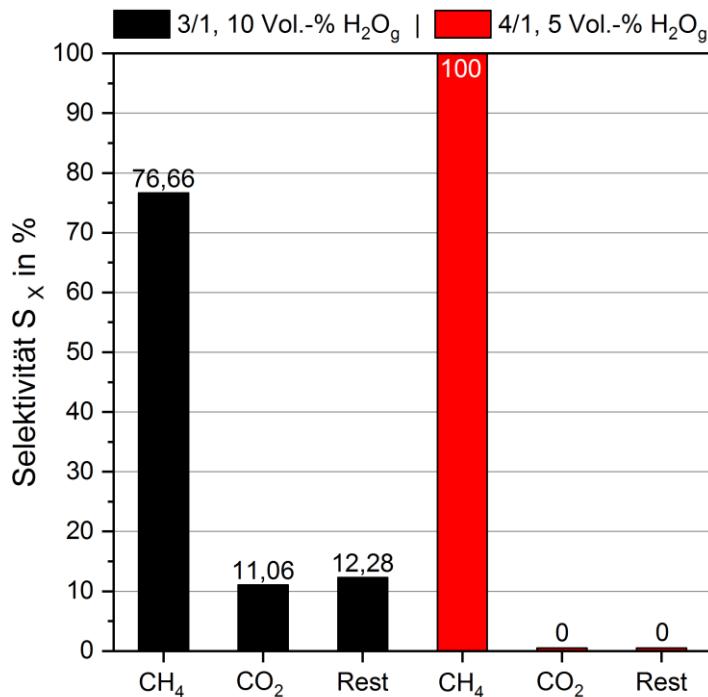


Abb. 18 Mittlere Selektivitäten gegenüber CH₄ und CO₂ des gleichen Katalysators (Charge 2, Aktivierung Nr. 6) bei unterschiedlichen Eduktgaszusammensetzungen (schwarz: H₂/CO = 3/1, 10 Vol.-% H₂O_g; rot: H₂/CO = 4/1, 5 Vol.-% H₂O_g, vgl. Tab. 15), der CO-Umsatz (X_{CO}) betrug in beiden Fällen 100 %.

Abb. 18 macht den Einfluss des H₂/CO-Verhältnisses auf die Selektivitäten gegenüber CH₄ und CO₂ in der Methanisierung deutlich. Der Erhöhung des Wasserstoffüberschusses von dem stöchiometrisch notwendigen Verhältnis 3/1 auf 4/1 bei gleichzeitiger Senkung des Wasserdampfanteils führt zu einer Erhöhung der Methanselektivität von 76,66 % auf 100 %. Demnach konnte mit der Variation der Eduktgaszusammensetzung das theoretische Maximum der Reaktion erreicht werden. Die Reaktion befindet sich im Gleichgewicht und der im System vorhandene Kohlenstoff wird vollständig zu Methan umgesetzt.

Schlussfolgerung

Die Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses hat zur Folge, dass einerseits kein Produktverlust durch die Bildung von CO₂ als Nebenprodukt mehr auftritt und andererseits mit hoher Wahrscheinlichkeit auch kein Kohlenstoff in fester Form auf der Katalysatoroberfläche abgelagert wird. Dadurch sollte sich die Langzeitstabilität des Katalysators deutlich erhöhen.

5.2.2. Kohlenstoffbildung

Die Bildung von Kohlenstoff und dessen Ablagerung auf der Katalysatoroberfläche ist eine der Hauptursachen für die Deaktivierung des Katalysators in der Methanisierung [Bartholomew 1982]. Während der Messreihen 1 und 2 zur Aktivierungsoptimierung (Kap. 5.1), die im Plattenreaktor durchgeführt wurden, konnte jeweils nach dem Versuch eine partielle dunkle Verfärbung des Katalysators am Anfang der Schüttung beobachtet werden (Abb. 19). Die Vermutung liegt nahe, dass in diesem Bereich der überwiegende Teil der Reaktion stattfindet und es sich bei den Verfärbungen um die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche handelt.



Abb. 19 Katalysatorbett im Plattenreaktor nach der Methanisierung (Ansicht von oben, Gasflussrichtung von links nach rechts); die Probennahme erfolgte am Anfang des Katalysatorbettes als Durchschnittsprobe über die Breite des Reaktors innerhalb des roten Rahmens (Bild: M. Schlüter)

In diesem Bereich (roter Rahmen in Abb. 19) wurden im Anschluss Proben für weitere Analysen entnommen. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Verfärbungen über die Messreihe hinweg in ihrer Intensität unterscheiden (Abb. 20). Die Katalysatoren, welche sich aufgrund der jeweiligen Aktivierung in der Methanisierung als die aktiveren erwiesen hatten, waren am Ende des Versuchs dunkler verfärbt. Es hatte sich also trotz des höheren Umsatzes an Kohlenmonoxid und trotz der höheren Methan-Ausbeute mehr Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche abgelagert.



Abb. 20 Optischer Vergleich der Katalysatorproben nach der Methanisierung; aktivster (links) und inaktivster (rechts) Katalysator der beiden Messreihen 1 und 2 zusammengenommen (Bild: M. Schlüter)

Zur Verifizierung wurden die Proben mit einem eigens zu diesem Zweck entwickelten Messsystem (siehe Anhang, Kap. 11.3) hinsichtlich der Kohlenstoffmenge auf deren Oberfläche untersucht. Exemplarisch wurden dafür innerhalb der ersten Messreihe zur Aktivierungsoptimierung (Kap. 5.1.2, Abb. 13) jeweils die zwei mit der höchsten (Nr. 4 bzw. 5) und mit der niedrigsten (Nr. 2 bzw. 3) gemessenen Methanausbeute sowie als Referenz der unbehandelte Katalysator der ersten Charge (Nr. 1) gewählt (Tab. 16).

Tab. 16 Auswahl und Ergebnisse der Katalysatorproben für die Kohlenstoffanalytik

Nr.	Aktivierungsbedingungen			Methanisierung		Kohlenstoffmenge in Gew.-%	
	T in °C	p in bar	c H ₂ in Vol.-%	X _{CO} in %	S _{CH₄} in %	IR	MS
1	-	-	-	-	-	0,97	2,44
2	315	15	10	32,40	3,42	1,34	2,79
3	315	15	40	31,44	7,46	1,95	3,58
4	350	5	10	55,31	27,53	2,87	2,68
5	350	5	40	86,94	37,69	3,72	2,90

Für die Analyse wurden die Proben zunächst gemahlen und anschließend ähnlich dem Vorgehen in der Thermogravimetrie unter einem Ar/H₂O-Gasstrom mit definierter Temperaturrampe auf 1000 °C aufgeheizt. H₂O diente hierbei als Sauerstoffquelle für die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO₂. Im Vergleich zur Oxidation mit O₂ oder Luft verbessert sich dadurch die Auflösung, also die Trennung der einzelnen Messsignale, der quantitativen (Abb. 21) und qualitativen (Abb. 23) Kohlenstoffanalytik [Schildhauer 2016]. Die CO₂-Menge konnte Zeit- und Temperatur-aufgelöst mittels Massen- (MS) und Infrarotspektrometer (IR) bestimmt werden. Durch die Integration des CO₂-Signals über die Zeit lässt

sich auf den Anteil des Kohlenstoffs an der Katalysatorprobe rückschließen (Tab. 16, Abb. 21). Die Lage der Signale in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur gibt wiederum Aufschluss darüber, welche Kohlenstoffmodifikationen in der Probe vorhandenen sind (Abb. 23).

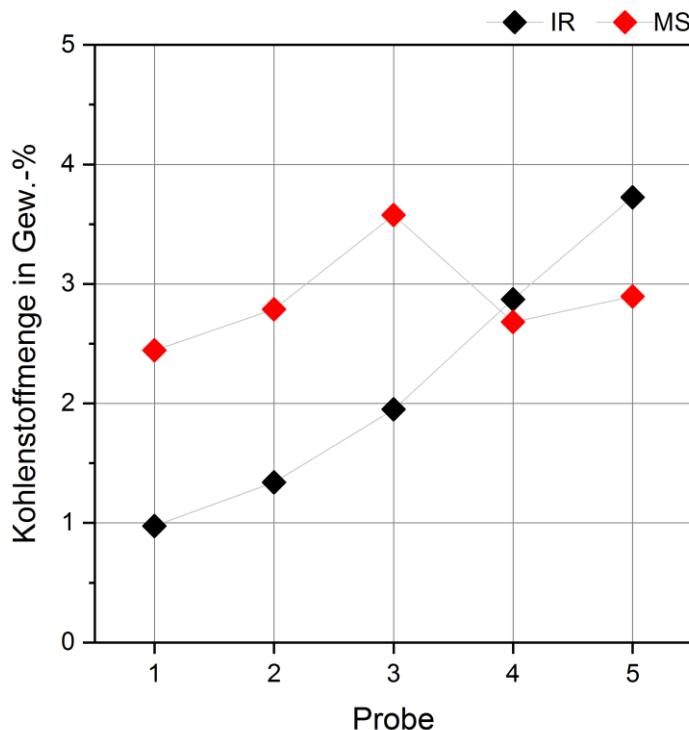


Abb. 21 Berechnete Kohlenstoffmenge ausgehend von den gemessenen CO_2 -Mengen der exemplarisch ausgewählten Katalysatorproben (Tab. 16) aus der Aktivierungsoptimierung

Ein Katalysator wird aktiver, wenn während des Aktivierungsprozesses mehr aktive Zentren auf dessen Oberfläche gebildet werden können, wenn also eine größere Menge an Nickeloxid zu elementarem Nickel reduziert werden konnte. Nach gängiger Meinung [Rönsch 2016] findet während der Methanisierungsreaktion auf der Oberfläche des Katalysators an den aktiven Nickelzentren die Dissoziation des Kohlenmonoxids und die anschließende Weiterreaktion mit Wasserstoff statt (vgl. Kap. 2.3). Dabei konkurrieren die CO-Moleküle mit den H₂-Molekülen [Sehested 2005], wodurch die CO-Dissoziation zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Methanisierung werden kann [Sehested 2005] [Han 2016].

Geht man nun davon aus, dass ein aktiverer Katalysator auch mehr aktive Nickelzentren auf der Oberfläche besitzt, ist somit die Wahrscheinlichkeit der CO-Dissoziation höher. Das führt in der Konsequenz dazu, dass intermediär mehr freier Kohlenstoff auf der Oberfläche dissoziiert vorliegt. Je nachdem mit welcher spezifischen Wahrscheinlichkeit die Weiter-

reaktion der dissoziierten Kohlenstoffatome abläuft, können daraus anschließend Methan bzw. CO₂ oder feste Kohlenstoffmodifikationen entstehen.

Schlussfolgerung

Kohlenstoff verbleibt als Feststoff auf der Oberfläche, wenn die Rate der CO-Dissoziation die der Abreaktion des adsorbierten Kohlenstoffs übersteigt [Schildhauer 2016]. Entscheidend ist auch die Abwesenheit einer ausreichenden Anzahl an Reaktionspartnern für den Kohlenstoff (H₂ oder H₂O). Bei den höheren CO-Umsätzen der aktiveren Katalysatoren wird mehr CO dissoziiert, wodurch mehr Kohlenstoff intermediär auf der Oberfläche vorliegt.

In der Folge verbleibt mehr fester Kohlenstoff auf der Oberfläche der aktiveren Katalysatoren und kann dadurch mit fortlaufender Reaktionsdauer eine stärkere Deaktivierung verursachen.

Der Begriff Kohlenstoffablagerungen umfasst eine Gruppe unterschiedlicher Modifikationen, die sich in ihrer Entstehung, ihrer Wechselwirkung mit dem Katalysator und auch ihrem spezifischen Deaktivierungspotential unterscheiden [McCarty 1981] [Bartholomew 1982] [Schildhauer 2016]. Neben der zuvor durchgeführten Quantifizierung der Gesamtmenge an abgelagertem Kohlenstoff ist somit auch die Qualifizierung der unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen von Bedeutung (Tab. 17, Abb. 22).

*Tab. 17 Vereinfachte Zusammenfassung der unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen, die sich unter Methanisierungsbedingungen auf der Katalysatoroberfläche ablagern können
(nach [McCarty 1981] [Bartholomew 1982] [Schildhauer 2016])*

Symbol	Bezeichnung
C_a	adsorbierte Kohlenstoffatome / Oberflächen-carbid
C_γ	bulk-Nickelcarbid / Ni_3C
C_β	amorpher Kohlenstofffilm
C_c	graphitischer Kohlenstoff
C_δ	ummantelnder Kohlenstoff
C_ε	Plättchen-Kohlenstoff
C_v	Whiskers- / vermicularer Kohlenstoff
C_δ'	Filament-Kohlenstoff

Adsorbierte Kohlenstoffatome (C_a) sind die Zwischenprodukte der Methanisierung, welche aus der Dissoziation der CO-Moleküle auf der Katalysatoroberfläche entstehen. Übersteigt die Rate der Kohlenstoffablagerung die der Weiterreaktion, können diese schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen in die Nickelphase diffundieren und sogenanntes bulk-Nickelcarbid (C_γ) bilden. Da das Nickelcarbid (Ni_3C) unter Methanisierungsbedingungen jedoch noch relativ gut mit H_2 oder Wasserdampf reagiert, besteht nur ein geringes Deaktivierungspotential.

Im Temperaturbereich unterhalb von 500 °C kann es zu einer Polymerisation des adsorbierten Kohlenstoffs zu einer amorphen Struktur kommen (C_β), also einer unregelmäßigen Anordnung der Atome, die zwar eine Nahordnung aber noch keine Fernordnung besitzt. Die Deaktivierung des Katalysators erfolgt hier durch eine Überdeckung der Nickelzentren. Dieser amorphe Kohlenstofffilm wandelt sich mit der Zeit zu einer graphitähnlichen und somit deutlich strukturierteren und stabileren Modifikation um (C_c), indem sp^3 - in sp^2 -

Hybridorbitale umgewandelt werden und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen entstehen. Je geordneter und stabiler die Verbindungen der Kohlenstoffatome untereinander sind, desto größer ist deren Deaktivierungspotential auf der Oberfläche des Katalysators und desto höhere Temperaturen sind notwendig, um den Katalysator wieder zu regenerieren.

Neben der Blockierung der aktiven Nickelzentren kann eine mechanische Schädigung des Katalysators erfolgen. Unter bestimmten, nicht idealen, Reaktionsbedingungen bildet sich sogenannter Whiskers-Kohlenstoff (Whiskers: nadelförmige Einkristalle), welcher filamentartig über die Katalysatoroberfläche diffundiert ($C_v / C_{\delta'}$). In der Folge kann es zu einer Abspaltung der Nickel-Partikel vom Träger kommen [Schildhauer 2016].

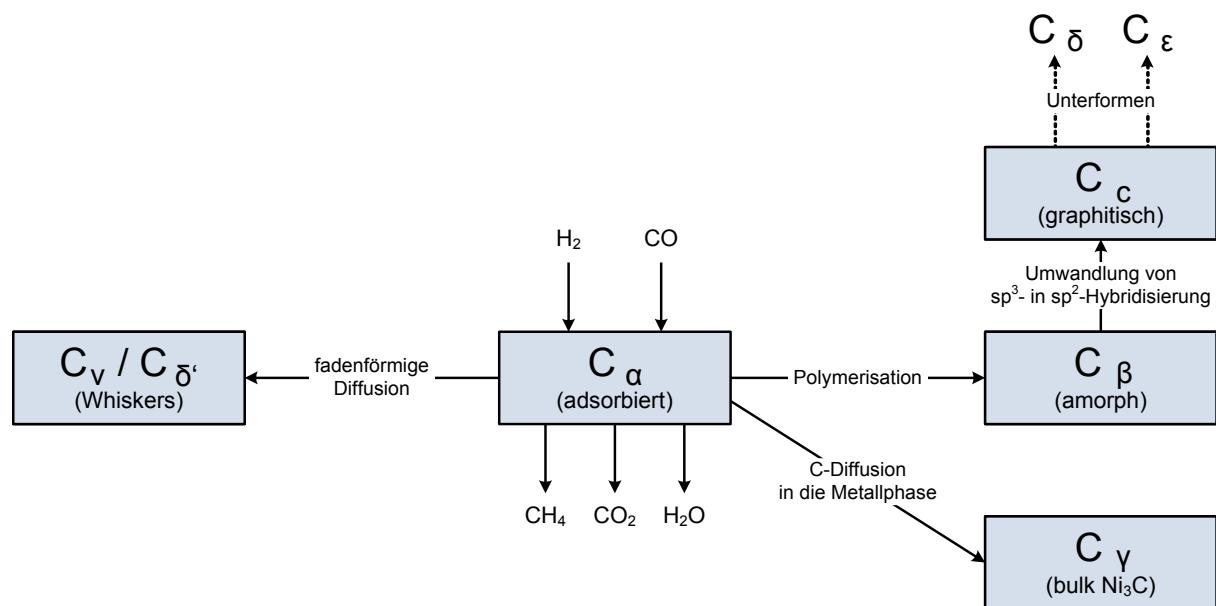


Abb. 22 Vereinfachte Darstellung der Kohlenstoffmodifikationen, die sich unter Methanisierungsbedingungen auf der Katalysatoroberfläche ablagern können (nach [McCarty 1981] [Bartholomew 1982] [Schildhauer 2016])

Um die hinsichtlich ihrer Menge an Kohlenstoffbeladung untersuchten Katalysatorproben auf die auf ihrer Oberfläche abgelagerten Kohlenstoffmodifikationen hin zu analysieren, ist eine temperaturauflöste Darstellung des CO_2 -Signals notwendig (Abb. 23).

Je stärker die Wechselwirkung einer Kohlenstoffmodifikation mit dem Katalysator ist, desto höhere Temperaturen sind für die Oxidation zum CO_2 notwendig. Beispielsweise sind hier die Messergebnisse für Probe 5, dem aktivsten Katalysator aus der ersten Messreihe zur Aktivierungsoptimierung, dargestellt. Die höher aufgelösten MS-Messwerte lassen die Identifikation von vier unterschiedlichen Signalen zu. Diese können den in Tab. 17 genannten Kohlenstoffmodifikationen zugeordnet werden (Tab. 18) [Schildhauer 2016].

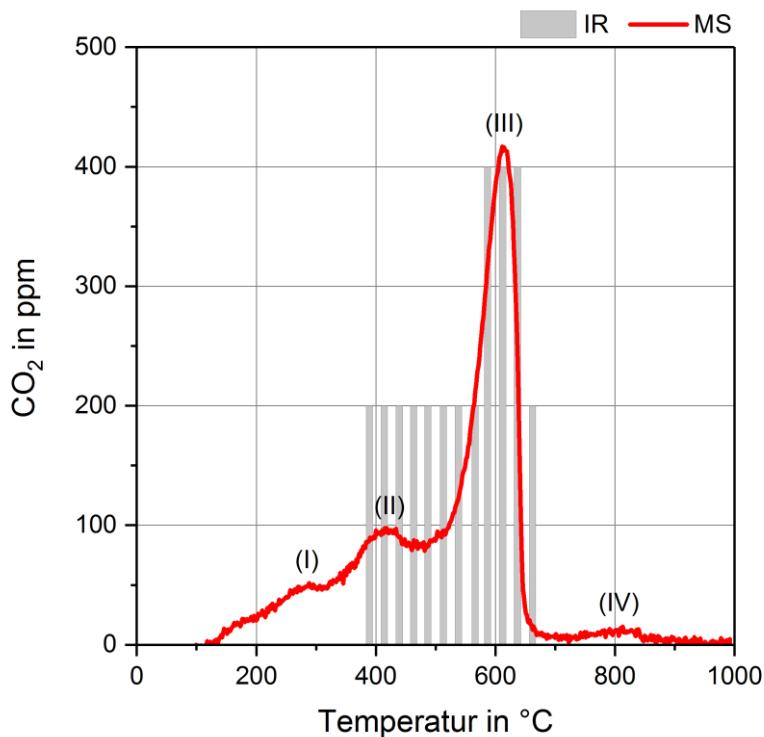


Abb. 23 Temperaturaufgelöste Darstellung der CO_2 -Menge (IR bzw. MS) der Probe 5. Die Beschriftungen (I) bis (IV) kennzeichnen die unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen

Die Messergebnisse (Abb. 23) zeigen, dass der Anteil stabilerer Kohlenstoffmodifikationen auf der Oberfläche des Katalysators überwiegt. Das leicht regenerierbare Nickelcarbid (C_γ) liegt nur zu einem relativ kleinen Teil vor, gefolgt vom etwas stabileren amorphen Kohlenstoff (C_β). Den größten Teil der detektierten Modifikationen nimmt der sogenannte ummantelnde Kohlenstoff (C_δ) ein. Dieser gehört gemeinsam mit dem Plättchen-Kohlenstoff (C_ε) zu den graphitischen Kohlenstoffen (C_\circ), welche aufgrund ihrer höheren Stabilität eine starke Schädigung des Katalysators durch Blockieren der aktiven Zentren verursachen können.

Tab. 18 Zuordnung der gemessenen Signale in Abb. 23 zu den spezifischen Kohlenstoffmodifikationen gemäß [Schildhauer 2016]

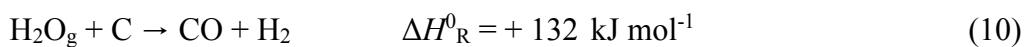
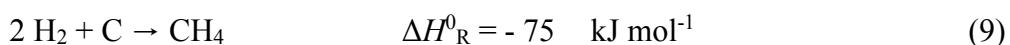
	Gemessenes Temperaturmaximum in °C	Zugeordnete Temperatur aus der Literatur in °C	Kohlenstoffmodifikation
(I)	288,36	320	C_γ - bulk-Nickelcarbid
(II)	414,97	475	C_β - amorpher Kohlenstofffilm
(III)	611,21	545	C_δ - ummantelnder Kohlenstoff
(IV)	812,92	745	C_ε - Plättchen-Kohlenstoff

Schlussfolgerung

Adsorbierte und amorphe Kohlenstoffmodifikationen machen nur einen geringen Teil der gemessenen Kohlenstoffmenge aus. Die gefundenen graphitischen Kohlenstoffmodifikationen sind zwar bei erhöhter Temperatur unter Sauerstoff oder Wasserdampf von der Katalysatoroberfläche entfernbare, jedoch sind dafür Temperaturen jenseits der 600 °C notwendig, die wiederum das Sintern des Nickels und damit eine irreversible Katalysatorschädigung verursachen würden.

Kohlenstoffablagerungen treten in der Methanisierung vor allem bei unvollständiger Areaktion von an der Katalysatoroberfläche dissoziiertem CO durch adsorbierte Kohlenstoffatome auf. Diese sind zwar notwendige Intermediate der Methan-Synthese [Rönsch 2016], können aber auch direkt für die Katalysatordeaktivierung verantwortlich sein. Übersteigt die Rate der Kohlenstoffablagerung auf der Oberfläche die der Weiterreaktion mit H₂ (9) oder H₂O_g (10), können diese polymerisieren und so den Katalysator irreversibel schädigen [Schildhauer 2016]. Überschüssiges Kohlenmonoxid kann aufgrund eines unvollständigen CO-Umsatzes außerdem über das Boudouard-Gleichgewicht (4) zu CO₂ und festem Kohlenstoff reagieren, welcher in der Lage ist, sich anschließend auf der Oberfläche des Katalysators abzulagern.

Reaktionsgleichungen



Die Frage, ob sich Kohlenstoff unter bestimmten Bedingungen ablagert, lässt sich jedoch aufgrund der Stöchiometrie des Reaktionssystems nicht beantworten. Vielmehr wird die Ablagerungswahrscheinlichkeit sowohl von den einzelnen Gaskomponenten als auch von Temperatur und Druck beeinflusst [Frick 2014]. Ternäre Diagramme, welche das Verhältnis von Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) innerhalb eines solchen Reaktionssystems darstellen können, bieten hier wichtige Anhaltspunkte [Bartholomew 1982] [Frick 2014]. Innerhalb des Dreiecks lassen sich druckabhängige Isothermen finden, welche dieses in zwei Bereiche teilen. In dem Bereich oberhalb der Isotherme besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit der Bildung festen Kohlenstoffs, im unteren Bereich kann diese weitgehend ausgeschlossen werden [Frick 2014].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Versuchsparameter (250 - 300 °C, 5 bar) wurde die Isotherme basierend auf Literaturwerten [Bartholomew 1982] [Frick 2014] in das ternäre Diagramm (Abb. 24) integriert (schwarze Kurve). Darüber hinaus sind verschiedene H₂/CO-Verhältnisse (A: 4/1, B: 3/1, C: 1,5/1, D: 1/1, E: 0,5/1), sowie die beiden Versuchspunkte mit unterschiedlichen Eduktgaszusammensetzungen aus Kapitel 5.2.1 (rot: H₂/CO = 4/1, H₂O = 5 Vol.-% und schwarz: H₂/CO = 3/1, H₂O = 10 Vol.-%) in dem Diagramm dargestellt.

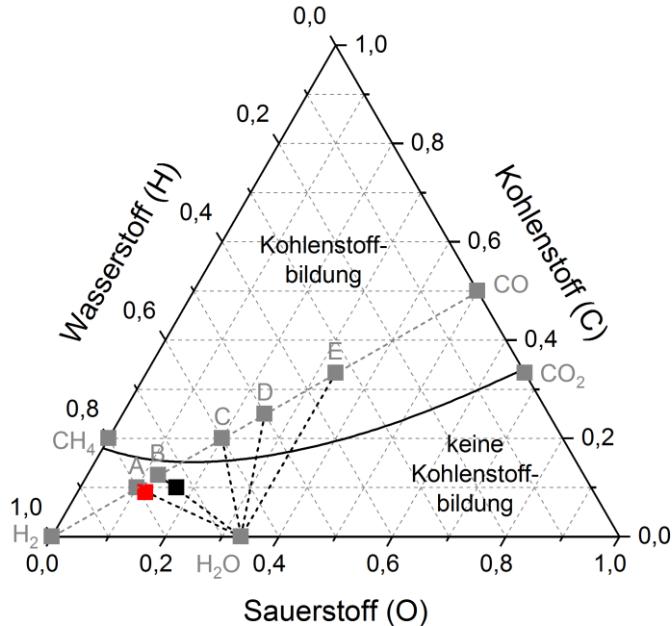


Abb. 24 Ternäres HCO-Diagramm auf Grundlage von [Bartholomew 1982] und [Frick 2014]. Dargestellt sind die Einzelkomponenten der Methanisierung sowie ausgewählte Gaszusammensetzungen (A: $H_2/CO = 4/1$, B: $3/1$, C: $1,5/1$, D: $1/1$, E: $0,5/1$, jeweils ohne H_2O ; sowie rot: $4/1$, $H_2O_g = 5$ Vol.-%, schwarz: $3/1$, $H_2O_g = 10$ Vol.-%). Die schwarze Kurve grenzt den Bereich der wahrscheinlichen Kohlenstoffbildung ab und basiert auf Literaturdaten.

Die gestrichelten Linien kennzeichnen die mögliche Verschiebung der Punkte bei Veränderung des H_2/CO -Verhältnisses (grau) bzw. des Wasserdampf-Anteils im Eduktgas (schwarz). Die graue Linie zeigt, dass durch einen Wasserstoff-Überschuss, welcher dem stöchiometrischen Verhältnis der CO-Methanisierung (B, $3/1$) oder höheren Werten (A, $4/1$) entspricht, Kohlenstoffablagerungen wahrscheinlich vermieden werden können. Zusätzlich würde eine Erhöhung des Wasserdampf-Anteils auch die Punkte der unterstöchiometrischen H_2/CO -Verhältnisse (C, D, E) entlang der schwarzen Linie in einen Bereich mit geringerer Kohlenstoffablagerungswahrscheinlichkeit verschieben.

Schlussfolgerung

Die Erhöhung des Wasserstoff- oder Wasserdampf-Anteils kann dazu führen, das Reaktionssystem in einen Bereich ohne Kohlenstoffablagerung zu verschieben. Bei zu hoher Wasserdampf-Zugabe muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Methan-Selektivität aufgrund des verstärkten Auftretens der Wassergas-Shift-Reaktion sinkt. Somit ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung des Wasserstoff-Überschusses der sinnvollere Weg sein sollte, um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden. Dies würde zusätzlich zu höheren Methan-Ausbeuten führen.

