

Nejc Klopčič, B.Sc.

# **Optimierung eines Power-to-Gas Systems bestehend aus reversiblen Hochtemperaturbrennstoffzellen und Methanisierungsreaktor**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Maschinenbau

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuerin

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Vanja Subotic, BSc  
Institut für Wärmetechnik

Beurteiler

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer  
Institut für Wärmetechnik

Graz, im Dezember 2019

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG** *AFFIDAVIT*

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

*I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.*

---

Datum / Date

---

Unterschrift / Signature

# KURZFASSUNG

Titel: Optimierung eines Power-to-Gas Systems bestehend aus reversiblen Hochtemperaturbrennstoffzellen und Methanisierungsreaktor

Autor: Nejc Klopčič

1. Stichwort: reversible Festoxidbrennstoffzelle
2. Stichwort: Methanisierungsrate, Reaktor
3. Stichwort: Investitionskosten, Nutzungsdauer

Reversible Festoxidbrennstoffzellen ermöglichen in einer Einheit sowohl die Erzeugung elektrischer Energie aus einem Brennstoff als auch die Umwandlung elektrischer Energie in chemische Energie und die Speicherung dieser in Form von Wasserstoff. Beide Betriebsarten weisen hohe Wirkungsgrade auf. Das beim Elektrolysebetrieb entstandene Synthesegas kann in einem Reaktor weiter zu Methan umgewandelt werden und ins Erdgasnetz eingespeist werden.

Für die Optimierung solcher Systeme sind Kenntnisse über die auftretenden Prozesse von hoher Bedeutung. Komplexe Zusammenhänge können mithilfe von physikalischen Modellen untersucht werden. In dieser Arbeit wurden Modelle für den Elektrolyse- und Brennstoffzellenbetrieb der RSOC, die Reaktionsraten der Methanisierung und für chemische Reaktoren aufgestellt. Für die Methanisierungsraten gibt es momentan keine Modelle, die breite Betriebsbereiche abdecken können. Die Simulationsergebnisse liefern vergleichbare Werte zu den Werten aus experimentellen Untersuchungen. Es wurden mehrere Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Betriebstemperaturen und -drücken simuliert, um die Einflüsse zu untersuchen und die besten Betriebsbedingungen zu finden.

Zum jetzigen Zeitpunkt sind die Investitionskosten noch relativ hoch, da es sich bei der RSOC um eine relativ neue Technologie handelt und die Produktmengen im kleinen Rahmen sind. Zusätzlich sind die Nutzungsdauern von RSOC Stacks aufgrund der Degradation begrenzt. Laut Meinung von Experten sind in naher Zukunft niedrigere Kosten und längere Lebensdauern zu erwarten.

# ABSTRACT

Title: Optimization of a Power-to-Gas system consisting of reversible high-temperature fuel cells and methanation reactor

Author: Nejc Klopčič

1<sup>st</sup> keyword: reversible solid oxide cell

2<sup>nd</sup> keyword: methanation rate, reactor

3<sup>rd</sup> keyword: investment costs, lifetime

Reversible solid oxide fuel cells (RSOC) allow for electrical power generation from fuel and the reverse operation of converting electrical energy to chemical energy and storage in the form of hydrogen in a single unit. Both types of operation are highly efficient. Furthermore, the syngas from the operation in electrolysis mode can be further converted to methane by coupling a methanation unit after the RSOC stack. The resulting methane can be fed to the RSOC stack in fuel cell mode or fed to and stored in the gas grid.

For optimal operation of such systems, extensive knowledge of the processes involved is required. The complex interactions involved can be investigated with the help of scientific and mathematical models. In the course of this thesis, models for the RSOC in fuel cell and electrolysis mode, the reaction rates for the methanation reaction and the chemical reactor were developed. The biggest challenge was the choice of appropriate models for the methanation rate which should cover a wide range of operational conditions. The simulation results were in good agreement with experimental data found in the literature. A wide range of gas compositions, temperatures and pressures was simulated with the goal of understanding the effects of these conditions.

At the current times the investment costs are relatively high, especially since the RSOC technology is still in early stages of development and as such has low production numbers and market presence. The lifetime of RSOC is currently also limited due to degradation phenomena. Experts, however, predict significantly lower investment costs and increased lifetimes in the near future.

## VORWORT

Vor Ihnen liegt die Masterarbeit » Optimierung eines Power-to-Gas Systems bestehend aus reversiblen Hochtemperaturbrennstoffzellen und Methanisierungsreaktor «, die im Rahmen des Abschlusses meines Maschinenbaustudiums an der TU Graz entstanden ist.

Ich möchte die Gelegenheit nutzen und mich bei meiner Betreuerin, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Vanja Subotić, für die Beratung, kritische Diskussionen und die Bereitstellung der Ressourcen bedanken.

Ein außerordentlicher Dank gilt meinen Eltern, die mich während des Studiums unterstützt haben und mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht haben.

Graz, 8.12.2019

Nejc Klopčič

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b>1</b>
1.1	Ziele der Masterarbeit	2
1.2	Inhaltsübersicht	3
<b>2</b>	<b><u>GRUNDLAGEN</u></b>	<b>4</b>
2.1	<b>Aufbau und Funktionsweise der SOFC</b>	<b>4</b>
2.1.1	Elektrolyt	5
2.1.2	Elektroden	6
2.1.2.1	Anode	6
2.1.2.2	Kathode	7
2.1.3	Interkonnektor	7
2.2	<b>Bauformen</b>	<b>8</b>
2.2.1	Tubulare SOFC	8
2.2.2	Monolitische Bauform	9
2.2.3	Planare SOFC	10
2.3	<b>Thermodynamik</b>	<b>10</b>
2.3.1	Reaktionsgleichungen	10
2.3.1.1	Wasserstoff	11
2.3.1.2	Kohlenwasserstoffe	12
2.3.1.3	Kohlenmonoxid	13
2.3.2	Gibbs'sche Enthalpie und die Nernst-Spannung	13
2.3.3	Chemisches Gleichgewicht	17
2.3.4	Reaktionskinetik	18
2.3.3.1	Die Reaktionsordnung	19
2.3.3.2	Dynamisches Gleichgewicht	20
2.3.3.3	Katalysator	21
2.3.3.4	Oberflächenreaktionen und Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus	22
2.4	<b>Strom-/Spannungscharakteristika</b>	<b>25</b>
2.5	<b>Verlustmechanismen</b>	<b>26</b>
2.5.1	Ohm'sche Verluste	26
2.5.2	Aktivierungsverluste	26
2.5.3	Konzentrationsverluste	26
2.6	<b>Degradation</b>	<b>27</b>
2.6.1	Kohlenstoffablagerungen	28
2.6.2	Kohlenstoff Entfernung	30
2.7	<b>Reversibler Betrieb als SOEC</b>	<b>31</b>
2.7.1	Elektrolyse	31
2.7.2	RSOC-System	32
2.8	<b>Methanisierung</b>	<b>34</b>
2.8.1	Die Reaktion	34
2.8.2	Reaktionsmechanismen und Kinetik	35
2.8.3	Katalysatorauswahl	37
2.8.4	Reaktortypen	38
2.8.4.1	Festbettreaktor	39
2.8.4.2	Wirbelbettreaktor	40
2.8.4.3	Strukturierter Reaktor	42
2.9	<b>Gesamtsystem RSOC-Reaktor</b>	<b>44</b>

<b>2.10 Wirkungsgrade und Kennzahlen</b>	<b>45</b>
2.10.1 Brennstoffzellenbetrieb	45
2.10.2 Elektrolysebetrieb	45
2.10.3 Reaktor	46
2.10.4 ReSOC-System	47

### **3 MODELLBILDUNG** **48**

---

<b>3.1 Co-Elektrolyse Modell</b>	<b>48</b>
3.1.1 Die Energiegleichung	50
<b>3.2 SOFC-Modell</b>	<b>51</b>
<b>3.3 Modellierung der Reaktionsraten</b>	<b>53</b>
3.3.1 CO <sub>2</sub> -Methanisierung	55
3.3.2 CO-Methanisierung	63
<b>3.4 Festbettreaktor Modell</b>	<b>71</b>
<b>3.5 Wirbelbettreaktor Modell</b>	<b>74</b>
3.5.1 Hydrodynamik	76
3.5.2 Thermodynamik	78
<b>3.6 Gesamtsystem</b>	<b>80</b>

### **4 SIMULATIONSERGEBNISSE** **83**

---

<b>4.1 Co-Elektrolyse im SOEC-Betrieb</b>	<b>83</b>
4.1.1 Modellvalidierung	83
4.1.2 Einfluss der Gaszusammensetzung	85
4.1.3 Temperatureinfluss	88
<b>4.2 SOFC Betrieb</b>	<b>90</b>
4.2.1 Modellvalidierung	90
4.2.2 Einfluss der Gaszusammensetzung	92
4.2.3 Temperatureinfluss	94
<b>4.3 Reaktionsraten</b>	<b>96</b>
4.3.1 CO <sub>2</sub> -Methanisierung	96
4.3.2 CO-Methanisierung	111
4.3.3 Vergleich einiger Ansätze	134
4.3.4 Katalysatoreinfluss	136
4.3.5 Zusammenfassung	137
<b>4.4 Festbettreaktor</b>	<b>138</b>
4.4.1 Validierung	138
4.4.2 Einfluss der Wasser-Gas-Shift-Reaktion	141
4.4.3 Einfluss Reaktionsrate	142
4.4.4 Isothermer Betrieb	145
4.4.5 Temperatureinfluss	146
4.4.6 Zugabe von Inertgas N <sub>2</sub>	147
4.4.7 Durchmesser und Volumenstrom Einfluss	148
4.4.8 Einfluss der Gaszusammensetzung	149
4.4.9 CO <sub>2</sub> -Methanisierung	150
<b>4.5 Wirbelbettreaktor</b>	<b>151</b>
4.5.1 Validierung	151
4.5.2 Reaktionsraten	154
4.5.3 Diffusionskoeffizient	155
4.5.4 Temperatureinfluss	155
4.5.5 Druckeinfluss	156
4.5.6 Durchmesser	157
4.5.7 Gaszusammensetzungen	157

4.5.8 CO <sub>2</sub> -Methanisierung	158
<b>4.6 Gesamtsystem</b>	<b>159</b>
<b><u>5 TECHNO-ÖKONOMISCHE ANALYSE</u></b>	<b><u>164</u></b>
5.1 Modell und Komponenten	164
5.2 Kostenschätzung	165
5.2.1 RSOC-System	165
5.2.2 Methanisierungsreaktor	167
5.2.3 Sonstige anfallende Kosten	168
5.2.4 Betriebskosten	169
5.2.5 Gesamtkosten	169
5.2.6 Analyse des Nutzens	170
5.3 Simulationsergebnisse	171
<b><u>6 SCHLUSSFOLGERUNGEN</u></b>	<b><u>177</u></b>
<b><u>7 SYMBOLVERZEICHNIS</u></b>	<b><u>181</u></b>
<b><u>8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u></b>	<b><u>184</u></b>
<b><u>9 TABELLENVERZEICHNIS</u></b>	<b><u>187</u></b>
<b><u>10 LITERATURVERZEICHNIS</u></b>	<b><u>188</u></b>
<b><u>11 BILDERQUELLEN</u></b>	<b><u>200</u></b>

## 1 EINLEITUNG

Festoxidbrennstoffzellen (englisch: solid oxide fuel cells, SOFCs) sind eine relativ neue Technologie zur Stromgewinnung und Energieumwandlung, die viele Vorteile bieten und in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen werden. Die Vorteile beinhalten unter anderem einen hohen Wirkungsgrad, niedrige Emissionen, lange Laufzeiten und flexible Kraftstoffe. Die Zellen können auch im sogenannten Elektrolysebetrieb reversibel betrieben werden, wo unter Stromzufuhr aus Wasserdampf der Kraftstoff Wasserstoff entsteht. Die elektrische Energie wird als chemische Energie in Form des Brenngases gespeichert (Power-to-Gas). Auch diese Betriebsart hat die selben Vorteile wie der Brennstoffzellenbetrieb. Wegen der Kraftstoffflexibilität kann daher im Elektrolysebetrieb auch das unerwünschte Treibhausgas Kohlendioxid unter Stromzufuhr in Kohlenmonoxid umgewandelt werden. Durch Kombination beider Betriebsarten in einem Gerät ist eine starke Absenkung der Kosten möglich. So kann in einem Gerät je nach Betriebsart die elektrische Energie erzeugt werden (SOFC-Betrieb) oder in chemische Energie in Form von Brennstoff umgewandelt und gespeichert werden (SOEC-Betrieb). Durch gleichzeitige Elektrolyse von Wasserdampf und Kohlendioxid, auch Co-Elektrolyse genannt, wird sogenanntes Synthesegas erzeugt. Durch Ankopplung eines chemischen Reaktors kann das Synthesegas weiter zu Erdgas (Methan) umgewandelt und in das Erdgasnetz gespeichert werden. Besonders interessant ist die Verwendung von unregelmäßiger Wind- und Sonnenenergie für die Co-Elektrolyse und folgender Umwandlung und Speicherung in Form von Erdgas. In Deutschland ist zum Beispiel die Speicherkapazität des Erdgasnetzes laut Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik um einige hundertfach höher als die des Stromnetzes. So wird beim Stromüberangebot die elektrische Energie in Form chemischer Energie gespeichert und kann bei Strommangel unter anderem durch den Brennstoffzellenbetrieb wieder in das Stromnetz eingespeist werden. [80, 228, 230]

## 1.1 Ziele der Masterarbeit

Das Hauptziel dieser Masterarbeit ist die Untersuchung eines Systems bestehend aus einer reversiblen Festoxidbrennstoffzelle (RSOC) und einem Methanisierungsreaktor.

Zuerst wurden dafür die Teilsysteme RSOC und Reaktor getrennt voneinander untersucht. Da die RSOC sowohl als Brennstoffzelle zur Energieerzeugung als auch als Elektrolysezelle zur Wasserstoffherzeugung betrieben werden kann, wurden auch die beiden Betriebsarten separat behandelt.

Es wurden mathematische Modelle für den SOFC- und SOEC-Betrieb aufgestellt; danach erfolgte die Simulation bei verschiedenen Stromdichten, Temperaturen und Gaszusammensetzungen mit dem Ziel, das Verhalten zu untersuchen.

Das zweite Ziel war, ein geeignetes Modell für die Methanisierungsreaktion zu finden. Zurzeit gibt es in der Literatur kein einheitliches Modell; die meisten der am häufigsten auftretenden Modelle sind auf einen sehr begrenzten Anwendungsbereich angepasst. Es wurden mehrere Modelle simuliert. Vergleiche mit der Literatur ermöglichen es, jene auszusuchen, die den größten Umfang an Betriebsbedingungen abdecken. Die Reaktionsraten wurden bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Gaszusammensetzungen simuliert.

Die nächste Herausforderung war es mathematische Modelle für den chemischen Reaktor aufzustellen. Dafür wurden Modelle für drei Reaktortypen aufgestellt: Festbettreaktor, Wirbelschichtreaktor und strukturierter Reaktor. Neben den Betriebsbedingungen wurden auch Einflüsse der Parameter wie die Reaktorgeometrie und die Auswahl der Reaktionsrate untersucht.

Durch die Kombination der Einzelmodelle zu einem Gesamtmodell war das Ziel die besten Betriebsbedingungen für das RSOC-System und den Reaktor zu finden, um die höchste Methanausbeute am Reaktorausstritt zu bekommen.

Die letzte Herausforderung bestand darin, die Investitionskosten und die laufenden Kosten für ein solches System abzuschätzen, mit dem Ziel, die Wirtschaftlichkeit zu analysieren. Da die Kosten stark abhängig von der Größe des Systems sind, war es nötig, Kostenfunktionen aufzustellen. Ein weiteres Problem stellt die Tatsache dar, dass RSOC-Systeme eine neue Technologie sind und daher noch keine Großanwendungen am Markt vorhanden sind. Daher beruhen die Kosten nur auf Schätzungen von Experten und weisen einen hohen Unsicherheitsfaktor auf.

## 1.2 Inhaltsübersicht

Die für diese Masterarbeit wichtigen theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 2 beschrieben. Zunächst erfolgt die Erläuterung der Grundlagen und der Funktionsweise der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC). Hauptthemen bilden die Thermodynamik und die Elektrochemie, wo die Themen Reaktionsenthalpie, Reaktionsrate und chemisches Gleichgewicht beschrieben werden. Als nächstes werden reversibel als Elektrolyseur betriebene Brennstoffzellen (SOECs) und RSOC-Systeme, die entweder als SOFC oder SOEC betrieben werden können, behandelt. Weitere wichtige Themen sind die Methanisierungsreaktion zur Erzeugung von Methan und verschiedene Reaktoren, in denen die Reaktion stattfinden kann. Schließlich werden noch Gesamtsysteme bestehend aus einer RSOC und einem Reaktor kurz beschrieben.

Im dritten Kapitel werden die Modelle und Gleichungen für die SOFC, SOEC, Reaktionsraten und verschiedene Reaktoren aufgestellt und beschrieben. Besonders für die Reaktionsraten gibt es bis jetzt in der Literatur keinen einheitlichen Ansatz, deswegen wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichem Grad an Komplexität aus der Literatur ausgesucht. Die Modelle der Teilsysteme werden zu einem Gesamtsystem verbunden.

Die Simulationsergebnisse der Modelle aus dem dritten Kapitel werden in Kapitel 4 diskutiert. Parameter wie Temperatur, Druck und Gaszusammensetzungen wurden variiert; weiters wurde deren Einfluss untersucht. Die 23 Ansätze für die Reaktionsrate wurden bei einem breiten Spektrum an Betriebsbedingungen simuliert. Ebenso erfolgte die Analyse der Anwendbarkeit bei der Modellierung der Reaktoren. Das Gesamtsystem wurde analysiert und die Bedingungen für die besten Methanausbeuten wurden untersucht.

Zum Schluss erfolgt in Kapitel 5 eine techno-ökonomische Analyse des Gesamtsystems. Dabei wurden Kostenfunktionen für das RSOC-System, den Reaktor, Wärmetauscher und andere nötige Komponenten aufgestellt, die jeweils von der Systemgröße abhängen. Zusätzlich wurden noch laufende Betriebskosten geschätzt. Der Nutzen des Gesamtsystems ist die elektrische Leistung im SOFC-Betrieb und das erzeugte Methan im SOEC-Betrieb. Daher wird über die Strom- und Gaspreise der Gewinn und aus den Kosten und dem Gewinn die Wirtschaftlichkeit dieser Technologie ermittelt.

## 2 GRUNDLAGEN

In einer Brennstoffzelle wird chemische Energie in einem galvanischen Element durch das regelmäßige Zuführen eines Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel in elektrische Energie umgewandelt. Während des Betriebs wird Brennstoff zusammen mit dem Oxidationsmittel kontinuierlich zugeführt. Da der Strom (und die Wärme) direkt erzeugt werden, ist der Wirkungsgrad nicht durch die Grenzen des Carnot-Prozesses begrenzt. [218]

### 2.1 Aufbau und Funktionsweise der SOFC

Die Hauptkomponenten einer Zelle sind der Elektrolyt, die Anode und die Kathode. Der Elektrolyt aus Feststoff ist zwischen Kathode und Anode positioniert und hat die Aufgabe,  $O^{2-}$ -Ionen zu leiten, leitet aber nicht die Elektronen. Wie in Abbildung 2-1 zu sehen ist, fließt der Strom durch die Zelle durch den externen Stromkreis. An der Anode wird Brennstoff oxidiert; an der Kathode wird Sauerstoff reduziert. [217, 218]

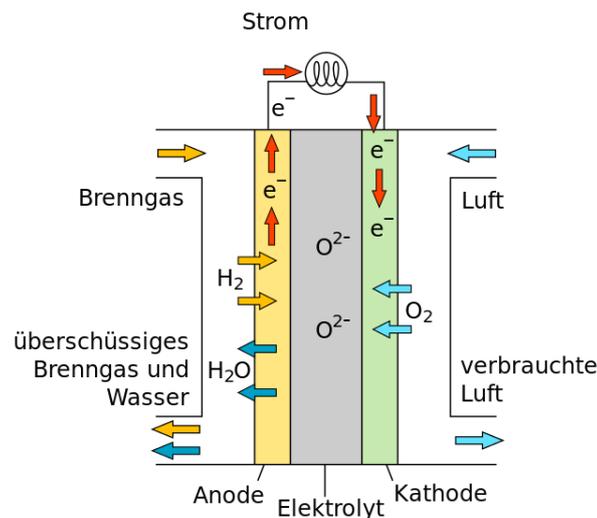


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer SOFC[Abb 2-1]

Um mehr Energie zu erzeugen, können mehrere einzelne Zellen mittels eines Interkonnektors (englisch: interconnect) zu einem Stapel verbunden werden. Wie in Abbildung 2-2 zu sehen, hat der Interkonnektor spezielle Kanäle, damit Luft und Brenngas zur jeweiligen Elektrode kommen.

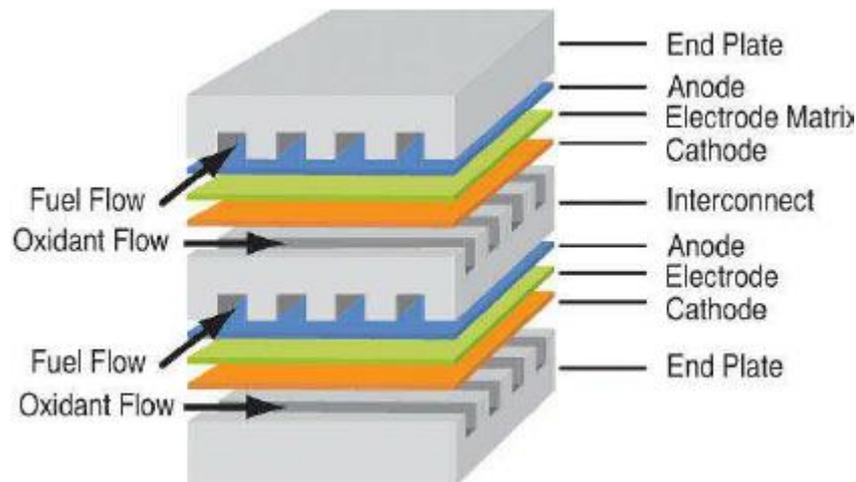


Abbildung 2-2: Stapel mehrerer miteinander verbundener SOFCs [Abb 2-2]

### 2.1.1 Elektrolyt

Elektrolyte werden aus fester Oxidkeramik gebaut. Typische Werkstoffe sind yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), strontium- und magnesiumdotiertes Lanthangalliumoxid. Bei niedrigeren Temperaturen wird gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) verwendet, da es leitfähiger als YSZ ist. Die Nachteile von GDC sind niedrige Leitfähigkeit bei niedrigem Partialdruck von Sauerstoff, niedrigere mechanische Stabilität und erhöhte Kosten für die Beschaffung von Gadolinium. [218]

Wichtige Eigenschaften von Elektrolyten sind:

- hohe Ionenleitfähigkeit, da sonst hohe ohmsche Verluste
- chemische Stabilität
- gute mechanische Eigenschaften
- niedrige Material- und Bearbeitungskosten
- niedrige Stromleitfähigkeit, um Spannungsverluste zu vermeiden

[219]

Zur Herstellung einer dünnen Elektrolytschicht aus YSZ wird eine Beschichtung mit feinem YSZ-Staub auf einer Elektrode aufgetragen und gesintert. Es können auch mehrere Lagen co-gesintert werden, wie der Elektrolyt und eine Elektrode. Die Keramik (z. B. eine Elektrode) kann auch durch Foliengießen und Brennen vorgefertigt und dann mit anderen Schichten im heißen Ofen co-gesintert werden. [219, 251]

Folgende Maßnahmen können dazu beitragen, die Leitfähigkeit von Sauerstoff-Ionen auch bei niedrigen Temperaturen hoch zu halten:

- Verkürzen des Laufweges der Ionen mittels dünner Elektrolytschicht (Widerstand ist proportional zur Länge)
- Kornstruktur mit kleinerem Widerstand, z. B säulenförmige Struktur
- große Querschnittsfläche [218]

### 2.1.2 Elektroden

Eine SOFC besteht aus zwei Elektroden: der Anode und der Kathode. Die wichtigste Eigenschaft beider Elektroden ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit ( $>10 \text{ S cm}^{-1}$ ), damit durch sie Strom überhaupt fließen kann. Auch chemische Stabilität und chemische sowie mechanische Kompatibilität mit dem Elektrolyt sind wichtig. Die Kosten sollten so niedrig wie möglich sein. Weitere wichtige Eigenschaften sind die katalytische Aktivität für Sauerstoff-Dissoziation an der Kathode und die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid (bzw. anderen Brennstoffen) an der Anode. [218]

#### 2.1.2.1 Anode

Anodenwerkstoffe müssen mit dem Elektrolyt kompatibel sein und den Transport von Gas, Ionen und Elektronen ermöglichen.