Ein unterstöchiometrisches H₂/CO-Verhältnis (H₂/CO < 3) sowie der Verzicht auf die Zudosierung von Wasserdampf würde demnach die Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator verstärken. Das Produktgas des Biomasse-Vergasers in Güssing (vgl. Tab. 1) weist ein H₂/CO-Verhältnis von 1,52 auf bevor es in der Methanisierung zum Einsatz kommt (Tab. 19) [Rehling 2011]. Dieses würde sich im ternären Diagramm in Abb. 24 in der Nähe des Punktes C und somit im Bereich der Kohlenstoffablagerungen befinden. Es wäre also eine Zugabe von Wasserdampf oder eine Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses notwendig, um diese Art der Katalysatordeaktivierung zu vermeiden.

Tab. 19 Angepasste Produktgaszusammensetzung des Biomasse-Vergasers in Güssing [Rehling 2011] zur Verwendung als Eduktgaszusammensetzung für die Methanisierung im Rohrreaktor

Gaskomponente	ohne H ₂ O in Vol.-%	mit H ₂ O in Vol.-%
H ₂	35,0	35,0
CO	23,0	23,0
N ₂	12,1	4,3
CO ₂	20,0	20,0
CH ₄	9,9	9,9
H ₂ O	0,0	7,8

Die Gaszusammensetzung [Rehling 2011] wurde für die folgenden Versuche derart angepasst, dass ein Versuch ohne (Abb. 25 (a)) und ein Versuch mit Wasserdampf-Zugabe (Abb. 25 (b)) durchgeführt werden konnte. Im ersten Fall wurde der fehlende Wasserdampf äquivalent durch Stickstoff ersetzt. Da durch diese Reaktionsbedingungen eine starke Kohlenstoffbildung nicht auszuschließen war, musste der elektrisch beheizte Rohrreaktor (siehe Anhang, Kap. 11.3/11.5) gewählt werden. Der Plattenreaktor hätte bei einer möglichen Verstopfung nicht zerstörungsfrei gereinigt werden können.

Durch die im Vergleich zum Plattenreaktor deutlich ineffektivere Wärmeableitung bzw. Temperaturkontrolle des Rohrreaktors, ist die Temperatur während der Reaktion von etwa 250 °C (Start) auf bis zu 420 °C (a) bzw. 460 °C (b) angestiegen. Der Druck sollte 10 bar betragen und wurde durch ein Sicherheitsventil zur Druckkontrolle auf maximal 12 bar begrenzt (Abb. 25, rote Linien). Dies führte dazu, dass der Versuch ohne Wasserdampfzugabe (a) nach etwa 160 min automatisch abgebrochen wurde, da die Druckbegrenzung überschritten worden war. Dies ließ sich nach der Reaktion auf starke Kohlenstoffablagerungen im

Bereich des Katalysatorbettes zurückführen. In dem zweiten Versuch mit Wasserdampfzugabe (b) konnte über die gesamte Messzeit kein irreversibler Druckanstieg, der die Sicherheitsgrenze von 12 bar überschritten hätte, beobachtet werden.

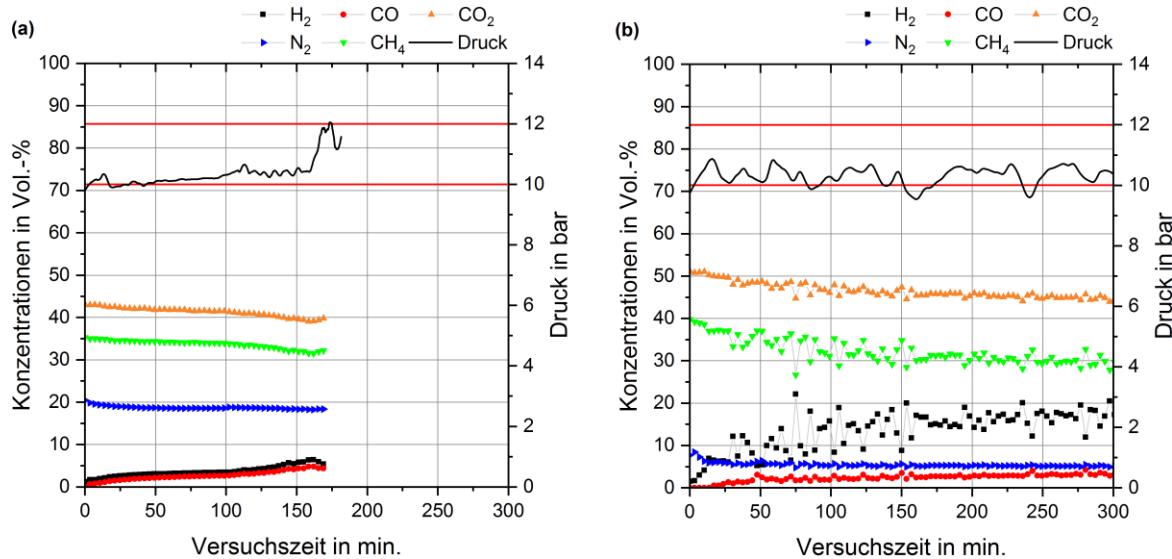


Abb. 25 Versuche im Rohrreaktor (RR) mit einer realen Gaszusammensetzung (Güssing-Vergaser) ohne (a) und mit (b) Wasserdampf-Eingasung. Reaktionsbedingungen: Temperatur 250 °C (Start) bis ca. 420-460 °C (Reaktion), Druck 10 bar (soll) und 12 bar (max., rote Linien).

Die Analyse der Produktgaszusammensetzungen in Abb. 25 (a) und (b) zeigt, dass die Zugabe von H_2O nahezu keinen Einfluss auf den CO-Umsatz hat. Bei der Messung ohne H_2O (a) lag dieser bei durchschnittlich 92,69 %, für die Messung mit H_2O (b) bei 91,71 %. Sichtbar wird außerdem, dass mit H_2O -Zugabe im Mittel mehr CO_2 gebildet wird. Das und die Tatsache, dass außerdem mehr H_2 im Produktgas messbar ist, sind klare Indizien für das vermehrte Auftreten der Wassergas-Shift-Reaktion durch die erhöhte Menge an H_2O im System.

In Bezug auf die Selektivitäten gegenüber Methan und CO_2 (Abb. 26) bedeutet dies, dass beide mit der Zugabe von H_2O ansteigen, d. h. es wird zwar mehr Methan, aber dafür auch eine größere Menge des Nebenproduktes CO_2 gebildet. Die Konsequenz daraus und aus der Tatsache, dass in beiden Fällen ähnliche CO-Umsätze messbar waren, erklärt auch die verstärkte Bildung festen Kohlenstoffs in der Messung ohne H_2O -Zugabe. Lediglich 66,52 % des im System vorhandenen Kohlenstoffs konnten hier zu einem der beiden gasförmigen Produkte CH_4 oder CO_2 weiterregieren. Die übrigen 33,49 % wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit entweder auf dem Katalysator oder innerhalb der Versuchsanlage als fester Kohlenstoff abgeschieden (Abb. 26). Im zweiten Fall mit Wasserdampf-Zugabe war dieser Anteil mit 8,53 % deutlich geringer.

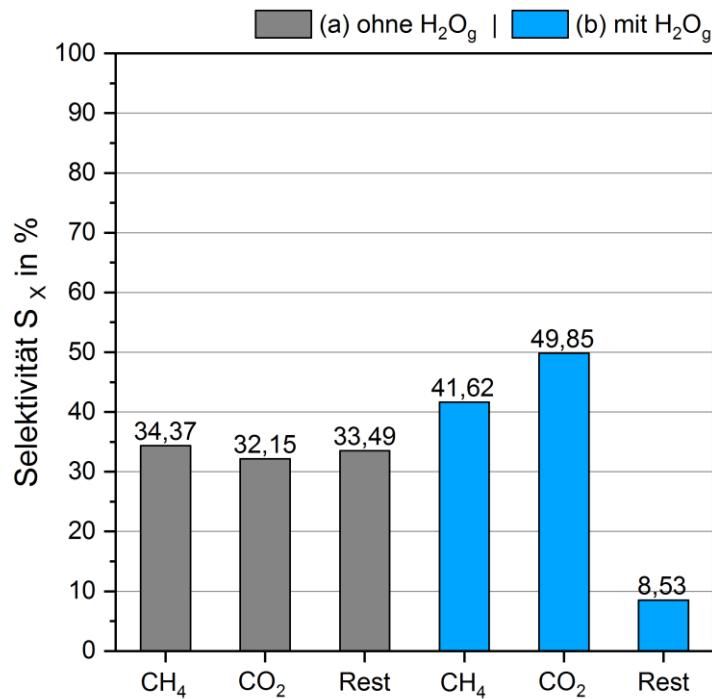


Abb. 26 Mittlere Selektivitäten gegenüber CH_4 und CO_2 des Katalysators der ersten Charge beim Test der realen Güssing-Gaszusammensetzung im Rohrreaktor jeweils ohne und mit H_2O , der CO -Umsatz betrug in beiden Fällen etwa 92 %

Zur Quantifizierung der jeweils direkt auf dem Katalysator abgeschiedenen Kohlenstoffmenge, wurden nach beiden Versuchen Proben entnommen und mittels Thermogravimetrie (siehe Anhang, Kap. 11.8) auf ihren Kohlenstoffgehalt hin analysiert. Die Proben wurden unter einem N_2/O_2 -Strom von Raumtemperatur auf etwa $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt, wodurch der auf der Probe befindliche Kohlenstoff mit dem Sauerstoff reagiert und in Form von CO_2 in den Gasstrom übergeht. Eine prozentuale Massenabnahme der Probe wird messbar. Nach dem Versuch mit H_2O -Zugabe konnte ortsaufgelöst (in Flussrichtung des Gases) jeweils eine Probe aus dem oberen Teil (Anfang - 1) und dem unteren Teil (Ende - 2) des Katalysatorbettes entnommen werden, um eine Abhängigkeit der Kohlenstoffablagerung von der Position im Reaktor zu bestimmen. Das Katalysatorbett aus der ersten Messung (a) war so stark mit Kohlenstoff versetzt, dass eine derartige Probennahme nicht möglich war. Es wurde eine repräsentative Durchschnittsprobe des gesamten entnommenen Materials untersucht (Abb. 27).

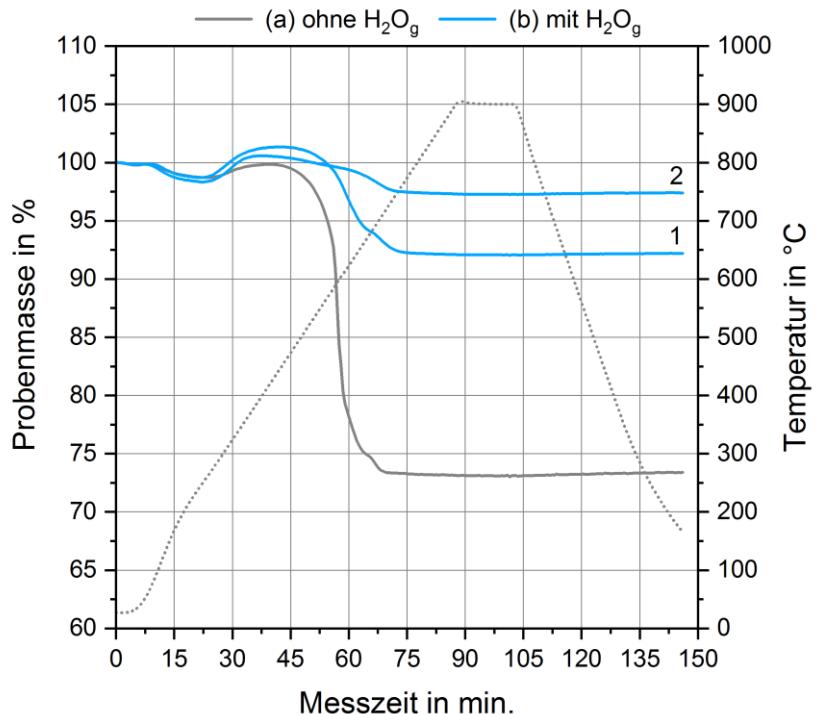


Abb. 27 Thermogravimetrie-Messung der Proben zur Bestimmung der abgelagerten Kohlenstoffmenge; Durchschnittsprobe des Katalysatorbettes aus dem Versuchs ohne H_2O -Zugabe (grau), sowie ortsaufgelöste Probennahme aus dem Versuch mit H_2O -Zugabe am Anfang (blau - 1) und am Ende (blau - 2) des Katalysatorbettes.

Der anfängliche Anstieg der Probenmasse über 100 % (Minute 30 - 45) wird durch Oxidation des auf dem Katalysator trotz vorherigen Luftkontakts enthaltenen nicht-oxidierten Nickels verursacht. In Bezug auf die Kohlenstoffablagerungen zeigt Abb. 27, dass sich im Versuch ohne Wasserdampf (graue Kurve) mit 27 %_{abs} der Probenmasse deutlich mehr Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators abgelagert hat, als während der Versuche mit Wasserdampf (blaue Kurven). Hier ist der Anteil des oxidierbaren Kohlenstoffs an der Probenmasse mit 7,5 %_{abs} am Anfang des Katalysatorbettes bzw. 2,5 %_{abs} am Ende deutlich geringer. Es wurde zwar aufgrund des unterstöchiometrischen H_2/CO -Verhältnisses Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche abgelagert, die Ablagerungs- bzw. Polymerisationsgeschwindigkeit jedoch durch den beigefügten Wasserdampf begrenzt. Aus dem Unterschied der Kohlenstoffmenge über die Länge des Katalysatorbettes lässt sich außerdem ableiten, dass die Reaktion vor allem am Anfang des Bettes abläuft, hier also mehr CO umgesetzt wird, und zum Ende hin abnimmt (vgl. Methanisierung im Plattenreaktor, Abb. 19).

Schlussfolgerung

Ein unterstöchiometrisches H_2/CO -Verhältnis sowie das Fehlen von Wasserdampf im Eduktgas kann die Ablagerung von Kohlenstoff derart beschleunigen, dass eine vollständige Verstopfung des Reaktors die Folge ist. Auf der anderen Seite vermindert die Zugabe von Wasserdampf zwar die Bildung bzw. die Ablagerung des Kohlenstoffs, verursacht jedoch, dass die Wassergas-Shift-Reaktion verstärkt abläuft und dadurch mehr CO_2 als Nebenprodukt gebildet wird.

Die Erhöhung des H_2/CO -Verhältnisses auf mindestens 3/1 (stöchiometrisches Verhältnis) kann das Reaktionssystem in einen Bereich mit nur geringer Kohlenstoffablagerungswahrscheinlichkeit verschieben. In Kapitel 5.2.1 konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass ein überstöchiometrisches H_2/CO -Verhältnis in Kombination mit der Zugabe verhältnismäßig geringer Mengen H_2O die Bildung der Nebenprodukte CO_2 und festem Kohlenstoff unterdrückt. In der Folge konnte eine hohe Selektivität gegenüber Methan sowie eine hohe Produktreinheit erreicht werden.

5.3. Prozessführung

Der Fokus der Arbeit lag bisher im Bereich der Reaktionstechnik, also der Frage, durch welche Maßnahmen die betrachtete chemische Reaktion innerhalb der definierten Rahmenbedingungen möglichst effizient ablaufen kann [Müller-Erlwein 2015]. Bei der in diesem Kapitel betrachteten „Prozessführung“ handelt es sich definitionsgemäß um die „Gestaltung und Beherrschung des Prozessverhaltens durch zielgerichtete technische Maßnahmen“ [Schuler 1998]. Es soll folglich in diesem Kapitel anhand von zwei Beispielen darum gehen, welchen Beitrag Veränderungen an der Versuchsanlage zu einer möglichst effizienten Umsetzung der Edukte und einer hohen Ausbeute der Produkte leisten können.

Da mit steigenden Temperaturen besonders bei geringem Prozessdruck die Methan-Ausbeute sinkt und außerdem die Gefahr der Bildung von katalysatorschädigenden Kohlenstoffablagerungen steigt (Kap. 2.5), ist eine wirksame Temperaturkontrolle der stark exothermen Methanisierung von zentraler Bedeutung [Gao 2012] [Schildhauer 2016]. Diese wird im ersten Teil dieses Kapitels näher betrachtet (Kap. 5.3.1).

Der zweite Teil befasst sich mit Gastrennmembranen (Kap. 5.3.2). Dabei geht es um die Fragestellung, ob und in welchem Ausmaß diese die Produktausbeute durch die selektive Abtrennung von Methan erhöhen können. Diese Abtrennung der Produkte und die zeitgleiche Rückführung unverbrauchter Edukte würde das Gleichgewicht der Reaktion zu Gunsten von Methan verschieben (Kap. 2.4) und die Bildung von Nebenprodukten vermindern (Kap. 5.2).

5.3.1. Temperaturkontrolle und Wärmeabfuhr

Während der Methanisierung werden große Mengen an Wärme frei. Um die Temperatur des Katalysatorbettes unterhalb der als Grenze definierten 300 °C zu halten, ist es somit Aufgabe der Prozessführung, für eine effiziente Wärmeabfuhr zu sorgen.

Um dieses Problem zu lösen, wurden zwei grundlegend unterschiedliche Reaktorkonzepte innerhalb der gleichen Versuchsanlage miteinander verglichen (siehe Anhang, Kap. 11.3). Dabei handelt es sich einerseits um einen konventionellen, elektrisch beheizten Rohrreaktor (Abb. 28) und andererseits um einen Öl-temperierten Plattenreaktor (Abb. 30). Beide Reaktoren verfügen über die Möglichkeit, die Temperatur im Inneren ortsaufgelöst zu messen. In Abb. 28 und Abb. 30 ist jeweils ein Schema des Reaktors mit den Positionen des Katalysatorbettes und der Thermoelemente, sowie die Temperaturrentwicklung während eines Methanisierungsversuchs dargestellt. Abb. 29 und Abb. 31 zeigen die Temperaturverteilung innerhalb der Reaktoren während der Reaktion.

a) Rohrreaktor

Der Rohrreaktor ist senkrecht in der Anlage verbaut und wird von oben nach unten kontinuierlich mit Gas durchströmt (Abb. 28). Im Inneren des Reaktors befindet sich eine Rohrhülse, in welcher sich über die gesamte Länge des Reaktors verteilt 5 Thermoelemente befinden. Diese erlauben eine eindimensionale, ortsaufgelöste Messung der Temperatur. Als Heizung dient ein kreisförmig um den Reaktor angeordneter Rundofen, dessen fünf Heizzonen sich jeweils auf Höhe eines der Thermoelemente im Reaktor befinden und unabhängig voneinander geregelt werden können [Kiendl 2014].

Um möglichst stabile Temperaturen für die Reaktion zu erhalten und um gleichzeitig sicherzustellen, dass die Temperatur innerhalb des Katalysatorbettes durch mindestens eines der Thermoelemente bestimmt werden kann, wurde das Katalysatorbett in der Mitte des Reaktors auf Höhe der Messstelle 3 eingebracht. Der Rest des Reaktorvolumens wurde mit, für die Reaktion inerten, keramischen Füllkörpern aufgefüllt. Dadurch kann einerseits die stabile Position des Katalysatorbettes sichergestellt und andererseits eine gleichmäßige Durchströmung des gesamten Reaktorquerschnittes gewährleistet werden.

Abb. 28 (a) zeigt den schematischen Aufbau des Rohrreaktors inklusive der Positionen der Temperaturmessstellen und des Katalysatorbettes innerhalb des Reaktors (Ansicht von vorn). Daneben ist die Temperaturentwicklung im Reaktor während der Methanisierung für die drei mittleren Thermoelemente (2-4) dargestellt (Abb. 28 b).

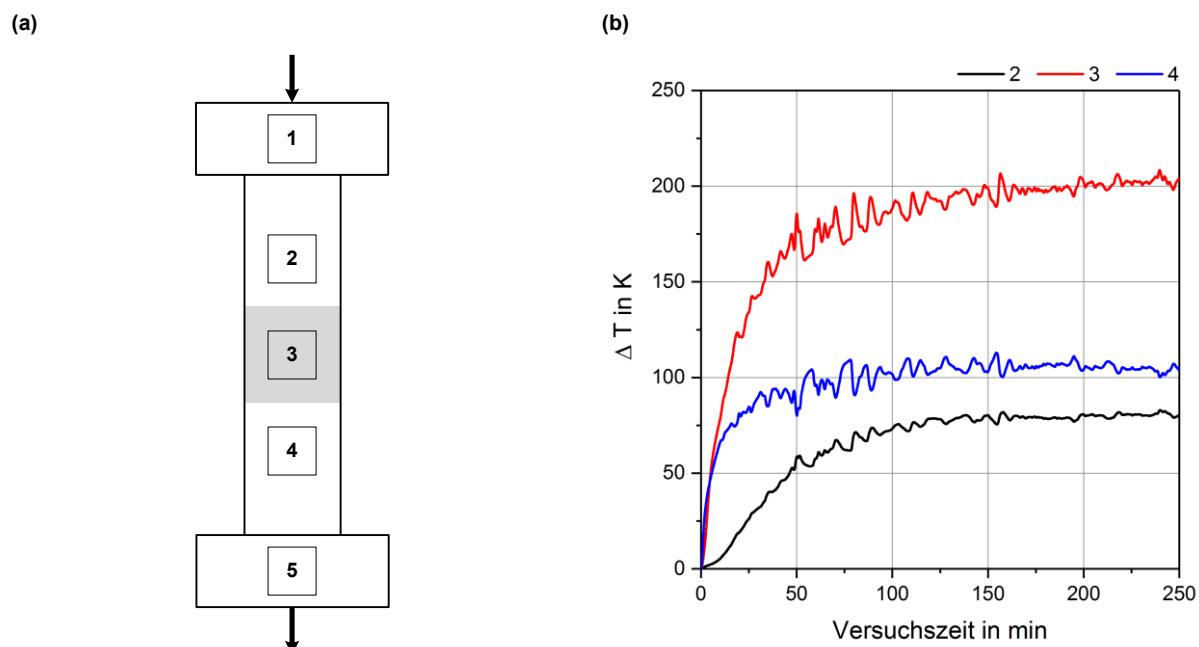


Abb. 28 Schematischer Aufbau des Rohrreaktors (a) inkl. Temperaturmessstellen (1-5) und Position des Katalysatorbettes (grau) auf Höhe der Messstelle 3; Temperaturrentwicklung im Rohrreaktor (b) an den Messstellen 2-4 während der Methanisierung; ΔT symbolisiert die Temperaturdifferenz des Messwertes von der Starttemperatur (T_0 bei $t = 0$ min)

Die Temperaturmessstellen 1 und 5, welche innerhalb der Flansche an den Enden des Reaktors sitzen, weisen nur einen geringen Temperaturanstieg auf. Im Bereich des Katalysatorbettes (Messstelle 3) und an den benachbarten Messstellen (2 bzw. 4) innerhalb des Reaktorrohrs zeigt sich dieser dagegen deutlicher. Die entstehende Reaktionswärme kann nur unzureichend abgeführt werden. Der als Reaktorheizung dienende elektrische Rundofen sowie die statische Luftsicht zwischen Reaktor und Ofen wirken in diesem Fall sogar isolierend. Dadurch können die Temperaturen innerhalb des Reaktors im Bereich des Katalysatorbettes um über 200 K (ΔT) ansteigen. Die Thermoelemente vor bzw. hinter dem Katalysatorbett verzeichnen immer noch Temperaturanstiege von bis zu 100 K, obwohl in diesem Bereich keine direkte Reaktionswärme durch den Katalysator entsteht.

Die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors (Abb. 29) macht außerdem sichtbar, dass die entstehende Reaktionswärme einerseits nur unzureichend nach außen abgeleitet werden kann und sich andererseits auch innerhalb des Reaktors schlecht verteilt.

Während zu Reaktionsbeginn ($t = 0$ min; Abb. 29 a) noch relativ gleichmäßige Temperaturen über die ganze Länge des Reaktors herrschen, beträgt das Temperaturgefälle am Ende ($t = 250$ min; Abb. 29 b) zwischen der innersten Zone mit dem Katalysatorbett und den beiden Enden des Reaktors fast 200 K. Dieses ist durch den Gasstrom lediglich leicht in Strömungsrichtung (nach unten) verschoben.

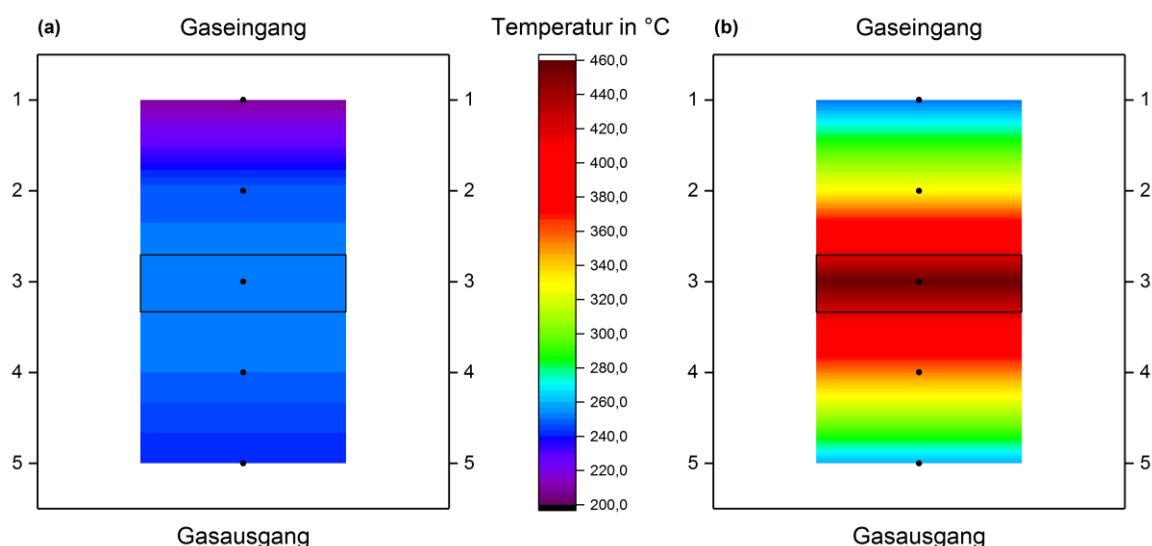


Abb. 29 Temperaturverteilung innerhalb des Rohrreaktors (a) zu Beginn ($t = 0$ min) und (b) am Ende der Messzeit ($t = 250$ min), Starttemperatur: 250 °C; das Katalysatorbett befindet sich auf Höhe der Messstelle 3 (schwarzer Kasten)

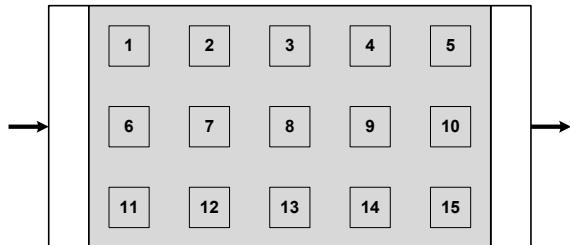
Schlussfolgerung

Durch die insgesamt erhöhten Temperaturen aufgrund der schlechten vertikalen sowie horizontalen Wärmeabfuhr sinkt im Rohrreaktor nicht nur die Methanausbeute, es steigt auch die Gefahr von Kohlenstoffablagerungen [Gao 2012]. Somit kann von einer deutlich verkürzten Lebensdauer des Katalysators ausgegangen werden. Außerdem ist die Gefahr, den Katalysator z. B. durch Sinterung der Nickelpartikel aufgrund zu hoher Temperaturen nachhaltig zu schädigen, ebenfalls erhöht [Rostrup-Nielsen 2007]. Für die Nieder-temperatursynthese von Methan, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden soll, ist ein Rohrreaktor in der vorliegenden Form somit offensichtlich nicht geeignet.

b) Plattenreaktor

Der Plattenreaktor befindet sich im Gegensatz zum Rohrreaktor in waagerechter Einbauweise in der Versuchsanlage und wird in dieser Ebene von links nach rechts vom Gas durchströmt. Sowohl die Decken- als auch die Bodenplatte des Reaktors weisen einen Hohlraum auf und werden im Versuchsbetrieb im Gleichstrom mit einem Thermoöl durchströmt. Das Öl begrenzt die Maximaltemperatur des Reaktors auf ca. 350 °C. Mit Hilfe eines Ölthermostaten ist sowohl die Wärmezufuhr als auch -abfuhr für den Reaktor gewährleistet. Um zu große Wärmeverluste zu vermeiden, wird der Reaktor durch eine isolierte Haube abgedeckt.