Am häufigsten wird als Werkstoff poröser Nickel-Cermet verwendet, ein Verbundwerkstoff aus Nickel- und Keramik-YSZ. Nickel hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit; der YSZ kann dagegen gut Sauerstoff-Ionen leiten. Die Schicht muss porös sein, damit der Kraftstoff zum Elektrolyt fließen kann. Das Hauptproblem von Ni-YSZ-Cermet sind Größen- und Formveränderungen beim Sintern, die Senkung katalytischer Aktivität durch Kohlenstoffablagerungen bei Verwendung kohlenwasserstoffreicher Kraftstoffe und die Vergiftungsgefahr bei vorhandenen Schwefelunreinheiten. Alternativ kann Cu-YSZ (weniger stabil) oder  $\text{SrTiO}_3$  verwendet werden. [218]

An der Anode wird Wasserstoff mittels durch den Elektrolyt diffundierter  $\text{O}^{2-}$ -Ionen oxidiert, wobei Wärme und Elektrizität erzeugt werden. Bei Kohlenwasserstoffen wird zuerst aus Treibstoff Wasserstoff durch Dampfreformierung erzeugt. Die Reaktion ist endotherm und kühlt die Zelle. [218, 219]

### 2.1.2.2 Kathode

Am häufigsten wird der keramische Werkstoff Lanthan-Strontium-Manganit ((La,Sr)MnO<sub>3</sub> oder auch LSM) verwendet. Der thermische Ausdehnungskoeffizient entspricht dem von YSZ. Strontium erhöht die elektrische Leitfähigkeit, wobei Ionen schlecht geleitet werden. Um chemische Reaktionen zwischen LSM und YSZ zu vermeiden, ist dazwischen eine Schicht aus Cerdioxid angebracht. [218, 219]

### 2.1.3 Interkonnektor

Dieses Bauteil ist in Kontakt mit beiden Elektroden, deswegen muss es gegen Oxidation und Reduktion beständig sein. Es muss auch elektrisch leitfähig sein und ähnliche Eigenschaften wie der Elektrolyt besitzen. Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient muss mit dem Ausdehnungskoeffizient anderer Bauteile kompatibel sein um Spannungen zu vermeiden.

Bei Temperaturen über 800 °C werden keramische Werkstoffe verwendet, wobei bei niedrigeren Temperaturen metallische Werkstoffe zum Einsatz kommen. Am weitesten verbreitet ist LaCrO<sub>3</sub>, der mit Strontium oder Kalzium dotiert ist, um die Leitfähigkeit zu steigern. Die keramischen Werkstoffe sind zwar in Kombination mit einem YSZ-Elektrolyt stabil, verlieren jedoch die Leitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen. Ein weiterer Nachteil sind damit verbundene höhere Kosten. Als metallische Werkstoffe werden hauptsächlich ferritische Stähle und Cr-Legierungen eingesetzt. Sie sind hoch elektrisch und thermisch leitend, haben aber Nachteile wie Zunderentstehung an der metallischen Oberfläche, Kathodenvergiftung und nicht optimaler thermischer Ausdehnungskoeffizient. [218, 220]

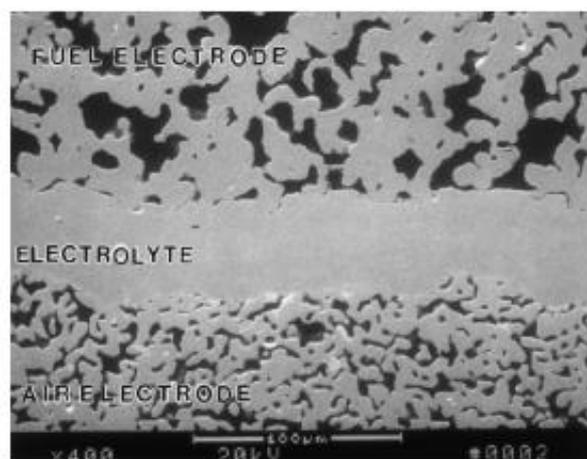


Abbildung 2-3: Mikrostruktur der Querschnittsfläche einer SOFC [218]

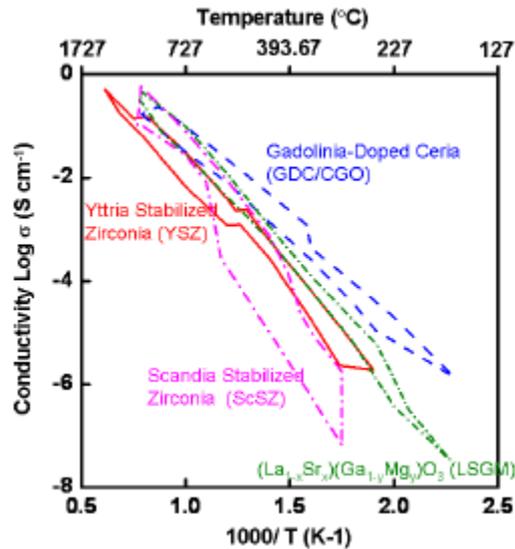


Abbildung 2-4: Leitfähigkeit im Verhältnis von Temperatur [218]

## 2.2 Bauformen

Aufgrund der Bauform unterscheidet man tubulare (röhrenförmige), monolithische und planare (flache) SOFCs. Tubulare SOFCs bieten aus technischer Sicht Vorteile bei der Abdichtung der Elektroden-Gasräume zueinander. Planare SOFCs eignen sich eher für Anwendungen, die hohe volumetrische Leistungsdichten erfordern. Aufgrund der tragenden Struktur wird zwischen elektrolytgestützter und anodengestützter SOFCs differenziert. [220, 251]

### 2.2.1 Tubulare SOFC

Wie in Abbildung 2-5 zu sehen, bestehen tubulare SOFCs aus einer Anode, einer Kathode, einem Elektrolyt und einem Interkonnektor. Der Luftstrom wird durch das Rohr geblasen, und der Treibstoff fließt auf der Außenseite. Vorteilhaft ist der niedrige Aufwand für das Dichten. Nachteile sind die begrenzte Diffusion des Gases und die niedrige Leistungsdichte, ebenso wie hohe Kosten und der Fertigungsaufwand. SOFCs sind die einzigen Brennstoffzellen mit einer tubularen Bauform. [220, 221]

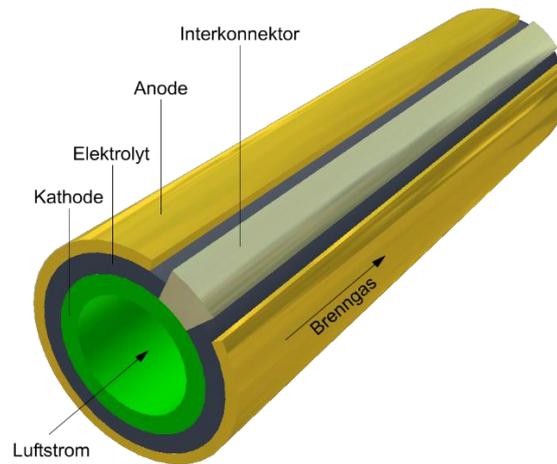


Abbildung 2-5: Tubulare SOFC [Abb 2-5]

### 2.2.2 Monolithische Bauform

Der Aufbau einer monolithischen SOFC ist in Abbildung 2-6 zu sehen. Gas und Treibstoff können parallel oder quer zueinander fließen. Der Fluss von Gas und Treibstoff ist in Abbildung 2-6a mit einem Pfeil gekennzeichnet, und es ist zu erkennen, dass die Stoffe parallel zueinander fließen. Quer zueinander fließendes Gas und Treibstoff sind in Abbildung 2-6b dargestellt. Die Stoffe fließen durch Öffnungen im Interkonnekt. Die Bauform ist sehr kompakt, kann aber bei verschiedenen Wärmedehnungen einzelner Komponenten zum Zellenbruch führen. Ein weiterer Nachteil ist die aufwendigere Fertigung. [218]

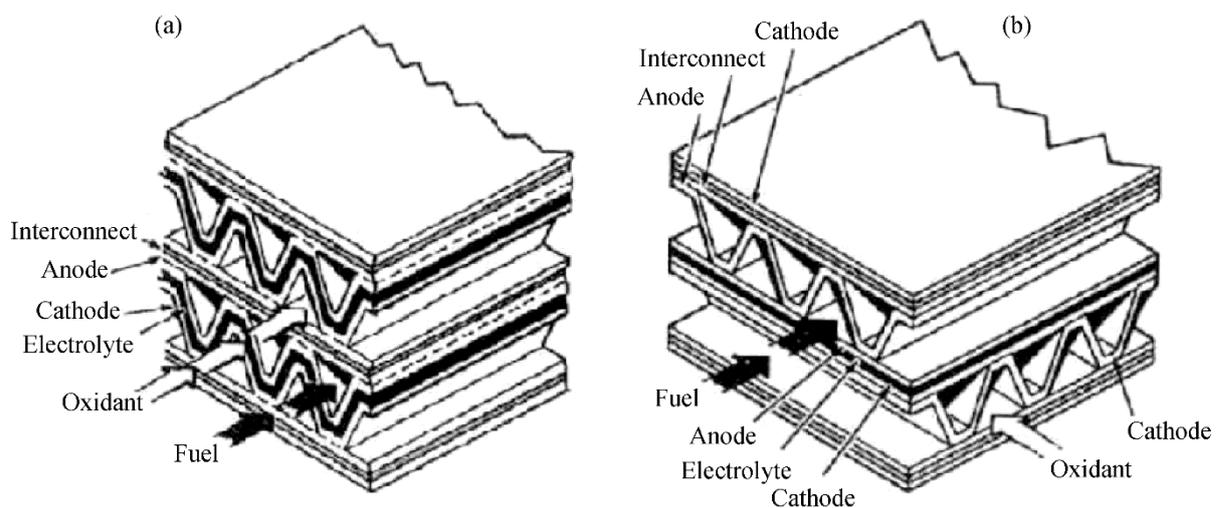


Abbildung 2-6: Monolithische Bauform, wo die Stoffe quer zueinander fließen [Abb 2-6]

### 2.2.3 Planare SOFC

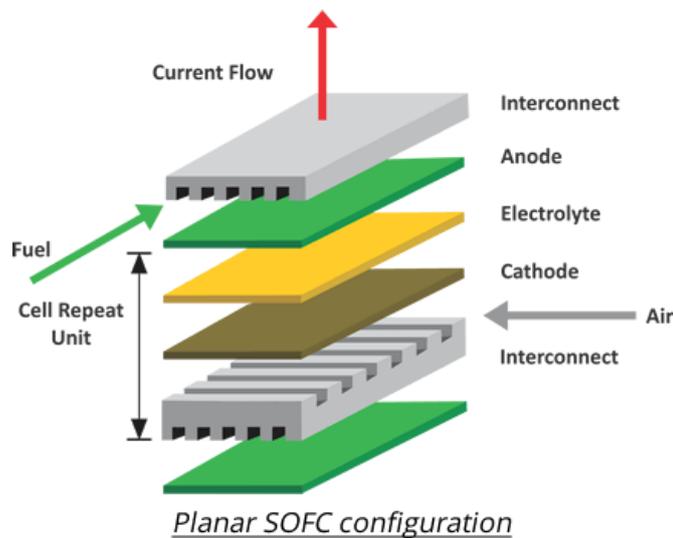


Abbildung 2-7: Planare SOFC [Abb 2-7]

Wie durch Pfeile in Abbildung 2-7 markiert, fließen Gas und Treibstoff durch Kanäle im Interkonnekt. Diese Bauform wird am häufigsten in der Industrie benutzt.

Die planaren SOFC haben durch die großen Flächen eine hohe Leistungsdichte. Die Bauform ist einfach und eignet sich gut für das Verbinden mehrerer SOFC in ein Stack. Die Hauptprobleme sind das Dichten und die Kontaktierung. [218, 220, 221]

## 2.3 Thermodynamik

### 2.3.1 Reaktionsgleichungen

In einer Brennstoffzelle kommt es zu Oxidations- und Reduktionsreaktionen an den Elektroden. Theoretisch könnte eine Brennstoffzelle mit mehreren verschiedenen Gas- und Brennstoffkombinationen betrieben werden, wo einer als Oxidationsmittel dient und der andere als Reduzent. Die Brennstoffflexibilität bei SOFC ist ein großer Vorteil gegenüber Verbrennungskraftmaschinen. Praktisch konzentriert man sich auf leicht verfügbare Brennstoffe, vor allem auf Wasserstoff und Synthesegas. Als Oxidationsmittel dient Sauerstoff aus der Luft. [215, 216]

### 2.3.1.1 Wasserstoff

Die vollständige Gleichung für Wasserstoff lautet:



Kathodenreaktion:



Sauerstoff nimmt zwei Elektronen auf und wird reduziert. Dabei wird die Kathode positiv geladen. Die Sauerstoff-Ionen diffundieren in den Elektrolyt und bewegen sich Richtung Anode.

Anodenreaktion:



Wasserstoff wird oxidiert und gibt zwei Elektronen an der Anode ab. Die Elektronen bewegen sich durch den externen Abnehmer zur positiv geladenen Kathode und verrichten elektrische Arbeit. Der oben beschriebene Prozess ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Die Bewegungsrichtungen der Elektronen,  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und der Edukt- und Produktgase sind mit Pfeilen dargestellt. Im rechten Bild ist der genaue Ablauf an der Dreiphasengrenze zwischen Anode, Elektrolyt und Gasphase zu sehen.

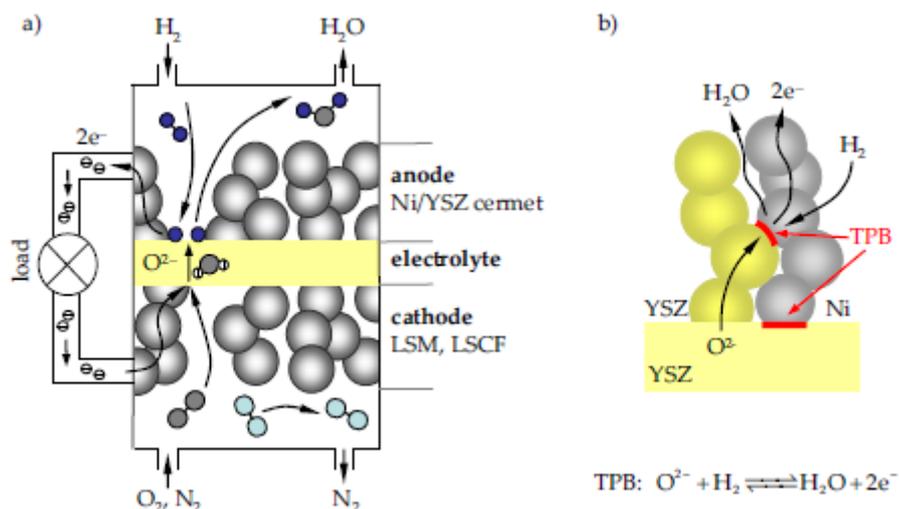


Abbildung 2-8: Funktionsweise der SOFC: a) Elektronenfluss b) die Reaktion an der Dreiphasengrenze (TPB-Three Phase Boundary) [92]

### 2.3.1.2 Kohlenwasserstoffe

Bei Treibstoffen, die Kohlenwasserstoff enthalten (Erdgas), muss der Dampf zuerst reformiert werden. Dies kann intern oder extern erfolgen. Beim externen Reformierer wird Methan in Wasserstoff und Kohlenmonoxid verarbeitet. Bei der indirekten Reformierung erfolgen dagegen sowohl die exotherme Oxidationsreaktion als auch die endotherme Dampfreformierung in der gleichen Einheit. Die interne Variante ist effizient, es gibt aber Probleme mit Kohlenstoffablagerungen an der Anode, die den Wirkungsgrad senken. [218]

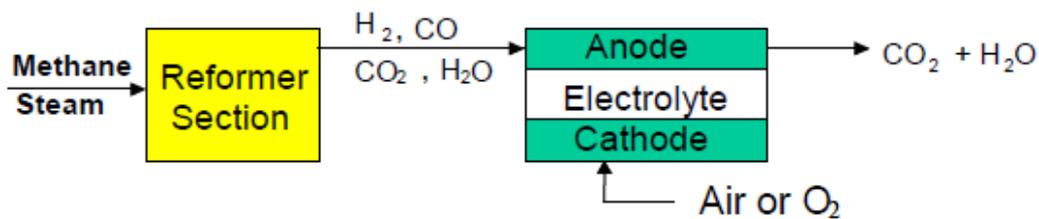


Abbildung 2-9: Externes Reformieren [218]

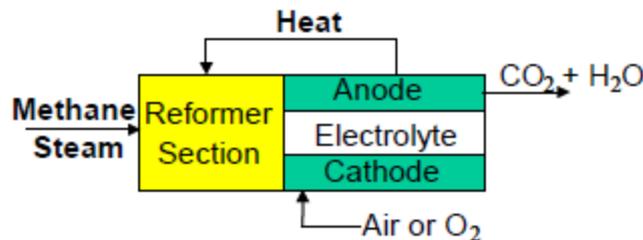
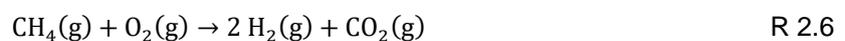
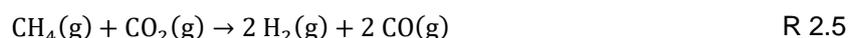
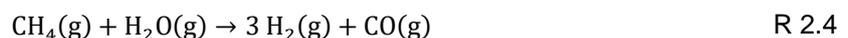


Abbildung 2-10: Internes Reformieren [218]

Abbildung 2-9 zeigt ein Schema für das externe Reformieren, wo Methan zuerst außerhalb der SOFC in Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Kohlendioxid verarbeitet wird. In Abbildung 2-10 ist der Reformierer Teil der SOFC; das Methan wird intern verarbeitet. Dabei wird im Reformierer die in der SOFC entstandene Wärme als Energiequelle benutzt.



### 2.3.1.3 Kohlenmonoxid

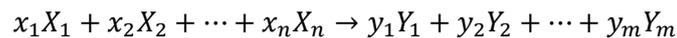
Alternativ zu Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, kann auch Kohlenmonoxid als Brenngas für den Brennstoffzellenbetrieb verwendet werden. Hauptvorteil gegenüber Wasserstoff sind die niedrigeren Kosten und der niedrigere Aufwand zur Vorbereitung des Brenngases. Nachteile sind die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit und die größere Gefahr der Bildung von Kohlenstoffablagerungen. [85]

Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



### 2.3.2 Gibbs'sche Enthalpie und die Nernst-Spannung

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H(T, p)$  einer chemischen Reaktion in der Form



mit  $x_i, y_i$  als stöchiometrische Koeffizienten und den Spezies  $X_i, Y_i$  berechnet sich mit der Gleichung:

$$\Delta_R H(T, p) = \sum_i^m y_i \cdot \Delta_B H_{Y_i}(T, p) - \sum_i^n x_i \cdot \Delta_B H_{X_i}(T, p) \quad \text{Gl. 2.1}$$

$\Delta_B H(T, p)$  ist die Bildungsenthalpie der Spezies. In der Literatur wird für die stöchiometrischen Koeffizienten der griechische Buchstabe  $\nu$  (Nu) verwendet. Laut Vereinbarung haben die Koeffizienten der Produkte ein positives und die Koeffizienten der Edukte ein negatives Vorzeichen. [216] Es lässt sich also schreiben:

$$\Delta_R H(T, p) = \sum_i^{\text{Edukte+Produkte}} \nu_{st,i} \cdot \Delta_B H_i(T, p) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Reaktionsenthalpie beschreibt die notwendige Wärmezufuhr/-abfuhr für den Ablauf der chemischen Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Für  $\Delta_R H(T, p) < 0$  wird Wärme angegeben; man nennt die Reaktion exotherm. Für  $\Delta_R H(T, p) > 0$  muss dagegen Wärme zugeführt werden, damit die Reaktion ablaufen kann; die Reaktion wird endotherm genannt.

Die Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen (273.15 K, 1 bar) wird als Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0$  bezeichnet. In der Chemie wird meistens die molare Reaktionsenthalpie verwendet, bei der die Reaktionsenthalpie auf die Stoffmengen der zugrunde

gelegten Reaktionsgleichung (vgl. Umsatzvariable und Formelumsatz) bezogen wird. Die Einheit der molaren Reaktionsenthalpie ist dementsprechend Joule pro Mol. [216]

Die Reaktionsenthalpie ist temperaturabhängig und ergibt sich wie folgt:

$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_i^N \nu_{st,i} \cdot C_{p,i}(T) \right) dT \quad \text{Gl. 2.3}$$

$C_{p,i}(T)$  ist die spezifische Wärmekapazität bei isobarer Zustandsänderung der Spezies  $i$  und kann aus Tabellen entnommen werden. [216]

Analog zur Reaktionsenthalpie kann die Reaktionsentropie definiert werden. Die Gleichung lautet:

$$\Delta_R S(T, p) = \sum_i^N \nu_{st,i} \cdot S_i(T, p) \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die molare Entropie  $S_i$  bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur kann aus der Entropie bei Standardbedingungen wie folgt berechnet werden:

$$S_i(T, p) = S_i^0(T^0, p^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT - R \cdot \ln \frac{p}{p^0} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$R$  ist die Gaskonstante und hat den Wert  $8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Somit ergibt sich für die Druckabhängigkeit die Gleichung:

$$\Delta_R S(T, p) = \Delta_R S^0(T, p^0) - R \cdot \ln \left( \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_{st,i}} \right) \quad \text{Gl. 2.6}$$

Der Term  $\prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_{st,i}} = K$  wird Gleichgewichtskonstante genannt. [216]

Mit der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie lässt sich nun die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie wie unten folgend berechnen:

$$\Delta_R G(T, p) = \Delta_R H(T, p) - T \cdot \Delta_R S(T, p) = -W_{max} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Das ist die maximale vom System leistbare Arbeit. Die Differenz zur Reaktionsenthalpie entspricht der Wärme, die im reversiblen Ersatzprozess zu- oder abgeführt werden muss.

Bei Brennstoffzellen kann diese Arbeit in Form elektrischer Energie abgegeben werden und ergibt sich pro Mol der ablaufenden Reaktion als

$$W = U \cdot n_{el} \cdot F \quad \text{Gl. 2.8}$$

$U$  ist die theoretische Spannung,  $n_{el}$  ist die Anzahl an der Reaktion beteiligter Elektronen und  $F = 96485,3 \text{ C/mol}$  die Faraday'sche Konstante.

Setzt man die Gleichungen 2.7 und 2.8 gleich und löst nach  $U$  bekommt man

$$U_N = -\frac{\Delta_R G(T, p)}{n_{el} \cdot F} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Diese ideale Spannung wird auch Nernst-Spannung genannt und bezeichnet die theoretische Spannung bei den tatsächlichen Bedingungen. [216]

Die Spannung bei den Standardbedingungen heißt Standardzellspannung und berechnet sich wie folgt:

$$U_0 = -\frac{\Delta_R G(T^0, p^0)}{n_{el} \cdot F} \quad \text{Gl. 2.10}$$

Analog zur Nernst-Spannung kann die Heizwertspannung mit der Reaktionsenthalpie anstatt der freien Enthalpie berechnet werden mit

$$U_H = -\frac{\Delta_R H(T, p)}{n_{el} \cdot F} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Das ist die Spannung, bei der die reversible Wärme zu 0 wird. Sie wird auch thermoneutrale Spannung genannt. [216]

Die Nernst-Spannung kann mit folgender Gleichung aus der Standardzellspannung berechnet werden:

$$U_N = U_0 - \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln\left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{st,i}}\right) \quad \text{Gl. 2.12}$$

Die Werte für die Standardreaktionsenthalpie, Entropie und Gibbs'sche Energie beim Brennstoffzellenbetrieb mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan sind in der Tabelle 2-1 angegeben. Angegeben sind auch die Nernst-Spannungen bei 25 und 1000 °C. Die Verläufe der

Nernst-Spannung über die Zelltemperatur sind in Abbildung 2-11 zu sehen. Die Nernst-Spannungen sinken mit steigender Temperatur außer bei Methan, wo die Spannung konstant ist. Kohlenmonoxid und Wasserstoff haben bei typischen Betriebstemperaturen einen Wert zwischen 1.1 und 0.9 V. Die Nernst-Spannung steigt mit dem Gesamtdruck. [215, 216]

Tabelle 2-1: Standardreaktionsenthalpien, Entropien und Gibbs'sche Enthalpien für verschiedene Brenngase für die SOFC [241]

Fuel	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
$\Delta^r H^0$ in kJ/mol	-241.82	-282.99	-802.31
$\Delta^r S^0$ in J/(mol K)	-44.37	-86.41	-5.13
$\Delta^r G^0$ in kJ/mol	-228.59	-257.23	-800.68
$\Delta^r G^*$ at 1000 °C, 1 bar in kJ/mol	-185.33	-172.98	-795.68
$n^{el}$	2	2	8
$V^0$ in V	1.185	1.333	1.037
$V^*$ at 1000 °C, 1 bar in V	0.960	0.896	1.031
$\ln(K)$ at 0.1 bar	1.1513	1.1513	0
$\ln(K)$ at 10 bar	-1.1513	-1.1513	0
$V^*$ at 25 °C, 0.1 bar in V	1.170	1.318	1.037
$V^*$ at 1000 °C, 0.1 bar in V	0.897	0.833	1.031
$V^*$ at 25 °C, 10 bar in V	1.199	1.348	1.037
$V^*$ at 1000 °C, 10 bar in V	1.024	0.960	1.031

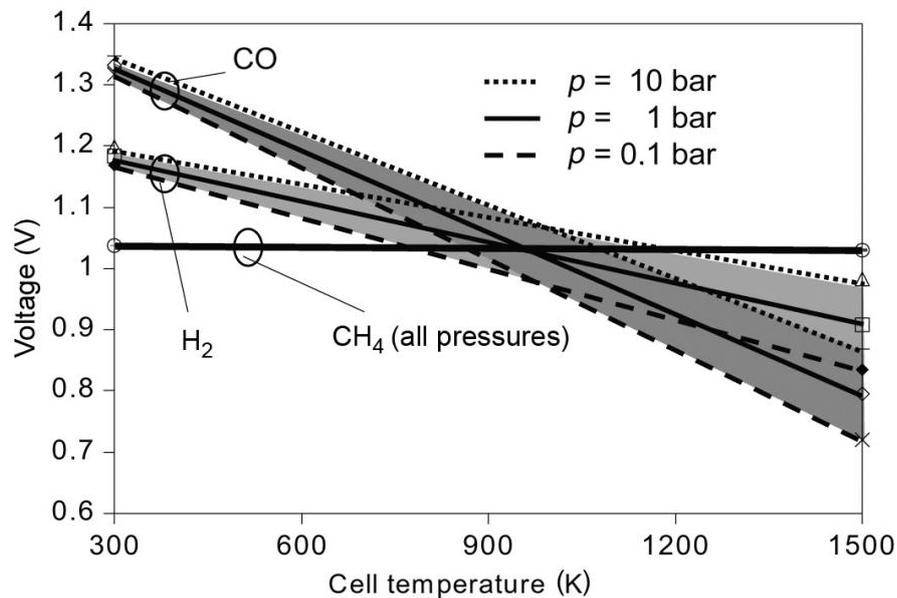


Abbildung 2-11: Verlauf der Nernst-Spannungen für CO, H<sub>2</sub> und Methan bei verschiedenen Drücken über die Zelltemperatur [241]

### 2.3.3 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen können je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck etc.) in beide Richtungen ablaufen. In der Praxis treten im Reaktionsgemisch alle Komponenten der Edukte sowie Produkte auf, wobei sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Die Konzentrationen der Komponenten ändern sich nicht mehr mit der Zeit. Neben den Hauptkomponenten können auch Zwischenprodukte und Radikale im Reaktionsgemisch anwesend sein. [216]

Die Bedingung für chemisches Gleichgewicht ist, dass die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion zu 0 wird.

$$\Delta_R G(T, p) = \Delta_R G^0(T, p^0) + R \cdot T \cdot \ln\left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{st,i}}\right) = 0 \quad \text{Gl. 2.13}$$

Daraus folgt:

$$\frac{-\Delta_R G^0(T, p^0)}{R \cdot T} = \ln\left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{st,i}}\right) = \ln K_p \quad \text{Gl. 2.14}$$

Schließlich kann die thermodynamische Gleichgewichtskonstante wie folgt ausgedrückt werden:

$$K_p(T) = e^{\frac{-\Delta_R G^0(T, p^0)}{R \cdot T}} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{st,i}} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Obwohl die Gleichgewichtskonstante eine reine Temperaturfunktion ist, ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Fall einer Änderung der Molmenge bei der Reaktion vom Gesamtdruck des Systems abhängig.

Da die Konstante einen endlichen Wert hat, sagt das Massenwirkungsgesetz, dass eine Reaktion nie vollständig ablaufen kann. Bei kleinen Werten  $\ll 1$  der Konstante überwiegen Edukte und bei großen Werten  $\gg 1$  die Produkte. [216]

Für das chemische Gleichgewicht des Systems gilt das Prinzip von Le Chatelier. Es besagt, dass sich bei einem Zwang auf das System das Gleichgewicht so verschiebt, dass es die Wirkung des Zwangs minimiert. [216]

Bei einer Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des höheren Energiebedarfes. Bei einer exothermen Reaktion entstehen daher mehr Edukte, und die Gleichgewichtskonstante wird mit steigender Temperatur kleiner. Umgekehrt gilt dies für endotherme Reaktionen.

Erhöht man den Druck, indem man das Volumen des Systems verringert, verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Reaktanten mit niedrigerem Raumbedarf. Nimmt die Molzahl und daher der Raumbedarf mit der Reaktion zu, verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der

Edukte. Nimmt die Molzahl ab, verschiebt es sich in Richtung der Produkte. Die Gleichgewichtskonstante als reine Temperaturfunktion bleibt unverändert.

Durch Erhöhung der Konzentration einer Komponente verschiebt sich das Gleichgewicht in jene Richtung, wo diese Komponente nicht vorkommt. [216]

### 2.3.4 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit der Modellierung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Am Anfang besteht das System nur aus Edukten, die sich im Laufe der Reaktion in Produkte entwickeln. Nach einer gewissen Zeit erreicht das Reaktionsgemisch das chemische Gleichgewicht. In technischen Prozessen ist aber nicht immer genügend Zeit zur Verfügung, deshalb kann die Zusammensetzung vom Gleichgewicht abweichen. Im Laufe der Reaktion können auch Zwischenprodukte im Reaktionsgemisch vorhanden sein. Die Reaktionskinetik beschreibt die Zusammensetzung des Gemisches als Funktion der Zeit, daher können zeitliche Verläufe der Mengen der beteiligten Spezies gewonnen werden. Die Stoffmenge wird durch die Konzentration  $C_i = n_i/V$  angegeben. [216]

Die zeitliche Änderung der Konzentration der Komponente X wird als Reaktionsgeschwindigkeit  $r_x$  definiert. Die Konzentration der Edukte nimmt ab  $r_x < 0$  und die der Produkte zu  $r_x > 0$ .

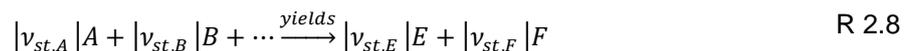
Die Gleichung für die Konzentrationsänderung der Komponente X in mol/m<sup>3</sup>\*s lautet:

$$r_x = \frac{dC_x}{d\tau} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Die Molzahlen der an der Reaktion beteiligten Komponenten stehen aufgrund der Massenerhaltung über die stöchiometrischen Koeffizienten im Verhältnis. Durch die Beziehung der komponentenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit auf den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten kann die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden:

$$r = \frac{r_x}{\nu_{st,x}} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Für eine Reaktion der Form



gilt somit:

$$r = \frac{r_A}{\nu_{st,A}} = \frac{1}{\nu_{st,A}} \frac{dC_A}{d\tau} = \frac{r_B}{\nu_{st,B}} = \frac{1}{\nu_{st,B}} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{r_E}{\nu_{st,E}} = \frac{1}{\nu_{st,E}} \frac{dC_E}{d\tau} = \frac{r_F}{\nu_{st,F}} = \frac{1}{\nu_{st,F}} \frac{dC_F}{d\tau} \quad \text{Gl. 2.18}$$

Folgender Ansatz wird zur Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet:

$$r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_E^e \cdot C_F^f \quad \text{Gl. 2.19}$$

Die Potenzen a, b,.. stehen für die Reaktionsordnung in Bezug auf den jeweiligen Reaktionspartner und k für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion.

k ist stark temperaturabhängig und die Dimension so angepasst, dass dies für die Reaktionsgeschwindigkeit mol/(m<sup>3</sup>·s) ergibt. Der Geschwindigkeitskoeffizient wird nach dem Arrhenius-Ansatz beschrieben.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 2.20}$$

Der präexponentielle Faktor A kann auch temperaturabhängig sein, dann lautet die Gleichung:

$$k = A' \cdot T^b \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 2.21}$$

$E_a$  entspricht der Aktivierungsenergie, die überschritten werden muss, damit die Reaktion erst ablaufen kann. [216]

### 2.3.3.1 Die Reaktionsordnung

Für jede Reaktion lässt sich eine Reaktionsgleichung formulieren, die beschreibt, welche und wie viele Eduktteilchen miteinander reagieren, um eine bestimmte Anzahl Produktteilchen zu bilden. Die partiellen Reaktionsordnungen sind im Allgemeinen nicht gleich dem auftretenden stöchiometrischen Koeffizienten. [216]

#### Reaktion nullter Ordnung

Bei Reaktionen nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner.

$$r = k \quad \text{Gl. 2.22}$$

Die Konzentrationsänderung über die Zeit ist linear. [216]

#### Reaktion erster Ordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im linearen Zusammenhang mit der Konzentration einer Komponente.

$$r = k \cdot C_A \quad \text{Gl. 2.23}$$

Die Konzentrationsänderung über die Zeit ist exponentiell. [216]

### Reaktion erster Ordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration zweier Komponenten. Dieser Reaktionstyp ist am häufigsten.

$$r = k \cdot c_A^2 \quad \text{Gl. 2.24}$$

Zeitverlauf der Konzentrationen bei Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung sind in Abbildung 2-12 zu sehen. Die 0. Ordnung hat einen linearen Verlauf, wobei die 1. und die 2. Ordnung einen exponentiellen Verlauf haben. [216]

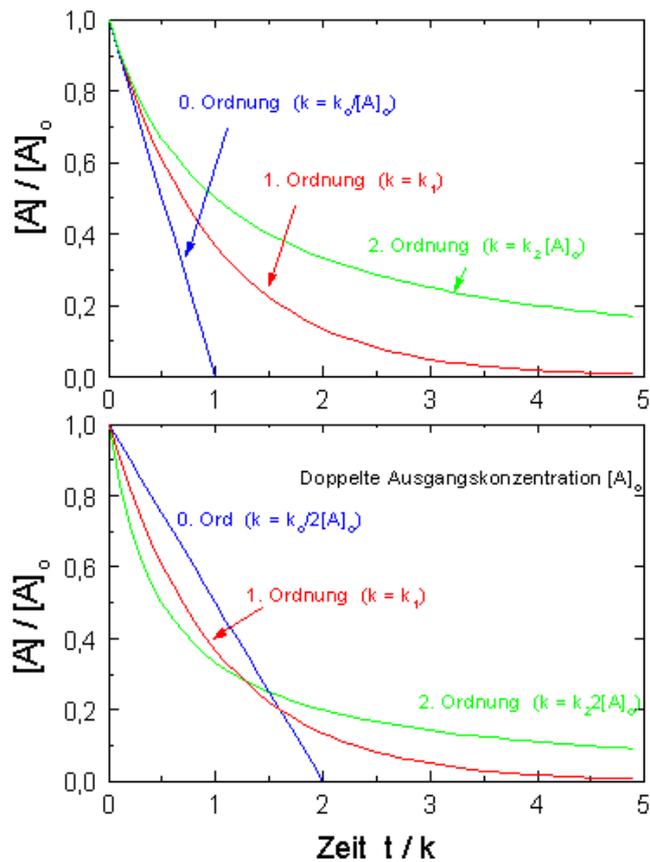
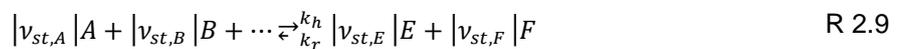


Abbildung 2-12: Zeitverlauf der Konzentrationen bei Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung [Abb 2-12]

### 2.3.3.2 Dynamisches Gleichgewicht

Viele Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen das gebildete Produkt wieder zum Edukt zurück reagieren kann. [216]



Für die Hinreaktion gilt:

$$r_h = -k_h \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad \text{Gl. 2.25}$$

Analog für die Rückreaktion:

$$r_r = k_r \cdot C_E^e \cdot C_F^f \quad \text{Gl. 2.26}$$

Die Gesamtgeschwindigkeit ergibt sich als Summe der Hin-/Rückgeschwindigkeit:

$$r = r_h + r_r = -k_h \cdot C_A^a \cdot C_B^b + k_r \cdot C_E^e \cdot C_F^f \quad \text{Gl. 2.27}$$

Im chemischen Gleichgewicht sind die Hin- und Rückreaktion gleich, und es gilt:

$$r = r_h + r_r = 0 \quad \text{Gl. 2.28}$$

Daraus folgt:

$$\frac{k_h}{k_r} = \frac{C_E^e \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_C \quad \text{Gl. 2.29}$$

$K_C$  ist die im vorigen Kapitel erwähnte Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion. [216]

### 2.3.3.3 Katalysator

Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine chemische Reaktion beschleunigt, ohne dabei verbraucht zu werden. Der Katalysator bildet ein Zwischenprodukt mit den Reaktanten und senkt damit die benötigte Aktivierungsenergie zum Ablauf der chemischen Reaktion. Durch die niedrigere nötige Aktivierungsenergie folgt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Energieniveaus bei einer Reaktion mit und ohne Katalysator sind in Abbildung 2-13 dargestellt. Eine niedrigere Aktivierungsenergie der Edukte bei Verwendung eines Katalysators ist zu sehen. [216]

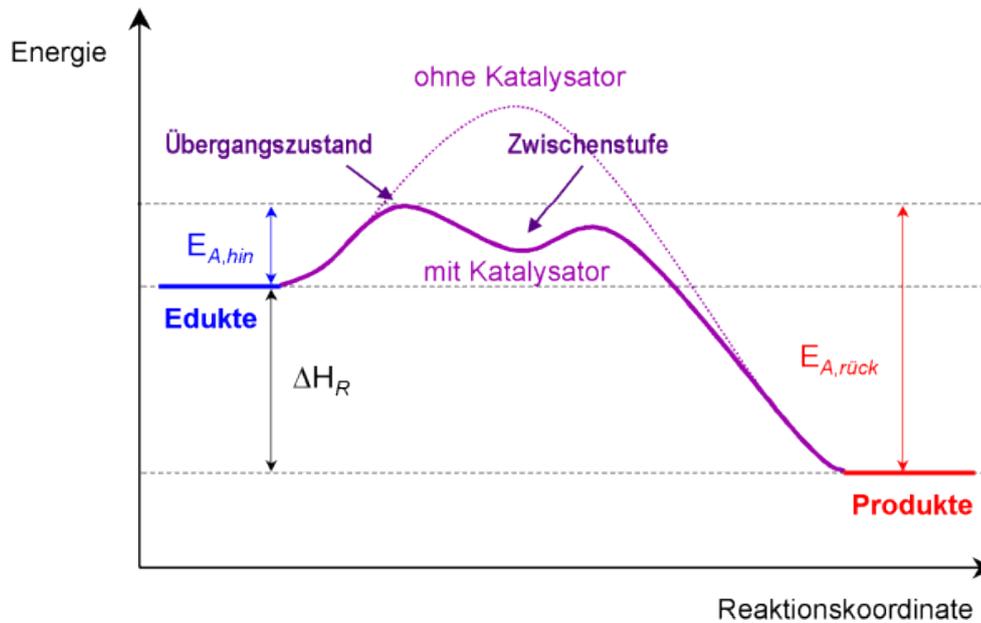
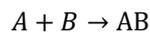


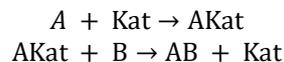
Abbildung 2-13: Senkung der Aktivierungsenergie durch einen Katalysator [Abb 2-13]

Die Reaktion, die ohne Katalysator



R 2.10

lautet, wird in zwei Schritte aufgeteilt:



R 2.11

Sind Katalysator und das Reaktionsgemisch in gleicher Phase, spricht man von homogener Katalyse, sonst handelt es sich um heterogene Katalyse. [216]

### 2.3.3.4 Oberflächenreaktionen und Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus

Oberflächenreaktionen sind chemische Reaktionen, wo wenigstens eine der Teilreaktionen im Reaktionsmechanismus die Adsorption ist. Solche Reaktionen treten bei der heterogenen Katalyse auf. Für diese Arbeit ist jene Art der Reaktion relevant, wo sich zwei Spezies an die Katalysatoroberfläche adsorbieren und dort miteinander reagieren. Die Produkte werden schließlich von der Oberfläche desorbiert. Solche Reaktionen werden mithilfe des Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus modelliert. [34, 245, 246]

Das Langmuir'sche Adsorptionsmodell nimmt an, dass sich der Adsorbat wie ein ideales Gas bei isothermen Bedingungen benimmt.

Die Teilreaktionen lauten wie folgt:



Die zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten sind  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$  für die Ad-/Desorption der Spezies A bzw. B und  $k$  für die chemische Reaktion.

Die Reaktionsrate ergibt sich als:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \cdot C_S^2 \quad \text{Gl. 2.30}$$

mit:

$$\theta_A = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot \theta_E}{k_{-1} + k \cdot C_S \cdot \theta_B} \quad \text{Gl. 2.31}$$

wo  $\theta_E$  den Anteil unbesetzter Adsorptionsstellen auf der Katalysator-Oberfläche darstellt. [245]  
Es gilt:

$$\theta_E + \theta_A + \theta_B = 1 \quad \text{Gl. 2.32}$$

Analog für Spezies B:

$$\theta_B = \frac{k_2 \cdot C_B \cdot \theta_E}{k_{-2} + k \cdot C_S \cdot \theta_A} \quad \text{Gl. 2.33}$$

Unter der Annahme, dass der für die Rate determinierender Teil die Reaktion der adsorbierten Moleküle ist, werden:

$$\theta_A = K_1 \cdot C_A \cdot \theta_E \quad \text{und} \quad K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$$

die Adsorptionskonstanten.

Wird alles eingesetzt, bekommt man:

$$\theta_B = \frac{k_2 \cdot C_B \cdot \theta_E}{k_{-2} + k \cdot C_S \cdot \theta_A} \quad \text{Gl. 2.34}$$

[34, 245, 246]

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Regel komplex, es gibt aber Spezialfälle: [245, 246]

I. Beide Moleküle haben eine niedrige Adsorptionsrate

$1 \gg K_1 \cdot C_A, K_2 \cdot C_B$  und es folgt:

$$r = k \cdot C_s^2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad \text{Gl. 2.35}$$

II. Eines der Moleküle hat eine niedrige Adsorptionsrate

$K_1 \cdot C_A, 1 \gg K_2 \cdot C_B$  und es folgt:

$$r = k \cdot C_s^2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C_A \cdot C_B}{(1 + K_1 \cdot C_A)^2} \quad \text{Gl. 2.36}$$

III. Eines der Moleküle hat eine hohe Adsorptionsrate

$K_1 \cdot C_A \gg 1, K_2 \cdot C_B$  und es folgt:

$$r = k \cdot C_s^2 \cdot \frac{K_2 \cdot C_B}{K_1 \cdot C_A} \quad \text{Gl. 2.37}$$

Der Mechanismus der Adsorption ist in den Abbildungen 2-14 und 2-15 dargestellt.

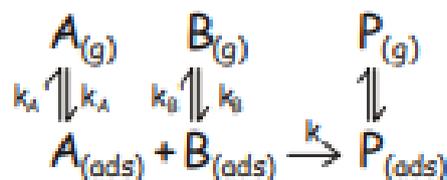


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Mechanismus der heterogenen Katalyse [246]

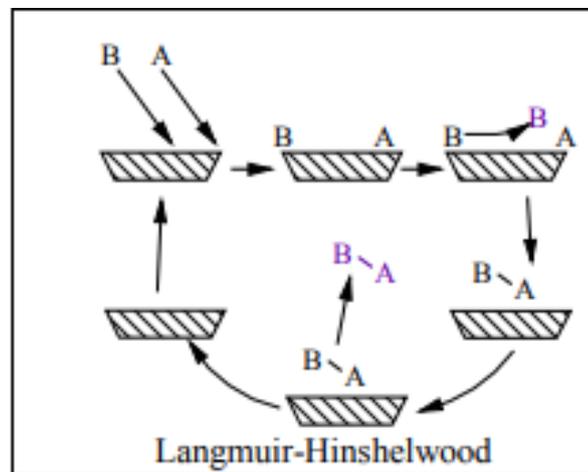


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung des Mechanismus der heterogenen Katalyse [Abb 2-15]

Abbildung 2-16 ist eine schematische Darstellung der Oberfläche des Katalysators. Die schwarzen Punkte entsprechen den freien Reaktionsstellen. Die weißen und rosa Symbole stellen die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle A bzw. B dar.