(a)



(b)

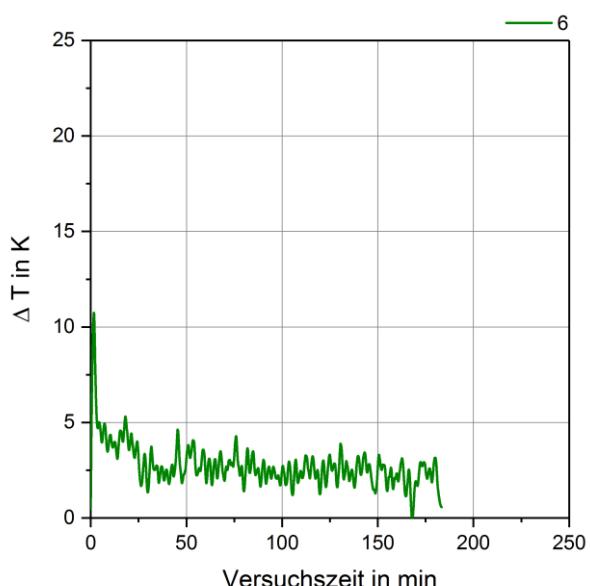


Abb. 30 Schematischer Aufbau des Plattenreaktors (a) inkl. Temperaturmessstellen (1-15) und Position des Katalysatorbettes (grau); Temperaturentwicklung im Plattenreaktor an der Messstelle mit der stärksten Wärmeentwicklung (6) während der Methanisierung (b); ΔT symbolisiert die Temperaturdifferenz des Messwertes von der Starttemperatur (T_0 bei $t = 0$ min)

Innerhalb des Katalysatorbettes befinden sich jeweils in der Mitte der vertikalen Ausdehnung des Bettes 15 Thermoelemente, welche in der Horizontalen in einem 3×5 Gitter angeordnet sind. Dadurch wird eine zweidimensionale Aufzeichnung der Katalysatortemperaturen möglich. Abb. 30 (a) zeigt schematisch deren Position und die Lage des Bettes innerhalb des Reaktors (Ansicht von oben). Das Bett wird links und rechts durch poröse Metallfritten begrenzt, welche eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Gasstroms über die gesamte Breite des Reaktors gewährleisten sollen.

Abb. 30 (b) zeigt einen maximalen Temperaturanstieg (ΔT) von 11-12 K, welcher sich im weiteren Verlauf der Reaktion auf etwa 2,5 K einpendelt. Die übrige durch die Methanisierung entstehende Wärme wird durch das Öl abgeführt, sodass im Katalysatorbett über die gesamte Reaktionszeit nahezu isotherme Bedingungen herrschen.

Die Messung der Temperaturverteilung ist im Plattenreaktor aufgrund der höheren Anzahl an Thermoelementen (Abb. 30) mit einer höheren Auflösung als im Rohrreaktor möglich. Dadurch wird sichtbar, dass ein Großteil der Reaktion bereits innerhalb der ersten 20 % des Katalysatorbettes abläuft. Die Temperatur nimmt zu den Seiten hin jeweils ab. Mit fortschreitender Reaktionszeit verschiebt sich außerdem die Reaktionszone leicht nach hinten. Am Anfang des Katalysatorbettes ist eine Verkleinerung der wärmsten Zone (rot/orange) zu beobachten, während sich die Zone mit mittleren Temperaturen (gelb/grün) entlang der Mitte des Katalysatorbettes nach hinten ausdehnt.

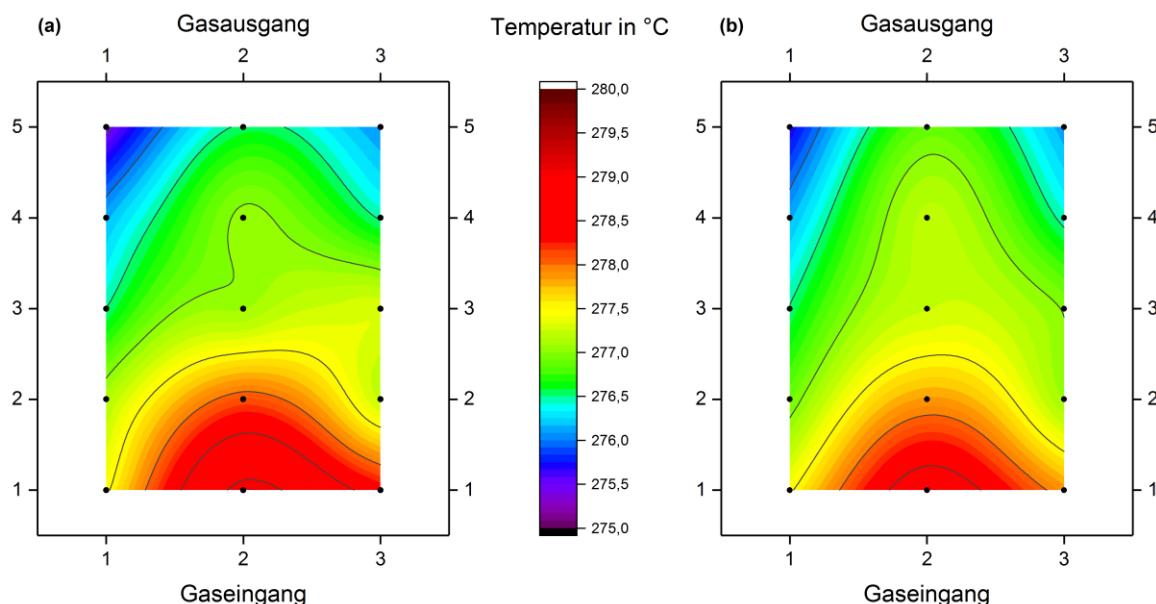


Abb. 31 Temperaturverteilung innerhalb des Katalysatorbettes im Plattenreaktor (a) zu Beginn ($t = 0$ min) und (b) am Ende der Messzeit ($t = 160$ min), Starttemperatur: 275 °C

c) Vergleich

Der Vergleich des Temperaturanstieges bzw. der Temperaturverteilung innerhalb der beiden Reaktoren (Abb. 28 - Abb. 31) macht die effektivere Wärmeabfuhr der Ölheizung des Plattenreaktors im Vergleich zur elektrischen Heizung des Rohrreaktors deutlich. Obwohl unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen im Plattenreaktor das annähernd 10-fache Katalysatorvolumen verwendet wurde (vgl. Anhang, Kap. 11.5), liegt der Temperaturanstieg bei lediglich 1,25 %_{rel} des im Rohrreaktor gemessenen.

Die Wärme wird im Plattenreaktor also effektiver abgeführt als im Rohrreaktor. Die spezifische Wärmekapazität ist dabei ein Maß für das Wärmeaufnahmevermögen eines Stoffes oder eines Stoffgemisches [Lauth 2015]. Während diese für Luft, welche den Rohrreaktor umgibt, bei $1,046 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) liegt [Baehr 2008], besitzt das im Plattenreaktor verwendete Thermoöl unter gleichen Bedingungen eine spezifische Wärmekapazität von $2,6 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Herstellerangabe). Es ist also davon auszugehen, dass letzteres in der Lage ist, eine größere Menge an Wärme aufzunehmen. Der Plattenreaktor wird darüber hinaus permanent von dem Thermoöl, welches im Thermostaten zusätzlich aktiv gekühlt werden kann, umströmt. Dadurch verstärkt sich der Unterschied zum Rohrreaktor, welcher von einer statischen Luftsicht umgeben ist, noch weiter.

Schlussfolgerung

Bei dem hier untersuchten Plattenreaktor dient die Heizung mit Thermoöl gleichzeitig als leistungsfähiges Kühlmedium mit aktiver Abfuhrung der Reaktionswärme.

Bei Rohrreaktoren müsste dies durch eine zusätzliche Reaktorkühlung von außen, eine Verdünnung des Eduktgases mit Inertgasen oder auch eine Teilrückführung des Produktgases mit Zwischenkühlung realisiert werden [Harms 1980] [Kiendl 2014] [Rönsch 2016] [Schildhauer 2016]. Dadurch kann es jedoch zu einer Verminderung der Produktausbeute kommen.

Die insgesamt sowohl über die Zeit als auch über die Fläche des Katalysatorbettes gleichmäßige Temperaturverteilung des Plattenreaktors lässt erwarten, dass dieser in der Lage ist, auch über längere Zeiten die thermische Belastung des Katalysators zu begrenzen und so stabilere Methanausbeuten zu gewährleisten.

5.3.2. Produktgasttrennung und Eduktrückführung

Nicht nur Temperatur und Druck haben einen Einfluss auf das Gleichgewicht der Methanisierung, sondern auch die Konzentrationen der Komponenten im Eduktgas (Kap. 2.4). Es wurde gezeigt, dass auch im Thermoöl-temperierten Plattenreaktor ein Überschuss an Wasserstoff zu einem vollständigen Umsatz des Kohlenmonoxids (CO), zu einer Steigerung der Methan-Ausbeute und auch zu einer Reduzierung der Kohlenstoffablagerungswahrscheinlichkeit führen kann (Kap. 5.2.1). Ziel der Methanisierung ist es, aus einer gegebenen Menge an CO die maximale Menge an CH_4 bei einer möglichst geringen Menge an Nebenprodukten zu erzeugen. Unvollständiger CO-Umsatz und niedrige CH_4 -Selektivitäten führen jedoch dazu, dass das Potential des im System vorhandenen Kohlenstoffs nicht vollständig ausgeschöpft werden kann. Auch hier kann die Prozessführung einen Beitrag leisten

Es wurde also nach einer Möglichkeit gesucht, CO und Wasserstoff, welche in der Reaktion nicht umgesetzt wurden und sich noch im Produktgas befinden, aus diesem abzutrennen und in den Reaktor zurückzuführen (Abb. 32). Zeitgleich soll das Reaktionsprodukt H_2O durch eine Kondensatfalle aus dem Produktgas entfernt werden.

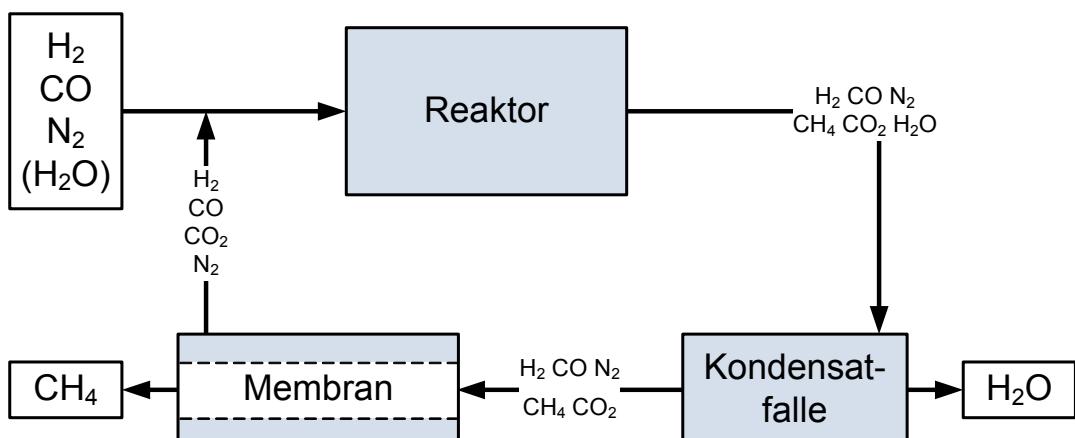


Abb. 32 Konzept zur Produktabtrennung und Eduktrücksführung in der Methanisierung

Ziel ist es, einerseits eine Aufreinigung des Produktgases zu erwirken und andererseits bei Rückführung des Gases das Gleichgewicht innerhalb des Reaktors zu Gunsten der Produkte zu verschieben. Ein Überschuss an Edukt führt dazu, dass die Hinreaktion verstärkt abläuft, um das konstante Verhältnis zwischen Edukten und Produkten wiederherzustellen (Prinzip nach Le Chatelier, Kap. 2.4). Aus diesem Grund wurde in die Versuchsanlage eine Membraneinheit zur Gastrennung integriert (Abb. 32, Anhang Kap. 11.3).

Membranen sind definitionsgemäß teildurchlässige Strukturen. Einzelne Komponenten können durch die Membran hindurchtreten, andere jedoch nicht. Die Trennung erfolgt aufgrund der Molekülgröße, wegen unterschiedlich starker Wechselwirkungen zwischen den Gaskomponenten und dem Membranmaterial oder auch durch das Zusammenwirken beider Faktoren. Für einzelne Komponenten im Gasgemisch besteht dabei eine höhere Triebkraft zum Durchströmen der Membran, während andere aufgrund höherer Widerstände stärker durch die Membran zurückgehalten werden. Einfluss auf diese Triebkraft haben beispielsweise die Differenzen des Drucks oder der Konzentrationen der Einzelkomponenten auf beiden Seiten der Membran. Allgemein gesprochen liegt ein Unterschied im chemischen Potential vor. Der Membranwiderstand kann durch die Porengröße der Trennschicht oder auch durch stärkere Wechselwirkungen einzelner Gaskomponenten mit der Membranoberfläche beeinflusst werden [Melin 2007]. Das zu trennende Gasgemisch wird als Feed bezeichnet, der zurückgehaltene Teil als Retentat und der durch die Membran hindurchgetretene Teil als Permeat (Abb. 33).

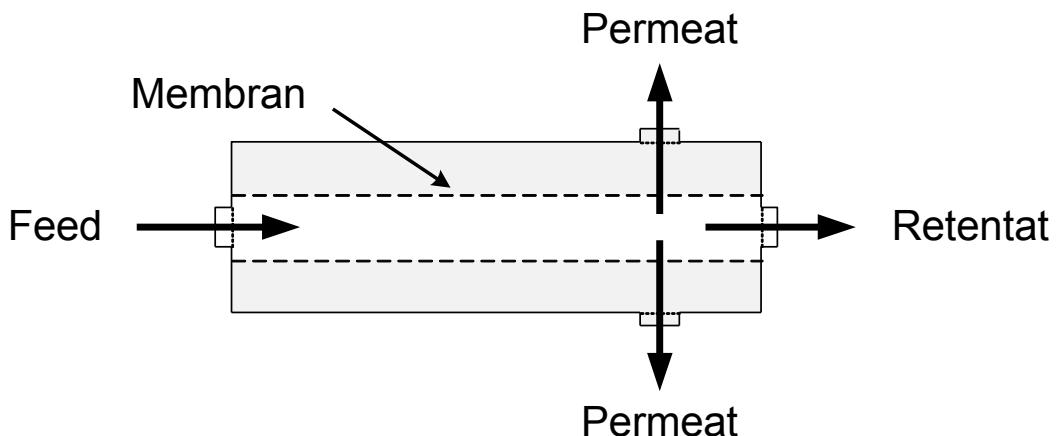


Abb. 33 Schematische Darstellung einer Gastrennungsmembran

Im vorliegenden Fall soll das Produktgasgemisch der Methanisierung derart getrennt werden, dass unverbrauchte Edukte möglichst vollständig im Permeat vorliegen und das Hauptprodukt Methan im Retentat zurückbleibt. Dafür wird eine poröse Membran verwendet, die die Gaskomponenten hauptsächlich aufgrund ihrer Molekülgröße trennt (Molsieb).

Eine gängige Größe zur Unterscheidung der Molekülgröße ist der kinetische Durchmesser, welcher sich aus der mittleren freien Weglänge des Moleküls ergibt [Melin 2007]. Dieser ist vereinfacht gesagt, der kleinste Durchmesser, den ein Molekül in seiner Orientierung im

Raum einnehmen kann. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Moleküldurchmessers bietet dessen Berechnung aus dem in der Van-der-Waals-Gleichung zur Beschreibung realer Gase festgelegten Kovolumens [Moore 1990]. Beide Möglichkeiten sind in Tab. 20 vergleichend gegenübergestellt.

Methan stellt bei beiden Faktoren das größte Molekül der in den hier durchgeführten Trennversuchen auftretenden Gase (Abb. 32) dar. Der Unterschied zu den anderen Gasen ist dabei jedoch so gering, dass auch eine Trennung mit dem richtigen Molsieb, welches einen Porendurchmesser leicht unterhalb des Durchmessers vom Methan besitzt, nur schwer möglich sein wird. Die selektive Abtrennung des Wasserstoffs aus dem Gasstrom sollte gemäß Tab. 20 schon mit einer Membran, die Porenöffnungen zwischen $2,5 \text{ \AA}$ und 3 \AA aufweist, möglich sein ($\text{\AAngström, } 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Tab. 20 Bestimmung des Molekülvolumens der im Produktgas enthaltenen Gaskomponenten mit Hilfe des kinetischen Durchmessers [Kosinov 2016] und des Kovolumens [Moore 1990]

Gaskomponente	Kinetischer Durchmesser in \AA	Durchmesser aus Kovolumen in \AA
H_2	2,89	2,3
CO	3,69	3,1
CO_2	3,30	3,2
CH_4	3,76	3,2
H_2O	2,65	2,9
N_2	3,64	3,1

Membranen auf Zeolith-Basis sind für derartige Molsieb-Trennungen besonders geeignet. Zeolithe bestehen aus Aluminiumsilikaten, einem dreidimensionalen Netzwerk aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die jeweils an den Ecken über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Der Syntheseweg und die gezielte Zugabe von Fremdatomen bestimmt deren Struktur und Porenweite [Baker 2012]. Aufgebracht auf einen keramischen oder metallischen Träger ergeben sich so Zeolith-Membranen mit definierter Porengröße im Bereich weniger \AAngström [Baerlocher 2007], welche außerdem gegenüber den meisten Reaktionsbedingungen thermisch, chemisch und mechanisch hoch stabil sind [Feng 2015].

Schlussfolgerung

Eine Membran, welche ausschließlich nach einem Molsieb-Charakter Methan von den restlichen Komponenten trennt, scheint aufgrund des geringen Unterschiedes der Molekülgrößen nur schwierig herstellbar zu sein. Vielversprechender dürfte es daher sein, die Membran für die vorliegende Trennaufgabe derart anzupassen, dass die Trennung auch aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen und der Membranoberfläche stattfindet.

Um zu bestimmen, ob die Abtrennung von Methan und die Rückführung der unverbrauchten Edukte überhaupt einen signifikanten Einfluss auf die Methanausbeute haben kann, wurden auch hier Berechnungen mit der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus® durchgeführt (siehe Anhang, Kap. 11.7).

Dafür wurden zunächst die Umsätze und Selektivitäten der jeweils besten Katalysatoren aus den beiden Versuchsreihen zur Aktivierungsoptimierung in der Simulation nachgebildet. Die Ergebnisse (Tab. 21) zeigen, dass die Realität (vgl. Kap. 5.1.2/5.1.3) durch die Simulation ausreichend gut abgebildet werden konnte. Trotz der Differenzen, welche beim CO-Umsatz (X_{CO}) und der CH_4 -Selektivität (S_{CH_4}) auftreten, liegen die berechneten Methan-Ausbeuten (Y_{CH_4}) nah beieinander. Daher konnte die Simulation im Anschluss um eine Gastrennungseinheit (als Membran) und eine Gasrückführung erweitert werden (Tab. 22).

Tab. 21 Vergleich der Simulationsergebnisse ohne Membran und Rezirkulation mit den Messwerten aus der Aktivierungsoptimierung (vgl. Kap. 5.1)

	X_{CO} in %		S_{CH_4} in %		Y_{CH_4} in %	
	Simulation	Messwert	Simulation	Messwert	Simulation	Messwert
Messreihe 1	75,81	86,94	49,72	37,69	37,69	32,77
Messreihe 2	87,72	100,00	87,40	76,66	76,66	76,66

Zur Vereinfachung musste in der Simulation angenommen werden, dass 90 % des Methans aus dem Feed aber auch jeweils 10 % der übrigen Gaskomponenten nach der Membran im Retentat zurückbleiben und nur die unverbrauchten Eduktgase H_2 und CO wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Die übrigen Gasanteile wurden permanent aus dem Gasstrom entnommen.

Tab. 22 Simulationsergebnisse der Methanisierung mit und ohne Membran bzw. Eduktrezirkulation. Grundlage bilden die Ergebnisse der jeweils besten Katalysatoren aus der ersten und zweiten Messreihe zur Aktivierungsoptimierung.

	Simulationsergebnisse		Simulationsergebnisse	
	ohne Membran und Rezirkulation in Vol.-%	mit Membran und Rezirkulation in Vol.-%	Messreihe 1	Messreihe 2
	Messreihe 1	Messreihe 2	Messreihe 1	Messreihe 2
H ₂	40,90	17,23	72,24	28,78
CO	4,81	3,42	1,21	1,03
CO ₂	7,57	3,08	1,9	0,92
CH ₄	7,49	21,33	16,93	57,61
N ₂	39,23	54,94	7,71	14,66
X _{CO} in %	75,81	87,72	-	-
S _{CH4} in %	49,72	87,40	-	-
Y _{CH4} in %	37,69	76,66	-	-

Die Simulation stößt bei der Abtrennung und Rückführung einzelner Gaskomponenten an ihre technischen Grenzen. Aufgrund der zahlreichen zu treffenden Annahmen in der Simulation ist die Berechnung von X_{CO}, S_{CH4} sowie Y_{CH4} aus den Simulationsergebnissen nicht sinnvoll möglich. Die Gaszusammensetzung der Ergebnisse (Tab. 22) zeigt dennoch, dass der Anteil an Methan im Produktgasgemisch in beiden Fällen mehr als verdoppelt werden konnte. Darüber hinaus reichert sich das überschüssige H₂ mit der Zeit an und es verbleiben nur geringe Mengen an CO im Produktgas.

Für erste Testversuche an der Versuchsanlage dient eine klassische Molsieb-Membran (Zeolith-Strukturtyp MFI, Porengröße ca. 5,6 Å, Abb. 34) mit einem etwa 12 cm langes Keramikrörhrchen (I) als Träger. Auf dessen Innenseite wurde mit Hilfe einer Keimschicht (II) eine Schicht des Zeoliths (III) durch gezielte Auskristallisation aufgebracht. Die eigentliche Gastrennung erfolgt durch diese Schicht, da das Zeolith im Gegensatz zum keramischen Träger über eine kleinere und vor allem definierte Porengröße verfügt. Je nach Anwendung kann über den Syntheseweg der Zeolithherstellung diese Porengröße gezielt eingestellt werden [Baerlocher 2007].

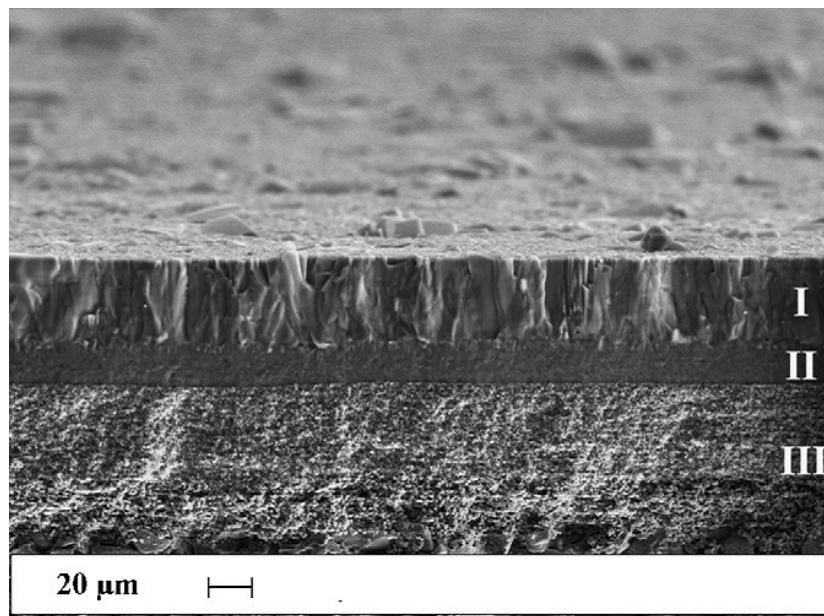


Abb. 34 REM-Aufnahme der untersuchten MFI-Zeolith-Membran. (I) Zeolithschicht, (II) Keimschicht, (III) Träger (aus [Wohlrab 2011])

Erste Versuche haben gezeigt, dass eine Abtrennung des Methans aus dem Produktgasstrom mit Hilfe einer Zeolithmembran prinzipiell möglich ist. Aus dem Vergleich der Zusammensetzungen des Feeds (vor der Membran) und des Permeats (hinter der Membran) wird deutlich, dass die Methankonzentration im Gasgemisch um etwa 4 %_{rel} abgenommen hat (Abb. 35). Zumindest ein kleiner Teil des Methans konnte durch die Membran zurückgehalten werden. Aufgrund der zu großen Poren in der Zeolithschicht erfolgt die Trennung des Gasgemisches nur unvollständig.

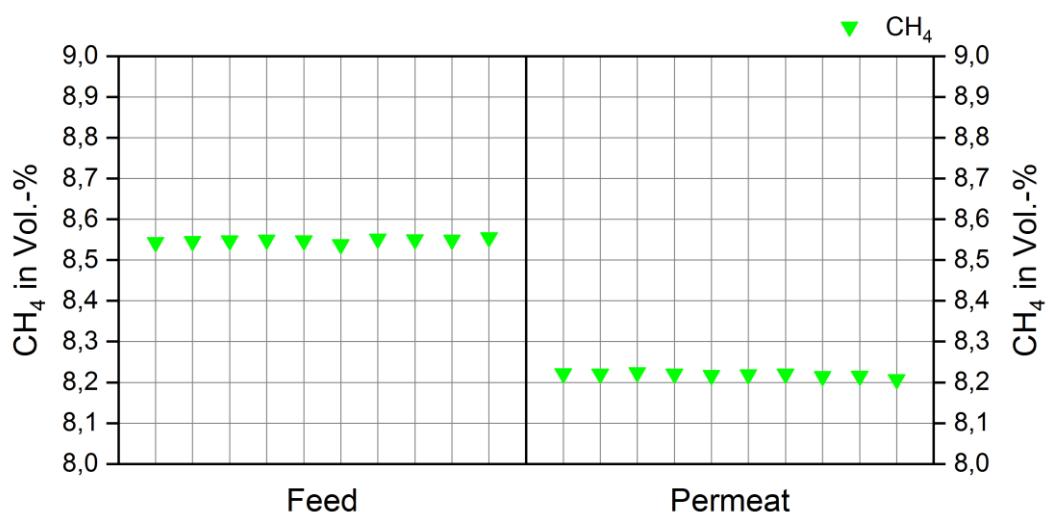


Abb. 35 Untersuchung der Membran bezüglich der Abtrennung von Methan aus dem Produktgasstrom. Dargestellt ist die Methan-Konzentration im Feed und im Permeat vor bzw. hinter der Membraneinheit über einen Zeitraum von je etwa 30 Minuten

Schlussfolgerung

Diese ersten Ergebnisse, sowohl die praktischen als auch die der Simulation, zeigen das theoretische Potential von Gastrennungsmembranen. Es wird aber auch deutlich, dass auf dem Weg zur tatsächlichen Anwendbarkeit eines solchen Systems noch gewichtige Probleme auszuräumen sind. Einerseits wird es entscheidend sein, eine leistungsfähige Membran, welche Methan selektiv aus dem Gasstrom abtrennen kann, herzustellen. Andererseits besteht die Gefahr, dass die Reaktion durch die Rückführung der inerten bzw. nicht an der Reaktion teilnehmenden Gaskomponenten N_2 und, je nach Reaktionssystem, auch CO_2 zum Erliegen kommt.

Eine sinnvolle Alternative wäre daher die selektive Abtrennung und Rückführung von Wasserstoff. Diese Aufgabe sollte für Molsieb-Membranen aufgrund der größeren Differenz der Molekülgröße von H_2 zu denen der anderen Komponenten möglich sein. Dadurch würde zwar nicht das Methan selektiv abgetrennt werden können, jedoch würde der Wasserstoff-Überschuss im Reaktor wiederum zu einer Erhöhung der Methan-Ausbeute führen (vgl. Kap. 5.2). Dadurch würden weniger Nebenprodukte gebildet werden, die in der Gasaufbereitung aus dem Produktgas abgetrennt werden müssten.

6. Verschiebung der Temperaturschwelle

In den theoretischen Grundlagen (Kap. 2) konnte gezeigt werden, dass aus thermodynamischer Sicht sinkende Temperaturen das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Methanbildung verschieben sollten. In den praktischen Versuchen konnte jedoch eine zunehmende Hemmung der Reaktion beobachtet werden, die zu einer Verschlechterung der Methan-Ausbeute führte. Im Laufe dieser Arbeit wurden daraufhin verschiedenste Aspekte betrachtet, um die Methanisierung bei verringerten Temperaturen und Drücken auch mit hohen Edukt-Umsätzen und Produkt-Ausbeuten möglich zu machen.

Schon die Variation des Aktivierungsverfahrens in Kap. 5.1 zeigte einen großen Einfluss auf die Ergebnisse in der Methanisierung. Die Kombination aus Temperatur, Druck und H₂-Konzentration während der Aktivierung des Katalysators hatte einen deutlichen Einfluss auf CO-Umsatz, CH₄-Selektivität und CH₄-Ausbeute.

Die Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses in der Methanisierung (Kap. 5.2) führte anschließend sogar dazu, dass das theoretische Maximum der CH₄-Ausbeute unter den gegebenen Bedingungen erreicht werden konnte.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen der Vorversuche am Anfang der Arbeit zeigt insgesamt einen Anstieg der Methan-Ausbeute (Abb. 36). Bei einem H₂/CO-Verhältnis von 3/1 (schwarz, vgl. Kap. 5.1.3) gelang eine Steigerung von 3,55 %_{abs}. Bei H₂/CO = 4/1 (rot, vgl. Kap. 5.2.1) war diese mit 26,89 %_{abs} noch deutlich größer.

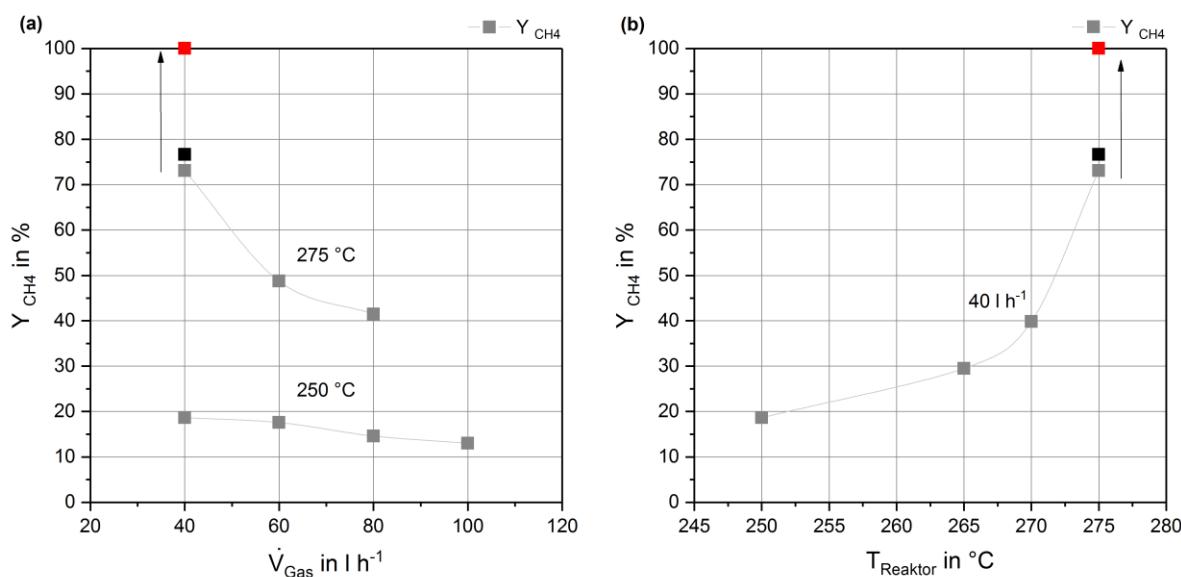


Abb. 36 Vergleich der Ergebnisse der Methanisierung (CH₄-Ausbeute) bei 275 °C mit den Ergebnissen der Vorversuche (Kap. 4.1) bei H₂/CO = 3/1 (schwarz, Kap. 5.1.3) und 4/1 (rot, Kap. 5.2.1)

Auf dieser Grundlage soll abschließend untersucht werden, ob die Temperaturschwelle weiter nach unten verschoben werden kann und auch bei geringeren Temperaturen als den als Standard definierten 275 °C eine Steigerung der Methan-Ausbeute möglich ist.

Zu diesem Zweck wurde die Reaktionstemperatur auf 250 °C gesenkt. Die Gaszusammensetzung wurde entsprechend der vorhergehenden Versuche mit einem H₂/CO-Verhältnis von 3/1 und 4/1 gewählt (Tab. 23). Um Alterungserscheinungen des Katalysators weitgehend auszuschließen, wurde der Rohkatalysator der zweiten Charge auch hier erst direkt vor dem Versuch frisch zu Partikeln zwischen 2 und 3 mm zerkleinert und direkt in den Plattenreaktor eingebbracht. Anschließend wurde der Katalysator nach dem Verfahren Nr. 6 (Tab. 7) aktiviert, welches zuvor in beiden Messreihen zur Aktivierungsoptimierung (Kap. 5.1) die höchsten Methan-Ausbeuten in der Methanisierung erzeugt hatte.

Tab. 23 Versuchsbedingungen für die Methanisierung bei 250 °C

	Temp. in °C	Druck in bar	Volumenstrom in l · h ⁻¹	H ₂ /CO- Verhältnis	H ₂ in Vol.-%	CO in Vol.-%	N ₂ in Vol.-%	H ₂ O in Vol.-%
1	250	5	40	3/1	41,25	13,75	35,00	10,00
2	250	5	40	4/1	55,00	13,75	26,25	5,00

Die erste Darstellung der Ergebnisse in Abb. 37 zeigt den Vergleich zwischen den Ergebnissen aus diesen Versuchen und denjenigen aus den beiden Messreihen zur Aktivierungsoptimierung (Kap. 5.1.2 bzw. 5.1.3). Gekennzeichnet sind jeweils die Messwerte, welche mit den Katalysatoren gewonnen wurden, die jeweils bei 350 °C, 5 bar und 40 Vol.-% H₂ (vgl. Tab. 7) aktiviert worden sind. Die Unterschiede liegen somit nur in der Temperatur während der Methanisierung (schwarzer Punkt, 250 °C gegenüber 275 °C) bzw. in der Temperatur und dem H₂/CO-Verhältnis (roter Punkt, 4/1 gegenüber 3/1).

Der Wert mit gleichem H₂/CO-Verhältnis (schwarz, Abb. 37) ordnet sich im oberen Bereich der Ergebnisse aus Messreihe 1 ein. Bei annähernd gleicher Methan-Selektivität ist der CO-Umsatz um etwa 10 %_{abs} vermindert, womit auch die Methan-Ausbeute geringer ausfällt. In Relation zur Messreihe 2, in welcher der Katalysator der gleichen Charge verwendet wurde, gehört der Wert zu den Ergebnissen mit der geringsten Ausbeute. Im Vergleich führt die Senkung der Temperatur von 275 °C auf 250 °C zu einer Verschlechterung des CO-Umsatzes um ca. 24 %_{abs} und annähernd zu einer Halbierung der Methan-Selektivität.

Durch Erhöhung des H₂-Überschusses auf 4/1 bei gleichzeitiger Senkung der Wasserdampf-Menge im Eduktgas (rot, Abb. 37) konnte der CO-Umsatz im Vergleich um 4 %_{abs} und die Methan-Selektivität um 7 %_{abs} gesteigert werden und damit zumindest die höchste Methan-Ausbeute der ersten Messreihe zur Aktivierungsoptimierung übertroffen werden.

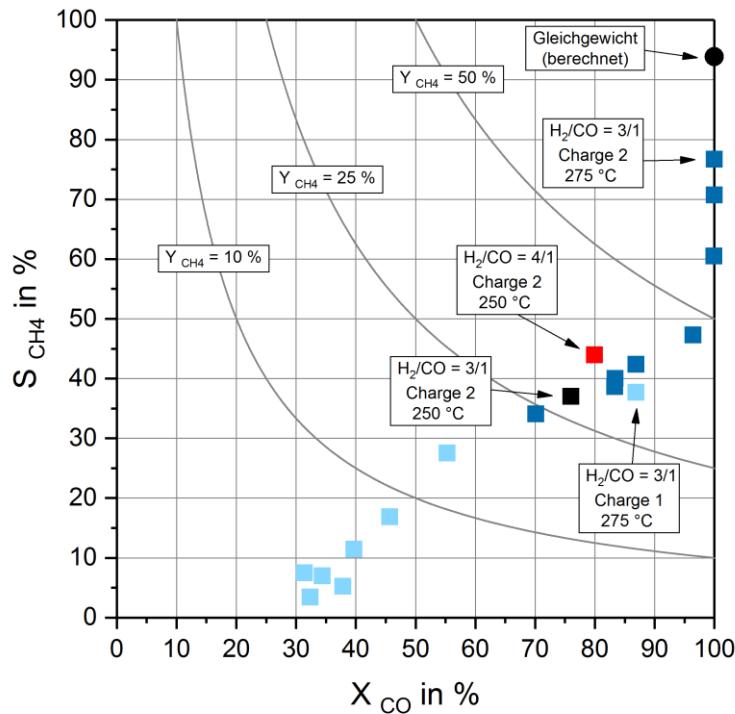


Abb. 37 Vergleich der Ergebnisse bei 250 °C (schwarz: 3/1, rot: 4/1) mit den Ergebnissen aus den Messreihen 1 (hellblau) und 2 (dunkelblau) bei 275 °C. Beschriftet sind jeweils diejenigen Katalysatoren, welche bei 350 °C, 5 bar und 40 Vol.-% H₂ aktiviert wurden, sowie das Gleichgewicht bei 275 °C (vgl. Abb. 13 und Abb. 15)

Der Vergleich der Selektivitäten gegenüber Methan und Kohlendioxid (Abb. 38) zeigt wie schon die Ergebnisse aus Kap. 5.2.1 (Abb. 18), dass sich eine Erhöhung des Wasserstoff-Überschusses von 3/1 auf 4/1 bei einer gleichzeitigen Verminderung des Wasserdampf-Anteils von 10 Vol.-% auf 5 Vol.-% positiv auf die Bildung von Methan auswirkt. Die Selektivität gegenüber CH₄ steigt, während diejenige gegenüber CO₂ sinkt. Jedoch ist auch dieser Effekt bei 250 °C geringer ausgeprägt als bei 275 °C.

Konnte bei der höheren Temperatur noch eine Steigerung der Methan-Selektivität um fast 25 %_{abs} erreicht werden, liegt diese hier bei lediglich 7 %_{abs}. Auch der Anteil des umgesetzten aber nicht zu CH₄ oder CO₂ weiterreagierten Kohlenmonoxids („Rest“) liegt hier mit jeweils um die 40 % deutlich höher.

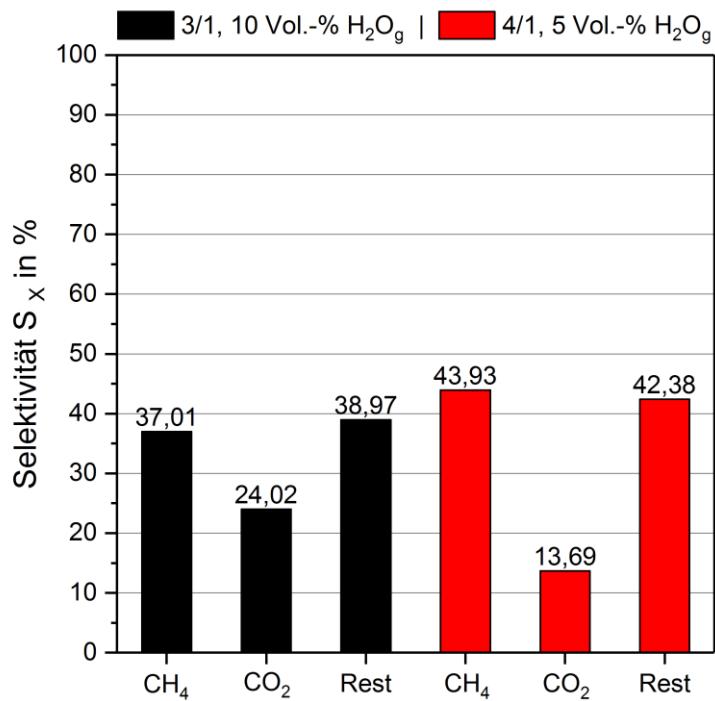


Abb. 38 Vergleich der Selektivitäten aus der Methanisierung bei 250 °C und H₂/CO = 3/1 (schwarz) bzw. 4/1 (rot).
Der CO-Umsatz betrug 76 % (3/1) bzw. 80 % (4/1)

Der abschließende Vergleich mit den Ergebnissen der Vorversuche (Abb. 39) zeigt, dass durch die Anwendung der statistischen Versuchsplanung auf die Katalysatoraktivierung, der Verwendung einer neueren Katalysator-Charge und der weiteren Maßnahmen die Ausbeute an Methan bei 250 °C um 10 %_{abs} (3/1) bis 15 %_{abs} (4/1) gesteigert werden konnte.

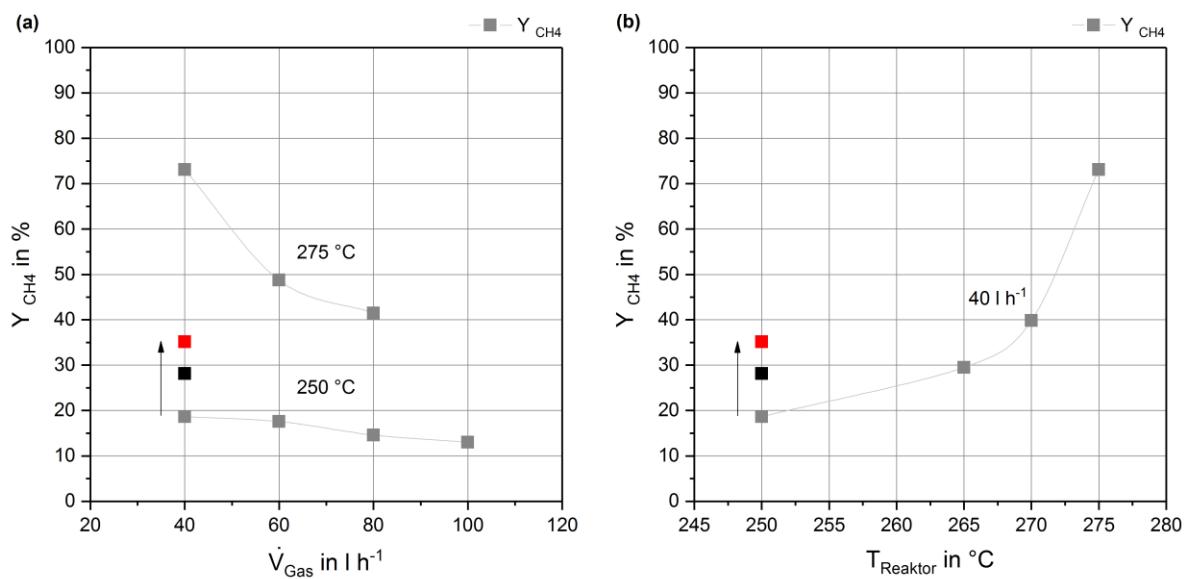


Abb. 39 Vergleich der Ergebnisse der Methanisierung (CH₄-Ausbeute) bei 250 °C mit den Ergebnissen der Vorversuche (Kap. 4.1) bei H₂/CO = 3/1 (schwarz, Kap. 5.1.3) und 4/1 (rot, Kap. 5.2.1)

Schlussfolgerung

In Kap. 4 wurde als zentrales Kriterium festgelegt, dass für die Methanisierung eine möglichst niedrige Temperatur, welche gleichzeitig hohe Methanausbeuten gewährleistet, das Ziel sein soll. Zwar würde in Anbetracht der in Abb. 39 gezeigten Ergebnisse weiterhin 275 °C die Temperatur der Wahl sein, dennoch wird ersichtlich, dass eine merkliche Steigerung der Methanausbeute bei 250 °C möglich war. Abb. 39 (b) zeigt, dass die Temperaturschwelle gesenkt werden konnte und nun Werte erreicht wurden, für die zuvor eine um 15 °C höhere Temperatur (265 °C) notwendig gewesen wäre.

7. Ökonomie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass es in der Methanisierung auch unter verminderten Prozessbedingungen möglich ist, hohe Methanausbeuten zu erreichen. In Bezug auf das in den ersten Kapiteln betrachtete Problem der zu hohen Produktionskosten von Bio-SNG kann nun auf Grundlage dieser Ergebnisse eine allgemeine Betrachtung ökonomischer Gesichtspunkte erfolgen.

Die Methanisierung selbst macht etwa 15 % der Investitionskosten einer Bio-SNG-Anlage aus [Heyne 2014] [Rönsch 2014]. Sollte die Senkung der Betriebsbedingungen in der Methanisierung also zu einer Reduktion der Investitions- und Betriebskosten für diesen Zwischenschritt der Produktionskette führen, würde dies auch eine Reduktion der Gesamtprozesskosten zur Folge haben.

Der Effekt der verminderten Bedingungen wurde mit Aspen Plus® simuliert (siehe Anhang, Kap. 11.7). Dabei wurde zunächst die Abhängigkeit der notwendigen Leistung zum Erhitzen des Gases (Heizleistung) von der Reaktionstemperatur und dem Volumenstrom des Eduktgases bestimmt (Abb. 40). Anschließend erfolgte die Berechnung analog für die Abhängigkeit der Gaskompression (Kompressionsleistung) vom Reaktionsdruck und ebenfalls dem Volumenstrom des Eduktgases (Abb. 41). Weitere Einflussfaktoren, welche einen Einfluss auf die Heiz- bzw. Kompressionsleistung oder das Einsparpotential durch die verminderten Bedingungen haben könnten, wurden an dieser Stelle außer Acht gelassen. Dennoch geben diese Ergebnisse einen ersten Anhaltspunkt über das Einsparpotential der Temperatur- (Abb. 40) und Drucksenkung (Abb. 41) in der Methanisierung.

Zur Berechnung der Heizleistung wurde die Annahme getroffen, dass der Eduktgasstrom ausgehend von Raumtemperatur auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt wird. Schon bei der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanlage ergibt sich durch eine Temperatursenkung von 50 K und der damit verbundenen geringeren notwendigen Heizleistung ein Einsparpotential von 12 kJ h⁻¹ bzw. 26,69 kWh a⁻¹ (bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr). Es muss also weniger Energie aufgewendet werden, um das Eduktgas auf die Reaktionstemperatur vorzuheizen.

Entscheidend ist jedoch der steigende Effekt beim Hochscalieren der Anlagengröße. Hier besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom und dem Einsparpotential der Heizleistung. Der zehnfache Volumenstrom (Abb. 40 a) resultiert in der zehnfachen theoretischen Energieersparnis bei einer Reduktion der Reaktionstemperatur um 50 K.

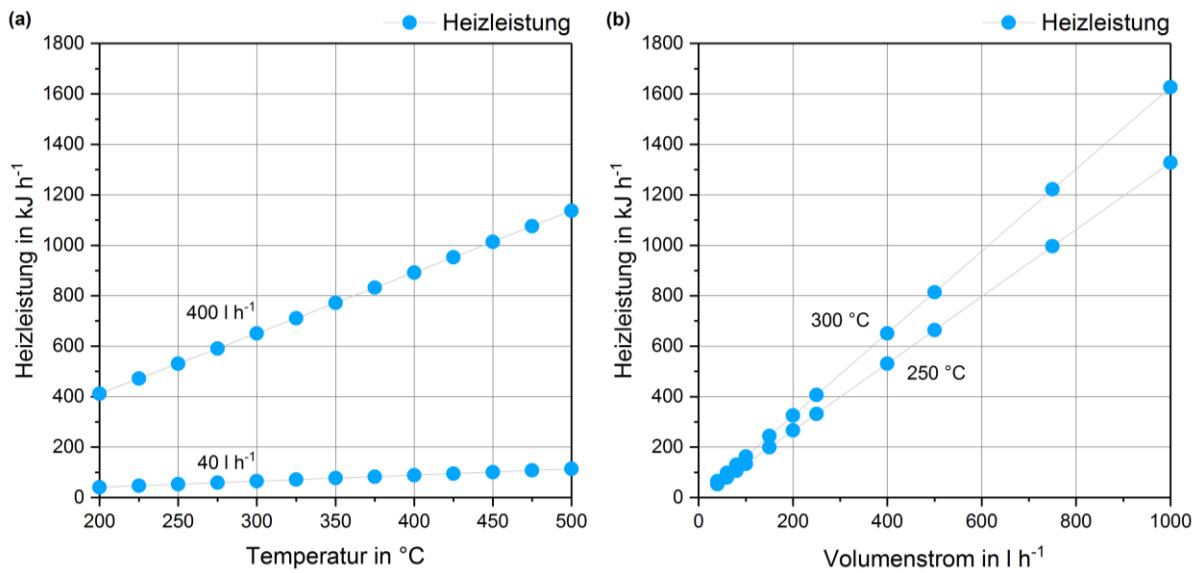


Abb. 40 Notwendige Leistung zum Aufheizen der Standardgaszusammensetzung (41,25 Vol.-% H_2 , 13,75 Vol.-% CO , 45,00 Vol.-% N_2) unter konstantem Druck (5 bar) bei (a) konstantem Volumenstrom (40 und 400 l h^{-1}) und (b) konstanter Temperatur (250 und $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die Demonstrationsanlage zur Bio-SNG-Produktion in Güssing mit einer Leistung von 1 MW (Tab. 1) arbeitet bei einem Eduktgas-Volumenstrom von $421,91 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ [Rehling 2011]. Für eine Anlage in dieser Größenordnung ergibt sich aus den Berechnungen ein Einsparpotential von $280,56 \text{ MWh a}^{-1}$. Unter der Annahme, dass die Aufheizung des Gases elektrisch geschieht, und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Industrie-Strompreises in der EU im Jahr 2016 [Eurostat 2017] beträgt das mögliche Einsparpotential allein für die Aufheizung des Eduktgases $22.654,85 \text{ € a}^{-1}$.

Ein ähnliches Bild zeigt sich in Bezug auf die Komprimierung des Gases. In diesem Fall erfolgte die Berechnung unter der Annahme, dass das Gas von atmosphärischen Bedingungen (1 bar) einstufig und isotherm auf den Zielpunkt komprimiert wird, wodurch als Ergebnis die Kompressionsleistung bestimmt werden konnte (Abb. 41).

Je weniger das Gas komprimiert werden muss, desto weniger Leistung muss für die Kompression des Gases aufgewendet werden. Ist dieses Einsparpotential bei einer Kompression auf 5 bar statt auf 10 bar bei geringen Volumenströmen noch nahezu vernachlässigbar, steigt es mit höheren Volumenströmen deutlich an. Eine Verzehnfachung des Volumenstroms von 40 l h^{-1} auf 400 l h^{-1} (Abb. 41 a) führt in dieser Simulation zu einem 36-fachen höheren Einsparpotential. Bei dem kleineren Volumenstrom liegt dieses bei $8,63 \text{ kWh a}^{-1}$, beim zehnmal höheren Volumenstrom schon bei $310,77 \text{ kWh a}^{-1}$.

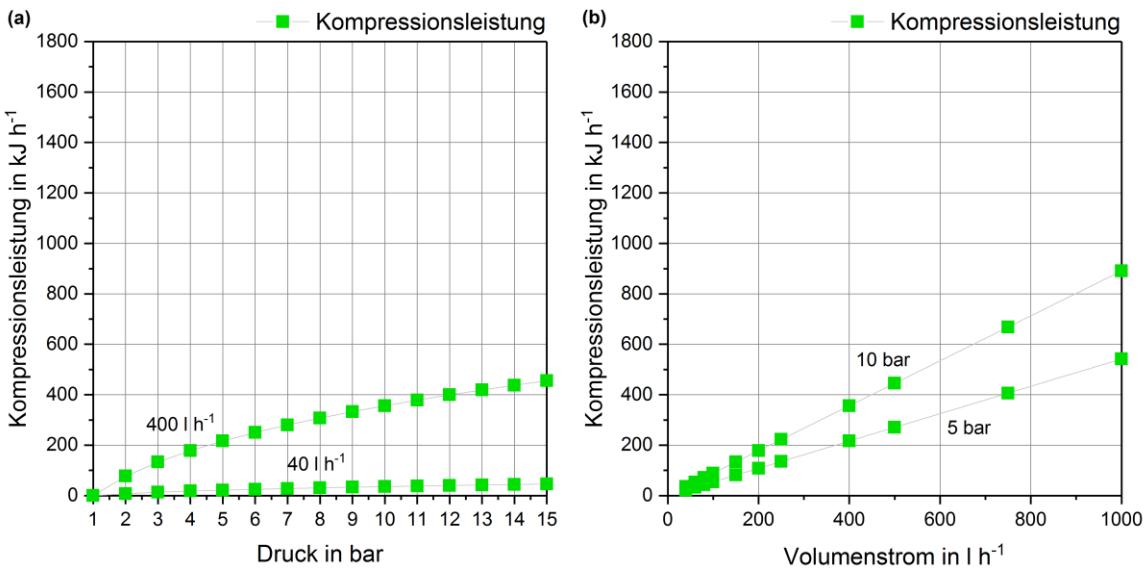


Abb. 41 Notwendige Leistung zum einstufigen Komprimieren der Standardgaszusammensetzung (41,25 Vol.-% H_2 , 13,75 Vol.-% CO , 45,00 Vol.-% N_2) unter konstanter Temperatur (250°C) bei (a) konstantem Volumenstrom (40 und 400 l h^{-1}) und (b) konstantem Druck (5 und 10 bar)

Hochscaliert auf die Größe der Bio-SNG-Anlage in Güssing ($421,91 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), steigt das Einsparpotential der Kompressionsleistung durch den um 5 bar gesenkten Druck auf insgesamt $328,18 \text{ MWh a}^{-1}$. Nimmt man auch an dieser Stelle an, dass die notwendige Leistung für die Kompression elektrisch bereitgestellt wird, folgt daraus ein mögliches Einsparpotential von $26.500,79 \text{ € a}^{-1}$.

Für die Konstruktion des in dieser Anlage verwendeten Plattenreaktors hat eine Befragung des Herstellers (Ehrfeld Mikrotechnik GmbH) ergeben, dass eine Reduktion der Betriebsgrenzen von 400°C und 20 bar auf unter 300°C und 5 bar vor allem aufgrund der Temperatursenkung zu einer Reduktion der Herstellungskosten um etwa 15 %_{rel} geführt hätte. Bei größeren Anlagen könnte die Kostenersparnis vor allem aufgrund der Verwendung günstigerer Werkstoffe sogar im Bereich zwischen 20 %_{rel} und 30 %_{rel} liegen. Die Folgen der Temperatursenkung wären speziell für den Plattenreaktor ein deutlich reduzierter Material-, sowie Auslegungs- und Konstruktionsaufwand. Statt des bisher verwendeten temperatur- und korrosionsbeständigen Alloy 600 Werkstoffes (2.4816/N06600, vgl. Tab. 24) wären auch weniger kostenintensive Edelstahl-Sorten (A4) möglich gewesen. Bei diesem Wechsel der Stahlsorte wird auch bei größeren Anlagen allgemein von einer durchschnittlichen Reduktion der Materialkosten um den Faktor 2 ausgegangen [Peters 2004]. Die Drucksenkung hat bei vergleichsweise kleinen Reaktoren wie dem Plattenreaktor nur einen geringen Einfluss auf

dessen Konstruktion. Wie die Berechnungen (Abb. 41) jedoch gezeigt haben, gewinnt das Potential der Drucksenkung bei größeren Anlagen an Gewicht.

Ergänzend zu diesen Ergebnissen können noch weitere Faktoren berücksichtigt werden, welche durch verminderte Betriebsbedingungen zu einer Kostensparnis in der Methanisierung beitragen können (Abb. 42).

Bei geringeren Temperaturen und Drücken sinken insgesamt die Anforderungen an eine Produktionsanlage bezüglich des Aufwandes für Material, Konstruktion und Sicherseinrichtungen, sowie der Wärmeisolierung der einzelnen Bauteile und deren Zu- und Ableitungen. Für kleinere Anlagen erlaubt außerdem die sogenannte Druckbehälterrichtlinie [EU 2014] bei sinkendem Systemdruck größere Druckbehälter, ohne dass ein höherer Inbetriebnahme-, Sicherheits- und Wartungsaufwand notwendig wird. Dadurch ergibt sich neben dem verminderten Materialaufwand eine höhere Flexibilität bei der Anlagenkonstruktion und -optimierung.