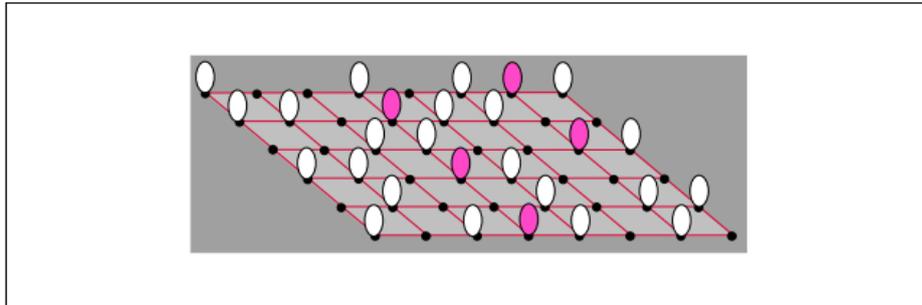


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Katalysatoroberfläche [Abb 2-16]

## 2.4 Strom-/Spannungscharakteristika

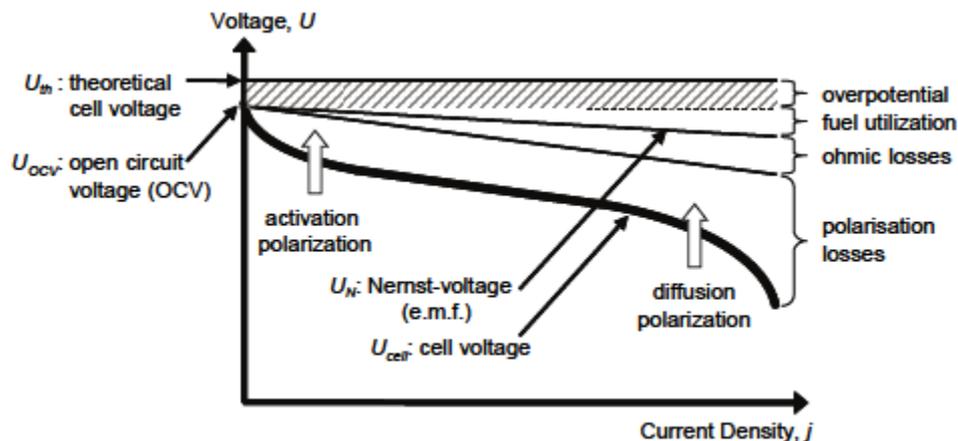


Abbildung 2-17: Verläufe der idealen und tatsächlichen Spannung über die Stromdichte  
 $U_{ocv}$  ist die Leerlaufspannung,  $U_{th}$  die theoretische Spannung,  $U_{cell}$  die Zellenspannung unter Last und  $U_N$  die Nernst-Spannung [217]

Abbildung 2-17 zeigt den Einfluss verschiedener Verlustmechanismen auf die. Man sieht, dass die eigentliche Zellspannung kleiner als die thermodynamisch gerechnete Nernst-Spannung ist. Die Differenz zwischen der theoretischen und der Leerlaufspannung heißt Überspannung. Wegen ungewollter Elektronenflüsse durch den Elektrolyt kann es zum Treibstoffverbrauch im Leerlauf kommen, was zur Senkung der Nernst-Spannung führt. Bei höheren Stromdichten steigt der Treibstoff- und Oxidationsmittelverbrauch, deswegen sinkt auch die Nernst-Spannung mit steigender Stromdichte. Unter Berücksichtigung Verlustmechanismen, die in Kapitel 2.5 beschrieben werden, bekommt man den tatsächlichen Spannungsverlauf in der Zelle. Der Grund für einen nichtlinearen Verlauf sind vorhandene Aktivierungsverluste an beiden Elektroden. Bei großen Stromdichten treten wegen des aus technischen Gründen beschränkten Massentransports Konzentrationsverluste an den Elektroden auf. [217]

Für die Zellspannung als Funktion des Stromes gilt folgender Zusammenhang:

$$U = U_N - \eta_{Ohm} - \eta_{Act} - \eta_{Conc} \quad \text{Gl. 2.38}$$

## 2.5 Verlustmechanismen

Aufgrund von Fehlstellen im Material, in der Mikrostruktur und der Auslegung kommt es zu verschiedenen Spannungsverlusten. Verluste erfolgen durch den Ohm'schen Widerstand bei der Bewegung der Ionen durch den Elektrolyt, bei der Diffusion und wegen Aktivationsenergieschwellen an den Elektroden. [217]

### 2.5.1 Ohm'sche Verluste

Diese Verluste entstehen beim Transport von Elektronen bzw. Ionen durch die Elektroden bzw. den Elektrolyt. Vor allem sind sie von den Werkstoffeigenschaften (ionische und elektrische Leitfähigkeit) der Komponenten abhängig. Höhere Betriebstemperaturen und dünnere Elektrolytschichten senken die Verluste. [217]

Die Gleichung lautet:

$$\eta_{Ohm} = r \cdot i \quad \text{Gl. 2.39}$$

### 2.5.2 Aktivierungsverluste

Sie beschreiben die elektrochemischen Verluste an der Grenze, wo die Ionenleitende Phase, die Elektronenleitende Phase sowie die Gasphase aneinander treffen. Eine gewisse Aktivierungsenergie ist notwendig für den Ablauf der Reaktion. Je höher die Temperatur desto höher die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion abläuft und die Überspannung sinkt. [217] Überspannung in der Elektrochemie ist ein Phänomen, wo aus thermodynamischer Sicht die Prozesse ablaufen sollten, sie tun es jedoch aufgrund kinetischer Hemmungen nicht.

Die Gleichung lautet:

$$\eta_{Act} = \frac{2 \cdot R \cdot T}{z_e \cdot F} * \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2 \cdot i_0}\right) \quad \text{Gl. 2.40}$$

### 2.5.3 Konzentrationsverluste

Diese Verluste entstehen aufgrund technischer Grenzen beim Massentransport durch den Stoff bei hohen Stromdichten. An der Anode wird der entstehende Wasserdampf nicht schnell genug hinausgeleitet und ist in der Reaktionszone oder der Brennstoff wird nicht schnell genug

zugeführt. An der Kathode ist das Problem, dass  $O^{2-}$ -Ionen nicht schnell genug in den Elektrolyt diffundieren. [217, 222]

Berechnet werden sie laut folgender Gleichung:

$$\eta_{Conc} = \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln\left(\prod_i \left(\frac{c_i}{c_{i,0}}\right)^{v_{st,i}}\right) \quad \text{Gl. 2.41}$$

Die Verluste müssen für beide Elektroden getrennt berechnet werden.

## 2.6 Degradation

Die Degradation ist die zeitliche Verschlechterung der Zelleistung durch äußere Einflüsse und den Betrieb. Die Degradationserscheinungen sind stark von den Betriebsbedingungen und den eingesetzten Werkstoffen abhängig.

Die am häufigsten auftretenden Degradationsarten auf der auf Nickel basierten Anode sind:

- Nickeloxidation
- Nickelsintern
- Schwefelvergiftung
- Alkali/Chlor
- Kohlenstoffablagerungen

Sauerstoffseitig ist die Chromvergiftung am verbreitetsten. [69]

Es kann auch allgemeine Degradation durch thermische Zyklen und Lastzyklen auftreten.

Durch die Nickeloxidation, -agglomeration und -sintern kommt es zur Verringerung der aktiven Fläche, was zu höheren Widerständen beim Stoff- und Ladungstransport führt. Kontamination durch Schwefel im Brennstoff beschleunigt die Nickeldegradation und kann schon bei kleineren Mengen (1ppm) zur schnellen Degradation und einem Leistungsverlust von bis zu 15% führen. Kohlenstoffablagerungen können auftreten, wenn kohlenstoffartige Gase (z. B. Methan) im Brenngas enthalten sind. Diese Ablagerungen sind zum Teil reversibel. [34, 69]

Die in Folge der Chromvergiftung entstehenden Ablagerungen reduzieren die aktive Fläche auf der Kathode und begrenzen den Gastransport. In geringem Maß können auch in der Luft enthaltene Verunreinigungen ( $H_2S$ ,  $CO_2$  etc.) zur Degradation beitragen.

Abbildung 2-18 zeigt die Degradationserscheinung an der Anodenoberfläche, die durch ein Elektronenmikroskop zu sehen ist. [34, 69]

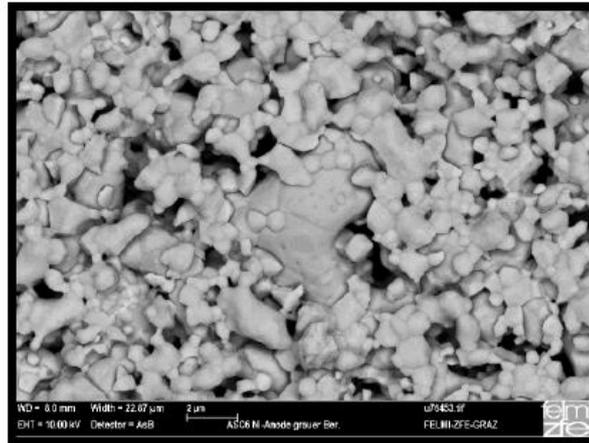


Abbildung 2-18: Degradationserscheinungen sichtbar durch das Elektronenmikroskop [69]

### 2.6.1 Kohlenstoffablagerungen

Kohlenstoffablagerungen können in allen katalytischen Reaktionen, wo CO oder Kohlenwasserstoffe beteiligt sind, auftreten. In Folge kann dies zum Blockieren von Poren, Reaktionsstellen an der Katalysatoroberfläche oder sogar im Grenzfall zum Bruch der tragenden Struktur und mechanischen Schäden führen. [34]

Die untenstehenden Gleichungen beschreiben die Entstehung von Kohlenstoff.

Dissoziation von Kohlenwasserstoffen:



Dissoziation von Methan:



Boudouard-Reaktion:



Kohlenmonoxid-Reduktion:



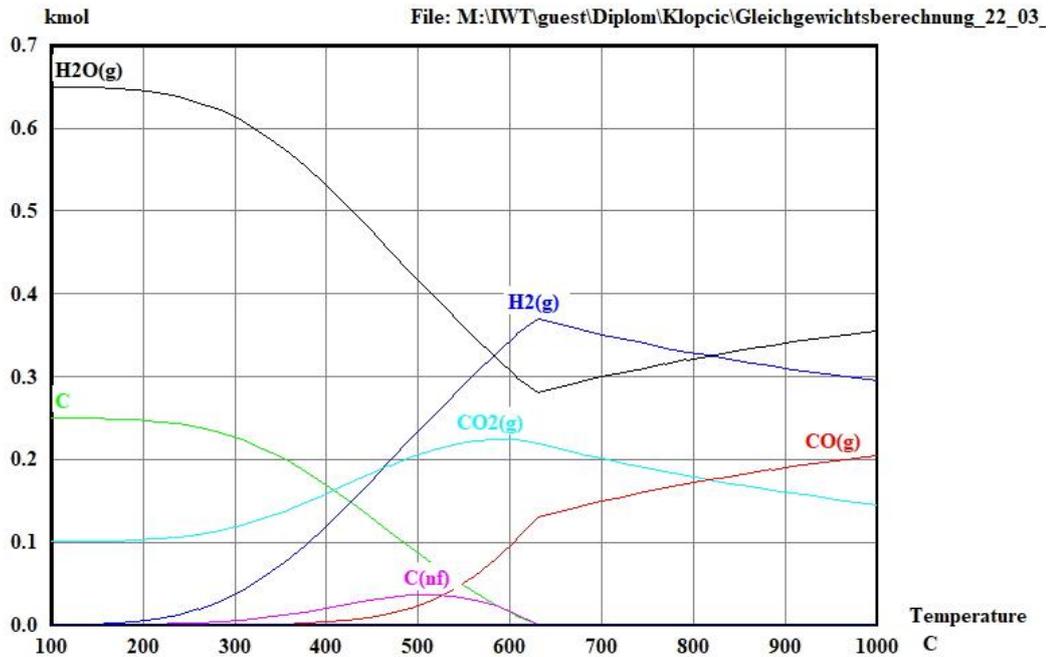


Abbildung 2-19: Gleichgewichtszusammensetzung über die Temperatur

Abbildung 2-19 zeigt beispielhaft die Verläufe der Gleichgewichtskonzentrationen von Komponenten bei verschiedenen Temperaturen. C sind die Kohlenstoffablagerungen in Form von Graphit und C(nf) die Ablagerungen in Form von Nanofaser. Man sieht dass für diese Gaszusammensetzung bei Temperaturen ab 600 °C keine Kohlenstoffablagerungen auftreten. Die höchste Gefahr liegt im Bereich 100 bis 400 °C. In diesem Bereich werden auch Methanisierungs-Reaktoren betrieben. Diese sind daher für die Ablagerungen anfällig. In kleinerem Maß als der graphitische ist auch Kohlenstoff als Nanofaser bei 500 °C vorhanden. Mit steigenden H<sub>2</sub>/CO- bzw. H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnissen sinkt die Tendenz zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen. Auf der anderen Seite wird aber mit steigendem Wasserdampfanteil die Leistung in einer Brennstoffzelle niedriger. Die Gefahr der Bildung von Ablagerungen wird mit steigender Temperatur kleiner.

Bei der Methanisierung sind die Ablagerungen auch vom Reaktortyp abhängig. Studien haben gezeigt, dass die Tendenz zu Kohlenstoffablagerungen bei Festbettreaktoren viel höher ist als bei Wirbelbettreaktoren. [34] Abbildung 2-20 zeigt ein Dreiecksdiagramm mit den Eckpunkten C, H und O. Jede Kombination aus C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> ist ein Punkt innerhalb des Dreiecks. CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sind im Diagramm markiert. Das Diagramm wird durch die Linien konstanter Temperatur in zwei Bereiche eingeteilt: mit und ohne Kohlenstoffstehung. So kann man für jedes Molekül in der Form C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> einfach erkennen, in welchem Bereich es liegt. Der Bereich ohne Kohlenstoff steigt mit steigender Temperatur.

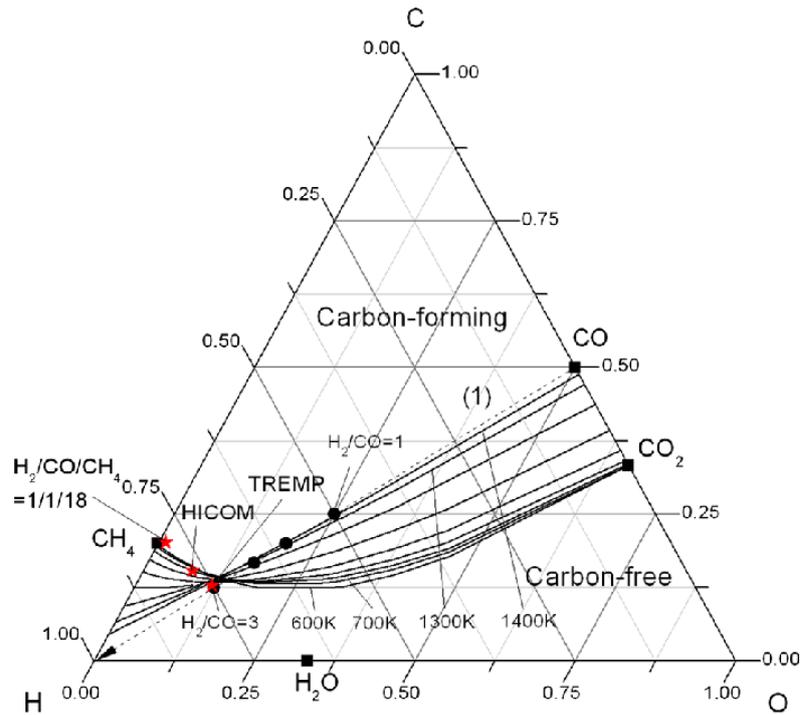


Abbildung 2-20: Dreiecksdiagramm für Kohlenstoffablagerungen [Abb 2-20]

### 2.6.2 Kohlenstoff Entfernung

Studien zeigen, dass Kohlenstoff durch Addition von  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  oder  $O_2$  entfernt werden kann durch das Umkehren der Reaktionen R-2.12 bis R-2.14. Hohe Temperaturen (bis ca.  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) abhängig von der Art der Ablagerung sind notwendig. Die Reaktionen werden mit steigender Temperatur schneller, bis bei ca.  $700\text{ }^\circ\text{C}$  die Geschwindigkeit durch die Diffusion limitiert wird.

Die Reaktion mit Sauerstoff erfolgt bei niedrigen Temperaturen, ist aber im Gegensatz zu den Reaktionen mit  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  stark exotherm, deswegen muss für ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt werden, um Nickelsintern zu vermeiden. [34]

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt auch mit zunehmender Anzahl der freien Reaktionsstellen an der Katalysatoroberfläche. [34]

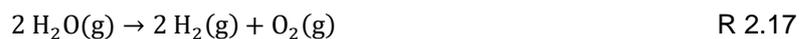
## 2.7 Reversibler Betrieb als SOEC

Hochtemperaturbrennstoffzellen können auch reversibel als Elektrolysezellen betrieben werden und sind eine der Technologien zur nachhaltigen Produktion von Wasserstoff. Auch bei vielen technischen Prozessen entstandene unerwünschte Gase wie CO<sub>2</sub> können durch die Elektrolyse in nutzbaren Brennstoff umgewandelt werden. Die SOEC produziert kontinuierlich Brenngas, solange Strom und Wasserdampf bzw. CO<sub>2</sub> zugeführt werden. Mehrere Zellen können analog zu SOFCs zu einem Stack verbunden werden. [80]

### 2.7.1 Elektrolyse

Bei der Elektrolyse werden durch Strom die Reaktionsgleichungen aus dem Brennstoffzellenbetrieb umgekehrt.

Für Wasserelektrolyse gilt unter Stromzufuhr:



Für CO-Elektrolyse lautet die Reaktionsgleichung unter Stromzufuhr:



Wasser und Kohlendioxid können auch gleichzeitig in die SOEC eingeführt werden. Das Produkt ist eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid und wird Synthesegas genannt. Die Reaktionen passieren bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C. [80, 82]

Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 2-21 schematisch dargestellt.

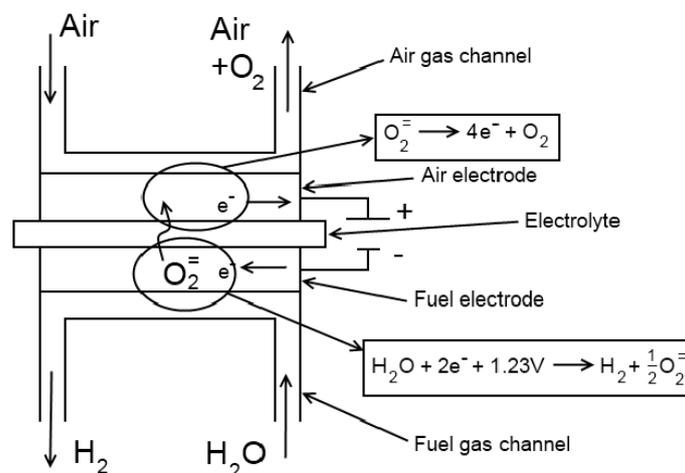


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung der Elektrolyse [82]

## 2.7.2 RSOC-System

Die RSOC (Reversible Solid Oxide Cell) ist eine Zelle, die sowohl im Brennstoff- als auch im Elektrolysebetrieb effizient betrieben werden kann. Die gleiche Zelle kann also im SOFC-Betrieb aus Brenngas elektrische Energie erzeugen und in SOEC-Betrieb durch Zufuhr elektrischer Energie und Wasserdampf/ $\text{CO}_2$  Brenngas erzeugen. RSOC können als Energiespeicher funktionieren, wo die elektrische Energie in Form der chemischen Energie gespeichert wird. Die elektrische Energie wird in Elektrolysebetrieb in chemische Energie in Form der Brenngase gespeichert. Die Gase können dann zur elektrischen Leistungserzeugung im SOFC-Betrieb benutzt werden.

Die RSOC bietet viele Vorteile wie Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen, Brennstoffflexibilität und Anpassungsfähigkeit. Durch die Kombination von SOFC und SOEC in ein Gerät werden auch die Kosten gesenkt.

Neben den Anforderungen, die für SOFC und SOEC gelten, gibt es weitere Anforderungen für die RSOC bezüglich Elektrodenstabilität und Leistungsreversibilität. Die Mikrostruktur der Elektroden muss den Transport von und zu den Reaktionsstellen für alle beteiligten Gase ermöglichen. Eine weitere Anforderung ist ein stabiler zyklischer Betrieb. Bei SOEC-Betrieb kommt es normalerweise zu höheren Degradationsraten. Ein Problem stellt auch die Delamination der Sauerstoffelektrode dar. Wichtig ist auch ein ausreichendes Wärmemanagement, da SOFC exotherm ist und SOEC endotherm. Eine Möglichkeit ist die Kopplung mit einer stark exothermen Methanisierungsreaktion. Laut Bierschenk et al. stellt sich ein thermisches Gleichgewicht auf. [74, 80, 108, 189]

Die U-i-Kennlinien sind in Abbildung 2-22 dargestellt. Man sieht, dass die Kennlinien des SOEC- und SOFC-Betriebs um den Nullpunkt nicht stetig sind, was bei den RSOC-Systemen problematisch ist.

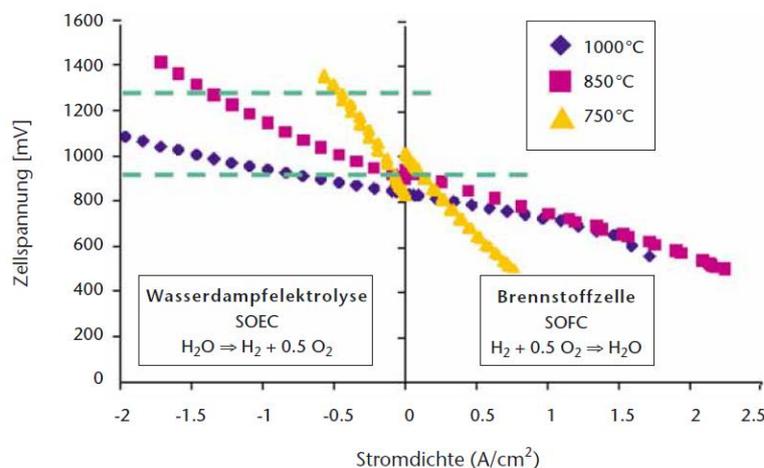


Abbildung 2-22: U-i-Kennlinie im SOEC- und SOFC-Betrieb [Abb 2-22]

Die Funktionsweise des RSOC Stacks ist in Abbildung 2-23 zu sehen. Der SOFC-Betrieb ist mit roten Pfeilen dargestellt und der SOEC-Betrieb mit blauen. Im SOEC-Betrieb wird durch eine Stromquelle der Wasserdampf und das Kohlendioxid aus dem Abgastank zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff gespalten. H<sub>2</sub> und CO werden mit einem Kompressor in den Brenngastank befördert. Die Sauerstoff-Ionen diffundieren durch den Elektrolyt zur Kathode und geben Elektronen ab. Der Sauerstoff verlässt die Zelle mit der Abluft. Analog gilt dies in umgekehrter Richtung für den SOFC-Betrieb, wo durch die H<sub>2</sub>- und CO-Oxidation Strom fließt.

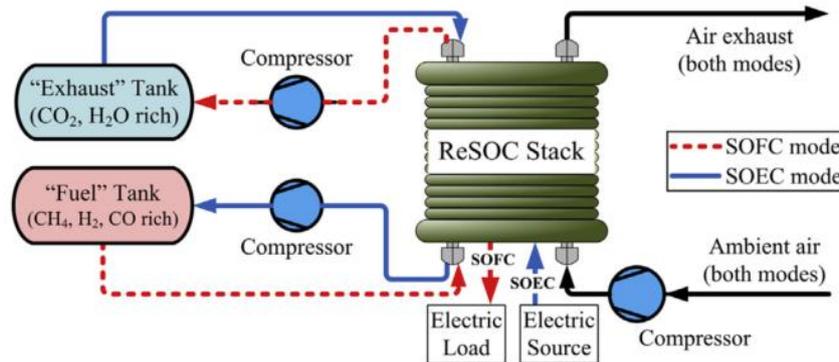


Abbildung 2-23: Funktionsweise eines RSOC Stacks [189]

Wie bereits oben erwähnt, ist die Elektrolyse endotherm und wurde daher eine äußere Wärmequelle brauchen. Um trotzdem auch im SOEC-Betrieb Nettowärme abzugeben, kann mehr elektrische Energie als die minimal notwendige zugeführt werden, so dass die Zellenspannung höher als die thermoneutrale Spannung ist. [189] Dies wird in Abbildung 2-24 in den Bereichen mit der Bezeichnung „Heat Generated“ gezeigt.

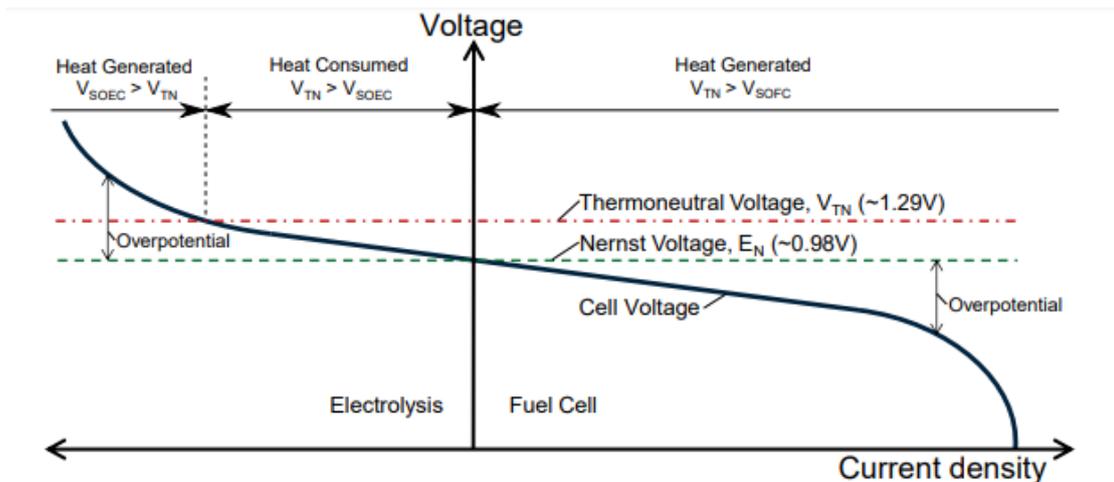
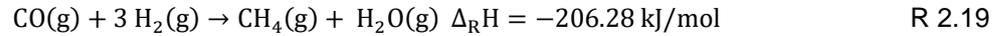


Abbildung 2-24: Bereiche der Netto-Wärmeerzeugung [189]

## 2.8 Methanisierung

### 2.8.1 Die Reaktion

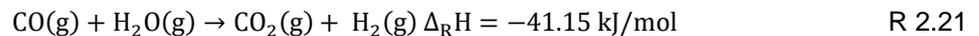
Die Reaktionen für die Methanisierung lauten:



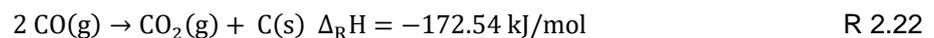
Die erste Reaktion wird CO-Methanisierung oder CO-Hydrogenierung genannt und erfolgt bei Wasserstoff zu Kohlenmonoxid Verhältnissen größer oder gleich 3. Die zweite, thermodynamisch vorteilhaftere, Reaktion wird Sabatier-Reaktion nach dem Entdecker Paul Sabatier genannt. Beide Reaktionen sind exotherm und benötigen Metalle wie Pt, Ni, Ru, Rh, Cu, Fe oder Co auf verschiedenen Oberflächen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) zur Katalyse.

Im Reaktionsgemisch bei der Methanisierung können auch andere Reaktionen auftreten. Die zwei wichtigsten sind die Wasser-Gas-Shift-Reaktion und die Boudouard-Reaktion. Besonders zu beachten ist, dass bei der Boudouard-Reaktion Kohlenstoff in fester Phase entsteht, was mit der Zeit zur Degradation des Katalysators führt. [34]

Wasser-Gas-Shift-Reaktion:



Boudouard-Reaktion:



Laut Literatur [28] ist bei der Methanisierung mit CO-gehaltigen Gasmischungen die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung nicht vorhanden.

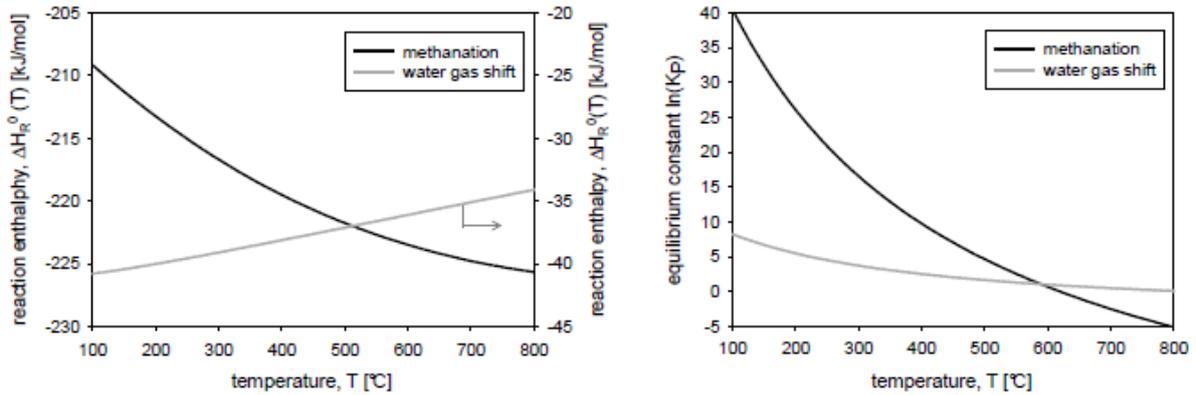


Abbildung 2-25: Reaktionsenthalpie (links) und Gleichgewichtskonstante (rechts) für die Methanisierung (dunkle Kurve) und Wasser-Gas-Shift-Reaktion (helle Kurve) [34]

Abbildung 2-25 stellt die Verläufe der Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten der Methanisierungs- und Wasser-Gas-Shift-Reaktion dar. Ab ca. 600 °C wird der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante negativ, was bedeutet, dass die Konstante einen Wert kleiner als 1 hat. Das Gleichgewicht bewegt sich mehr in Richtung der Edukte. Deswegen wird die Methanisierungsreaktion im Reaktor bei niedrigeren Betriebstemperaturen stattfinden.

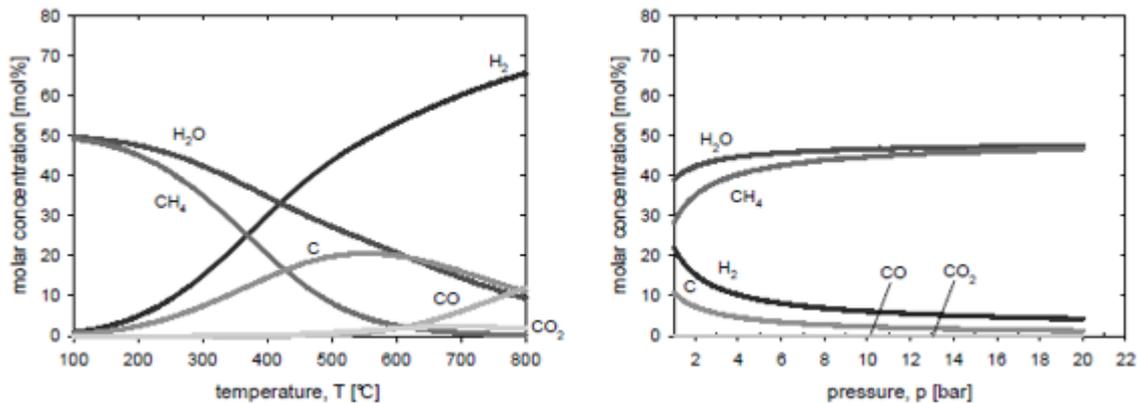


Abbildung 2-26: Gleichgewichtszusammensetzung bei verschiedenen Drücken und Temperaturen [34]

## 2.8.2 Reaktionsmechanismen und Kinetik

Obwohl die Reaktionsgleichung einfach aussieht, sind die Reaktionsmechanismen, Teilreaktionen am Katalysator adsorbierter Reaktanten und der für die Reaktionsgeschwindigkeit determinierende Schritt debattierbar. Zurzeit gibt es in der Literatur kein einheitliches kinetisches Modell. Die auftretenden Modelle basieren meistens auf experimentellen Untersuchungen bei spezifischen Bedingungen (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung, Reaktortyp, Katalysator etc.). Am öftesten werden komplexe Langmuir-Hinshelwood-Modelle mit vielen kinetischen Parametern verwendet. Zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema Methanisierung wurden über die Jahre veröffentlicht. In fast allen Fällen wurden nur die Gaszusammensetzungen am

Reaktorausstritt gemessen. Zur Vermeidung hoher Temperaturen durch die exotherme Reaktion wurden Gasmischungen mit >90 % Inertgas-Anteilen verwendet, was zu Problemen bei der Messgenauigkeit der niedrigen Werte führen kann. In einigen Fällen wurden Abweichungen von bis zu 7 % genannt. [34, 40]

Abbildung 2-27 zeigt einen der in der Literatur am häufigsten auftretenden Reaktionsmechanismen, der aus 15 Teilreaktionen besteht. Die für die Reaktionsrate determinierenden Teilreaktionen sind mit RDS gekennzeichnet. Freie Reaktionsstellen an der Katalysatoroberfläche sind in den Reaktionsgleichungen mit einem Stern (\*) gekennzeichnet.

$H_2$	+	$2^*$	$\leftrightarrow$	$2H^*$		dissociative adsorption of $H_2$	A 1	
$CO$	+	$^*$	$\leftrightarrow$	$CO^*$	RDS	$CO$ – adsorption	A 2	
$CO^*$	+	$^*$	$\leftrightarrow$	$C^*$	+	$O^*$	RDS dissociation of $CO$	A 3
$C^*$	+	$H^*$	$\leftrightarrow$	$CH^*$	+	$^*$	RDS hydrogenation of $C$	A 4
$CH^*$	+	$H^*$	$\leftrightarrow$	$CH_2^*$	+	$^*$	RDS hydrogenation of $CH$	A 5
$CH_2^*$	+	$H^*$	$\leftrightarrow$	$CH_3^*$	+	$^*$	RDS hydrogenation of $CH_2$	A 6
$CH_3^*$	+	$H^*$	$\leftrightarrow$	$CH_4^*$	+	$^*$	hydrogenation of $CH_3$	A 7
$CH_4^*$			$\leftrightarrow$	$CH_4$	+	$^*$	$CH_4$ – desorption	A 8
$CO^*$	+	$O^*$	$\leftrightarrow$	$CO_2$	+	$^*$	$CO_2$ – formation	A 9
$CO_2^*$			$\leftrightarrow$	$CO_2$	+	$^*$	$CO_2$ – desorption	A 10
$O^*$	+	$H^*$	$\leftrightarrow$	$OH^*$	+	$^*$	$OH$ – formation	A 11
$OH^*$	+	$H^*$	$\leftrightarrow$	$H_2O^*$	+	$^*$	$H_2O$ – formation	A 12
$H_2O^*$			$\leftrightarrow$	$H_2O$	+	$^*$	$H_2O$ – desorption	A 13
$CO^*$	+	$OH^*$	$\leftrightarrow$	$CO_2^*$	+	$H^*$	$CO_2$ – formation via $OH$	A 14
$CO^*$	+	$H_2O^*$	$\leftrightarrow$	$CO_2^*$	+	$2H^*$	$CO_2$ – formation via $H_2O$	A 15

\* empty active site

$C^*$  adsorbed species (e.g., adsorbed carbon)

RDS rate-determining step (proposed RDS from the literature)

Abbildung 2-27: Reaktionsmechanismus für die Methanisierung [34]

### 2.8.3 Katalysatorauswahl

Wie bereits in Kapitel 2.8.1 erwähnt, sind die für die Katalyse am besten geeigneten Metalle Pt, Ni, Ru, Rh, Cu, Fe oder Co auf verschiedenen Trägeroberflächen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

Es gibt eine breite Auswahl kommerziell verfügbarer Katalysatoren in verschiedenen Größen und Formen am Markt. Einige der Marktführer sind *Haldor Topsoe Inc.*, *Johnson–Matthey Co*, *Umicore AG&Co*, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, *C&CS -division of GWP mbH*, *BASF* und *Clariant International Ltd*.

Die Effizienz eines Katalysators kann über die  $\text{CO}_x$ -Konversion oder über die  $\text{CH}_4$ -Selektivität beschrieben werden. Am verbreitetsten sind auf Nickel basierende Katalysatoren, da sie relativ preisgünstig sind und auch eine hohe katalytische Aktivität und  $\text{CH}_4$ -Selektivität aufweisen. Einige Studien in der Literatur weisen  $\text{CO}_x$ -Konversionen zwischen 60 und 90 % und eine nahezu 100 %  $\text{CH}_4$ -Selektivität auf. Beide Kennwerte sind stark von den Betriebsbedingungen (Gaszusammensetzung, Temperatur, Volumenstrom und Geschwindigkeit) sowie von den Katalysatoreigenschaften (Vorkonditionierung, Loading, tragende Oberfläche) abhängig. Besonders wichtig ist der Temperaturbereich in dem Katalysatoren die höchste Aktivität aufweisen. Für auf Nickel basierende Katalysatoren ist der optimale Temperaturbereich 300-500 °C, danach verlieren sie die benötigte Aktivität. Bei niedrigeren Temperaturen besteht größere Vergiftungsgefahr der Katalysatoroberfläche durch Schwefel, Kohlenstoffablagerungen usw. Deswegen ist bei Ni-basierten Katalysatoren auf Verunreinigungen im Eingangsgas zu achten. [202]

Die andere stark erforschte Gruppe sind die auf Ruthenium basierenden Katalysatoren. Sie weisen eine höhere Aktivität im Vergleich zur Ni-basierten Katalysatoren auf, sind aber dementsprechend teurer. Der optimale Temperaturbereich liegt zwischen 250-450 °C. [202]

Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind in Abbildung 2-28 zusammengefasst.

Catalysts	Optimal temperature zone, °C	$\text{CO}_x$ conversion, %	$\text{CH}_4$ selectivity, %	Poisoning elements
Ni-based	200-350	60-92	80-100	S, K, As, Cl
Ru-based	250-450	50-95	70-100	S, K, As
Co-based	250-300	15-51	78-100	S
Cu-based	280-380	6-40	10-70	S

Abbildung 2-28: Optimaler Temperaturbereich, Konversionsrate und Selektivität für Katalysatorotypen [202]

Abbildung 2-29 zeigt die Bewertung der Katalysatoren bezüglich der technischen und ökonomischen Performance. Die auf Ruthenium und Nickel basierenden Katalysatoren zeigen die beste Performance.

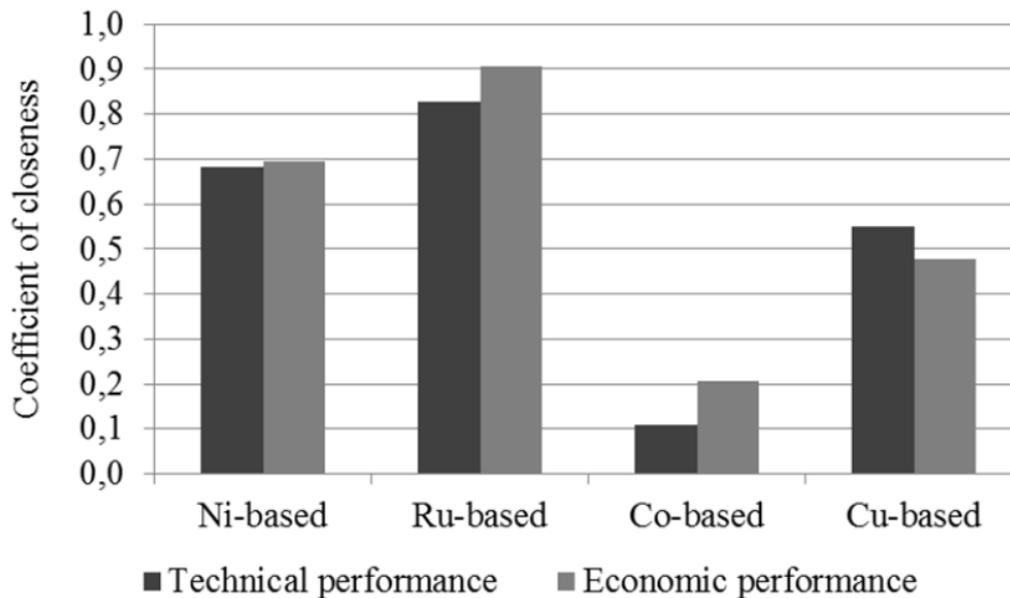


Abbildung 2-29: Bewertung der technischen und ökonomischen Performance der Katalysatoren [202]

## 2.8.4 Reaktortypen

Reaktoren für die Methanisierung arbeiten in Temperaturbereichen zwischen 200 und 550 °C und bei Drücken zwischen 1 bis zu 100 bar. Zur Reaktionsbeschleunigung finden die größte Verwendung auf Ni- und Ru-basierenden Katalysatoren. Die Methanisierungsreaktion ist stark exotherm (bei GHSV von 5000/Stunde und 100% Konversion, muss ca. 2 MW an Wärme pro Volumeneinheit des Reaktors abgeführt werden) [199], deswegen ist die Temperaturregelung von hoher Bedeutung. Zu hohe Temperaturen führen zur niedrigerer Katalysatoraktivität und –sintern. Verschiedene Reaktorkonzepte wurden zur Erfüllung dieser Herausforderung entwickelt und sind in Abbildung 2-30 zu sehen.

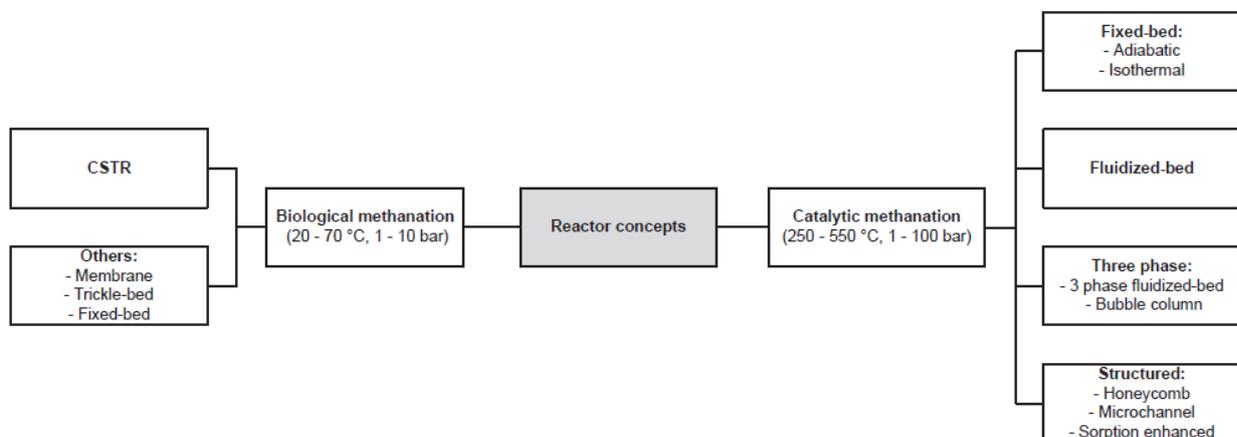


Abbildung 2-30: Reaktorkonzepte [199]

### 2.8.4.1 Festbettreaktor

Der Festbettreaktor ist eine Form des Reaktors, bei der Fluide durch eine feste Packung strömen. Am Festbett sind Katalysatoren zur heterogenen Katalyse und somit Reaktionsbeschleunigung fixiert. Die Packung kann strukturiert oder zufällig sein. Da Temperaturen die Reaktionskinetik beeinflussen, ist Wärmemanagement ein wichtiges Thema. Adiabate Reaktoren können nur bei Reaktionen mit niedrigen Reaktionsenthalpien verwendet werden, da es sonst zu hohen Temperaturdifferenzen kommen kann. Bei Reaktionen mit höheren Reaktionsenthalpien (dazu zählt die Methanisierung) wird ein Medium zum Wärmeaustausch und damit zur Absenkung der Temperatur verwendet. Durch die Verwendung dieser Medien kann der Reaktor isotherm betrieben werden. Die Reaktoren werden meistens stationär betrieben. Um gleichzeitig hohe Volumenströme und einen möglichst kleinen Druckverlust entlang des Reaktors zu realisieren, werden große Durchmesser und kurze Reaktorlängen verwendet. Abbildung 2-31 zeigt einen typischen Festbettreaktor. Dieser kann mit einem oder mehr Rohren ausgelegt werden. Der Vorteil mehrerer Rohre ist ein besseres Wärmemanagement, da die zur Wärmeübertragung verfügbare Fläche größer wird. Abbildung 2-32 zeigt einige Auslegungsvarianten. Häufig wird der Reaktor mehrstufig mit Wärmetauscher zwischen den Stufen ausgelegt. Das Diagramm in 2-32 zeigt den Temperaturverlauf über die Reaktorlänge bei einem mehrstufigen Reaktor. Sobald die Temperatur einen Punkt überschreitet, wird sie zwischen den Stufen abgesenkt. So kann der Reaktor über die ganze Länge im optimalen Temperaturbereich betrieben werden. [32, 170, 199]

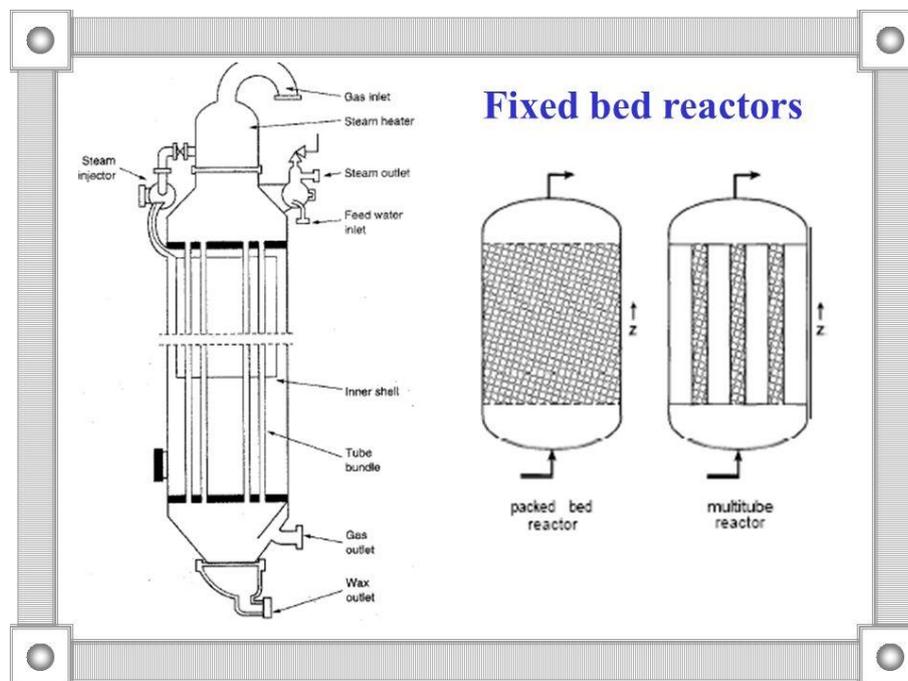


Abbildung 2-31: Typischer Festbettreaktor [Abb 2-31]

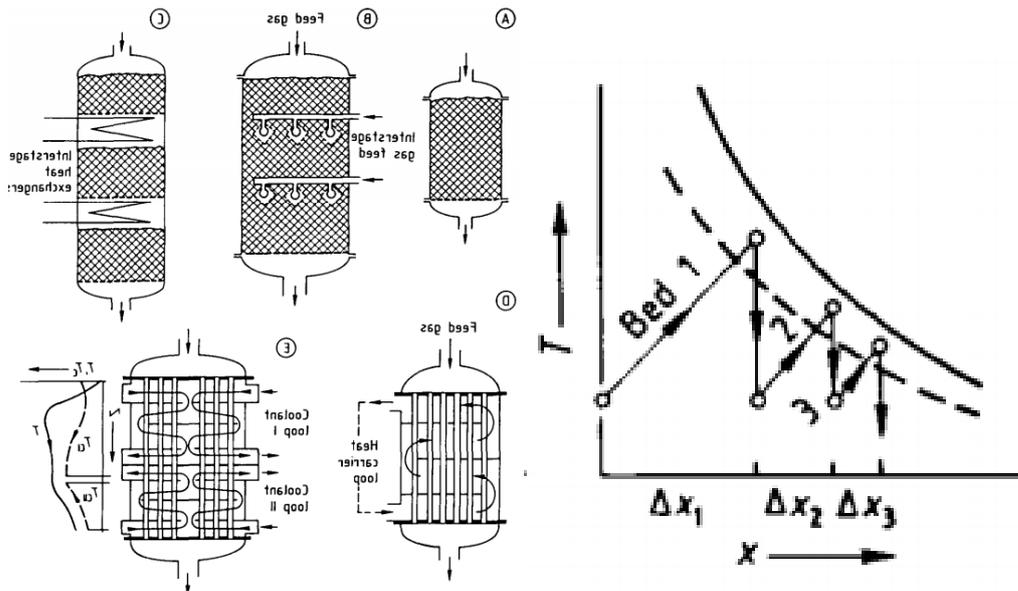


Abbildung 2-32: Verschiedene Auslegungsformen (links) und Temperaturverlauf bei mehrstufigem Reaktor (rechts) [Abb 2-32]