	Temperatursenkung	Drucksenkung
Positiver Effekt	<ul style="list-style-type: none"> + Verschiebt das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Produkte + Geringerer Heizaufwand + Geringerer Materialaufwand + Geringerer Isolieraufwand + Geringerer Sicherheitsaufwand 	<ul style="list-style-type: none"> + Geringerer Kompressionsaufwand + Geringerer Materialaufwand + Geringerer Sicherheitsaufwand + Größere Behälter möglich
Negativer Effekt	<ul style="list-style-type: none"> - Geringere Reaktionsgeschwindigkeiten 	<ul style="list-style-type: none"> - Verschiebt das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Edukte - Geringerer Durchsatz im Reaktor

Abb. 42 Positive und negative Effekte der Temperatur- und Drucksenkung auf die Kosten der Methanisierung in der Gegenüberstellung

Neben den vielen positiven Aspekten entstehen durch die Senkung von Temperatur und Druck auch Nachteile für die Methanisierung und deren Betriebs- bzw. Investitionskosten (Abb. 42).

Die Senkung der Temperatur in der Methanisierung führt zunächst trotz des positiven Effektes auf die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes durch die geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten zu geringeren Edukt-Umsätzen bzw. Methan-Ausbeuten (vgl. Kap. 2.5). Ein Nachteil, dem jedoch im Laufe der Hauptversuche weitgehend entgegengewirkt werden konnte. Die Drucksenkung wiederum hat zwar einen negativen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes, jedoch konnte nachgewiesen werden, dass dieser deutlich geringer ist, als der positive der Temperatur. Dennoch muss bei der Bewertung der Ergebnisse in Betracht gezogen werden, dass eine Senkung des Druckes auch einen geringeren Durchsatz im Reaktor zur Folge hat.

Schlussfolgerung

Insgesamt ergibt sich durch die Senkung von Temperatur und Druck in der Methanisierung jedoch sowohl für die Investitions- als auch für die Betriebskosten ein deutliches Einsparpotential. Ist dieser Effekt bei kleinen Versuchsanlagen noch weitgehend vernachlässigbar, gewinnt er mit steigender Anlagengröße zunehmend an Einfluss [Dornburg 2001]. Nimmt man alle Faktoren zusammen, könnte somit durch verminderte Prozessbedingungen in der Methanisierung tatsächlich eine Senkung des Bio-SNG Marktpreises erreicht werden.

8. Zusammenfassung

Zum Erreichen der bis zum Jahr 2020 und darüber hinaus in der Europäischen Union angestrebten Minderung von Treibhausgasemissionen kann es einen wichtigen Beitrag leisten, die ökonomische Konkurrenzfähigkeit von Bio-SNG gegenüber dessen fossilen Äquivalent (Erdgas) zu erhöhen. Vor diesem Hintergrund war es das erklärte Ziel der hier vorgestellten Doktorarbeit, die Methanisierung als zentrale chemische Teilreaktion des Produktionsprozesses von Bio-SNG unter verminderten Temperaturen (≤ 300 °C) und Drücken (≤ 5 bar) in einem Thermoöl-temperierten Plattenreaktor zu untersuchen und den Eduktumsatz sowie die Produktselektivität und -ausbeute bei diesen Bedingungen zu maximieren. Eine Senkung der Prozesskosten bei gleichzeitig hoher Methan-Ausbeute kann direkt dazu führen, den Marktpreis des Bio-SNGs insgesamt zu senken.

Theoretische Grundlagen

Die Methanisierung ist eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion, in welcher aus den Edukten CO und H₂ die Produkte CH₄ und H₂O_g gebildet werden. CO wird dabei auf der Katalysatoroberfläche dissoziiert und so durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie die Reaktion mit dem Wasserstoff ermöglicht. Weitere Reaktionen innerhalb des betrachteten Systems sind die Methanisierung von CO₂, sowie die Wassergas-Shift-Reaktion und das Boudouard-Gleichgewicht. Unter den gegebenen Bedingungen konnte ein Auftreten der CO₂-Methanisierung weitgehend ausgeschlossen werden. Die anderen beiden Reaktionen bewirken durch die Bildung der Nebenprodukte CO₂ und festem Kohlenstoff eine Verschlechterung der Methan-Ausbeute bzw. eine Deaktivierung des Katalysators.

Alle diese Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Durch Veränderungen der Reaktions-temperatur, des Druckes oder der Konzentrationen der Reaktionspartner können diese Gleichgewichte verschoben werden. Niedrige Temperaturen, hohe Drücke und ein Überschuss an H₂ und CO würden das Gleichgewicht der Methanisierung theoretisch zu Gunsten der Methanbildung verschieben. Auf der anderen Seite ist mit sinkenden Temperaturen eine zunehmende Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten, so dass erst ab Temperaturen um 300 °C hohe Methan-Ausbeuten erreicht werden könnten.

Fazit: Thermodynamik und Kinetik beeinflussen die Reaktion. Um hohe Methan-Ausbeuten bei verminderten Temperaturen zu erreichen, müssen beide Faktoren beachtet werden.

Katalysatorauswahl und -charakterisierung

Auf Grundlage der theoretischen Vorbetrachtung stellte sich die Frage nach einem geeigneten Katalysator für die Untersuchungen der Methanisierung. Mit der Entstehung erster Produktionsanlagen im größeren Maßstab hat sich allgemein Nickel auf einem Träger aus Aluminiumoxid als Katalysator durchgesetzt. Nickel bietet unter den für die Methanisierung aktiven Metallen die beste Kombination aus hoher Aktivität und Selektivität bei einem vergleichsweise niedrigen Rohstoffpreis.

Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit auch kein für niedrige Reaktionstemperaturen maßgeschneideter Katalysator verwendet werden. Vielmehr wurde ein kommerziell erhältlicher Katalysator verwendet. Dieser lag in zwei Chargen vor, die im Abstand von etwa vier Jahren beschafft worden waren.

Dieser Katalysator hatte jedoch mit zunehmender Lagerungszeit seine Eigenschaften verändert. Die Analyse ergab, dass die ältere der beiden Chargen eine kleinere und weniger poröse Oberfläche aufwies (BET). Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse einen geringeren Nickelgehalt (ICP-OES) und eine schlechtere Reduzierbarkeit bei niedrigen Temperaturen (TPR). Der Verlust an Nickel zeigte sich dabei vor allem im Bereich der Nickelspezies, die nur eine vergleichsweise schwache Wechselwirkung mit dem Träger eingehen. Die übrigen lagen zwar auch im älteren Katalysator in vergleichbar großer Menge vor, diese werden jedoch unter den gegebenen Reduktions- und Reaktionsbedingungen (v. a. $T \leq 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) mit großer Wahrscheinlichkeit nicht reduziert und nehmen somit auch nicht an der Reaktion teil.

Fazit: Katalysatoren altern mit zunehmender Lagerungszeit. Der Verlust an leicht reduzierbaren Nickelspezies und die insgesamt kleinere Oberfläche der älteren Katalysatorcharge lassen bei gleicher Vorbehandlung eine geringere Aktivität in der Methanisierung erwarten.

Vorversuche

Obwohl sich das Gleichgewicht der Methanisierung aus thermodynamischer Sicht mit sinkenden Temperaturen zu Gunsten der Methan-Bildung verschieben sollte, überwog in den Vorversuchen der Einfluss der Kinetik. Temperaturen unterhalb von $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ führten aufgrund verminderter Reaktionsgeschwindigkeiten zu geringeren Methan-Ausbeuten. Mit sinkenden Temperaturen ist das Gleichgewicht zunehmend kinetisch und weniger thermodynamisch kontrolliert. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden zu gering, um noch das Gleichgewicht der Reaktion erreichen zu können. Daraus resultiert der Verlust an Methan-Ausbeute.

Der Druck wirkt sich zwar mit sinkenden Werten negativ auf das Gleichgewicht aus, hat aber im Vergleich zur Temperatur einen eher geringen Einfluss. Zusätzlich zeigte sich, dass ausreichend hohe Kontaktzeiten zwischen Katalysator und Eduktgas notwendig sind, um hohe Methan-Ausbeuten zu erreichen. Auf dieser Grundlage wurden 275 °C (Temperatur), 5 bar (Druck) und 40 l h⁻¹ (Volumenstrom) als Standardbedingungen für die kommenden Hauptversuche zur Methanisierung festgelegt.

Fazit: Bei verminderten Temperaturen unterhalb von 300 °C wird die Methanisierung zunehmend kinetisch kontrolliert. Sinkende Temperaturen führen nicht mehr in jedem Fall, wie es thermodynamisch zu erwarten wäre, zu steigenden Ausbeuten.

Aktivierungsoptimierung

Um in der Niedertemperatursynthese von Methan trotz der verminderten Reaktionsgeschwindigkeiten hohe CO-Umsätze und in der Folge auch hohe Methan-Ausbeute zu erzielen, ist somit ein möglichst aktiver Katalysator notwendig. Dieser durchläuft vor der Methanisierung eine Vorbehandlung, die sogenannte Katalysatoraktivierung. Um die für diesen Schritt besten Bedingungen zu finden, wurde eine Aktivierungsoptimierung durchgeführt. Die Temperatur, der Druck und die Wasserstoffkonzentration während der Aktivierung wurden dabei als potentielle Einflussfaktoren auf die Aktivität des Katalysators in der Methanisierung identifiziert. Die statistische Versuchsplanung erlaubt es, alle möglichen Kombinationen der drei Faktoren zu untersuchen, dabei mit begrenztem Versuchsaufwand statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten und sowohl die Einflüsse der einzelnen Faktoren (den Effekt) auf das Endergebnis als auch Wechselwirkungen der Faktoren untereinander zu quantifizieren. Aus der Kombination dieser Wechselwirkungseffekte mit den Haupteffekten der einzelnen Faktoren ergab sich in der Summe ein umfassendes Bild des Versuchsraumes.

Insgesamt zeigte sich bei beiden Katalysatorchargen, dass auch unter verminderten Prozessbedingungen durch die systematische Variation von Temperatur, Druck und Wasserstoffkonzentration während der Aktivierung die Ergebnisse der Methanisierung gesteigert werden konnten. Die Erhöhung von Temperatur und H₂-Konzentration bei gleichzeitiger Senkung des Druckes während der Aktivierung ergab den größten positiven Effekt auf die Methanisierung. Messreihenübergreifend erwies sich schließlich der Katalysator der zweiten Charge, wie schon auf Grundlage der Analyseergebnisse erwartet, als der aktiver in der Methanisierung.

Fazit: Die statistische Versuchsplanung vermindert den experimentellen Aufwand und erhöht die Ergebnisqualität. Dadurch konnten alle möglichen Kombinationen der betrachteten Faktoren systematisch betrachtet und ausgewertet werden. Die Ergebnisse erlaubten die Auswertung des gesamten Versuchsraumes inklusive aller Einzel- und Wechselwirkungseffekte.

Nebenreaktionen

Aufbauend auf diesen Ergebnissen lag der Fokus im Anschluss auf der Methanisierung und deren Nebenreaktionen. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit war aus den theoretischen Grundlagen und den Vorversuchen bekannt. Aufgrund der Exothermie der Reaktion wirken sich sinkende Temperaturen aus thermodynamischer Sicht positiv auf die Produktausbeute aus. Die Volumenkontraktion hat zur Folge, dass Druckerhöhungen den gleichen Effekt haben. In den Vorversuchen zeigte sich eine zunehmende Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Temperaturen unterhalb von 300 °C.

Ein Überschuss an Edukten bei gleichzeitiger Verminderung von Produktgaskomponenten wirkt sich ebenfalls direkt auf das Gleichgewicht aus. Das Prinzip nach Le Chatelier besagt, dass das Gleichgewicht dieser Veränderung entgegenwirkt und die überschüssigen Edukte vermehrt zu Produkt umgesetzt werden. Die Hinreaktion zur Bildung von Methan wird also gefördert, die Rückreaktion läuft in geringerem Ausmaß ab.

Auch die Reaktionsgleichungen bieten hier weitere Anhaltspunkte. H₂ und H₂O stellen im Hinblick auf Methanisierung und Wassergas-Shift-Reaktion jeweils einmal Edukt und Produkt dar. Die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration musste daher zu einem vermehrten Ablauen der Methanisierung und einer Hemmung der Wassergas-Shift-Reaktion führen. Es wird mehr Methan und weniger CO₂ gebildet. Weniger Wasser bzw. unter den gegebenen Bedingungen Wasserdampf im System verhindert wiederum die Menge eines Produktes der Methanisierung, wodurch diese Reaktion zu Gunsten der Methanbildung gefördert wird. Gleichzeitig wird die Wassergas-Shift-Reaktion durch Verminderung eines Edukts gehemmt und wiederum deren Rückreaktion gefördert.

Die Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses von 3/1 auf 4/1 und die gleichzeitige Senkung des Wasserdampf-Anteils im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen führte in der Folge dazu, dass das theoretische Maximum der Methanausbeute erreicht werden konnte. Zusätzlich hatte auch die CO₂-Methanisierung, welche im ersten Teil der Arbeit noch vernachlässigbar war, an Gewicht gewonnen. Durch den vollständigen CO-Umsatz war die sonst starke Produktinhibierung dieser Reaktion genommen. Die Erhöhung der H₂-Konzentration bewirkte

außerdem, dass nun der für die CO₂-Methanisierung stöchiometrisch notwendige H₂-Überschuss von 4/1 gegeben war. Insgesamt ergaben sich also aus der Erhöhung des Wasserstoff-Anteils bei gleichzeitiger Senkung der Dampfmenge im System eine Erhöhung des CO-Umsatzes sowie eine verminderte Bildung und außerdem vermehrte Reaktionsteilnahme von CO₂.

Fazit: Aufgrund der optimierten Vorbehandlung des Katalysators und der gezielten Verschiebung des Gleichgewichtes waren in der Methanisierung im Thermoöl-temperierten Plattenreaktor auch bei Temperaturen unterhalb von 300 °C maximale Methan-Ausbeuten möglich.

Je aktiver ein Katalysator in der Methanisierung ist, desto mehr CO setzt dieser um. Je mehr CO umgesetzt wird, desto mehr Kohlenstoff liegt in adsorbiertter Form auf der Katalysatoroberfläche vor. Daraus kann theoretisch mehr CH₄ gebildet werden. Andererseits steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass für den adsorbierten Kohlenstoff keine ausreichende Anzahl an Reaktionspartnern mehr vorliegt, dieser in der Folge polymerisiert und die aktiven Zentren des Katalysators blockiert. H₂-Überschuss und geringe Mengen H₂O_g im Eduktgas verschieben somit nicht nur das Gleichgewicht der Methanisierung zu Gunsten von Methan, sondern können gleichzeitig die Bildung katalysatorschädigender Kohlenstoffablagerungen verhindern oder zumindest begrenzen.

Unterschiedliche Modifikationen festen Kohlenstoffs können verschiedene starke Schädigungen des Katalysators bewirken. Diese reichen von einer einfachen, regenerierbaren, Überdeckung der aktiven Zentren bis zu einer mechanischen Trennung derselben vom Katalysator. In den hier durchgeführten Analysen überwog der Anteil an stabileren, schwerer abbaubaren Modifikationen.

Fazit: Kohlenstoffablagerungen können eine dauerhafte Deaktivierung des Katalysators verursachen. Deren Art und Menge bestimmt das Ausmaß der Katalysatorschädigung.

Prozessführung

Ergänzt wurden diese Ergebnisse durch die Betrachtung einzelner Aspekte der Prozessführung. Die Relevanz eines effektiven Wärmemanagements konnte durch den Vergleich zweier grundsätzlich verschiedener Reaktorkonzepte nachgewiesen werden. Dafür

wurde der Thermoöl-temperierte Plattenreaktor mit einem konventionellen, elektrisch beheizten Rohrreaktor verglichen. Eine unzureichende Abführung der in der Methanisierung entstehenden Reaktionswärme verminderte bei letzterem die Methan-Ausbeute und kann den Katalysator aufgrund der höheren thermischen Belastung schädigen. Im Plattenreaktor konnten im Gegensatz dazu nahezu isotherme Reaktionsbedingungen gemessen werden.

Fazit: Eine effektive Wärmeabfuhr kann die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer eines Katalysators in der Methanisierung steigern. Der Thermoöl-temperierte Plattenreaktor lieferte deutlich stabilere Nieder-temperaturbedingungen als der elektrisch beheizte Rohrreaktor. Dadurch sinkt die thermische Belastung des Katalysators.

Als zweiter Punkt konnte das Potential des Einsatzes von Gastrennungsmembranen zur Gleichgewichtsverschiebung und zur Gasreinigung aufgezeigt werden. Simulationsergebnisse hatten ergeben, dass eine Abtrennung des Methans und eine Teilrückführung der übrigen Komponenten in den Reaktor zu einer Steigerung der Methan-Ausbeute führen können. Die selektive Abtrennung des Methans allein aufgrund der Molekülgröße verspricht jedoch wenig Aussicht auf Erfolg. Der Abstand zu den anderen Gaskomponenten ist bis auf den deutlich kleineren Wasserstoff zu gering. Letzterer könnte jedoch selektiv aus dem Gasstrom abgetrennt, in den Reaktor zurückgeführt werden und dort für einen Überschuss sorgen. Dieser würde in der Folge das Gleichgewicht zu Gunsten von Methan verschieben und die Bildung von Nebenprodukten und Kohlenstoffablagerungen vermindern.

Das Ergebnis wäre eine effektivere Nutzung der Eduktgaskomponenten. Der H₂-Überschuss müsste vor der Methanisierung groß genug sein, damit die Reaktion starten und stabil ablaufen kann. Nicht verbrauchter Wasserstoff würde hinter dem Reaktor aus dem Produktgasstrom abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt werden. Dadurch würde sich ein Überschuss aufbauen, welcher groß genug wäre, das Gleichgewicht zu Gunsten von Methan zu verschieben, CO vollständig umzusetzen, die Bildung von Nebenprodukten zu vermindern und die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen.

Fazit: Gastrennungsmembranen können zur Gleichgewichtsverschiebung in der Methanisierung beitragen. Diese haben das Potential die Methan-Selektivität und -Ausbeute auch bei unvollständigen CO-Umsätzen zu erhöhen und somit die Gasreinigung zu erleichtern.

Temperatursenkung

Alle Maßnahmen zusammen genommen ermöglichen schließlich eine Steigerung der Methan-Ausbeuten im Vergleich zu den Vorversuchen. Bei 275 °C konnte unter bestimmten Bedingungen sogar das theoretische Gleichgewicht der Reaktion mit maximalen Methan-Ausbeuten erreicht werden.

Die in den Vorversuchen gezeigte Temperaturschwelle für die Niedertemperatursynthese von Methan konnte durch die beschriebenen Maßnahmen um 10 - 15 K gesenkt werden. Die Methanausbeute bei 250 °C konnte um 10 %_{abs} bis 15 %_{abs} gesteigert werden.

Fazit: Aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Maßnahmen für die Methanisierung bei Temperaturen unterhalb von 300 °C konnten nicht nur bei 275 °C maximale Methan-Ausbeuten erreicht werden, vielmehr konnte auch die Ausbeute bei noch geringeren Temperaturen gesteigert werden.

Ökonomie

Eine abschließende Betrachtung ökonomischer Aspekte unterstützte die Annahmen zu Beginn der Arbeit. Die Senkung von Prozesstemperatur und -druck kann zu einer Reduktion der Produktionskosten führen, da das Eduktgas in geringerem Maße aufgeheizt und komprimiert werden müsste. Auch die Konstruktion der Anlage bzw. des Reaktors würde dadurch erleichtert werden. Auf der anderen Seite ergeben sich dadurch Nachteile wie verminderte Reaktionsgeschwindigkeiten oder geringere Gasdurchsätze. Zusammen mit der Steigerung der Methan-Ausbeute bei niedrigen Temperaturen in der Methanisierung, könnte sich jedoch in der Summe tatsächlich eine Senkung des Bio-SNG-Preises ergeben.

Fazit: Die Senkung von Temperatur und Druck in der Methanisierung kann unmittelbar zu einer Senkung des Marktpreises von Bio-SNG beitragen.

9. Diskussion

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Methanisierung mit hohen Methan-Ausbeuten bei verminderten Prozessbedingungen nicht nur grundlegend möglich ist, sondern dass vor allem auch eine Senkung des Marktpreises von Bio-SNG die Folge davon sein kann. In der Summe war die richtige Kombination aus Katalysator, dessen Vorbehandlung und der Prozessführung entscheidend.

Schon die theoretische Vorbeachtung der Methanisierung und ihrer Nebenreaktionen sowie die Ergebnisse der Vorversuche hatten ergeben, dass eine Senkung von Temperatur und Druck in der Methanisierung sich nicht unter allen Umständen positiv auf die Methan-Ausbeute auswirken würde. Das Zusammenspiel von Thermodynamik und Kinetik hatte gezeigt, dass sinkende Temperaturen zwar das thermodynamische Gleichgewicht gemäß dem Prinzip nach Le Chatelier zu Gunsten der Methanbildung verschieben würden, dennoch ist in diesem Bereich die Reaktion zunehmend kinetisch kontrolliert und die Reaktionsgeschwindigkeiten sinken. Somit war für die angestrebte Niedertemperatursynthese von Methan eine hohe Katalysatoraktivität und eine gezielte Steuerung der Gleichgewichtslage notwendig, um hohe CO-Umsätze und hohe Methan-Ausbeuten erzielen zu können.

Beide verwendeten Katalysatoren hatten zwar in der Theorie die gleiche Zusammensetzung, stammten aber aus zwei unterschiedlichen Chargen. Die Analysen hatten gezeigt, dass der ältere der beiden Katalysatoren eine kleinere Oberfläche und einen geringeren Nickelgehalt aufwies. Zusammengenommen war zu erwarten, dass der Katalysator der zweiten, neueren, Charge der aktiver in der Methanisierung sein sollte. Aus mehr Nickel verteilt auf einer größeren Oberfläche und einem größeren Anteil leichter reduzierbarer Komponenten sollte sich nach der Vorbehandlung des Katalysators (Aktivierung) eine größere Anzahl aktiver Zentren ergeben, die die Methanisierung katalysieren können.

Diese Annahme konnte im nächsten Schritt, der Katalysatoraktivierung, bestätigt werden. Die systematische Variation der Parameter Temperatur, Druck und H₂-Konzentration, stellte sicher, dass nicht nur die Ergebnisse innerhalb einer Messreihe miteinander verglichen werden konnten, sondern auch die Messreihen miteinander. Neben dem positiven Effekt der Temperatur, dem negativen des Druckes und dem wiederum positiven der H₂-Konzentration

auf die Ergebnisse des Katalysators in der Methanisierung, konnte auch ein positiver Effekt einer größeren verfügbaren Menge an aktiver Komponente ermittelt werden.

Der Grund für den positiven Einfluss der Temperatur ergibt sich aus den TPR-Analysen. Nickeloxid kommt auf der Katalysatoroberfläche in verschiedenen Modifikationen vor. Je größer die Wechselwirkung einer spezifischen Modifikation mit dem Katalysatorträger ist, desto höhere Temperaturen, also desto höhere Aktivierungsenergien sind notwendig, um diese zu reduzieren. Dadurch dass der Katalysator der neueren Charge vor allem im Bereich der leichter reduzierbaren Nickelspezies eine höhere absolute Menge aufwies, konnte unter gleichen Aktivierungsbedingungen bei den vergleichsweise geringen Reduktionstemperaturen eine größere Menge reduzierter, also aktiver, Nickelzentren auf der Katalysatoroberfläche erzeugt werden. Dadurch erklärt sich der im Vergleich höhere CO-Umsatz, die höhere CH₄-Selektivität und auch die insgesamt höhere CH₄-Ausbeute bei dem Katalysator der zweiten, neueren, Charge.

Schwieriger wurde die Interpretation des Einflusses von Druck und die Wasserstoff-Konzentration während der Aktivierung. Die Erwartung vor den Versuchen legte nahe, dass durch die Erhöhung beider Faktoren die Reduktion vermehrt ablaufen müsste, da jeweils eine größere Menge an Wasserstoff pro Volumeneinheit vorliegt. Dadurch bestünde auch eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Kontakt zwischen Wasserstoff und nicht-reduziertem Nickeloxid. Jedoch zeigten die Ergebnisse der beiden Messreihen, dass sich das eine (Erhöhung des Druckes) negativ, das andere (Erhöhung der H₂-Konzentration) jedoch positiv auf CO-Umsatz und CH₄-Selektivität auswirkt. Die gleichzeitige Erhöhung beider Faktoren führte in den meisten Fällen aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung ebenfalls zu einer Verschlechterung der Ergebnisse.

Durch den höheren Druck erhöht sich nicht nur die Menge an H₂ pro Volumeneinheit, sondern generell die Teilchenanzahl im Raum. Vermutlich wird dadurch die Diffusion des Wasserstoffs an die Oberfläche und in die Poren des Katalysators durch die anderen Moleküle derart gestört, dass weniger Nickeloxid-Partikel erreicht und reduziert werden können. Die Wechselwirkungseffekte zeigen, dass die Erhöhung der H₂-Konzentration bei niedrigem Druck in den meisten Fällen einen größeren positiven Effekt als die gleiche Erhöhung bei hohem Druck hat. Daraus folgt, dass dadurch mehr H₂ vorhanden ist und dessen Diffusion in die Katalysatorporen durch eine geringe Gesamtteilchenanzahl pro Volumen erleichtert ist.

Ein unter den gegebenen Bedingungen möglichst aktiver Katalysator ist unumgänglich, um den aufgrund der geringeren Temperatur verminderten Reaktionsgeschwindigkeiten entgegen

zu wirken. Die statistische Versuchsplanung hat sich als der richtige Ansatz erwiesen, um die Einflüsse der Einzelparameter auf das System und ihre Wechselwirkungen untereinander zu quantifizieren. Im nächsten Schritt sollte durch die gezielte Verschiebung des Gleichgewichtes eine weitere Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Auch hier wurde das Prinzip nach Le Chatelier angewandt werden. Die vermehrte Zugabe an Edukten bei gleichzeitiger Verringerung der Produktmoleküle im System verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Durch die Erhöhung der Wasserstoffmenge bei gleichzeitig geringerer Wasserdampf-Zugabe führte zu einer maximalen Methan-Ausbeute.

Dennoch sind auch diesen Maßnahmen Grenzen gesetzt. Der Wasserstoff muss aus den vorhergehenden Schritten der Bio-SNG-Synthese oder aus anderen Quellen bereitgestellt werden. Verbleibt außerdem nach der Reaktion ein zu großer Anteil an Wasserstoff im Produktgas erhöht dies den Aufwand, das Produktgas für die Einspeisung in das Erdgasnetz z. B. über eine Wasserstoffabtrennung mit Hilfe einer Gastrennungsmembran aufzubereiten. Wasserdampf wiederum hat nicht nur negative Effekte in der Methanisierung. Er ist vielmehr von entscheidender Bedeutung, um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen. Kohlenstoffablagerungen, die sich unter fast allen Bedingungen in der Methanisierung bilden und den Katalysator schädigen können, werden so verhindert oder zumindest zu einem bestimmten Grad gehemmt. Ein Versuch mit nur geringem Wasserstoffüberschuss und dem vollständigen Ausschluss von Wasserdampf hat zu einer starken Verkokung des Katalysators und einem Verschluss des Reaktors geführt. Geringe Mengen an Dampf verhindern die Bildung festen Kohlenstoffs bzw. bewirken dessen Abreaktion, bevor es zu einer Schädigung des Katalysators oder des Reaktors kommen kann.

Es ist somit entscheidend, die Bildung dieser Kohlenstoffablagerungen schon in ihrer Entstehung zu verhindern. H_2 - und H_2O_g -Überschuss unterdrücken diesen Prozess, jedoch nur in gewissen Grenzen. Zuviel H_2O würde das Gleichgewicht der Methanisierung zu Ungunsten der Methanbildung verschieben, zu großer Wasserstoffüberschuss erhöht den Reinigungsaufwand des Produktgases für die Weiterverwendung.

Die Verwendung eines Thermoöl-temperierten Plattenreaktor im Gegensatz zum konventionellen elektrisch beheizten Rohrreaktor ist eine weitere zentrale Neuerung dieser Arbeit. Der Ergebnisse haben gezeigt, dass vor allem die Öl-Heizung dazu geführt hat, während der Reaktion nahezu isotherme Bedingungen im Reaktor zu garantieren. Dadurch vermindert sich die thermische Belastung des Katalysators, stabile Niedertemperaturbedingungen sind sichergestellt und höhere Methan-Ausbeuten können auch über einen

längerem Zeitraum erwartet werden. Unter Umständen kann die abgeführte Wärme sogar an anderer Stelle zurückgewonnen und wieder nutzbar gemacht werden.

Schlussfolgerung

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Niedertemperatursynthese von Methan auch mit hohen Methan-Ausbeuten möglich ist. Die ökonomischen Auswirkungen der Temperatur- und Drucksenkung im Prozess deuten darüber hinaus an, dass dadurch gleichzeitig eine Kostenersparnis für die Methanisierung zu erreichen ist, wodurch eine Reduktion des Bio-SNG-Preises, wie es das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war, realistisch wird.