### 2.8.4.2 Wirbelbettreaktor

Wirbelbettreaktor (auch Wirbelschicht) ist ein Reaktor, bei dem ein Fluid feste Teilchen (Katalysator) mit Geschwindigkeiten, die hoch genug sind, um die Teilchen zum Schweben zu bringen, durchströmt. Die minimal nötige Gasgeschwindigkeit, um das Schweben zu erreichen, wird minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit genannt. Ein Schema des Reaktors ist in Abbildung 4-33 zu sehen. Die festen Teilchen schweben im Reaktor, und das Gas steigt in Form von Gasblasen auf. [34]

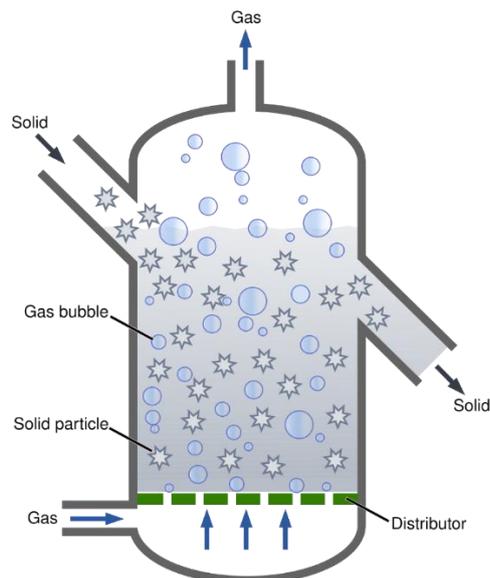


Abbildung 2-33: Schema eines Wirbelbett-Reaktors [Abb 2-33]

Diese Art des Reaktors hat folgende Vorteile: [34]

- gute Teilchendurchmischung: radiale Konzentrationsgradienten werden durch gleichmäßige Durchmischung vermieden
- gleichmäßige Temperaturgradienten: Vermeidung von lokalen Hotspots und daher gut geeignet für exotherme Reaktionen
- kontinuierlicher Betrieb

Der Reaktortyp hat folgende Nachteile: [34]

- größer und teurer als Festbettreaktoren
- mehr Pumpenleistung nötig um ausreichende Geschwindigkeiten zu erzielen und Druckverluste zu überwinden
- Teilchen können ausgetragen werden und müssen später aus dem Produktgas entfernt werden
- Erosion der internen Komponenten durch die schwebenden feste Teilchen

Abbildung 2-34 stellt die Verläufe der Betthöhe und den Druckverlust über die Geschwindigkeit dar. Bis die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit erreicht wird, ist die Betthöhe konstant und der Druckverlust steigt wie beim Festbett. Nach Überschreiten dieser Geschwindigkeit fangen die festen Teilchen an zu schweben. Mit dem weiteren Anstieg der Geschwindigkeit steigt die Betthöhe bis es ab einen gewissen Punkt zum Materialaustrag kommt. Dies muss vermieden werden, da die Teilchen einerseits nicht in das Produktgas gelangen dürfen und andererseits zur Katalyse im Reaktor benötigt werden. Es gibt Maßnahmen zur Partikelrezirkulation, beispielsweise mit einem Zyklon. [34, 199]

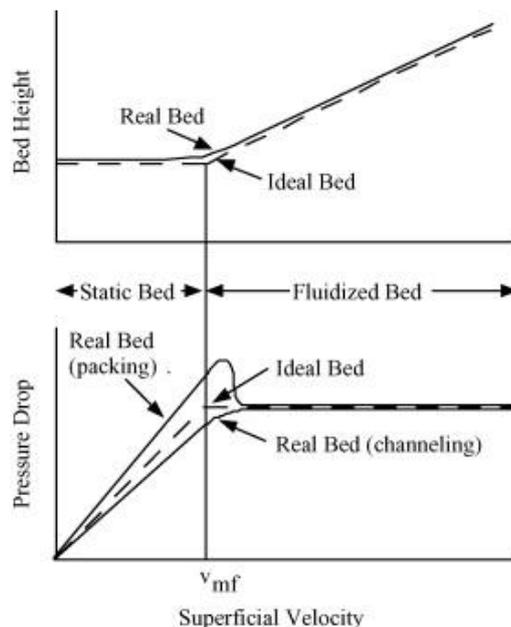


Abbildung 2-34: Verlauf der Betthöhe und des Druckverlustes über die Geschwindigkeit [Abb 2-34]

### 2.8.4.3 Strukturierter Reaktor

Im Gegensatz zu Festbettreaktoren, wo die festen Teilchen auch bei vorsichtiger Packung zufällig gepackt sind, werden bei strukturierten Reaktoren die Teilchen räumlich gezielt positioniert. Als Folge gibt es konstante Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Reaktor, was zu höherer Selektivität und Ausbeute führt. Der Wärmetransport eines strukturierten Reaktors ist in Abbildung 2-37 zu sehen. Verschiedene Strukturen sind in der Literatur zu finden, dabei am meisten vertreten die monolithischen Strukturen. Aufgrund zurzeit hoher Kosten gibt es momentan keine großen Anlagen. [132, 176, 177]

Das Schema eines strukturierten Reaktors ist in Abbildung 2-35 zu sehen. Verschiedene Strukturen für den Katalysatorträger in Abbildung 2-36.

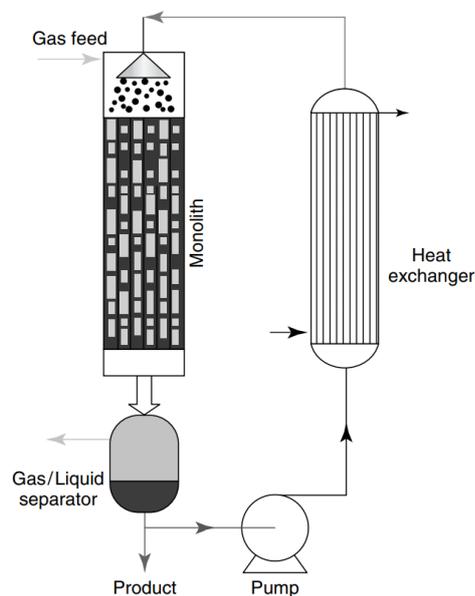


Abbildung 2-35: Schema eines strukturierten Reaktors [177]

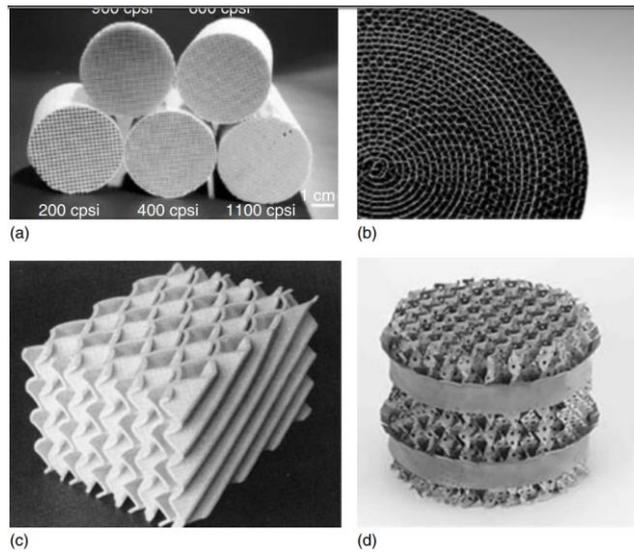


Abbildung 2-36: Monolithische Trägerstrukturen [177]

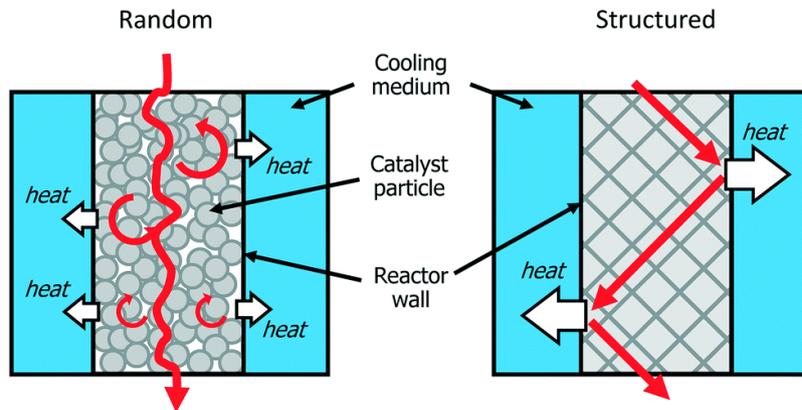


Abbildung 2-37: Wärmetransport beim Festbettreaktor (links) und strukturierten Reactor(rechts)

## 2.9 Gesamtsystem RSOC-Reaktor

Immer häufiger sind Gesamtsysteme bestehend aus Brennstoffzellen und Reaktoren zur Methanisierung in der Literatur zu finden. Die Idee ist, dass elektrische Energie aus erneuerbaren Energiequellen wie Wind- oder Solarenergie gewonnen und zur Stromerzeugung genutzt wird. Mit dem Strom können Wasser (erneuerbar) und das bei vielen technischen Prozessen produzierte und unerwünschte  $\text{CO}_2$  in einer Festoxidelektrolysezelle (SOEC) durch CO-Elektrolyse zu Synthesegas bestehend aus  $\text{H}_2$  und CO umgewandelt werden. Aus dem Synthesegas kann in einem Methanisierungsreaktor Methan produziert und in das Erdgasnetz eingespeist werden. Das Methan kann wiederum in der Brennstoffzelle im SOFC-Betrieb als Brenngas zur Stromerzeugung benutzt werden. Die elektrische Arbeit, die aus der Wind- und Solarenergie gewonnen wird, kann also in chemische Energie in Form von Methan umgewandelt und gespeichert werden. Ein solches System ist in Abbildung 2-38 schematisch dargestellt.

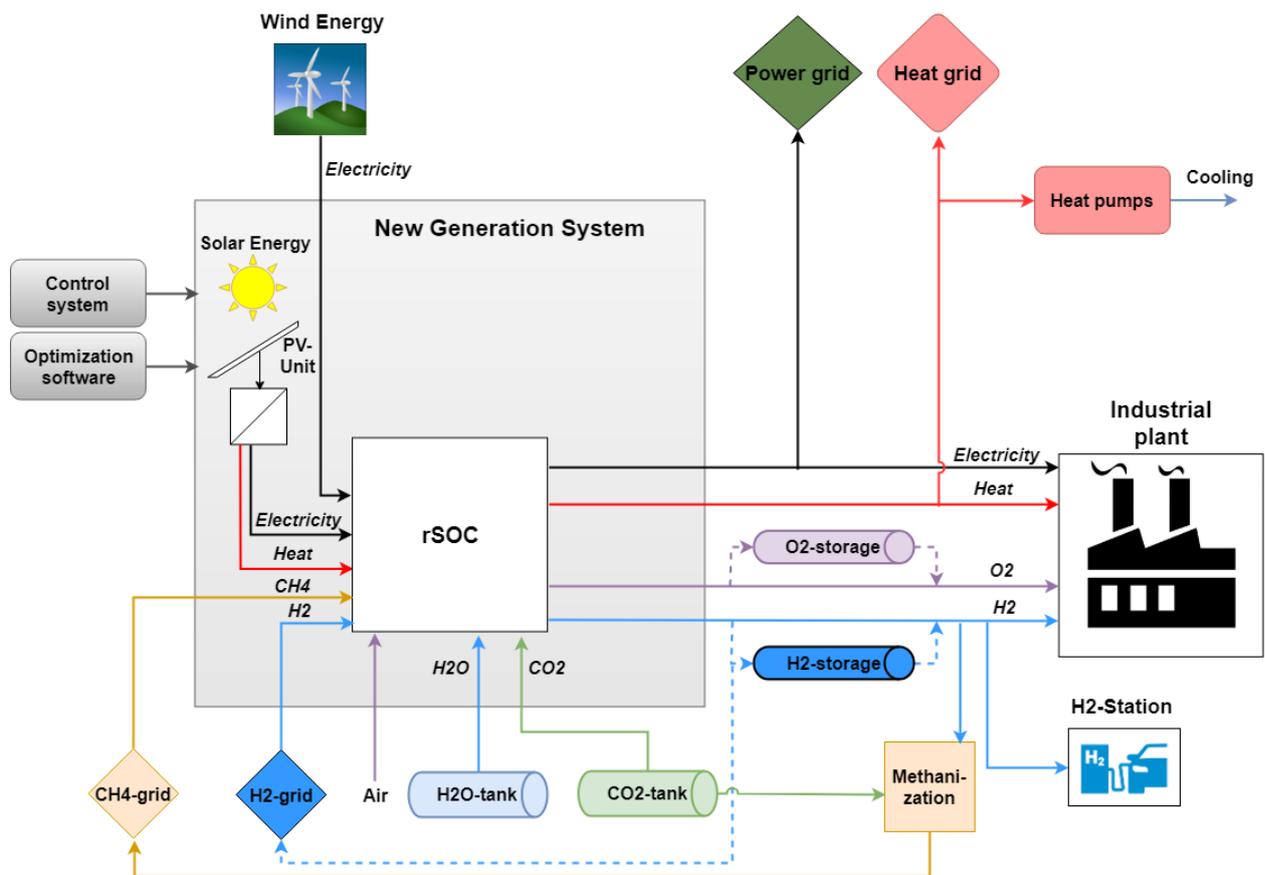


Abbildung 2-38: Schema eines Gesamtsystems aus RSOC und Methanisierungsreaktor

## 2.10 Wirkungsgrade und Kennzahlen

Kennzahlen sind in der Regel dimensionslose Werte, die zur Beurteilung technischer Prozesse dienen. Die wichtigste Kennzahl für die Bestimmung der Effizienz ist der Wirkungsgrad, der als Quotient aus Nutzen und Aufwand definiert wird.

### 2.10.1 Brennstoffzellenbetrieb

Der Nutzen einer SOFC ist die gewonnene elektrische Leistung und der Aufwand ist die dafür benötigte chemische Energie in Form des Brenngases. Der elektrische Wirkungsgrad wird daher definiert als:

$$\eta_{el} = \frac{U \cdot I}{H_U \cdot \dot{n}_{BG}} = \eta_{th} \cdot \eta_V \cdot \eta_{BG} \quad \text{Gl. 2.42}$$

mit  $H_U$  als molarer Heizwert. Der Wirkungsgrad kann in die drei folgenden Wirkungsgrade getrennt werden:

- thermodynamischer Wirkungsgrad

$$\eta_{el} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H} = \frac{U_N}{U_H} \quad \text{Gl. 2.43}$$

- Spannungswirkungsgrad

$$\eta_V = \frac{U}{U_N} \quad \text{Gl. 2.44}$$

- Brennstoffausnutzung

$$\eta_{BG} = \frac{I}{z \cdot F \cdot \dot{n}_{BG}} \quad \text{Gl. 2.45}$$

[215, 216]

### 2.10.2 Elektrolysebetrieb

Umgekehrt zum Brennstoffzellenbetrieb ist beim Elektrolysebetrieb der Nutzen die im produzierten Brenngas gebundene chemische Energie. Der Aufwand ist die für den Reaktionsablauf aufgebrauchte elektrische Leistung. Je nach Betriebsbedingungen wird noch Wärmeenergie benötigt, die aber aus der Verlustwärme entnommen werden kann.

Der Wirkungsgrad wird definiert als:

$$\varepsilon_{el,SOEC} = \frac{H_U \cdot \dot{n}_{BG}}{U \cdot I (+\dot{Q}_{zu})} = \eta_{th,SOEC} \cdot \eta_{V,SOEC} \cdot \eta_{BG,SOEC} \quad \text{Gl. 2.46}$$

Analog zur SOFC kann auch hier der Wirkungsgrad aufgeteilt werden:

- thermodynamischer Wirkungsgrad

$$\varepsilon_{el} = \frac{\Delta_R H}{\Delta_R G} = \frac{U_H}{U_N} \quad \text{Gl. 2.47}$$

- Spannungswirkungsgrad

$$\varepsilon_V = \frac{U_N}{U} \quad \text{Gl. 2.48}$$

- Brennstoffausnutzung

$$\varepsilon_{BG} = \frac{z \cdot F \cdot \dot{n}_{BG}}{I} \quad \text{Gl. 2.49}$$

Durch die endotherme Reaktion sind für den Wirkungsgrad Werte größer als 1 möglich, deswegen wird auch der Begriff Leistungsziffer verwendet. [215]

### 2.10.3 Reaktor

Die zwei wichtigsten Kennzahlen für die Beurteilung des chemischen Reaktors sind die Umwandlungsrate der Eduktgase und die Ausbeute des gewünschten Produktes. Für die Methanisierung berechnet man die Umwandlungsraten für CO und H<sub>2</sub> wie folgt: [34]

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,ein} - \dot{n}_{CO,aus}}{\dot{n}_{CO,ein}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.50}$$

$$X_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,ein} - \dot{n}_{H_2,aus}}{\dot{n}_{H_2,ein}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.51}$$

Die Umwandlungsraten geben den Anteil von CO bzw. H<sub>2</sub>, der bei der Methanisierung in Methan umgewandelt wird, an.

Die Methanausbeute berechnet sich mit: [34]

$$Y = \frac{\dot{n}_{CH_4,aus} - \dot{n}_{CH_4,ein}}{\dot{n}_{CO,ein} - \dot{n}_{CO,aus}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.52}$$

Die Methanausbeute ist die Menge des produzierten Methans bezogen auf die Menge des verbrauchten Kohlenmonoxids.

Der Wirkungsgrad des chemischen Reaktors berechnet sich als Quotient der chemischen Energie der Gase am Eintritt und der chemischen Energie der Produktgase. [252]

$$\eta_R = \frac{\sum H_{U,i} \cdot \dot{n}_{BG,i, \text{Eintritt}}}{\sum H_{U,i} \cdot \dot{n}_{BG,i, \text{Austritt}}} \quad \text{Gl. 2.53}$$

### 2.10.4 ReSOC-System

Der thermodynamische Wirkungsgrad des RSOC-Systems berechnet sich aus der maximalen im SOFC-Betrieb generierten elektrischen Arbeit und der für den SOEC-Betrieb minimalen notwendigen elektrischen Arbeit. [189]

Die Gleichung lautet:

$$\eta_{RT,th} = \frac{U_{SOFC}}{U_{SOEC}} \quad \text{Gl. 2.54}$$

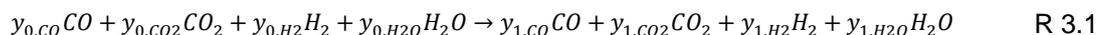
### 3 MODELLBILDUNG

Die Modellbildung abstrahiert mit dem Erstellen eines Modells technische Prozesse von der Realität, weil diese Prozesse meist zu komplex ist, um sie vollständig abzubilden. Mithilfe der Modelle werden die wesentlichen Einflussfaktoren, die für den realen Prozess relevant sind, identifiziert und deren Auswirkungen untersucht. [215] Im Laufe dieser Arbeit wurden mathematische Modelle für die RSOC, die Methanisierungsrate und die Methanisierungsreaktoren aufgestellt. Da die RSOC als SOEC oder SOFC betrieben werden kann, wurde für jede der Betriebsarten ein Modell verwendet. In beiden Fällen wurde die Zelle 0-dimensional berechnet, ohne genaue Betrachtungen der Prozesse an den Elektroden im Inneren der Zelle. Für die Methanisierungsrate wurden 23 in der Literatur am häufigsten vorkommenden Modelle untersucht und verglichen. Um die Methanisierungsreaktion genauer zu untersuchen, wurden chemische Reaktoren modelliert. Es wurden Modelle für einen Festbett- und einen Wirbelschichtreaktor aufgestellt. Die Modelle beider Reaktortypen sind 1-dimensional in Längsrichtung und setzen konstante Gasgeschwindigkeiten über die Querschnittsfläche voraus. Die Systeme der Differentialgleichungen werden mithilfe der Software MATLAB gelöst.

#### 3.1 Co-Elektrolyse Modell

Für die Modellierung der Co-Elektrolyse wurde das Modell von Stoots, O'Brien et al. [99, 100] verwendet.

Das Gas kommt mit einer Einlassgaszusammensetzung in die Zelle und wird auf die Zelltemperatur aufgewärmt. Aufgrund der Temperaturerhöhung kommt es zur Wasser-Gas-Shift-Reaktion; es ändert sich die Gaszusammensetzung. Die Reaktionsgleichung lautet:



Dabei entspricht  $y_{0,i}$  den Eingangsmolanteilen und  $y_{1,i}$  die Molanteile nach der Erwärmung. Die Molanteile der Gaskomponenten nach der Temperaturänderung können aus den Atombilanzen für Kohlenstoff (Gl. 3.1), Wasserstoff (Gl. 3.2) und Sauerstoff (Gl. 3.3) sowie der Gleichgewichtskonstante der WGS-Reaktion (Gl. 3.4) berechnet werden. Die Molanteile möglicher im Gas vorhandener Inertgase (z. B. Stickstoff) bleiben unverändert.

Folgende Gleichungen können für die Bilanz der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome aufgestellt werden [99, 100]:

### 3 Modellbildung

---

$$C: y_{0,CO} + y_{0,CO_2} = y_{1,CO} + y_{1,CO_2} \quad \text{Gl. 3.1}$$

$$H: 2 \cdot y_{0,H_2} + 2 \cdot y_{0,H_2O} = 2 \cdot y_{1,H_2} + 2 \cdot y_{1,H_2O} \quad \text{Gl. 3.2}$$

$$O: y_{0,CO} + 2 \cdot y_{0,CO_2} + y_{0,H_2O} = y_{1,CO} + 2 \cdot y_{1,CO_2} + y_{1,H_2O} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die letzte Gleichung, um das System mit vier Unbekannten zu lösen, ist die Gleichgewichtsbedingung der Wasser-Gas-Shift-Reaktion [99, 100]:

$$K_{eq}(T) = \frac{y_{1,CO_2} \cdot y_{1,H_2}}{y_{1,CO} \cdot y_{1,H_2O}} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Die Gleichgewichtskonstante wurde als Temperaturfunktion mithilfe der Software HSC Chemistry berechnet. Die Zahlenwerte wurden durch Datenfitten an die Daten aus HSC Chemistry bestimmt. [100]

$$\ln(K_{eq}(T)) = \frac{4.92194 \cdot 10^3}{T} - 7.78386 \cdot 0.1 \cdot \ln(T) + 2.5559 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.0983 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1.24911 \quad \text{Gl. 3.5}$$

Nach dem Erreichen der Zelltemperatur erfolgt die Elektrolysereaktion für Wasserdampf (R 3.2) und Kohlendioxid (R 3.3).



Analog zum obigen Gleichungssystem (Gl. 3.1-3.5) kann unter Berücksichtigung der elektrochemischen Reaktion unter Strom die Ausgangsgaszusammensetzung  $y_{2,i}$  berechnet werden. Es werden erneut Atombilanzen und die Gleichgewichtskonstante aufgestellt:

$$C: y_{1,CO} + y_{1,CO_2} = y_{2,CO} + y_{2,CO_2} \quad \text{Gl. 3.6}$$

$$H: 2 \cdot y_{1,H_2} + 2 \cdot y_{1,H_2O} = 2 \cdot y_{2,H_2} + 2 \cdot y_{2,H_2O} \quad \text{Gl. 3.7}$$

$$O: y_{1,CO} + 2 \cdot y_{1,CO_2} + y_{1,H_2O} = y_{2,CO} + 2 \cdot y_{2,CO_2} + y_{2,H_2O} + \Delta n_O \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$K_{eq}(T) = \frac{y_{2,CO_2} \cdot y_{2,H_2}}{y_{2,CO} \cdot y_{2,H_2O}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Für die Gleichgewichtskonstante als Temperaturfunktion gilt der Ansatz laut Gl. 3.5.