10. Ausblick

Die Zusammenfassung der Ergebnisse und deren Diskussion macht deutlich, dass neben den Erfolgen und neuen Erkenntnissen dieser Arbeit auch Fragen unbeantwortet bleiben mussten.

Können kommerzielle Ni/Al₂O₃-Katalysatoren ohne großen Aufwand und ohne zusätzliche Kosten so verändert werden, dass ihre Aktivität und Selektivität in der Niedertemperatursynthese von Methan weiter steigt? Welche Erkenntnisse würde eine verfeinerte Analyse der Katalysatoraktivierung bringen? Hat das System weitere lokale Maxima, welche zu einer Kosteneinsparung bei gleichem oder sogar größeren positiven Effekt beitragen könnten? Kann der Überschuss an H₂ in der Methanisierung so eingestellt werden, dass weiterhin maximale Methan-Ausbeuten und minimale Nebenproduktbildung erreicht werden, aber dennoch möglichst wenig H₂ im Produkt zurückbleibt? Welchen Beitrag können Gastrennungsmembranen hier leisten? Können die Prozessschritte der Bio-SNG-Synthese vor der Methanisierung überhaupt derartige H₂-Überschüsse bereitstellen? Auch die Frage, welchen Einfluss die Kohlenstoffablagerungen bei deutlich längeren Messzeiten haben, musste unbeantwortet bleiben. Kommt es zu einer Anreicherung und dauerhaften Deaktivierung oder bildet sich ein Gleichgewicht aus Ablagerung und Abreaktion, welches weiterhin ausreichend hohe Methan-Ausbeuten ermöglicht? Welchen konkreten Effekt hat die stärkere thermische Belastung des Katalysators im Rohrreaktor bei langen Messzeiten? Wie kann ein Plattenreaktor mit Thermoöl-Heizung in eine große Produktionsanlage eingebunden werden? Ist es unter Umständen sinnvoller, statt eines großen Reaktors eine Vielzahl kleiner Plattenreaktor-Module miteinander zu kombinieren?

Alle diese Fragestellungen sind die sprichwörtlichen Klippen, welche auf dem Weg zu einer erfolgreichen Anwendung der Niedertemperatursynthese von Methan in der Industrie noch umschifft werden müssen. Ich denke, wir können zuversichtlich sein, dass dieses Ziel in nicht allzu ferner Zukunft erreicht werden wird. Der Grundstein ist gelegt.

11. Anhang

11.1. Abkürzungen, Symbole und Einheiten

Symbolverzeichnis

Symbol	Erklärung
%	Prozent ($1\% = 10^{-2}$)
% _{abs}	Absolute Differenz zweier Prozentangaben („Prozentpunkt“)
% _{rel}	Relative Zu- oder Abnahme eines Zahlen- oder Prozentwertes in %
c _{H2}	Wasserstoff-Konzentration
ΔH ⁰ _R	Standard-Reaktionsenthalpie
S _{CH4}	Methan-Selektivität
S _{CO2}	Kohlendioxid-Selektivität
ΔT	Temperatur-Differenz
T _s	Soll-Temperatur
̇V	Volumenstrom
X _{CO}	Kohlenmonoxid-Umsatz
Y _{CH4}	Methan-Ausbeute

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
(Bio-) SNG	Synthetic Natural Gas / synthetisches Erdgas (aus biogenen Quellen)
€ct	Euro Cent
Abb.	Abbildung
AG	Arbeitsgruppe
allg.	allgemein
BET	Analyseverfahren nach Brunauer, Emmett und Teller
BR	Bioraffinerien
bzw.	beziehungsweise

Abkürzung	Erklärung
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DoE	Design of Experiment (Statistische Versuchsplanung)
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
e.V.	Eingetragener Verein
GC	Gaschromatographie / Gaschromatograph
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IR	Infrarotspektrometrie
Kap.	Kapitel
MFI	Zeolithstruktur <u>ZSM</u> -5 („ <u>five</u> “), <u>Zeolite Socony Mobil</u> - <u>5</u> (Markenname)
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
OVAT	One variable at a time (jeweils nur eine Variable)
PR	Plattenreaktor
PSI	Paul Scherrer Institut
RR	Rohrreaktor
SEM	scanning electron microscope (REM Rasterelektronenmikroskop)
Tab.	Tabelle
TE	Thermoelement
THG	Treibhausgas(e)
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TU	Technische Universität
vgl.	vergleiche
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
z. B.	zum Beispiel

Chemische Formeln

Formel	Erklärung
AlO_4	Aluminiumoxid (Tetraeder)
Al_2O_3	Aluminiumoxid
C	Kohlenstoff
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
Co	Kobalt
CO_2	Kohlendioxid
Fe	Eisen
H_2	Wasserstoff
HF	Fluorwasserstoff (Flusssäure)
H_2O	Wasser (flüssig)
H_2O_g	Wasserdampf (gasförmig)
H_2S	Schwefelwasserstoff
Mo	Molybdän
N_2	Stickstoff
NH_3	Ammoniak
Ni	Nickel
Ni_3C	Nickelcarbid
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Nickel(tetra)carbonyl
Ni_xO_y	Nickeloxid (allg.)
O_2	Sauerstoff
Ru	Ruthenium
SiO_4	Siliziumoxid (Tetraeder)

Einheiten

Größe	Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Druck	p	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Energie	E	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
		kWh	Kilowattstunde	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
		MWh	Megawattstunde	$1 \text{ MWh} = 3,6 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Fläche	A	m^2	Quadratmeter	-
Länge	l	m	Meter	-
		cm	Zentimeter	$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$
		mm	Millimeter	$1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$
		nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
		\AA	Ångström	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Konzentration	c	Gew.-%	Gewichtsprozent	$1 \text{ Gew.-%} = 10^{-2} \text{ (m/m)}$
		Vol.-%	Volumenprozent	$1 \text{ Vol.-%} = 10^{-2} \text{ (v/v)}$
		ppm	Parts per million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Leistung	P	MW	Megawatt	$1 \text{ MW} = 10^6 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3}$
Masse	m	kg	Kilogramm	-
		g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$
		mg	Milligramm	$1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$
Stoffmenge	n	mol	Mol	-
Temperatur	T	K	Kelvin	-
		$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	$x \text{ }^{\circ}\text{C} = x + 273,15 \text{ K}$
Volumen	V	l	Liter	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
		ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3$
		cm^3	Kubikzentimeter	$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Zeit	t	s	Sekunde	-
		min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
		h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
		a	Jahr	$1 \text{ a} = 31.557.600 \text{ s}$

11.2. Daten

Abb. 7 (a) und (b)

X _{CO} in %	250 °C	265 °C	270 °C	275 °C
100 l h ⁻¹	16,3178	-	-	-
80 l h ⁻¹	19,2209	-	-	60,5500
60 l h ⁻¹	23,7928	-	-	76,2000
40 l h ⁻¹	33,4237	50,2970	60,4884	99,5430

S _{CH4} in %	250 °C	265 °C	270 °C	275 °C
100 l h ⁻¹	79,7014	-	-	-
80 l h ⁻¹	75,8559	-	-	68,4000
60 l h ⁻¹	73,7354	-	-	63,9600
40 l h ⁻¹	71,9098	58,6640	60,4884	73,3901

Y _{CH4} in %	250 °C	265 °C	270 °C	275 °C
100 l h ⁻¹	13,0055	-	-	-
80 l h ⁻¹	14,5802	-	-	41,4700
60 l h ⁻¹	17,5437	-	-	48,7422
40 l h ⁻¹	18,6157	29,4987	39,7987	73,1108

Abb. 8 (a)

°C	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
200	0,2966	0,0001	1,2033	22,3777	29,5579	46,5648
225	0,5092	0,0002	1,2552	22,3006	29,4200	46,5149
250	0,8270	0,0004	1,3326	22,1853	29,2140	46,4407
275	1,2774	0,0011	1,4422	22,0218	28,9220	46,3356
300	1,8865	0,0025	1,5899	21,8005	28,5273	46,1932
325	2,6767	0,0058	1,7805	21,5130	28,0158	46,0082
350	3,6650	0,0126	2,0169	21,1523	27,3770	45,7762
375	4,8627	0,0261	2,9994	20,7134	26,6048	45,4937
400	6,2748	0,0518	2,6250	20,1923	25,6977	45,1585
425	7,9001	0,0985	2,9868	19,5863	24,6597	44,7686
450	9,7317	0,1801	3,3727	18,5929	23,5001	44,3225
475	11,7580	0,3162	3,7650	18,1092	22,2333	43,8184
500	13,9634	0,5335	4,1396	17,2311	20,8789	43,2535

Abb. 8 (b)

bar	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
1	2,6536	0,0028	1,7772	21,5224	28,0298	46,0143
2	1,9462	0,0018	1,6050	21,7792	28,4883	46,1794
3	1,6177	0,0014	1,5251	21,8984	28,7013	46,2561
4	1,4168	0,0012	1,4762	21,9712	28,8316	46,3030
5	1,2774	0,0011	1,4422	22,0218	28,9220	46,3356
6	1,1731	0,0010	1,4168	22,0596	28,9896	46,3599
7	1,0913	0,0009	1,3969	22,0893	29,0426	46,3790
8	1,0249	0,0008	1,3807	22,1135	29,0857	46,3945
9	0,9694	0,0008	1,3672	22,1335	29,1216	46,4074
10	0,9223	0,0007	1,3557	22,1506	29,1522	46,4184
11	0,8815	0,0007	1,3458	22,1654	29,1786	46,4280
12	0,8458	0,0006	1,3371	22,1784	29,2018	46,4363
13	0,8142	0,0006	1,3294	22,1899	29,2223	46,4437
14	0,7860	0,0006	1,3225	22,2001	29,2406	46,4503
15	0,7605	0,0006	1,3163	22,2093	29,2571	46,4562

Abb. 9 (a) und (b)

T in °C	X _{CO}	S _{CH4}	Y _{CH4}	p in bar	X _{CO}	S _{CH4}	Y _{CH4}
				1	99,9880	92,3726	92,3615
200	99,9998	94,8971	94,8969	2	99,9922	93,1362	93,1289
225	99,9994	94,6714	94,6708	3	99,9939	93,4891	93,4834
250	99,9982	94,3336	94,3319	4	99,9949	93,7044	93,6995
275	99,9955	93,8536	93,8493	5	99,9955	93,8536	93,8493
300	99,9891	93,2027	93,1926	6	99,9959	93,9649	93,9611
325	99,9751	92,3561	92,3331	7	99,9963	94,0523	94,0489
350	99,9457	91,2949	91,2454	8	99,9966	94,1233	94,1200
375	99,8868	90,0083	89,9065	9	99,9968	94,1823	94,1793
400	99,7737	88,4956	88,2953	10	99,9970	94,2326	94,2297
425	99,5654	86,7684	86,3913	11	99,9971	94,2760	94,2733
450	99,1978	84,8524	84,1716	12	99,9973	94,3140	94,3115
475	98,5752	82,7880	81,6084	13	99,9974	94,3478	94,3453
500	97,5645	80,6294	78,6657	14	99,9975	94,3778	94,3754
				15	99,9976	94,4049	94,4026

Abb. 13

Nr.	T in °C	Aktivierung		Methanisierung		
		p in bar	c _{CH₂} in Vol.-%	X _{CO}	S _{CH₄}	Y _{CH₄}
1	315	5	10	37,8848	5,2211	1,9780
2	350	5	10	55,3051	27,5301	15,2255
3	315	15	10	32,4055	3,4220	1,1089
4	350	15	10	34,4276	6,9581	2,3955
5	315	5	40	39,7494	11,4439	4,5489
6	350	5	40	86,9379	37,6923	32,7689
7	315	15	40	31,4366	7,4633	2,3462
8	350	15	40	45,6962	16,8479	7,6988
GG	-	-	-	99,9955	93,8543	93,8501

Abb. 15

Nr.	T in °C	Aktivierung		Methanisierung		
		p in bar	c _{CH₂} in Vol.-%	X _{CO}	S _{CH₄}	Y _{CH₄}
1	315	5	10	86,9152	42,3740	36,8294
2	350	5	10	100,0000	70,6741	70,6741
3	315	15	10	70,1623	34,0250	23,8727
4	350	15	10	83,4329	39,9976	33,3712
5	315	5	40	99,9486	60,4568	60,4257
6	350	5	40	100,0000	76,6598	76,6598
7	315	15	40	96,4785	47,2413	45,5777
8	350	15	40	83,3886	38,6108	32,1970
GG	-	-	-	99,9955	93,8543	93,8501

Abb. 17 (a)

°C	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
200	49,2115	7,9009	6,3772	0,0000	0,1662	36,3442
225	49,1096	8,0028	6,2753	0,0000	0,2681	36,3442
250	48,9715	8,1409	6,1372	0,0000	0,4062	36,3442
275	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
300	48,5843	8,5280	5,7501	0,0000	0,7933	36,3442
325	48,3426	8,7697	5,5084	0,0000	1,0350	36,3442
350	48,0777	9,0346	5,2435	0,0000	1,2999	36,3442
375	47,7975	9,3148	4,9632	0,0000	1,5802	36,3442
400	47,5097	9,6026	4,6754	0,0000	1,8680	36,3442
425	47,2212	9,8912	4,3869	0,0000	2,1565	36,3442
450	46,9374	10,1749	4,1032	0,0000	2,4402	36,3442
475	46,6629	10,4495	3,8286	0,0000	2,7148	36,3442
500	46,4007	10,7117	3,5664	0,0000	2,9770	36,3442

Abb. 17 (b)

bar	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
1	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
2	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
3	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
4	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
5	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
6	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
7	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
8	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
9	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
10	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
11	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
12	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
13	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
14	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442
15	48,7957	8,3167	5,9614	0,0000	0,5820	36,3442

Abb. 37

Nr.	Temp. in °C	H ₂ /CO	X _{CO} in %	S _{CH4} in %	Y _{CH4} in %
1	250	3/1	76,0449	37,0069	28,1418
2	250	4/1	79,9756	43,9263	35,1303

Abb. 40 (a) und (b)

T in °C	40 l h ⁻¹	400 l h ⁻¹	V in l h ⁻¹	250 °C	300 °C
	P in kJ h ⁻¹	P in kJ h ⁻¹		P in kJ h ⁻¹	P in kJ h ⁻¹
200	41	412			
225	47	472	40	53	65
250	53	531	60	80	98
275	59	591	80	106	130
300	65	651	100	133	163
325	71	711	150	199	244
350	77	771	200	266	325
375	83	832	250	332	407
400	89	892	400	531	651
425	95	953	500	664	814
450	101	1014	750	997	1222
475	108	1076	1000	1328	1627
500	114	1137			

Abb. 41 (a) und (b)

p in bar	40 l h ⁻¹	400 l h ⁻¹	V in l h ⁻¹	5 bar	10 bar
	P in kJ h ⁻¹	P in kJ h ⁻¹		P in kJ h ⁻¹	P in kJ h ⁻¹
1	0	0			
2	8	78			
3	14	133	40	22	36
4	18	178	60	32	53
5	22	217	80	43	71
6	25	250	100	54	89
7	28	280	150	81	134
8	31	308	200	108	178
9	33	333	250	135	223
10	36	356	400	217	356
11	38	379	500	271	445
12	40	399	750	406	668
13	42	419	1000	541	891
14	44	437			
15	46	455			

11.3. Geräte

a) Versuchsanlage Methanisierung

Für die Methanisierungsversuche standen in der Versuchsanlage ein elektrisch beheizter Rohrreaktor und ein mit Thermoöl temperierter Plattenreaktor zur Verfügung (Tab. 24). Aufgrund der leistungsfähigeren Temperaturkontrolle (vgl. Kap. 5.3.1) wurde der überwiegende Teil der Experimente im Plattenreaktor durchgeführt. Lediglich für einzelne unterstützende Experimente wurde im Laufe dieser Arbeit auf den weniger wartungsintensiven, sowie deutlich druck- und temperaturbeständigeren Rohrreaktor zurückgegriffen.

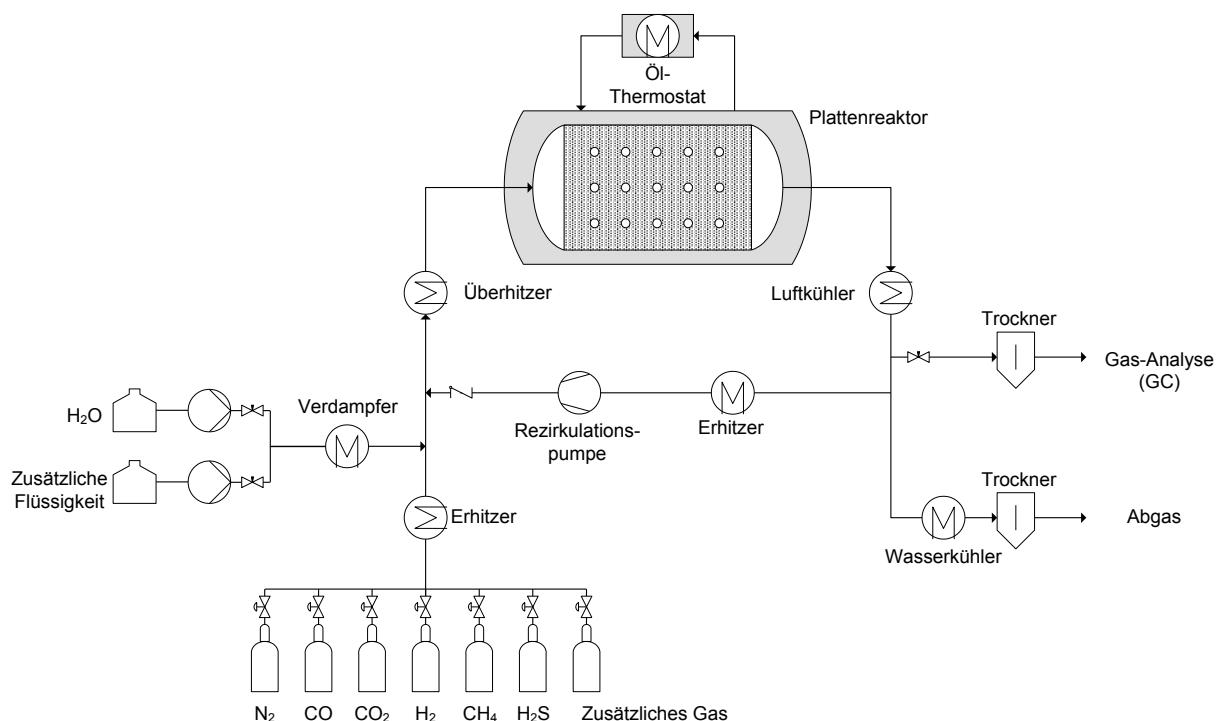
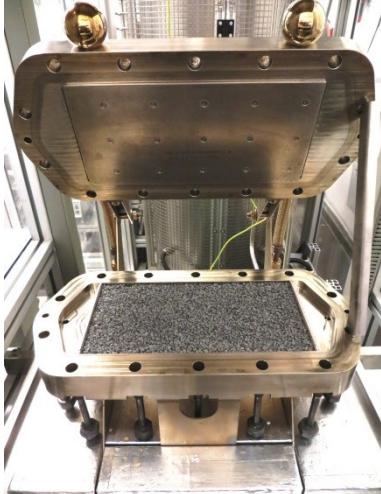


Abb. 43 Vereinfachtes Fließbild der für die Aktivierungs- und Methanisierungs-Versuche verwendeten Versuchsanlage mit dem Öl-temperierten Plattenreaktor

In Abb. 43 ist ein vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage dargestellt. Bis zu sieben Gase können mittels Druckgasflasche an die Anlage angeschlossen und über Dosierventile in einem Bereich von $5 - 250 \text{ l h}^{-1}$ in das System geleitet werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit bis zu zwei Flüssigkeiten über eine Verdampferstrecke in den gasförmigen Zustand zu überführen und dem Reaktionsgas hinzuzufügen. Dadurch kann ein weiter Bereich an Gaszusammensetzungen und außerdem auch die gezielte Zugabe von Katalysatorgiften untersucht werden. Das so eingestellte Gas- oder Gas/Flüssigkeits-Gemisch durchläuft einen zweistufigen Erhitzer, bevor es im Reaktor mit dem Katalysator in Kontakt kommt und die Reaktion stattfindet.

Tab. 24 Vergleich der beiden möglichen Reaktortypen im Versuchsstand zur Methanisierung

	Plattenreaktor	Rohrreaktor
		
	<i>Bild: M. Schlüter</i>	<i>Bild: J. Gutzeit</i>
Werkstoff	Nickelalloy 2.4819	Edelstahl 1.4571
Heizung	Thermo-Öl	elektrisch
T_{\max} / °C	350	850
p_{\max} / bar	20	60
V_{\max} / cm³	405	300

Der Rohrreaktor ermöglicht im Vergleich zum Plattenreaktor einen deutlich größeren Druck- und Temperaturbereich. Jedoch besitzt die Thermo-Öl-Heizung eine im Vergleich zur elektrischen Heizung effektivere Temperaturkontrolle.

Die Temperaturen können in beiden Reaktoren im Inneren und somit auch direkt innerhalb des Katalysatorbettes gemessen werden. Der Rohrreaktor besitzt dafür in der Mitte des Rohres einen zusätzlichen Rohrmantel, in dem 5 Thermoelemente gleichmäßig über die Reaktorlänge verteilt sind. Dadurch entsteht ein Ringspalt, welcher mit Katalysator gefüllt werden kann. Da aufgrund der zu erwartenden starken Wärmeentwicklung nicht das gesamt Volumen mit Katalysator gefüllt werden kann, muss bei der Reaktorbefüllung sichergestellt werden, dass mindestens eine Temperaturmessstelle innerhalb des Katalysatorbettes liegt. In den hier beschriebenen Versuchen wurde das Katalysatorbett möglichst genau in der Mitte des Rohres eingebracht und somit von dem mittleren Thermoelement direkt überwacht.

Der Plattenreaktor bietet im Gegensatz dazu eine deutlich größere Anzahl an Temperaturmessstellen. Allein im Katalysatorbett, dessen Größe mit Hilfe von Volumenreduktionplatten

in der Höhe variiert werden kann, befinden sich 15 Thermoelemente, welche in einem 3 x 5-Netz angeordnet sind und somit ein zweidimensionales Bild der Betttemperatur ermöglichen. Dadurch kann die Temperaturentwicklung innerhalb des Katalysatorbettes mit höherer Auflösung überwacht werden.

b) Membraneinheit

Als Membran zur Gastrennung diente eine keramische Röhre von etwa 12 cm Länge und 1 cm Durchmesser, welche auf ihrer Innenseite mit dem Zeolith (MFI) beschichtet ist. Diese wurde mit Hilfe von temperaturbeständigen O-Ringen in ein etwa 20 cm langes Edelstahlmodul gasdicht eingefasst (Abb. 45). Das Modul wurde so in die Versuchsanlage eingebracht, dass am Permeatausgang (vgl. Abb. 33) mit Hilfe der Rezirkulationspumpe ein von der Pumpendrehzahl abhängiger Unterdruck erzeugt werden konnte. Dieser diente als Triebkraft für die Trennung des Gasgemisches. Der Retentatausgang wurde mit der Analysenstrecke zum GC verbunden, um eine direkte Analyse des Produktgasgemisches zu gewährleisten (Abb. 44). Über Absperrhähne kann die Membran sowie die Kondensatfalle im Betrieb flexibel zu- und abgeschaltet werden.

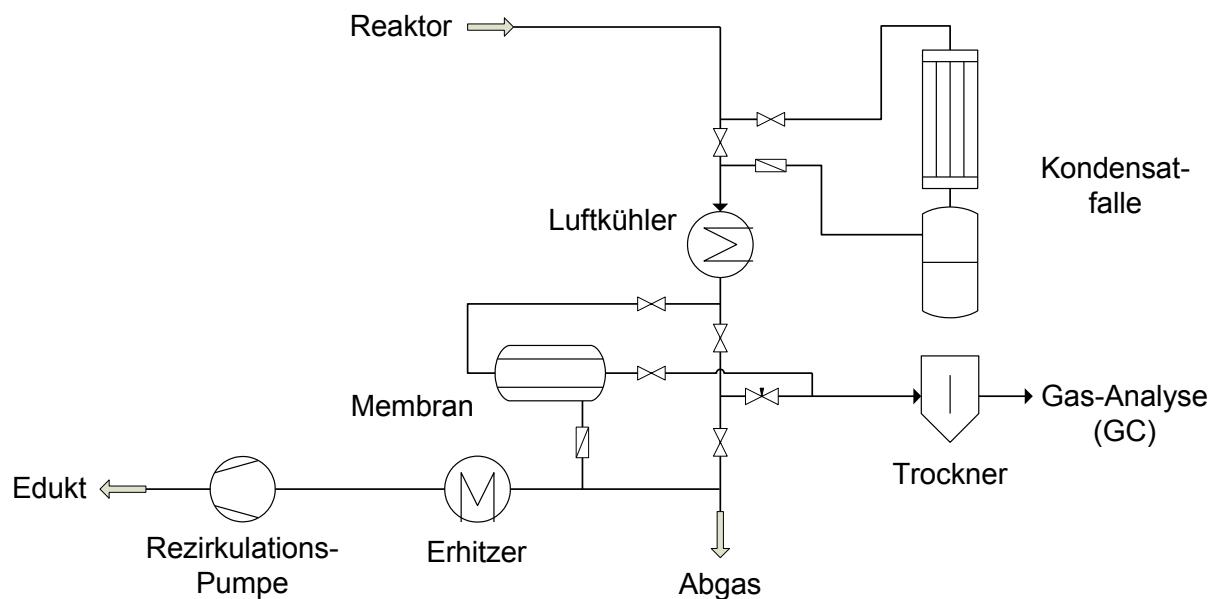


Abb. 44 Ausschnitt aus dem Anlagenfließbild mit integriertem Membranmodul (vgl. Abb. 43)



Abb. 45 Bild des Moduls mit integrierter Gastrennungsmembran innerhalb der Versuchsanlage

c) Messsystem für Kohlenstoffablagerungen (PSI)

In Abb. 46 ist der Aufbau des für die Qualifizierung und Quantifizierung von Kohlenstoffablagerungen speziell entwickelten Versuchsstandes schematisch dargestellt. In diesem konnten potentiell mit Kohlenstoff beladene Katalysatorproben unter Sauerstoffeinfluss mit definierter Temperaturrampe aufgeheizt werden.