Der Unterschied zum vorherigen Gleichungssystem ist bei der Atombilanz für Sauerstoff, wo eine zusätzlicher Term vorkommt.

$\Delta n_O$  ist die Anzahl der bei der Spaltung von CO und Wasserdampf abgegebenen monoatomaren Sauerstoffatome und berechnet sich mit [99]:

$$\Delta n_O = \frac{I_e}{2 \cdot F \cdot \dot{N}_{tot}} \quad \text{Gl. 3.10}$$

Dabei ist  $I_e$  der Strom durch die Elektrolysezelle und  $\dot{N}_{tot}$  der Molfluss des Gases. Der Strom berechnet sich aus der Stromdichte  $i$ , der aktiven Oberfläche  $A_{zelle}$  und der Anzahl der Einzelzellen im Stack  $n$ . [100, 215]

$$I_e = i \cdot A_{zelle} \cdot n \quad \text{Gl. 3.11}$$

$F$  ist die Faraday'sche Konstante und beträgt  $96485.3 \left[ \frac{A \cdot s}{mol} \right]$ . [215]

In der Tabelle 3-1 sind die Ein- und Ausgangsgrößen sowie die Modellparameter aufgezählt. [99, 100]

Tabelle 3-1: Ein-/Ausgangsgrößen und Modellparameter für das SOEC-Modell

Parameter	Symbol	Werte [Einheit]
Temperatur	$T$	600-900 [°C]
Druck	$p$	1 [bar]
Gaszusammensetzung am Eintritt	$y_{0,i}$	0-1 [-]
Volumenstrom	$V$	100-1410000 [NI/h]
Stromdichte	$i$	0-0.7 [A/cm <sup>2</sup> ]
Zellenanzahl	$n$	1-50000 [-]
Aktive Fläche	$A_{zelle}$	81, 100, 127.8 [cm <sup>2</sup> ]
Gaszusammensetzung am Austritt	$y_{2,i}$	0-1 [-]

### 3.1.1 Die Energiegleichung

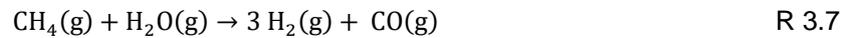
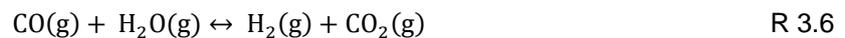
Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik wird folgende Energiebilanz aufgestellt [100]:

$$\dot{Q} - P_{el} = \sum_i^{Produkte} \dot{N}_i \cdot \Delta_B H_i(T_2) - \sum_i^{Edukte} \dot{N}_i \cdot \Delta_B H_i(T_1) \quad \text{Gl. 3.12}$$

$P_{el}$  ist die elektrische Leistung und das Produkt der Zellenspannung und des Stromes.  $\dot{Q}$  ist die Wärmemenge, die dem System zu- oder abgeführt werden muss. Die rechte Seite der Gleichung ist die Reaktionsenthalpie bei der chemischen Reaktion. [100]

### 3.2 SOFC-Modell

Für die Modellierung des Brennstoffzellenbetriebs wurde das Modell von Xu et al.[84] verwendet. Neben der Oxidationsreaktionen von  $H_2$  (R 3.4) bzw.  $CO$  (R 3.5) zu  $H_2O$  bzw.  $CO_2$  werden noch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (R 3.6) und die interne Methanreformierung (R 3.7) (falls Methan im Brenngas vorhanden ist) berücksichtigt.



Folgendes Gleichungssystem wird für das 0-dimensionale Modell aufgestellt und gelöst [84]:

$$y_{2,H_2} = y_{0,H_2} + 3 \cdot r_{CH_4} + r_{WGS} - z_{H_2} \quad Gl.\ 3.13$$

$$y_{2,H_2O} = y_{0,H_2O} - r_{CH_4} - r_{WGS} + z_{H_2} \quad Gl.\ 3.14$$

$$y_{2,CO} = y_{0,CO} + r_{CH_4} - r_{WGS} - z_{CO} \quad Gl.\ 3.15$$

$$y_{2,CO_2} = y_{0,CO_2} + r_{WGS} + z_{H_2} \quad Gl.\ 3.16$$

$$y_{2,CH_4} = y_{0,CH_4} - r_{CH_4} \quad Gl.\ 3.17$$

$$y_{2,N_2} = y_{0,N_2} \quad Gl.\ 3.18$$

$y_{0,i}$  sind die Molanteile am Eintritt und  $y_{2,i}$  die Molanteile am Austritt der SOFC. Die Terme  $r_{CH_4}$ ,  $r_{WGS}$ ,  $z_{H_2}$  und  $z_{CO}$  sind die Reaktionsraten für die Reaktionen R 3.4 – 3.7. Damit alles in gleichen Einheiten ist, werden die Reaktionsraten durch den Molenstrom  $\dot{N}_{tot}$  am Eintritt dividiert.

Reaktionsrate der Methanreformierung [84]:

$$r_{CH_4} = 4274 \cdot p_{CH_4} \cdot \exp\left(\frac{-82000}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{A_{Stack}}{\dot{N}_{tot}} \quad \text{Gl. 3.19}$$

$p_{CH_4}$  ist der Partialdruck von Methan in bar.  $A_{Stack}$  ist die aktive Fläche des Zellenstacks in  $m^2$ . Die Zahlenwerte wurden aus Datenfitten bestimmt. [84] Da aus einem Mol  $CH_4$  drei Mol  $H_2$  (R 3.7) entstehen, ist der Faktor 3 vor  $r_{CH_4}$  in der Gleichung 3.13 vorhanden.

Reaktionsrate der Wasser-Gas-Shift-Reaktion [34]:

$$r_{WGS} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.063\right) \cdot \frac{1}{\dot{N}_{tot}} \quad \text{Gl. 3.20}$$

Die Zahlenwerte wurden aus Datenfitten bestimmt. [34]

Anteil beteiligten Wasserstoffes [84]:

$$z_{H_2} = \frac{I_e \cdot x_{H_2}}{2 \cdot F \cdot \dot{N}_{tot}} \quad \text{Gl. 3.21}$$

Anteil beteiligten Kohlenmonoxids [84]:

$$z_{CO} = \frac{I_e \cdot x_{CO}}{2 \cdot F \cdot \dot{N}_{tot}} \quad \text{Gl. 3.22}$$

Sowohl die  $H_2$ - als auch die  $CO$ -Oxidation tragen zum Gesamtstrom  $I_e$  bei. Der beigetragene Anteil ist abhängig von dem Diffusionswiderstand der Moleküle an der Anode. Der Diffusionswiderstand ist größer bei  $CO$  [86]. Laut Brien und Giorgi [96] ist das Verhältnis zwischen den reagierten  $H_2$ - und  $CO$ -Molekülen im Bereich von 2 bis zu 3, deswegen wird  $x_{H_2} = 2/3$  und  $x_{CO} = 1/3$  genommen.

In der Tabellen 3-2 sind die Ein- und Ausgangsgrößen sowie die Modellparameter aufgezählt.

Tabelle 3-2: Ein-/Ausgangsgrößen für das SOFC-Modell

Parameter	Symbol	Werte [Einheit]
Temperatur	$T$	600-900 [°C]
Druck	$p$	1 [bar]
Gaszusammensetzung am Eintritt	$y_{0,i}$	0-1 [-]
Volumenstrom	$V$	100-1410000 [NI/h]
Stromdichte	$i$	0-0.7 [A/cm <sup>2</sup> ]
Zellenanzahl	$n$	1-50000 [-]
Aktive Fläche	$A_{zelle}$	81, 100, 127.8 [cm <sup>2</sup> ]
Aktivität H <sub>2</sub> :CO	$z_{H_2}:z_{CO}$	2:1 [-]
Gaszusammensetzung am Austritt	$y_{2,i}$	0-1 [-]

### 3.3 Modellierung der Reaktionsraten

Viele verschiedene Ansätze treten für die Berechnung der Reaktionsraten in der Literatur auf. Diese rangieren von einfachen Exponentialfunktionen bis zu komplexen Langmuir-Hinshelwood-Modellen. Die Reaktionsraten sind stark von den Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung) und den verwendeten Katalysatoren abhängig. In der Literatur gibt es zahlreiche verschiedene Ansätze für die modellierung der Reaktionsrate für die Methanisierung.. [34, 52]

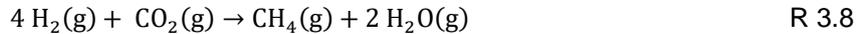
In der untenstehenden Tabelle 3-5 sind die Modelle, die in dieser Arbeit betrachtet und analysiert wurden, angegeben. Bei den Modellen stehen auch die Betriebsbedingungen und Katalysatortypen für welche die Reaktionsraten den experimentellen Untersuchungen angepasst wurden. Die Modelle werden in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 beschrieben und die Reaktionsraten angegeben.

Tabelle 3-3: Sämtliche Modelle für die Methanisierung

Model Nr.	Author	Catalyst (Ni wt%)	Temperatur [°C]	Pressure [bar]	Comment	Ref.
1	Weatherbee-Bartholomew (1982)	Ni/SiO <sub>2</sub> (3%)	227-327	p: max. 1.6	2-10% H <sub>2</sub> , 0.2-2% CO <sub>2</sub>	[42]
2	Dew, White (1955)	Ni/SiO <sub>2</sub> (60%)	280-400	p: 2-30	5-90% CO <sub>2</sub>	[47]
3	van Herwijnen (1973)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (28%)	200-230	p_tot: 1; pCO <sub>2</sub> < 0.02		[37]
4	Chiang, Hopper (1983)	Ni/SiO <sub>2</sub> (58%)	275-320	p: max 17 bar	20-30% CO <sub>2</sub> , 67-80% H <sub>2</sub>	[48]
5	Inoue, Funakoshi (1984)	Ni/KG	250-350	p_tot: 5-20 bar; pCO <sub>2</sub> : 0.01-1		[38]
6	Kai, Takahashi (1988)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%), Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%)	240-320	p: 1	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =0.6-30	[46]
7	Xu, Forment (1989)	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (15%)	300-400	p: max. 10	Water-Gas-Shift	[50]
8	Chiang, Hopper (1983)	Ni/KG (58%)	277-318	p: 6.9-17.2	20-30% CO <sub>2</sub> , 67-80% H <sub>2</sub>	[48]
9	Duyar, Ramachadran (2015)	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	200-300	p_tot: 1.013(AP); pH <sub>2</sub> : 0.4-0.63; pCO <sub>2</sub> <0.1		[54]
10	Lunde, Kester (1974)	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5%)	205-370	p: 1.013(AP)	20-33% CO <sub>2</sub> , 67-80% H <sub>2</sub>	[55]
11	Brooks (2007)	Ru/TiO <sub>2</sub> (3%)	250-400	p: 1.013(AP)	14.3-20% CO <sub>2</sub> , 80-85.7% H <sub>2</sub>	[53]
12	Kopschinsky (2011)	k.A.				[34]
13	van Herwijnen (1973)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (28%)	170-210	p_tot: 1; pCO < 0.02		[37]
14	Cheng (1988)	MCR-2X (cca 22% Ni)				
15	Klose (1984)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18%)	180-280	p: 1-25; pCO: 0.001-0.6	High pressure model	[40]
15	Klose (1984)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18%)	180-280	p: 1-3; pCO: 0.005-0.5	Low pressure model	[40]
16	van Meerten (1982)	Ni/SiO <sub>2</sub> (5%)	190-570	p: 1; pH <sub>2</sub> : 0.007-1; pCO: 0.001-0.87		[26]
17	Sugruhe (1982)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	200-350	p: 6.9; pH <sub>2</sub> : 0.12-0.3; pCO: 0.005-0.12		[27]
18	Inoue, Funakoshi (1984)	Ni/KG	260-300	p: 1; pCO: 0.047-0.65		
19	Schoubye (1969)	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (9%), Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12%, 20%)	170-300	p: 1-15	6 different catalysts	[29]
20	Kai, Furosaki (1984)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (27%)	300	p: 1	H <sub>2</sub> /CO=1.2-16	[31]
21	Hayes (1985)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (29%)	260-300	p: 1-5; pH <sub>2</sub> : 0.096-0.8; pCO: 0.032-0.16		[32]
22	Zhang (2013)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%)	275-360	p: 1-5	WGS	[39]
23	Rönsch (2016)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18%, 50%)			WGS	[52]

### 3.3.1 CO<sub>2</sub>-Methanisierung

In diesem Kapitel werden die Modelle für die verschiedenen Reaktionsraten der CO<sub>2</sub>-Methanisierung dargestellt. Bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung handelt es sich um folgende chemische Reaktion:



#### Modell 1: Weatherbee-Bartholomew (1982)

Weatherbee und Bartholomew [42] ermittelten die Methanisierungsrate als Funktion der Partialdrücke von Wasserstoff  $p_{\text{H}_2}$  und Kohlendioxid  $p_{\text{CO}_2}$  in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 600 K. Ein Katalysator mit 3 % Nickel auf SiO<sub>2</sub> wurde verwendet. Folgendes Langmuir-Hinshelwood-Modell wurde ermittelt [42]:

$$r = \frac{K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}^{0.5} \cdot p_{\text{H}_2}^{0.5}}{\left(1 + K_2 \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}^{0.5}}{p_{\text{H}_2}^{0.5}} + K_3 \cdot p_{\text{CO}_2}^{0.5} \cdot p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_4 \cdot p_{\text{CO}_2}\right)^2} \left[ \frac{\# \text{CH}_4 \text{ Moleküle}}{\# \text{Reaktionsstellen} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.23}$$

$K_i$  sind temperaturabhängige Adsorptionskonstanten und wurden in der Arbeit von Weatherbee und Bartholomew [42] aus Datenfitten bei einigen Temperaturen bestimmt. Die temperaturabhängigen Werte für die Adsorptionskonstanten wurden aus den Werten in untenstehenden Tabelle 3-4 interpoliert.

Tabelle 3-4: Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen [42]

T (K)	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
500	0.534	0.156	0.0997	22.8
525	1.86	0.289	0.140	8.24
550	4.73	0.419	0.143	1.99
575	8.05	0.704	0.0936	1.38
600	15.9	0.998	0.0678	0.909

Im Gas enthaltene CO- und Wasserdampfanteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell nur bei Gaszusammensetzungen bestehend aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Inertgas (Ar, N<sub>2</sub>) anwendbar. Die Reaktionsrate hat die Einheit Anzahl produzierter CH<sub>4</sub> Moleküle pro Anzahl freier Reaktionsstellen an der Oberfläche des Katalysators pro Sekunde.

#### Modell 2: Dew, White (1955)

Das Modell von Dew und White [47] wurde für einen Temperaturbereich zwischen 280-400 °C und einen Druckbereich bis 30 bar als Funktion der Partialdrücke von Wasserstoff  $p_{\text{H}_2}$  und Kohlendioxid  $p_{\text{CO}_2}$  entwickelt. Ein Katalysator mit 60 % Nickel auf SiO<sub>2</sub> wurde verwendet.

Folgendes Langmuir-Hinshelwood-Modell wurde mit experimentellen Daten korreliert [47]:

$$r = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{(1 + K_1 \cdot p_{H_2} + K_2 \cdot p_{CO_2})^5} \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.24}$$

Die temperatur- und druckabhängigen Werte für die Adsorptionskonstanten  $K_i$  wurden aus den Werten in der Tabelle 3-5 interpoliert.

Tabelle 3-5: Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [47]

Druck (Atm.)	Temperatur 556 K		Temperatur 586.5 K	
	$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$
5	2.26	0.12		
10	2.25	0.19	1.95	0.22
15	2.17	0.2		
20	2.10	0.215	1.82	0.27
25	2.09	0.23		
30	1.91	0.24	1.73	0.29

Für  $p=2$  bar lautete die bessere Korrelation zu experimentellen Daten [47]:

$$r = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^2}{(1 + K_1 \cdot p_{H_2})^3} \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.25}$$

Im Gas enthaltene CO- und Wasserdampfanteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell nur bei Gaszusammensetzungen bestehend aus  $H_2$ ,  $CO_2$  und Inertgas (Ar,  $N_2$ ) anwendbar.

### Modell 3: van Herwijnen (1973)

Das Modell von van Herwijnen [37] basiert auf einem einfachen Ansatz, abhängig von der Temperatur und dem Partialdruck von  $CO_2$ . Die Zahlenwerte wurden durch das Datenfitting an die experimentellen Werte ermittelt. Ein Temperaturbereich zwischen 200-230 °C wurde betrachtet und folgender Ansatz bestimmt [37]:

$$r = \frac{1.36 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-25000}{R \cdot T}\right) \cdot p_{CO_2}}{(1 + 1270 \cdot p_{CO_2})} \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.26}$$

Im Gas enthaltene CO- und Wasserdampfanteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell nur bei Gaszusammensetzungen bestehend aus  $H_2$ ,  $CO_2$  und Inertgas (Ar,  $N_2$ ) anwendbar.

**Modell 4: Chiang, Hopper (1983)**

CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit 58 % Nickel auf Kieselgur als Katalysator wurde von Chiang und Hopper [48] untersucht. Die Temperatur war zwischen 275 und 320 °C. Zwei Ansätze wurden mithilfe der Korrelation an experimentelle Daten aufgestellt. Gl. 3.27 ist ein Ansatz mit Exponentialfunktion und Gl. 3.28 einer mit dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. [48]

Ansatz mit Exponentialfunktion:

$$r = 1.19 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-14600}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2}^{0.21} \cdot p_{CO_2}^{0.66} \left[\frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s}\right] \quad \text{Gl. 3.27}$$

Die Zahlenwerte für die Faktoren und Exponenten wurden mithilfe von Datenfitten ermittelt.

Langmuir-Hinshelwood-Modell:

$$r = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})} \left[\frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s}\right] \quad \text{Gl. 3.28}$$

k ist die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion und  $K_{H_2}$ ,  $K_{CO_2}$  die Adsorptionskonstanten für die Adsorption an die Katalysatoroberfläche. Diese können mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.29}$$

$$K_{H_2} = K_{H_2,0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{H_2}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.30}$$

$$K_{CO_2} = K_{CO_2,0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{CO_2}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.31}$$

$E_a$  ist die Aktivierungsenergie der Methanisierungsreaktion.  $\Delta H_i$  ist die Enthalpie bei der Adsorption an die Katalysatoroberfläche.  $k_0$  und  $K_{i,0}$  sind konstante Vorfaktoren. Die Werte wurden von Chiang und Hopper [48] aus experimentellen Daten ermittelt und sind aus der Tabelle 3-6 zu entnehmen.

Tabelle 3-6: Modellkonstanten [48]

Modell-Konstanten	Gleichgewichtskonstanten k	Adsorptionskonstanten	
		$K_{H_2}$	$K_{CO_2}$
Vorfaktor	140 g-mol/(day)-(g of cat)-(atm.) <sup>2</sup>	7.2x15 <sup>8</sup> L/atm	0.018 L/atm
Aktivationsenergie(kcal/g-mol)	4451		
Enthalpie (kcal/g-mol)		17823	3984

Die Aktivationsenergie und Enthalpie in der Tabelle sind in kcal pro Mol angegeben und müssen vor dem Einsetzen in Gl. 3.29-3.31 in Joule/mol umgerechnet werden (1 kcal = 4184 Joule). Die Partialdrücke sind mit der Einheit atm (1 bar = 0.987 atm) einzusetzen.

Im Gas enthaltene CO- und Wasserdampfanteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell nur bei Gaszusammensetzungen bestehend aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Inertgas (Ar, N<sub>2</sub>) anwendbar.

**Modell 5: Inoue, Funakoshi (1984)**

Ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz mit experimentell ermittelten Konstanten bei einer Temperatur von 250 °C wurde von Inoue und Funakoshi [38] vorgeschlagen.

$$r = \frac{8.8 \cdot 10^{-6} \cdot p_{CO_2}^{1/3} \cdot p_{H_2}}{(1 + 30.3 \cdot p_{H_2} + 3.7 \cdot p_{CO_2} + 200 \cdot p_{H_2O})} \left[ \frac{molCH_4}{m^2 \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.32}$$

Die Reaktionsrate ist von den Partialdrücken von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> abhängig. 58 % Nickel auf Kieselgur wurde als Katalysator genommen. Im Gas enthaltene CO-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen die CO enthalten nicht anwendbar.

**Modell 6: Kai, Takahashi (1988)**

Das Modell von Kai und Takahashi [46] ist von der Form ähnlich zu jenen von Inoue und Funakoshi, die Faktoren berücksichtigen jedoch die Temperatur. Ein Temperaturbereich zwischen 240-320 °C wurde experimentell untersucht. Als Katalysator wurde 20 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet. Die Reaktionsrate ist neben der Temperatur noch von den Partialdrücken von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> abhängig.

Langmuir-Hinshelwood-Ansatz mit aus Datenfitten ermittelten Exponenten:

$$r = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{1/3} \cdot p_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}^{1/2} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^2} \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.33}$$

k ist die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion und K<sub>i</sub> die Adsorptionskonstanten für die Adsorption an die Katalysatoroberfläche. Diese können mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.34}$$

$$K_{H_2} = K_{H_2,0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{H_2}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.35}$$

$$K_{H_2O} = K_{H_2O,0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{H_2O}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.36}$$

$$K_{CO_2} = K_{CO_2,0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{CO_2}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.37}$$

$E_a$  ist die Aktivierungsenergie der Methanisierungsreaktion.  $\Delta H_i$  ist die Enthalpie bei der Adsorption an die Katalysatoroberfläche.  $k_0$  und  $K_{i,0}$  sind konstante Vorfaktoren.

Die Werte für die Gleichgewichtskonstanten, Adsorptionskonstanten, Aktivierungsenergie und Enthalpie wurden durch Datenfitten ermittelt und sind aus der Tabelle 3-7 zu entnehmen.

Tabelle 3-7: Gleichgewichtskonstanten, Adsorptionskonstanten, Aktivierungsenergie und Enthalpie [46]

$k_0$	$K_{H_2O}$	$K_{CO_2,0}$	$K_{H_2O,0}$
$9.32 \times 10^2$	$3.77 \times 10^{-11}$	$1.43 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-8}$
$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_{H_2}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{CO_2}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{H_2O}$ (kJ/mol)
72.5	-90.2	-29.5	-64.3

Im Gas enthaltene CO-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen die CO enthalten nicht anwendbar.

### Modell 7: Xu (1989)

Im Vergleich zu anderen Modellen, berücksichtigt Xu [50] in seiner Arbeit neben der CO<sub>2</sub>-Methanisierung auch die CO-Methanisierung und die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Die Reaktionen werden in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt.

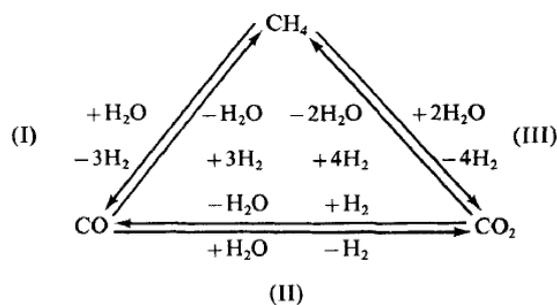


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der drei Reaktionen: (I) CO-Methanisierung, (II) Wasser-Gas-Shift, (III) CO<sub>2</sub>-Methanisierung [50]

Die linke Seite des Dreiecks ist die CO-Methanisierung (I), die rechte Seite die CO<sub>2</sub>-Methanisierung (III) und die untere Seite die WGS-Reaktion (II). Xu ermittelte in seiner Arbeit Langmuir-Hinshelwood-Ansätze als Funktion der Partialdrücke  $p_i$  und der Temperatur für die Reaktionsraten der drei Reaktionen laut Gleichungen 3.38-3.40.