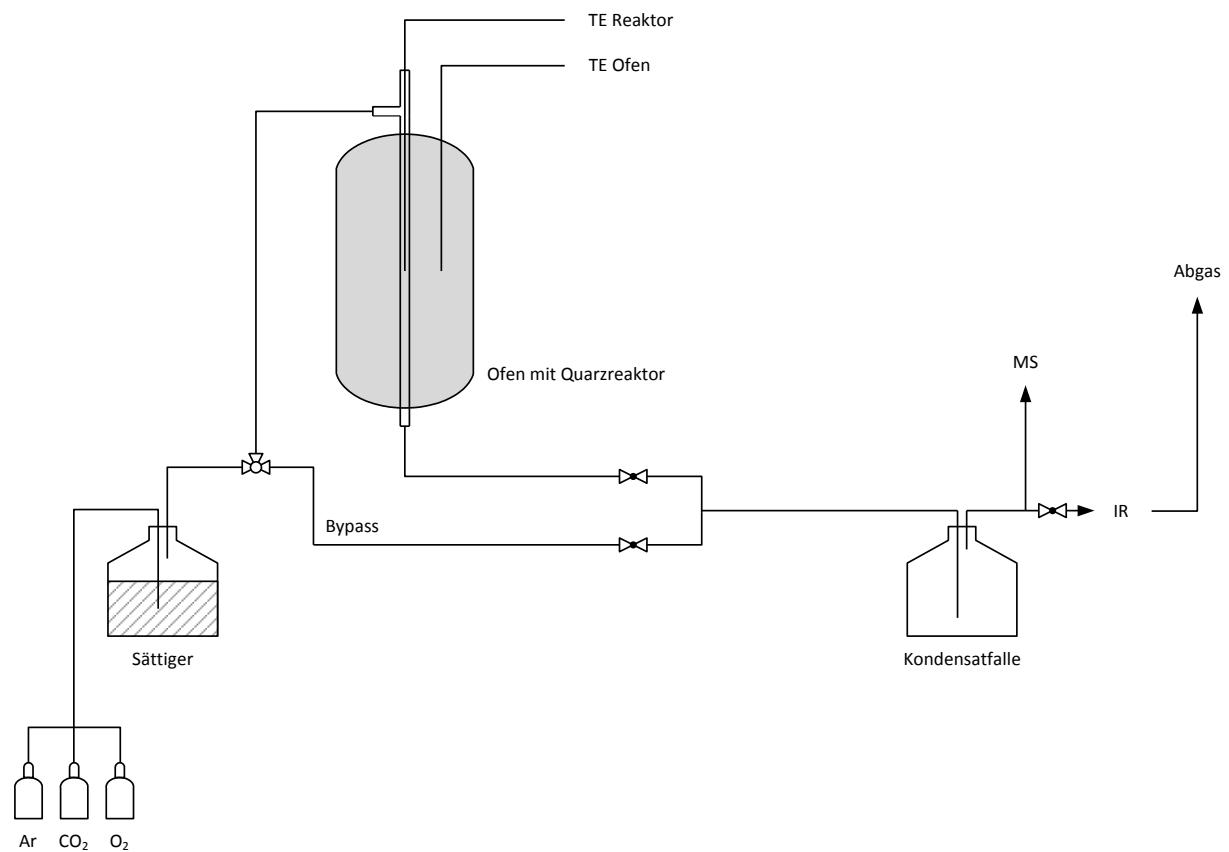


Abb. 46 Fließbild des für die Messung der Kohlenstoffablagerungen verwendeten Versuchsaufbaus

Der Kohlenstoff wurde mit $\text{H}_2\text{O}_\text{g}$ zu CO_2 oxidiert und dadurch messbar. Zur Quantifizierung der CO_2 -Menge dienten jeweils ein mit dem Produktgasstrom verbundenes Massen- (MS) und Infrarotspektrometer (IR). Da die CO_2 -Messung nicht nur Zeit- sondern auch Temperatur- aufgelöst erfolgte, war neben der Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung auch eine Qualifizierung der vorhandenen Kohlenstoffspezies möglich. Da die Nutzung von Wasser bzw. Wasserdampf als Sauerstoffquelle eine bessere Trennung der Messsignale ermöglicht [Schildhauer 2016], diente statt reinem Sauerstoff bzw. einer Argon/Sauerstoff-Mischung mit Wasser gesättigtes Argon als Eduktgas der Messung.

Hauptelement des Messaufbaus war ein elektrisch beheizter Ofen, welcher Temperaturen von bis zu 1000 °C ermöglichte. In diesen Ofen wurde ein etwa 45 cm langer Quarzreaktor eingebracht, in dessen Mitte sich die Katalysatorprobe befand. Um die Probe gegen Verrutschen zu sichern, war diese ober- und unterhalb mit Quarzwolle eingeschlossen. In der Mitte der Probe und auf etwa gleicher Höhe im Ofen befanden sich zwei Thermoelemente (TE) zur Temperaturüberwachung. Um am Ende der Messung noch mögliche Restmengen an Kohlenstoff zu oxidieren, konnte neben der $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ -Mischung auch reines O_2 dosiert werden. Eine definierte Ar/CO_2 -Mischung diente zur Kalibrierung der Messgeräte. Vor allem dafür, aber auch während des Reaktorwechsels konnte der Gasstrom über einen Bypass am Reaktor vorbeigeleitet werden. Um die Messgeräte zu schützen, war hinter dem Reaktor eine Kondensatfalle in den Produktgasstrom integriert.

11.4. Materialien

a) Gase

Nr.	Gas	Reinheit	Hersteller
1	N ₂	5.0	Linde
2	H ₂	5.0	Linde
3	CO	3.0	Linde
4	CO ₂	4.5	Linde
5	CH ₄	3.5	Linde

b) Prüfgase (zur GC Kalibrierung), Zusammensetzung in %

Nr.	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
1	35	19	20	15	5	3	3
2	54	12	12	10	10	1	1
3	50	5	5	5	25	5	5

c) Katalysator

Als Katalysator wurden zwei unterschiedliche Chargen eines kommerziellen Ni/Al₂O₃ Katalysators mit einer Nickel-Beladung von etwa 18 Gew.-% (Herstellerangabe) und einer Partikelgröße von 2-3 mm verwendet.

Nr.	Name	Spezifikation	Hersteller	beschafft
1	Meth 134	Charge 1	C&CS	2013
2	Meth 134	Charge 2	C&CS	2017

d) Inerte Füllkörper (Rohrreaktor)

Acidur-Spezialsteinzeug, 6x6 mm, VFF Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH & Co. KG

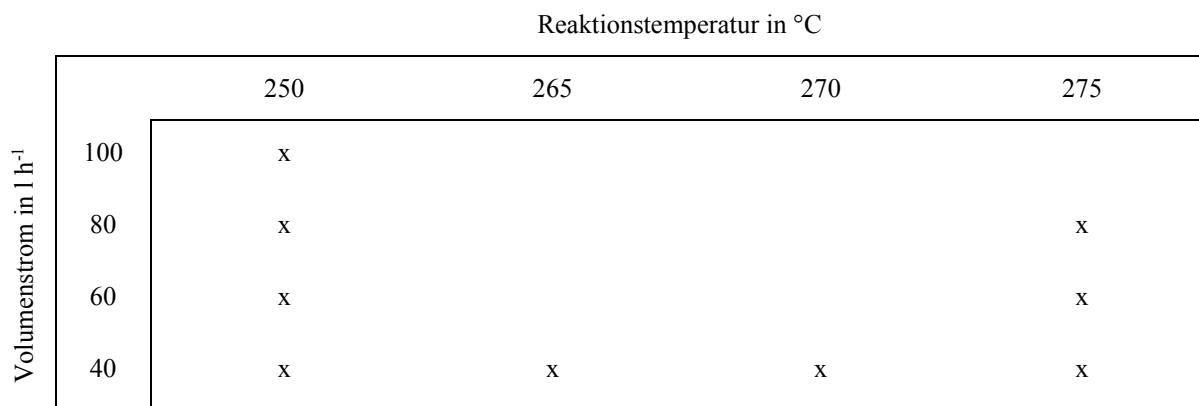
e) Thermoöl (Plattenreaktor)

Ultra 350, Dibenzyltoluol, 30 - 350 °C, Lauda Dr. Wobser GmbH & Co. KG

11.5. Versuchsbedingungen

a) Versuchsbedingungen Vorversuche (Kap. 4)

Reaktor: Plattenreaktor
 Katalysator: Ni/Al₂O₃, Charge 1
 Aktivierung: 350 °C, 15 bar, 40 Vol.-% H₂, 40 l h⁻¹
 Methanisierung: 45 Vol.-% N₂, 41,25 Vol.-% H₂, 13,75 Vol.-% CO, 5 bar



b) Versuchsbedingungen Aktivierung (Kap. 5.1)

Reaktor: Plattenreaktor
 Katalysator: Ni/Al₂O₃, Charge 1 (Kap. 5.1.2) und Charge 2 (5.1.3)
 Aktivierung: 40 l h⁻¹

Nr.	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c _{H2} in Vol.-%
1	315	5	10
2	350	5	10
3	315	15	10
4	350	15	10
5	315	5	40
6	350	5	40
7	315	15	40
8	350	15	40

c) Versuchsbedingungen Methanisierung (Kap. 5.1)

Reaktor: Plattenreaktor
Katalysator: Ni/Al₂O₃, Charge 1 (Kap. 5.1.2) und Charge 2 (5.1.3)
Aktivierung: siehe 11.5 b)
Methanisierung: 275 °C, 5 bar, 40 l h⁻¹
45 Vol.-% N₂, 41,25 Vol.-% H₂, 13,75 Vol.-% CO

d) Versuchsbedingungen H₂-Überschuss (Kap. 5.2.1)

Reaktor: Plattenreaktor
Katalysator: Ni/Al₂O₃, Charge 2
Aktivierung: 350 °C, 5 bar, 40 Vol.-% H₂
Methanisierung: 275 °C, 5 bar, 40 l h⁻¹
3/1: 35 Vol.-% N₂, 41,25 Vol.-% H₂, 13,75 Vol.-% CO, 10 Vol.-% H₂O
4/1: 26,25 Vol.-% N₂, 55 Vol.-% H₂, 13,75 Vol.-% CO, 5 Vol.-% H₂O

e) Versuchsbedingungen Kohlenstoffablagerungen PSI (Kap. 5.2.2)

Messprogramm:

- Stufe 1: Starttemperatur 50 ml min⁻¹ Ar, T_s = 100 °C, 5 K min⁻¹
- Stufe 2: Aufheizen/Messung 50 ml min⁻¹ Ar, T_s = 1000 °C, 5 K min⁻¹
- Stufe 3: Halten/Abbrand 50 ml min⁻¹ Ar/O₂ (60/40), T_s = 1000 °C
- Stufe 4: Abkühlen 50 ml min⁻¹ Ar, T_s = 25 °C, 10 K min⁻¹

f) Versuchsbedingungen „Güssing“ (Kap. 5.2.2)

Reaktor: Rohrreaktor
Katalysator: Ni/Al₂O₃, Charge 1
Aktivierung: 480 °C, 20 bar, 10 Vol.-% H₂, 31 l h⁻¹
Methanisierung: 250 °C - 460 °C, 10 bar - 12 bar, 324 l h⁻¹, H₂/CO = 1,52

Gaskomponente	ohne H ₂ O in Vol.-%	mit H ₂ O in Vol.-%
H ₂	35,0	35,0
CO	23,0	23,0
N ₂	12,1	4,3
CO ₂	20,0	20,0
CH ₄	9,9	9,9
H ₂ O	0,0	7,8

g) Versuchsbedingungen Temperaturentwicklung (Kap. 5.3.1)

Rohrreaktor: Versuch „Güssing“ mit H₂O (vgl. f), Tabelle, rechte Spalte)
 Katalysator Charge 1, ca. 27 cm³

Plattenreaktor: Versuch Aktivierungsoptimierung (vgl. b), Tabelle, Zeile 6)
 Katalysator Charge 2, ca. 203 cm³

h) Versuchsbedingungen Gastrennungsmembran (Kap. 5.3.2)

Reaktor: Plattenreaktor + Gastrennungsmembran
 Katalysator: (ohne)
 Eduktgas: Produktgasmischung aus Versuch Aktivierungsoptimierung (vgl. b),
 Tabelle, Zeile 6), Mittelwert, über Druckgasflaschen dosiert
 Bedingungen: 100 l h⁻¹, 25-30 °C, drucklos (Überdruck Feedseite 0,55 - 0,65 bar)

i) Versuchsbedingungen Temperaturschwelle (Kap. 6)

Reaktor: Plattenreaktor
 Katalysator: Ni/Al₂O₃, Charge 2
 Aktivierung: 350 °C, 5 bar, 40 Vol.-% H₂
 Methanisierung: 250 °C, 5 bar, 40 l h⁻¹
 3/1: 35 Vol.-% N₂, 41,25 Vol.-% H₂, 13,75 Vol.-% CO, 10 Vol.-% H₂O
 4/1: 26,25 Vol.-% N₂, 55 Vol.-% H₂, 13,75 Vol.-% CO, 5 Vol.-% H₂O

11.6. Berechnungen

a) CO-Umsatz (nach [Kindl 2014])

$$X_{CO} = \frac{c_{CO,in} \cdot c_{N_2,out} - c_{CO,out} \cdot c_{N_2,in}}{c_{CO,in} \cdot c_{N_2,out}}$$

c_x - Konzentration in Vol.-%

Der Umsatz definiert die Menge an umgesetztem, also in der Reaktion zu Produkt umgewandeltem Edukt, in Relation zur eingesetzten Menge des Edukts an. Dieser ist folglich ein Maß für das Ausmaß der Reaktion und für die Aktivität (Umsatz pro Zeiteinheit) eines Katalysators [Rechetilowski 2015].

b) CH₄-Selektivität (nach [Kindl 2014])

$$S_{CH_4} = \frac{c_{CH_4,out} \cdot c_{N_2,in}}{c_{CO,in} \cdot c_{N_2,out} - c_{CO,out} \cdot c_{N_2,in}}$$

Die Selektivität ergibt sich aus der gebildeten Menge eines bestimmten Produktes in Relation zur umgesetzten Menge des jeweiligen Eduktes. Diese ist somit ein Maß dafür, ob ein Katalysator einen bestimmten Reaktionsweg selektiv begünstigt [Rechetilowski 2015].

c) CO₂-Selektivität

$$S_{CO_2} = \frac{c_{CO_2,out} \cdot c_{N_2,in}}{c_{CO,in} \cdot c_{N_2,out} - c_{CO,out} \cdot c_{N_2,in}}$$

d) Rest-Selektivität

$$S_{Rest} = 100 \% - S_{CH_4} - S_{CO_2}$$

e) CH₄-Ausbeute (nach [Kindl 2014])

$$Y_{CH_4} = X_{CO} \cdot S_{CH_4}$$

Die Ausbeute eines Reaktionsproduktes ergibt sich aus dem Produkt des Edukt-Umsatzes und der Selektivität des Katalysators gegenüber diesem Reaktionsprodukt [Rechetilowski 2015]. Je mehr Edukt umgesetzt wird und je selektiver der Katalysator einen bestimmten Reaktionsweg begünstigt, desto größer ist die Menge des gebildeten Wunschproduktes und desto größer ist auch die Ausbeute.

f) Gleichgewichtsberechnung (nach [Müller-Erlwein 2015])

Der stoffliche und energetische Endzustand einer Reaktion bzw. eines Reaktionsgleichgewichtes (Gleichgewichtskonstante K) lässt sich bei bekanntem Ausgangszustand und bekannten Reaktionsbedingungen (z. B. Temperatur und Druck) berechnen, ohne dass Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt sein müssen. Wichtige Stoffdaten liegen dabei im Allgemeinen tabelliert vor und sind ohne experimentellen Aufwand zugänglich [Müller-Erlwein 2015].

1 Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta H_R^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0$$

$\Delta H_{f,i}^0$ - Standardbildungsenthalpie (tabelliert)

2 Änderung der spezifischen Wärme

$$\Delta c_p = \sum \nu_i c_{p,i}$$

3 Reaktionsenthalpie bei Temperatur T

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H_R^0 + \int_{T^0}^T \Delta c_p \, dT$$

4 Standardreaktionsentropie

$$\Delta S_R^0 = \sum v_i S_{f,i}^0$$

$S_{f,i}^0$ - Standardbildungsentropie (tabelliert)

5 Reaktionsentropie bei Temperatur T

$$\Delta S_{R,T} = \Delta S_R^0 + \int_{T^0}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

6 Freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G_{R,T} = \Delta H_{R,T} - T \Delta S_{R,T}$$

7 Gleichgewichtskonstante bei Temperatur T

$$\ln K = \frac{-\Delta G_{R,T}}{R T}$$

R - universelle Gaskonstante

$$K = e^{-\Delta G_{R,T} / R T}$$

Der Wert von K gibt die Lage des Gleichgewichtes an. Bei $K > 1$ liegt dieses auf Seiten der Produkte, bei $0 < K < 1$ auf Seiten der Edukte [Riedel 2007].

g) Effektberechnung statistische Versuchsplanung (nach [Siebertz 2010])

Die Wirkung eines Faktors auf das untersuchte System heißt Effekt. Dieser berechnet sich aus den Mittelwerten bei der Einstellung + und der Einstellung – und stellt die mittlere Änderung des Faktors beim Wechsel von + auf – dar [Siebertz 2010].

$$E_x = \frac{\sum \text{Messwerte bei } +}{\text{Anzahl } +} - \frac{\sum \text{Messwerte bei } -}{\text{Anzahl } -}$$

$$E_A = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4}$$

$$E_B = \frac{y_3 + y_4 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6}{4}$$

$$E_C = \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4}$$

Nr. (y)	A - Temperatur in °C	B - Druck in bar	C - c _{H2} in Vol.-%
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

h) Berechnung der Kohlenstoffmenge

Messwert: ppm CO₂

Zielwert: mg C / mg Kat = Gew.-% C

$$\begin{aligned} 1 \text{ ppm CO}_2 &= 0,001 \text{ Vol.-% CO}_2 && \left| \begin{array}{l} \text{Volumenstrom: } 50 \text{ ml min}^{-1} \\ \text{Messzeit: } 5 \text{ min} \\ \text{Gesamt-Volumen: } 250 \text{ ml} \end{array} \right. \\ \hookrightarrow 0,0025 \text{ ml CO}_2 &= 0,00000025 \text{ l CO}_2 && \left| V_m = 22,4 \text{ l mol}^{-1} \right. \\ \hookrightarrow 1,116 \cdot 10^{-8} \text{ mol CO}_2 &\doteq 1,116 \cdot 10^{-8} \text{ mol C} && \left| M_C = 12,0107 \text{ g mol}^{-1} \right. \\ \hookrightarrow 1,34 \text{ g C} &= 0,00134 \text{ mg C} \\ \Rightarrow 1 \text{ ppm CO}_2 &\doteq 0,00134 \text{ mg C} \end{aligned}$$

- Umrechnung der Messwerte in mg C
- Darstellung und Integration der Fläche ergibt Gesamt C
- Division durch Masse Katalysatorprobe ergibt Kohlenstoffbeladung in Gew.-%

11.7. Simulation

a) Allgemeines

Aspen Plus® ist ein computergestütztes Simulationsprogramm, um chemische Prozesse darzustellen, zu optimieren und Leistungsanalysen durchzuführen [Aspen 2012]. Dadurch ist Aspen Plus® ein wichtiges Hilfsmittel für das theoretische Verständnis von Prozessen. Berechnet werden kann z. B. die Gleichgewichtslage eines Prozesses oder eines Teils des Prozesses unter gegebenen Rahmenbedingungen (Temperatur, Druck, Volumenstrom etc.). Die Gleichgewichtskonzentrationen in der Methanisierung und der Wassergas-Shift-Reaktion wurden für unterschiedliche Drücke und Temperaturen berechnet. Dafür wurden die Flüsse der einzelnen Gase gemäß den realen Einstellungen ausgewählt und über einen Mischer zu einem einzigen Gesamtstrom vereinigt. Dieser Gasstrom durchläuft einen Gleichgewichts-Reaktor (Gibbs-Reaktor), in welchem die Reaktionen (1) (CO-Methanisierung) und (2) (Wassergas-Shift-Reaktion) jeweils vorgegeben sind. Druck und Temperatur werden im Reaktor variiert (200 °C - 500 °C bei 5 bar und 1 bar - 15 bar bei 275 °C). Da in der realen Versuchsanlage das Produktgas vor der Analyse getrocknet werden muss (Abb. 43), wird dieses auch in der Simulation mit Hilfe eines Kühlers nachgestellt. Aus dem so erzeugten trockenen Gasgemisch können wiederum CO-Umsatz (X_{CO}) und CH₄-Selektivität (S_{CH_4}) analog zur Auswertung der Real-Daten berechnet werden (Abb. 47).

Aspen Plus® ist außerdem in der Lage, die Arbeit, welche zum Aufheizen oder Abkühlen des Gasstroms notwendig ist, zu berechnen. Auf diese Weise konnten ohne Versuchsaufwand Anhaltspunkte dazu gewonnen werden, wie viel weniger Energie notwendig wäre, um das Gas auf eine bestimmte Temperatur aufzuheizen oder auf einen bestimmten Druck zu komprimieren (Kap. 7).

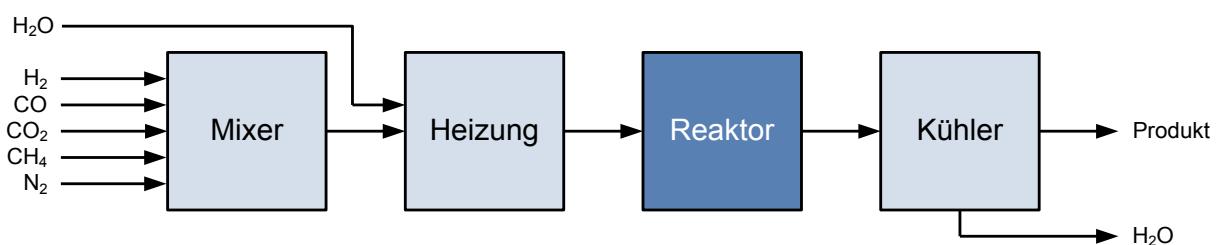
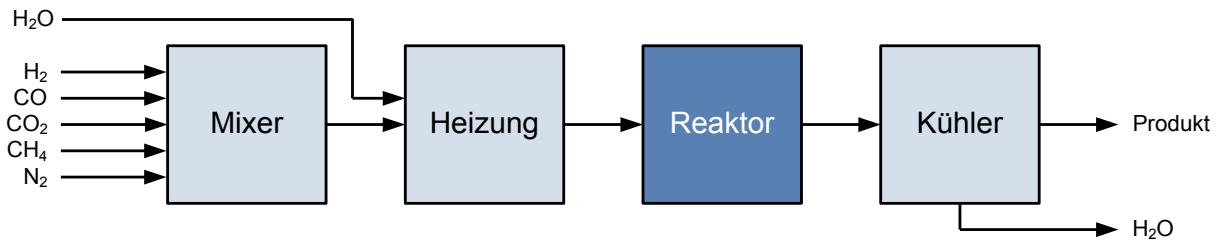


Abb. 47 Allgemeines Konzept der Aspen-Simulationen

b) Simulationsbedingungen

a. Gleichgewicht Methansierung/Wassergas-Shift-Reaktion (Abb. 8)



Komponente	Konzentration in Vol.-%	Volumenstrom in 1 h^{-1}
H ₂	41,25	16,50
CO	13,75	5,50
CO ₂	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,00
N ₂	35,00	14,00
H ₂ O	10,00	4,00
Summe	100	40

Temperatur: 200 – 500 °C, bei konst. 5 bar

Druck: 1 – 15 bar, bei konst. 275 °C

b. Umsatz, Selektivität und Ausbeute im Gleichgewicht (Abb. 9)

Die Werte wurden aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsberechnung gemäß den Berechnungsformeln für X_{CO} , S_{CH_4} und Y_{CH_4} (Kap. 11.6) berechnet.

c. Gleichgewicht Wassergas-Shift-Reaktion (Abb. 17)

Die Berechnungen erfolgten analog zu a. mit dem Unterschied, dass im „Reaktor“ nur die Wassergas-Shift-Reaktion vorgegeben wurde.

d. Gleichgewicht bei $H_2/CO = 4/1$ (Kap. 5.2.1)

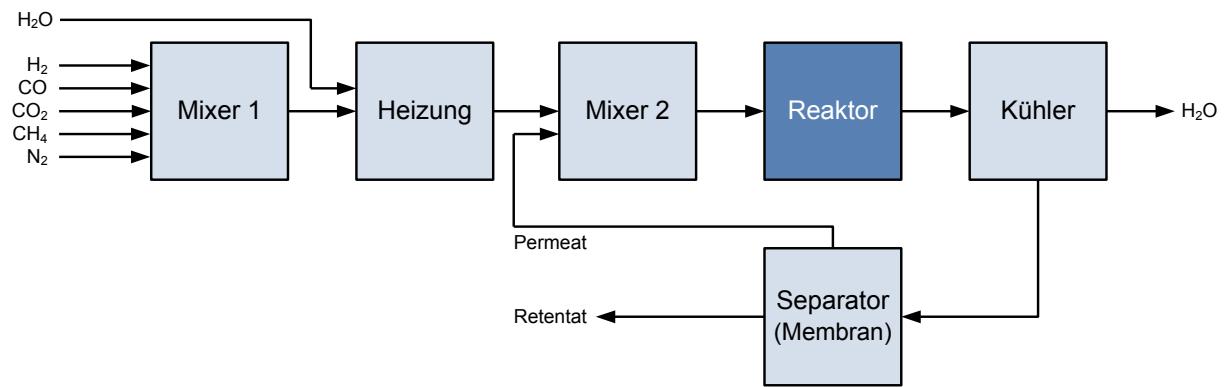
Die Berechnungen erfolgten analog zu a. und b. mit dem Unterschied, dass andere Konzentrationen der Eduktgaskomponenten vorgegeben wurden.

Komponente	Konzentration in Vol.-%	Volumenstrom in 1 h^{-1}
H_2	55,00	22
CO	13,75	5,50
CO_2	0,00	0,00
CH_4	0,00	0,00
N_2	26,25	10,50
H_2O	5,00	2,00
Summe	100	40

Temperatur: $200 - 500\text{ }^\circ\text{C}$, bei konst. 5 bar

Druck: 1 – 15 bar, bei konst. $275\text{ }^\circ\text{C}$

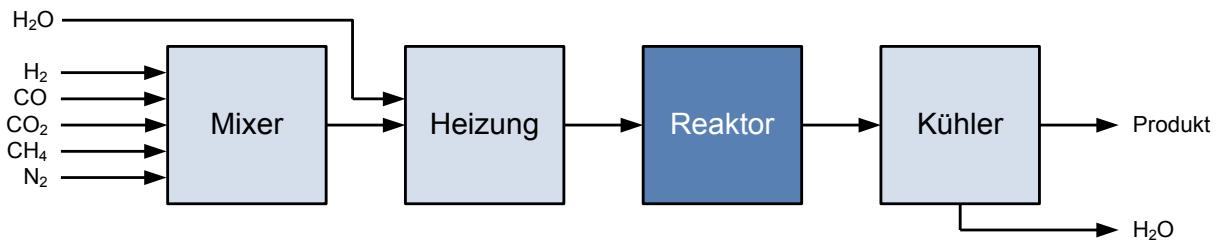
e. Gastrennungsmembran (Kap. 5.3.2)



Als Reaktor wurde hier ein stöchiometrischer Reaktor verwendet, in dem Umsätze und Selektivitäten entsprechend eigener Messwerte vorgegeben werden konnten. Als Vorgabe dienten die Ergebnisse aus den Messreihen 1 (Kap. 5.1.2) und 2 (Kap. 5.1.3). Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte analog zu b. (siehe Kap. 5.3.2).

f. Heizleistung

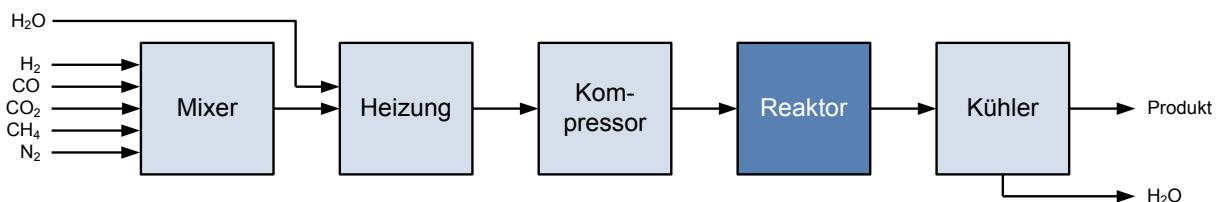
Die Simulation erfolgte auf Grundlage der in Kap. 4 festgelegten Standardbedingungen (Tab. 6). Die Gase (H_2 , CO , N_2) verlassen den Mixer mit Raumtemperatur und werden in der Heizung auf Temperaturen zwischen 200 und 500 °C aufgeheizt. Die Simulation errechnet daraus die notwendige Heizleistung in kJ h^{-1} . Unter der Annahme von 8000 Betriebsstunden pro Jahr und der Umrechnung von kJ in kWh ergibt sich die Leistung in kWh a^{-1} .



Unter der Annahme eines durchschnittlichen Strompreises von $0,08075 \text{ € kWh}^{-1}$ im Jahr 2016 (Industrie, Mittelwert aus Halbjahr 1 und Halbjahr 2) [Eurostat 2017] errechnet sich das monetäre Einsparpotential der Temperatursenkung.

g. Kompressionsleistung

Die Simulation erfolgte analog zu f. mit dem Unterschied, dass in diesem Fall der Druck variiert und die Temperatur konstant gehalten wurde. Das Gasgemisch wird durch die Heizung auf 250 °C erhitzt und anschließend im Kompressor einstufig und isotherm komprimiert. Die Berechnung des Einsparpotentials erfolgte analog zur Heizleistung.



11.8. Analytik

a) Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Temperaturprogrammierte Reduktion dient dazu, das Reduktionsverhalten z. B. eines Katalysators zu untersuchen. Dazu wird dieser mit einem konstanten Wasserstoff-Strom durchspült während die Temperatur gleichzeitig mit einer definierten Rate auf bis zu 1000 °C gesteigert wird. Der Verbrauch an Wasserstoff in Abhängigkeit von der jeweils vorherrschenden Temperatur gibt Auskunft darüber, welche Reduktionsvorgänge auf der Oberfläche des Katalysators ablaufen und damit auch über dessen stoffliche Eigenschaften [Hurst 1982]. Für diese Arbeit wurden 100 g des verwendeten Ni/Al₂O₃-Katalysators in einen Festbett-Quarzreaktor eingefüllt und unter einem konstanten Fluss von 10 ml min⁻¹ eines Gemisches von 5 % H₂ und 95 % Ar mit 10 K min⁻¹ von 100 °C auf 900 °C aufgeheizt.

Der Produktgasstrom wurde mit einem Online-Massenspektrometer (Pfeiffer Omni Star GSD 320 O) analysiert. Der Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 6 dargestellt. Auf Grundlage einer umfangreichen Literaturrecherche konnten die einzelnen Reduktionsvorgänge den unterschiedlichen Nickeloxid-Spezies auf der Katalysatoroberfläche zugeordnet werden (vgl. Tab. 5). Je höher die Temperatur, die notwendig ist, um die Spezies zu reduzieren, desto größer ist deren Wechselwirkung mit dem Trägermaterial. Die Messungen wurden am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. durchgeführt.

b) BET

BET, benannt nach den Entwicklern der Methode S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, ist ein Analyseverfahren zur Bestimmung der Oberflächengröße poröser Materialien [Brunauer 1938]. Gemessen wird das Ausmaß der Adsorption und Desorption eines Gases (meist N₂) unterhalb des Sättigungsdampfdruckes auf der Oberfläche des Analyten. Die sich daraus ergebene Adsorptions-Desorptions-Isotherme ist proportional zur Oberflächengröße. Darüber hinaus können aus den Messdaten das Porenvolumen und der durchschnittliche Poren-durchmesser bestimmt werden.

Die Analyse von jeweils ca. 180 mg Einwaage erfolgte bei 77 K an einem BELSORP-mini II der Firma BEL Japan Inc. am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Die Oberflächengröße wurde aus der Adsorptions-Desorptions-Isotherme in einem Bereich von $0,05 < p/p^0 < 0,3$ relativen N₂-Drucks nach der Formel von Brunauer, Emmett und Teller berechnet.

c) Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)

Die ICP-OES ist eine Variante der optischen Emissions-Spektrometrie (OES), in welcher die Probe mit Hilfe induktiv gekoppelter Hochfrequenz-Plasmen (ICP) energetisch angeregt wird. Die qualitative und quantitative Analyse der Probe erfolgt durch die Detektion der in Folge der Anregung emittierten charakteristischen Strahlungsenergie bei definierter Wellenlänge [Schwedd 2008]. Für die Analyse des Nickelgehaltes (Wellenlänge 231,604 nm) der Ni/Al₂O₃-Katalysatoren musste vor der Analyse ein Aufschluss mit Flusssäure (HF) erfolgen. Die Messungen wurden mit einem icap6300 der Firma Thermo Scientific am Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH durchgeführt.

d) Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie ist ein Verfahren zur Trennung gasförmiger oder (verdampfbarer) flüssiger Komponenten (mobile Phase) mit Hilfe einer Trennsäule, die innen mit einer festen Trennsubstanz (stationäre Phase) beschichtet ist. Die zu trennenden Komponenten werden dabei mit einem Trägergas durch die Säule transportiert. Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkungen (Adsorption/Desorption) der Einzelkomponenten mit der stationären Phase in der Trennsäule. Komponenten mit weniger starken Wechselwirkungen durchwandern die Säule dadurch schneller als andere und werden früher vom Detektor erfasst [Harris 2014].

Zur Analyse der Gaszusammensetzungen vor und hinter dem Reaktor (Edukt und Produkt) stand ein μ GC der Firma Elster (Elster GCM® Microbox II), welches mit einer Carbosphere HT Säule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestückt war, zur Verfügung (Abb. 48). Als Trägergas diente Argon.

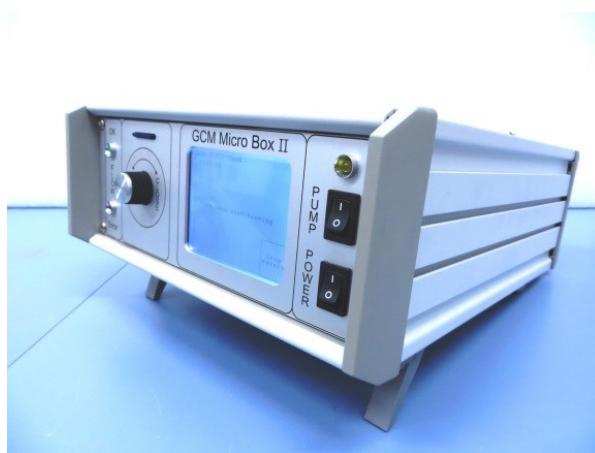


Abb. 48 μ GC zur Gasanalyse (Bild: Michael Schlüter)

e) Massenspektrometrie (MS)

In der Massenspektrometrie werden die zu analysierenden Komponenten meist durch Elektronenbeschuss ionisiert und dabei teilweise fragmentiert. Anschließend werden die so entstandenen Ionen entsprechend ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses (m/z) mittels Magneten aufgetrennt und von einem Detektor quantifiziert [Harris 2014]. Aufgrund spezifischer Antwortsignale, welche tabelliert vorliegen, kann aus den detektierten Fragmenten auf die Zusammensetzung des Analysegases geschlossen werden.

Im Laufe dieser Arbeit wurden Massenspektrometer der Firma Pfeiffer (Omni Star GSD 320 O) für die TPR-Messungen am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. und Hiden Analytical (QGA) für die Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen am Paul Scherrer Institut verwendet.

f) Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektroskopie macht sich die Wechselwirkung zwischen Materie und infraroter Strahlung zu Nutze. Durch diese relativ energiearme Strahlung werden Schwingungen innerhalb der Moleküle oder Rotationen derselben ausgelöst. Die durch die Moleküle absorbierte Strahlung kann im Vergleich zum vollständigen IR-Spektrum in einer Referenzzelle direkt gemessen werden. Dabei muss immer eine Änderung des Dipolmomentes auftreten, wodurch symmetrische Moleküle IR-inaktiv sind [Gey 2015].

Zur Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen wurde ein IR-Spektrometer der Firma Siemens (Ultramat 5E 2R) zur Messung der CO_2 - und CO-Konzentrationen im Produktgas verwendet. Da eine automatische Messwerterfassung mit diesem Gerät nicht möglich war, wurden die Messwerte in 5-Minuten-Intervallen händisch erfasst. Die Messungen wurden am Paul Scherrer Institut durchgeführt.

g) Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Massenabnahme eines Feststoffes in Abhängigkeit von der Temperatur [Harris 2014]. Die Massenabnahme kann durch Trocknung, den Verlust flüchtiger Substanzen bei erhöhten Temperaturen oder auch Reaktionen des Feststoffes mit der gasförmigen Atmosphäre auftreten.

Zur Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen wurde die Probe einem Gasstrom von etwa 5 % O_2 in N_2 ausgesetzt und mit 10 K min^{-1} auf 1000°C aufgeheizt. Durch die Reaktion des

Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff zu CO₂ oder CO verringert sich entsprechend die Masse der Probe. Für die Analyse wurde ein Gerät der Firma Netzsch (STA 449 F3 Jupiter[®]) am Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH verwendet.

h) Rasterelektronenmikroskopie (REM/SEM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. scanning electron microscope | SEM) lassen sich hochaufgelöste Aufnahmen der Oberflächen von Feststoffen erzeugen. Ein durch eine Kathode erzeugter Elektronenstrahl wird durch ein elektromagnetisches Feld beschleunigt und auf die Oberfläche des zu untersuchenden Objektes fokussiert. Je nach Oberflächenbeschaffenheit treten dabei unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Elektronen auf, welche durch den Detektor registriert werden. Durch rasterartiges Absscanen der Oberfläche entsteht die mikroskopische Aufnahme [von Ardenne 1938].

Die Aufnahmen wurden mit einem Hochvakuum-Feldemissionsmikroskop der Firma Carl Zeiss AG (Ultra 55) am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. angefertigt.

12. Literaturquellen

- [AGEB 2016] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., *Energieverbrauch in Deutschland, Daten für das 1.-4. Quartal 2016, 2016*.
- [Albrecht 2017] M. Albrecht, U. Rodemerck, M. Schneider, M. Bröring, D. Baabe, E.V. Kondratenko, *Appl. Catal. B* **2017**, *204*, 119-126.
DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.11.017
- [Alstrup 1995] I. Alstrup, *J. Catal.* **1995**, *151*, 216-225.
DOI: 10.1006/jcat.1995.1023
- [Aranda 2014] G. Aranda, A. van der Drift, R. Smith, *The economy of large scale biomass to substitute natural gas (bioSNG) plants*, ECN-E-14-008, **2014**.
- [Aspen 2012] Aspen Technologie Inc., *Aspen Plus*®, Informationsbroschüre, www.aspentechnology.com/uploadedFiles/Products/Templates/Aspen_Plus.pdf, **2012**, abgerufen am 18.08.2017.
- [Baehr 2008] H.D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 6. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
DOI: 10.1007/978-3-540-87689-2
- [Baerlocher 2007] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.B. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier B.V., **2007**.
ISBN: 978-0-444-53064-6
- [BAFA 2017] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, *ErdgasINFO Februar 2017 (Erdgasimporte)*
http://www.bafa.de/SharedDocs/Kurzmeldungen/DE/Energie/Erdgas/2017_02_erdgasinfo.html, **18.04.2017**.
- [BEE 2017] *Aktualisierung der BEE-Prognose – Entwicklung der Erneuerbaren Energien bis 2020*, Bundesverband Erneuerbare Energien e.V., **20.09.2017**.
- [Baker 2012] R.W. Baker, in *Membrane technology and applications*, John Wiley and Sons Ltd **2012**, 3. Auflage.
DOI: 10.1002/0470020393
- [Bartholomew 1982] C.H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1982**, *24* (1), 67-112.
DOI: 10.1080/03602458208079650

-
- [Bartholomew 2001] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 17-60.
DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7
- [Bolt 1995] P.H. Bolt, F.H.P.M. Habraken, J.W. Geus, *J. Catal.* **1995**, *151* (2), 300-306. DOI: 10.1006/jcat.1995.1031
- [Brunauer 1938] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023
- [Choudhury 2006] M.B.I. Choudhury, S. Ahmed, M.A. Shalabi, T. Inui, *Appl. Catal. A* **2006**, *314*, 47-53. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.08.008
- [Czitrom 1999] V. Czitrom, *Am. Stat.* **1999**, *53*:2, 126-131.
DOI: 10.1080/00031305.1999.10474445
- [Doesburg 1977] E. B. M. Doesburg, S. Orr, J. R. H. Ross, L. L. van Reijen, *J.C.S. Chem. Comm.* **1977**, 734-735.
DOI: 10.1039/C39770000734
- [Dornburg 2001] V. Dornburg, A.P.C. Faaij, *Biomass Bioenergy* **2001**, *21*, 91-108. DOI: 10.1016/S0961-9534(01)00030-7
- [DVGW 2013] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., *Technische Regel – Arbeitsblatt DVGW G 260 (A) Gasbeschaffenheit*, **2013**.
- [EU 2009] *Richtlinie 2009/28/EC des Europäischen Parlamentes und des Rates*, Amtsblatt der Europäischen Union, **2009**.
- [EU 2014] *Richtlinie 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates*, Amtsblatt der Europäischen Union, **2014**.
- [Eurostat 2017] Eurostat, *Preise Elektrizität für Industrieabnehmer, ab 2007 - halbjährliche Daten*, letzte Aktualisierung 08.06.2017
http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg_pc_205&lang=de, **01.09.2017**.
- [Feng 2015] C. Feng, K.C. Khulbe, T. Matsuura, R. Farnood, A.F. Ismail, *J. Membr. Sci. Res.* **2015**, *1*, 49-72.
DOI: 10.22079/jmsr.2015.13530
- [Frick 2014] V. Frick, J. Brelochs, M. Specht, *Fuel Process. Technol.* **2014**, *118*, 156-160. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.08.022
- [Gao 2012] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2358-2368. DOI: 10.1039/C2RA00632D

-
- [Gao 2013] J. Gao, C. Jia, J. Li, M. Zhang, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, *J. Eng. Chem.* **2013**, *22* (6), 919-927.
DOI: 10.1016/S2095-4956(14)60273-4
- [Gao 2015] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22759. DOI: 10.1039/c4ra16114a
- [Garbarino 2014] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 11557-11565.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.111
- [Gey 2015] M.H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2015**.
DOI: 10.1007/978-3-662-46255-3
- [Guerrini 2017] O. Guerrini, Engie SA, *Gasification technologies and their contribution to biomethane development*, Vortrag, EBA Workshop – General Assembly, <http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2017/02/12-ENGIE-OLlivier.pdf>, **08.02.2017**.
- [GP 2017] Göteborgs-Posten, *Göteborg säljer prestigeprojektet Gobigas*, <http://www.gp.se/g%C3%B6teborg-s%C3%A4ljer-prestigeprojektet-gobigas-1.4252022>, **26.04.2017**.
- [Han 2016] X. Han, J. Yang, H. Guo, Z. Qin, S. Zhao, Y. Lu, Z. Li, J. Ren, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 8401-8411.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.160
- [Harms 1980] H. Harms, B. Höhlein, A. Skov, *Chem. Ing. Tech.* **1980**, *52* (6), 504-515. DOI: 10.1002/cite.330520605
- [Harris 2014] D.C. Harris, G. Werner (Hrsg.), T. Werner (Hrsg.), *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**. DOI: 10.1007/978-3-642-37788-4
- [Heyne 2014] S. Heyne, S. Harvey, *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38*, 299-318.
DOI: 10.1002/er.3038
- [Hillebrand 2009] U. Hillebrand, *Stöchiometrie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**. DOI: 10.1007/978-3-642-00460-5
- [Hu 2012] D. Hu, J. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawan, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu, F. Su, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 4875-4886.
DOI: 10.1021/ie300049f

-
- [Hurst 1982] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1982**, 24 (2), 233-309.
DOI: 10.1080/03602458208079654
- [Kaltschmitt 2009] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer (Hrsg.), *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**.
DOI: 10.1007/978-3-540-85095-6
- [Kiendl 2014] I. Kiendl, M. Klemm, A. Clemens, A. Herrman (sic), *Fuel* **2014**, 123, 211-217. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.036
- [Kok 2011] E. Kok, J. Scott, N. Cant, D. Trimm, *Catal. Today* **2011**, 164, 297-301. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.011
- [Kopyscinski 2010] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz, *Fuel* **2010**, 89 (8), 1763-1783. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.027
- [Kosinov 2016] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E.J.M. Hensen, *J. Mem. Sci.* **2016**, 499, 65-79. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.049
- [Lauth 2015] G.J. Lauth, J. Kowalczyk, *Thermodynamik – Eine Einführung*, Springer Spektrum, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2015**, 1. Auflage. DOI: 10.1007/978-3-662-46229-4
- [Leardi 2009] R. Leardi, *Anal. Chim. Acta* **2009**, 652 (1-2), 161-172.
DOI: 10.1016/j.aca.2009.06.015
- [Lundstedt 1998] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, Å. Nyström, J. Pettersen, R. Bergmann, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1998**, 42, 3-40. DOI: 10.1016/S0169-7439(98)00065-3
- [McCarty 1981] J.G. McCarty, D.M. Sheridan, H. Wise, B.J. Wood, in *Hydrocarbon reforming for hydrogen fuel cells, final report prepared for U.S. Department of Energy*, **1981**.
- [Melin 2007] T. Melin, R. Rautenbach, in *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2007**, 3. Auflage. DOI: 10.1007/978-3-540-34328-8
- [Mills 1973] G.A. Mills, F.W. Steffgen, *Catal. Rev.* **1974**, 8 (1), 159-210.
DOI: 10.1080/01614947408071860
- [Moore 1990] J.W. Moore, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, New York, **1990**.
ISBN: 3-11-009941-1

-
- [Müller-Erlwein 2015] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**.
DOI: 10.1007/978-3-658-09396-9
- [Müller-Langer 2015] F. Müller-Langer, M. Klemm, M. Schlüter, in *Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb – Wege zur klimaneutralen Mobilität* (Hrsg. R. van Basshuysen), Springer Fachmedien Wiesbaden **2015**, 128-133.
DOI: 10.1007/978-3-658-07159-2
- [Newsome 1980] D.S. Newsome, *Catal. Rev.* **1980**, *21*:2, 275-318.
DOI: 10.1080/03602458008067535
- [ORF 2016] Österreichischer Rundfunk, *Güssing: Modellregion vor dem Aus*, <http://burgenland.orf.at/news/stories/2797785/>, **20.09.2016**.
- [Panagiotopoulou 2009] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 470-478. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.10.012
- [Peters 2004] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, R.E. West, in *Plant design and economics for chemical engineers*, McGraw-Hill **2004**.
ISBN: 978-0-072-39266-1
- [Powell 1985] J.B. Powell, S.H. Langer, *J. Catal.* **1985**, *94*, 566-569.
DOI: 10.1016/0021-9517(85)90222-2
- [Pucker 2012] J. Pucker, R. Zwart, G. Jungmeier, *Biomass Bioenergy* **2012**, *38*, 95-101. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.02.040
- [Rehling 2011] B. Rehling, H. Hofbauer, R. Rauch, C. Aichernig, *Biomass Conv. Bioref.*, **2011**, *1*, 111-119. DOI: 10.1007/s13399-011-0013-3
- [Reschetilowski 2015] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2015**.
DOI: 10.1007/978-3-662-46984-2
- [Riedel 2007] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin **2007**. ISBN: 978-3-11-018903-2
- [Rönsch 2009] S. Rönsch, F. Müller-Langer, M. Kaltschmitt, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81* (9), 1417-1428. DOI: 10.1002/cite.200900041
- [Rönsch 2011] S. Rönsch, A. Ortwein, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83* (8), 1200-1208. DOI: 10.1002/cite.201100013
- [Rönsch 2012] S. Rönsch, M. Kaltschmitt, *Biomass Conv. Bioref.* **2012**, *2* (4), 285-296. DOI: 10.1007/s13399-012-0048-0

-
- [Rönsch 2014] S. Rönsch, M. Zeymer, S. Majer, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86* (10), 1678-1689. DOI: 10.1002/cite.201400047
- [Rönsch 2016] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* **2016**, *166*, 276-296. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111
- [Rostrup-Nielsen 2007] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested, *Appl. Catal. A* **2007**, *330*, 134-138. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.015
- [Sabatier 1902] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *Compt. Rend.* **1902**, *134*, 689-691.
- [Saito 1980] M. Saito, R.B. Anderson, *J. Catal.* **1980**, *63*, 438-446. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90098-6
- [Schildhauer 2016] T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, *Synthetic natural gas from coal, dry biomass, and power-to-gas applications*, John Wiley & Sons, **2016**, 97-106. DOI: 10.1002/9781119191339.ch1
- [Schlüter 2017] M. Schlüter, M. Albrecht, M. Sündermann, S. Rönsch, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40* (9), 1685-1692. DOI: 10.1002/ceat.201600440
- [Schneider 2013] J. Schneider, S. Matthischke, D. Hirsch, U. Trommler, S. Rönsch, in *Charakterisierung von Katalysatoren für die Umwandlung von Synthesegas aus Biomasse in Methan*, Poster, ProcessNet Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 6.-8. Mai 2013
- [Schuler 1998] H. Schuler, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, *70*, 1249-1264. DOI: 10.1002/cite.330701004
- [Schulz 1999] H. Schulz, *Appl. Catal. A* **1999**, *186* (1-2), 3-12. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00160-X
- [Schwedt 2008] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**. ISBN: 978-3-527-31206-1
- [Seglin 1975] L. Seglin, R. Geosits, *Adv. Chem.* **1975**, *146*, 1, 1-30. DOI: 10.1021/ba-1975-0146.ch001
- [Sehested 2005] J. Sehested, S. Dahl, J. Jacobsen, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2432-2438. DOI: 10.1021/jp040239s
- [Shen 2001] W.-J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **2001**, *213*, 225-232. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00465-3

-
- [Shi 2009] X.-R. Shi, H. Jiao, K. Hermann, J. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *312*, 7-17. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.06.025
- [Siebertz 2010] K. Siebertz, D. van Bedder, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung – Design of Experiment (DoE)*, Ed. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
DOI: 10.1007/978-3-642-05493-8
- [Trimm 1977] D.L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1977**, *16* (1), 155-189.
DOI: 10.1080/03602457708079636
- [Vannice 1976] M.A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1976**, *14* (1), 153-191.
DOI: 10.1080/03602457608073410
- [von Ardenne 1938] M. v. Ardenne, *ZS. f. Phys.* **1938**, *109* (9), 553-572.
DOI: 10.1007/BF01341584
- [Watson 1980] G.H. Watson, *Report number ICTIS/TR 09*, IEA Coal Research, London **1980**. ISBN 92-9029-053-6
- [Weatherbee 1982] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* **1982**, *77* (2), 460-472. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90186-5
- [Wohlrab 2011] S. Wohlrab, T. Meyer, M. Stöhr, C. Hecker, U. Lubenau, A. Oßmann, *J. Mem. Sci.* **2011**, *369*, 96-104.
DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.052
- [Zhang 2000] Y. Zhang, W. Chu, W. Cao, C. Luo, X. Wen, K. Zhou, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2000**, *20* (1), 137-144.
DOI: 10.1023/A:1006978012228
- [Zhao 2012] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, D. Fang, *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 34-38. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.10.010

13. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung	Inhalt	Seite
1	Produktionspfad Bio-SNG	2
2	Struktur der Arbeit	5
3	Aktive Metalle für die Methanisierung	9
4	Prinzip der heterogenen Katalyse	11
5	SEM-Aufnahme Katalysator	16
6	TPR-Profil Katalysator	18
7	Vorversuche im Plattenreaktor	21
8	Gleichgewicht von Methanisierung und Wassergas-Shift-Reaktion	23
9	Gleichgewicht von Methanisierung und Wassergas-Shift-Reaktion (X, S, Y)	24
10	Struktur der Hauptversuche	26
11	System „Katalysator-Reduzierung“	27
12	Versuchsraum statistische Versuchsplanung	29
13	Ergebnisse Messreihe 1	31
14	Effekte Messreihe 1	34
15	Ergebnisse Messreihe 2	38
16	Effekte Messreihe 2	41
17	Gleichgewicht Wassergas-Shift-Reaktion	44
18	Selektivitäten bei $H_2/CO = 3/1$ und $4/1$	46
19	Katalysatorbett und Probennahme Plattenreaktor	47
20	Optischer Vergleich der Proben	48
21	Kohlenstoffmenge	49
22	Kohlenstoffmodifikationen (Übersicht)	52
23	Kohlenstoffmodifikationen (Analyse)	53
24	Ternäres Diagramm zur Kohlenstoffablagerungswahrscheinlichkeit	55
25	Versuch reale Gaszusammensetzung („Güssing“)	57
26	Selektivitäten Versuch reale Gaszusammensetzung („Güssing“)	58
27	TG-Messung Versuch reale Gaszusammensetzung („Güssing“)	59

Abbildung	Inhalt	Seite
28	Rohrreaktor und Temperaturentwicklung	62
29	Temperaturverteilung Rohrreaktor	63
30	Plattenreaktor und Temperaturentwicklung	64
31	Temperaturverteilung Plattenreaktor	65
32	Konzept Eduktrückführung	67
33	Schema Gastrennungsmembran	68
34	REM-Aufnahme Zeolith-Membran	72
35	Methan-Abtrennung Membran	72
36	Ergebnisvergleich mit den Vorversuchen	74
37	Ergebnisvergleich mit Messreihe 1 und 2	76
38	Ergebnisvergleich Selektivitäten	77
39	Ergebnisvergleich Methanisierung bei 250 °C	77
40	Heizleistung	80
41	Kompressionsleistung	81
42	Vergleich Temperatur- und Drucksenkung	82
43	Fließbild Versuchsanlage	107
44	Fließbild Membranmodul	109
45	Photo Membranmodul	110
46	Fließbild Kohlenstoffanalytik	110
47	Konzept Computersimulation	121
48	Photo µGC zur Gasanalyse	126

Tabelle	Inhalt	Seite
1	Anlagenübersicht Bio-SNG Produktion	3
2	Reaktionsmechanismus	12
3	BET-Analyse	17
4	ICP-OES-Analyse	18
5	TPR-Analyse	19
6	Standardbedingungen Methanisierung	22
7	Versuchsplan Aktivierungsoptimierung	29
8	Effekte X _{CO} (Messreihe 1)	33
9	Effekte S _{CH4} (Messreihe 1)	33
10	Wechselwirkungseffekte	35
11	Haupt- und Wechselwirkungseffekte (Messreihe 1)	36
12	Effekte X _{CO} (Messreihe 1)	40
13	Effekte S _{CH4} (Messreihe 1)	40
14	Wechselwirkungseffekte (Messreihe 1)	42
15	Haupt- und Wechselwirkungseffekte (Messreihe 1)	45
16	Proben Kohlenstoffanalytik	48
17	Kohlenstoffmodifikationen (Übersicht)	51
18	Kohlenstoffmodifikationen (Analyse)	53
19	Gaszusammensetzung „Güssing“	56
20	Moleküldurchmesser	69
21	Vergleich Simulations- und Messwerte	70
22	Vergleich Simulations- und Messwerte Membran	71
23	Versuchsbedingungen Methanisierung 250 °C	75
24	Reaktortypen im Versuchsstand	108

14. Akademischer Lebenslauf

Promotion

11/2013 – 10/2017	UNIVERSITÄT ROSTOCK Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Institut für Chemie, Arbeitsgruppe Festkörperchemie Prof. Dr. Martin Köckerling -und- DBFZ - DEUTSCHES BIOMASSEFORSCHUNGZENTRUM GEMEINNÜTZIGE GMBH Bereich Bioraffinerien, Arbeitsgruppe Synthesegastechnologien Prof. Dr. Stefan Rönsch
Abschluss	Doktor (Dr. rer. nat.)
Titel der Arbeit	<i>"Die Niedertemperatursynthese von Methan in Thermoöl-temperierten Plattenreaktoren"</i>

Studium

10/2007 – 09/2012	UNIVERSITÄT ROSTOCK Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Institut für Chemie -und- LEIBNIZ-INSTITUT FÜR KATALYSE E.V. (LIKAT) Bereich Innovative Methoden und Technologien in der Katalyse, Arbeitsgruppe Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik PD Dr. Evgenii Kondratenko
Abschluss	Diplom-Chemiker
Titel der Arbeit	<i>"Untersuchungen zur Oxidativen Kopplung von Methan auf Grundlage mathematischer Vorhersagemodelle"</i>

Schulischer Werdegang

1998 – 2007	CANISIUS KOLLEG, Berlin-Tiergarten
Abschluss	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

15. Veröffentlichungen

Publikationen in Fachbüchern und -zeitschriften (Auswahl)

F. Müller-Langer, M. Klemm, M. Schlüter: Synthetisches Methan aus Biomasse. In: Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb: Wege zur klimaneutralen Mobilität, R. van Basshuysen (Hrsg.), Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**, 128–133. ISBN 978-3-658-07158-5

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

M. Schlüter, M. Albrecht, M. Sündermann, S. Rönsch, Low-temperature CO methanation in oil-tempered plate reactors by optimization of catalyst activation conditions, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, 40 (9), 1685-1692. DOI: 10.1002/ceat.201600440

Poster

M. Schlüter, S. Rönsch: Optimierung der Katalysatoraktivierung zur Anwendung in der Niedertemperatursynthese von Methan, Poster, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Energieverfahrenstechnik und Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Frankfurt a. M., **2016**. (deutsch)

M. Schlüter, S. Rönsch: Optimization of catalyst activation for low temperature methanation, Poster, 3rd International Conference on Renewable Energy Gas Technology (Regatec), Malmö, **2016**. (englisch)

Vorträge (Auswahl)

M. Schlüter, I. Kiendl, M. Klemm: Methanation studies with a high pressure fixed bed tube reactor, Effect of nitrogen dilution on the hydrogenation of carbon monoxide, 2. TMFB International Conference, Eurogress, Aachen, Germany, **2014**. (englisch)

M. Schlüter, S. Rönsch: Optimierung der Katalysatoraktivierung zur Anwendung in der Niedertemperatursynthese von Methan, Kurzvortrag, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Energieverfahrenstechnik und Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Frankfurt a. M., **2016**. (deutsch)

M. Schlüter, S. Rönsch: Methansynthese unter milden Bedingungen für dezentrale Anwendungen, Vortrag, 10. Rostocker Bioenergieforum, Rostock, **2016**. (deutsch)