CO-Methanisierung:

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_1}) / DEN^2 \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.38}$$

Wasser-Gas-Shift-Reaktion:

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} (p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO}}{K_2}) / DEN^2 \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.39}$$

CO<sub>2</sub>-Methanisierung:

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 \cdot p_{CO}}{K_3}) / DEN^2 \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.40}$$

Der Term bezeichnet mit der Abkürzung *DEN*, kommt im Zähler aller drei Gleichungen vor und berechnet sich als:

$$DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad \text{Gl. 3.41}$$

$k_i$  sind die Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen und  $K_i$  die Adsorptionskonstanten für die Adsorption an die Katalysatoroberfläche. Die Werte wurden von Xu aus experimentellen Daten ermittelt. [50]

Unter Berücksichtigung der Reaktionsraten  $r_i$  aller drei Reaktionen lässt sich für die Gesamtraten für den CO und CO<sub>2</sub> Verbrauch bzw. die CH<sub>4</sub> Entstehung schreiben [50]:

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.42}$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.43}$$

$$r_{CH_4} = r_1 + r_3 \left[ \frac{molCH_4}{kg_{cat} \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.44}$$

Die Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten werden als Temperaturfunktion aus den Werten in Tabelle 3-8 interpoliert.

Tabelle 3-8: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen [50]

$T(K)$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$K_{CO}$	$K_{H_2}$	$K_{CH_4}$	$K_{H_2O}$
<i>Reverse of Water-Gas Shift and Methanation</i>							
573	$8.664 \cdot 10^{-7}$	3.962	$1.965 \cdot 10^{-7}$	417.1	0.2317	—	—
$t$	(4.27)	(4.92)	(5.07)	(6.40)	(3.49)	—	—
598	$4.655 \cdot 10^{-6}$	4.481	$6.627 \cdot 10^{-7}$	104.4	0.1155	—	—
$t$	(6.72)	(8.60)	(7.39)	(9.73)	(3.19)	—	—
623	$3.050 \cdot 10^{-5}$	5.089	$5.149 \cdot 10^{-6}$	59.90	0.1400	—	—
$t$	(8.63)	(10.4)	(13.23)	(17.0)	(3.83)	—	—
648	$1.626 \cdot 10^{-4}$	7.333	$2.541 \cdot 10^{-5}$	32.35	0.09946	—	—
$t$	(12.6)	(13.4)	(9.27)	(13.1)	(3.54)	—	—
673	$7.132 \cdot 10^{-4}$	9.282	$1.457 \cdot 10^{-4}$	23.6	-0.05641	—	—
$t$	(4.05)	(4.96)	(7.13)	(6.70)	(-0.845)	—	—
<i>Steam Reforming</i>							
773	0.2088	—	-0.01216	—	—	0.3218	0.1300
$t$	(5.32)	—	(-1.50)	—	—	(6.12)	(1.65)
798	0.5254	—	-0.00507	—	—	0.2174	0.1999
$t$	(5.65)	—	(-0.120)	—	—	(3.47)	(1.7)
823	2.069	—	0.4452	—	—	0.4356	0.6412
$t$	(3.55)	—	(0.766)	—	—	(2.74)	(1.91)

Das Modell wurde für einen Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C gefittet. Als Katalysator wurde 15 % Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> verwendet. Im Vergleich zu vorherigen Modellen werden auch CO- und CH<sub>4</sub>-Anteile im Gas berücksichtigt.

### Modell 8: Chiang, Hopper (1983)

Noch ein Ansatz mit einer Exponentialfunktion von Chiang und Hopper [48]:

$$r = 13.616 \cdot \exp\left(\frac{-61084}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2}^{0.21} \cdot p_{CO_2}^{0.66} \left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}}\right] \quad \text{Gl. 3.45}$$

Dieser Ansatz entspricht von der Form jenen aus Modell 4 mit dem Unterschied bei dem Vorfaktor und der Aktivierungsenergie. [48] Es gelten die gleichen Temperaturbedingungen und der gleiche Katalysator wie im Modell 4. Im Gas enthaltene CO- und Wasserdampfanteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell nur bei Gaszusammensetzungen bestehend aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Inertgas (Ar, N<sub>2</sub>) anwendbar.

### Modell 9: Duyar, Ramachadran (2015)

Das Modell von Duyar und Ramachadran [54] wurde für einen Katalysator mit 10 % Ru auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Temperaturbereich zwischen 200-300 °C ermittelt. Ansatz mit einer Exponentialfunktion:

$$r = 2042.8 \cdot \exp\left(\frac{-66100}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{p_{H_2}^{0.88} \cdot p_{CO_2}^{0.34}}{p_{H_2O}^{0.23} \cdot p_{CH_4}^{0.11}} \left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}}\right] \quad \text{Gl. 3.46}$$

Der Vorfaktor, die Aktivierungsenergie und die Exponenten der Partialdrücke wurden durch Datenfitten aus experimentellen Daten ermittelt.

Im Gas enthaltene CO-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen die CO enthalten nicht anwendbar. Da die Partialdrücke von

Methan und Wasser im Nenner als Produkt auftreten, müssen bei der Verwendung dieses Modells beide im Gasgemisch vorhanden sein, da es sonst zur Division mit 0 kommen würde.

### Modell 10: Lunde, Kester (1974)

Das Modell von Lunde und Kester [55] wurde für einen Katalysator mit 0.5 % Ru auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Temperaturbereich zwischen 205-370 °C ermittelt. Ansatz mit einer Exponentialfunktion:

$$r = 492198 \cdot \exp\left(\frac{-74460}{R \cdot T}\right) \cdot (p_{H_2}^{0.9} \cdot p_{CO_2}^{0.225} - \frac{p_{H_2O}^{0.45} \cdot p_{CH_4}^{0.225}}{K_{eq}}) \left[\frac{bar}{s}\right] \quad \text{Gl. 3.47}$$

Der Vorfaktor, die Aktivierungsenergie und die Exponenten der Partialdrücke wurden durch Datenfitten aus experimentellen Daten ermittelt. Die Gleichgewichtskonstante für die Methanisierungsreaktion  $K_{eq}$  wurde mit der Software HSC Chemistry bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Die konstanten für die Temperaturfunktion laut Gleichung 3.49 wurden and die Werte aus HSC Chemistry gefittet [53].

$$K_{eq} = \exp\left(\left(\frac{1.0}{1.987}\right) \cdot \left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16.4 \cdot \log(T) + 0.00557 \cdot T\right) + 33.1651\right) \quad \text{Gl. 3.48}$$

Im Gas enthaltene CO-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen die CO enthalten nicht anwendbar.

### Modell 11: Brooks (2007)

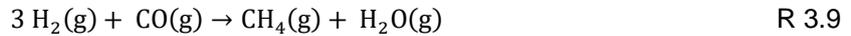
Das Modell von Brooks [53] wurde für einen Katalysator mit 3 % Ru auf TiO<sub>2</sub> in einem Temperaturbereich zwischen 250-400 °C ermittelt. Brooks passte in seiner Arbeit den Ansatz von Lunde [55] an:

$$r = 7.75 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-69060}{R \cdot T}\right) \cdot \left(c_{H_2}^{1.2} \cdot c_{CO_2}^{0.3} - \frac{c_{H_2O}^{0.3} \cdot c_{CH_4}^{0.6}}{K_{eq}}\right) \left[\frac{molCH_4}{m^2 \cdot s}\right] \quad \text{Gl. 3.49}$$

$c_i$  ist die Konzentration der i-ten Gaskomponente. Der Vorfaktor, die Aktivierungsenergie und die Exponenten der Konzentrationen wurden durch Datenfitten aus experimentellen Daten ermittelt. Für die Gleichgewichtskonstante für die Methanisierungsreaktion  $K_{eq}$  verwendete Brooks den Ansatz von Lunde [55] laut Gleichung 3.49. Im Gas enthaltene CO-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen die CO enthalten nicht anwendbar.

### 3.3.2 CO-Methanisierung

In diesem Kapitel werden verschiedene Modelle für die Methanisierung mit Kohlenmonoxid dargestellt. Im Vergleich zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung reagiert CO anstatt von CO<sub>2</sub> zusammen mit H<sub>2</sub> zu Methan. Die Reaktionsgleichung lautet [34]:



#### Modell 12: Kopyscinski (2011)

Kopyscinski berücksichtigt in seiner Dissertation [34] neben der CO-Methanisierungsreaktion auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz wurde verwendet. Die Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur wurden von Kopyscinski durch Datenfitten ermittelt und sind in der untenstehenden Tabelle 3-9 aufgelistet

Tabelle 3-9: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [34]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$k_1$	$3.34 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-74000}{R \cdot T}\right)$
$k_2$	$9.62 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-161740}{R \cdot T}\right)$
$K_{OH}$	$3.97 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{72650}{R \cdot T}\right)$
$K_C$	$8.1 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{61200}{R \cdot T}\right)$
$K_a$	$9.3 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{6500}{R \cdot T}\right)$
$K_{WGS}$	$\exp\left(\frac{4400}{T} - 4.063\right)$

CO-Methanisierung:

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 \cdot K_C \cdot p_{\text{CO}}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{(1 + K_C \cdot p_{\text{CO}} + K_{OH} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1/2})^2} \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.50}$$

Wasser-Gas-Shift-Reaktion:

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_2 \cdot (K_a \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1/2} - \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{K_{\text{WGS}}})}{(1 + K_C \cdot p_{\text{CO}} + K_{OH} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1/2})^2} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.51}$$

Es werden H<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-, CO- und CH<sub>4</sub>-Anteile im Gasmisch über die Partialdrücke  $p_i$  berücksichtigt.

**Modell 13: van Herwijnen (1973)**

Das Modell von van Herwijnen [37] basiert auf einem einfachen Ansatz, abhängig von der Temperatur und dem Partialdruck von CO. Die Zahlenwerte wurden durch das Datenfitting an die experimentellen Werte ermittelt. Ein Temperaturbereich zwischen 170-210 °C wurde betrachtet und folgender Ansatz bestimmt [37]:

Ansatz für die Reaktionsrate, der nur vom Partialdruck von CO und der Temperatur abhängt:

$$r = \frac{2.095 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-10100}{R \cdot T}\right) \cdot p_{CO}}{(1 + 4.56 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{12400}{R \cdot T}\right) \cdot p_{CO})^2} \quad \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.52}$$

Im Gas enthaltene H<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- und Wasserdampfanteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt. Das Modell ist nur bei Gaszusammensetzungen bestehend aus H<sub>2</sub>, CO und Inertgas (Ar, N<sub>2</sub>) anwendbar, wobei das Verhältniß von H<sub>2</sub> zu CO im Bereich von 3 sein muss. Der verwendete Katalysator war 28 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [37]

**Modell 14: Chen (1988)**

Chen [35] untersuchte in seiner Arbeit die Methanisierung unter Verwendung des MCR-2X Katalysators von *Haldor Topsoe*. Die Zahlenwerte wurden durch das Datenfitting an die experimentellen Werte ermittelt. Die Reaktionsrate ist abhängig von den Partialdrücken von H<sub>2</sub> ( $p_{H_2}$ ), CO ( $p_{CO}$ ) und Wasserdampf ( $p_{H_2O}$ ) sowie der Temperatur. Die Gleichung lautet:

$$r = \frac{1.5 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-26000}{R \cdot T}\right) \cdot (p_{H_2} \cdot 0.987)^x}{((0.987 \cdot p_{CO})^{0.5} + 0.42 \cdot (0.987 \cdot p_{H_2O})^{0.6})} \quad \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.53}$$

Der Exponent x bei dem Partialdruck von H<sub>2</sub> wurde abhängig vom Druck ermittelt [35]:

$$p_{H_2} \cdot 0.987 > 7 \text{ bar} : x = 0.5, \text{sonst } x = 1$$

Der bei den Partialdrücken auftretende Faktor 0.987 dient zur Umrechnung von bar in atm (physikalische Atmosphäre).

**Modell 15: Klose (1984)**

Klose [40] hat in seiner Arbeit ein Langmuir-Hinshelwood-Modell für Drücke zwischen 1 und 25 bar ermittelt. Das Modell wurde für niedrigere Drücke (1-3 bar) angepasst um eine bessere Genauigkeit in dem Bereich zu erzielen. Der Temperaturbereich lag zwischen 180 und 280 °C. Als Katalysator wurde 18 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet.

Hochdruckmodell 1-25 bar:

$$r = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{CO}^{0.5} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0.5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0.5})^3} \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{g}_{cat} \cdot \text{h}} \right] \quad \text{Gl. 3.54}$$

Niederdruckmodell 1-3 bar:

$$r = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C^2 \cdot p_{CO}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0.5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0.5})^2} \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{g}_{cat} \cdot \text{h}} \right] \quad \text{Gl. 3.55}$$

$k$  ist die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion und  $K_i$  die Adsorptionskonstanten für die Adsorption an die Katalysatoroberfläche. Diese können mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Die Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur sind in Tabelle 3-10 aufgelistet. Die Vorfaktoren und die Aktivierungsenergien bzw. Enthalpien wurden aus Datenfitten ermittelt.

Tabelle 3-10: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [40]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$k_{CH_2}$	$4.8 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-103000}{R \cdot T}\right)$
$K_C$	$5.8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{42000}{R \cdot T}\right)$
$K_H$	$1.6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{16000}{R \cdot T}\right)$

Der H<sub>2</sub>O-Anteil wird im Modell nicht berücksichtigt.

### Modell 16: van Meerten (1982)

Die kinetischen Eigenschaften der Methanisierungsreaktion auf einem 5 % Ni/SiO<sub>2</sub> Katalysator wurden von van Meerten [26] in einem Temperaturbereich von 190-570 °C untersucht. Folgende Gleichung wurde für die Reaktionsrate aufgestellt:

$$r = \frac{Z_1 \cdot p_{CO}^{0.5}}{(1 + Z_2 \cdot p_{CO}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{-0.5})^2} \left[ \frac{\# \text{CH}_4 \text{ Moleküle}}{\# \text{Reaktionsstellen} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.56}$$

Die Exponenten sowie die Gleichgewichts- ( $Z_1$ ) und Adsorptionskonstante ( $Z_2$ ) wurden aus Datenfitten an experimentelle Daten ermittelt. Die Gleichgewichts- und Adsorptionskonstante als Funktion der Temperatur sind in Tabelle 3-11 aufgelistet.

Tabelle 3-11: Kinetische Parameter als Funktion der Temperatur [26]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$Z_1$	$\exp\left(\frac{-(35200 + 209.6 \cdot T)}{R \cdot T}\right)$
$Z_2$	$\exp\left(\frac{-(-33000 + 44.5 \cdot T)}{R \cdot T}\right)$

Nur die H<sub>2</sub>- und CO-Anteile werden berücksichtigt.

**Modell 17: Sugruhe (1972)**

Sugruhe untersuchte in seiner Arbeit [27] die Methanisierung auf einem 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator in einem Temperaturbereich von 200-350 °C. Folgende Gleichung wurde für die Reaktionsrate aufgestellt:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot p_{H_2} \cdot 100}{k_1 \cdot (1 + K_C \cdot p_{CO} \cdot 100 + 10 \cdot K_H^{0.5} \cdot p_{H_2}^{0.5})^2 + k_2 \cdot (1 + K_C \cdot p_{CO} \cdot 100)^2} \quad \text{Gl. 3.57}$$

$$\left[ \frac{\# \text{CH}_4 \text{ Moleküle}}{\# \text{Reaktionsstellen} \cdot \text{s}} \right]$$

Die kinetischen Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $K_C$  und  $K_H$  sind temperaturabhängig und können mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Der Faktor 100 bei den Partialdrücken dient zur Umrechnung der Einheiten von bar in kPa. Die kinetischen Parameter als Funktion der Temperatur sind in der Tabelle 3-12 aufgelistet. Die Vorfaktoren und die Aktivierungsenergien bzw. Enthalpien wurden aus Datenfitten ermittelt. [27]

Tabelle 3-12: Kinetische Parameter als Funktion der Temperatur [27]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$k_1$	$3.657 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-143700}{R \cdot T}\right)$
$k_2$	$5.735 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-70000}{R \cdot T}\right)$
$K_H$	$4.124 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{68500}{R \cdot T}\right)$
$K_C$	$9.706 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{92000}{R \cdot T}\right)$

Nur die H<sub>2</sub>- und CO-Anteile werden berücksichtigt.

**Modell 18: Inoue, Funakoshi (1984)**

Ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz bei einer Temperatur zwischen 260 und 300 °C wurde von Inoue und Funakoshi [38] entwickelt.

$$r = \frac{k_1 \cdot (0.1 \cdot p_{CO})^{0.5} \cdot (0.1 \cdot p_{H_2})}{1 + K_{CO} \cdot p_{CO} \cdot 0.1} \quad \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.58}$$

Der Faktor 0.1 bei den Partialdrücken dient zur Umrechnung aus bar zu MPa.

Die Reaktionsrate ist von den Partialdrücken von H<sub>2</sub> und CO abhängig. 58 % Nickel auf Kieselgur wurde als Katalysator genommen.

Die Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur wurden mithilfe von Datenfitten bestimmt und sind in Tabelle 3-13 aufgelistet.

Tabelle 3-13: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [38]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$K_{CO}$	$-14595.37 + 55.865 \cdot T - 0.0525 \cdot T^2$
$k_1$	$10^{-6}(887.2562 - 3.4371 \cdot T + 0.00335 \cdot T^2)$

Im Gas enthaltene H<sub>2</sub>O-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen, die Wasserdampf enthalten, nicht anwendbar.

### Modell 19: Schoubye (1969)

Schoubye hat in seiner Arbeit [29] den Einfluss von Katalysatoren auf die Reaktionsrate untersucht und dabei Modelle für sechs verschiedene Katalysatoren aufgestellt. Die Gleichgewichts- ( $k_{1,j}$ ) und Adsorptionskonstanten ( $K_{1,j}$ ) als Funktion der Temperatur (170-300 °C) wurden mithilfe des Arrhenius-Ansatzes aufgestellt. Die Parameter wurden aus Datenfitten bestimmt. Die Gleichungen sind in den untenstehenden Tabellen 3-14 und 3-15 aufgelistet. Der Faktor 4.184 in den Exponenten dient zur Umrechnung der Einheiten der Aktivierungsenergien bzw. Enthalpien aus cal in Joule.

Tabelle 3-14: Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur [29]

Gleichgewichtskonstante	
$k_{1,i}$	$0.47 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-23360 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$k_{1,ii}$	$1.4 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-28000 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$k_{1,iii}$	$4.5 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-18000 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$k_{1,iv}$	$0.85 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-24000 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$k_{1,v}$	$1.75 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-25000 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$k_{1,vi}$	$6.8 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-23000 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$

Tabelle 3-15: Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [29]

Adsorptionskonstante	
$K_{1,i}$	$10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{16500 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$K_{1,ii}$	$10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{16500 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$K_{1,iii}$	$5 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{16500 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$K_{1,iv}$	$10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{16500 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$K_{1,v}$	$5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{16500 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$
$K_{1,vi}$	$10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{16500 \cdot 4.184}{R \cdot T}\right)$

Die Gleichung für die Reaktionsraten bei verschiedenen Katalysatoren lautet:

$$r_{1,j} = \frac{k_{1,j} \cdot p_{H_2}^{0.15}}{(1 + K_{1,j} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{-1})^{0.5}} \left[ \frac{Nl}{g_{cat} \cdot h} \right] \quad \text{Gl. 3.59}$$

Im Gas enthaltene H<sub>2</sub>O-Anteile werden von dem Modell nicht berücksichtigt, deswegen ist das Modell bei Gaszusammensetzungen, die Wasserdampf enthalten, nicht geeignet.

Die verwendeten Katalysatoren sind in der Tabelle 3-16 aufgelistet.

Tabelle 3-16: Katalysatoren [29]

No.	Katalysator
i	9-10 % NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ii	9-10 % NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mit K <sub>2</sub> O
iii	12 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
iv	12 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit K <sub>2</sub> O
v	20 % NiO, 55 % MgO, 25 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
vi	50 % Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### Modell 20: Kai, Furosaki (1984)

Das Modell von Kai und Furosaki [31] wurde ohne Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf die Adsorptionskonstanten bei einer Temperatur von 300 °C aufgestellt. 27 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde als Katalysator verwendet. Die Gleichung für die Reaktionsrate lautet:

$$r_{CH_4} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2}}{0.01 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4}} \left[ \frac{molCH_4}{m^3 \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.60}$$

Neben der Methanisierung wurde auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion berücksichtigt:

$$r_{WGS} = \frac{k_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5} \cdot p_{CO}^{0.5}} - \frac{k_2 \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^{0.5} \cdot p_{CO}^{-0.5}}{K_{eq} \cdot p_{CO}} \left[ \frac{molCH_4}{m^3 \cdot s} \right] \quad \text{Gl. 3.61}$$

Die Gleichgewichts- ( $k_i$ ) und Adsorptionskonstanten ( $K_i$ ) wurden aus Datenfitten ermittelt und sind in der Tabelle 3-17 aufgelistet.

Tabelle 3-17: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten [31]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$k_1$	$2.48 \cdot 10^{-2}$
$k_2$	$9.12 \cdot 10^{-1}$
$K_{H_2}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$
$K_{CO}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$
$K_{CO_2}$	$1.82 \cdot 10^{-1}$
$K_{CH_4}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$
$K_{eq}$	38.8

Das Modell berücksichtigt alle Gasanteile (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), ist aber auf eine Temperatur von 300 °C begrenzt.

### Modell 21: Hayes (1985)

Hayes untersuchte in seiner Arbeit [32] die CO-Methanisierung auf einem kommerziell verfügbaren Katalysator (27 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ein einfaches Modell mit einer Exponentialfunktion (Gl. 3.63) und einem temperaturabhängigen Arrhenius-Ansatz (Gl. 3.62) wurde von Hayes [32] ermittelt:

$$k = 8.79 \cdot \exp\left(\frac{-9270}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.62}$$

$$r = 1000 \cdot k \cdot p_{H_2}^{1.27} \cdot p_{H_2O}^{-0.13} \cdot p_{CO}^{-0.87} \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.63}$$

Der Vorfaktor (8.79), die Aktivierungsenergie (-9270) und die Exponenten wurde aus Datenfitten an experimentelle Messungen ermittelt. Der Faktor 1000 dient zur Umrechnung aus  $\left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right]$  in  $\left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right]$ . Das Modell wurden für einen Temperaturbereich zwischen 260-300 °C gefittet. H<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Anteile werden berücksichtigt.

### Modell 22: Zhang (2013)

Ein Langmuir-Hinshelwood-Modell für die Methanisierung und die Wasser-Gas-Shift-Reaktion wurde von Zhang [39] vorgeschlagen. 50 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator in einem Temperaturbereich von 275-360 °C wurde untersucht.

Reaktionsrate für die Methanisierung:

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{0.5}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0.5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0.5})^3} \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.64}$$

Reaktionsrate für die WGS-Reaktion:

$$r_{WGS} = \frac{k_2}{p_{H_2}} \cdot \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_2}}{1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Gl. 3.65}$$

Das Modell berücksichtigt H<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-, CO-, CO<sub>2</sub>- und Methananteile im Gas über die Partialdrücke  $p_i$ .

Die Arrhenius-Ansätze für die Gleichgewichts- ( $k_i$ ) und Adsorptionskonstanten ( $K_i$ ) als Funktion der Temperatur sind in Tabelle 3-18 aufgelistet. Die Vorfaktoren, Aktivierungsenergien und Enthalpien wurden aus Datenfitten bestimmt. [39] Die Gibbs'sche Enthalpie der Wasser-Gas-Shift-Reaktion  $\Delta_R G_{WGS}$  für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_2$  wird aus HSC Chemistry berechnet.

Tabelle 3-18: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [39]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$k_{CH_2}$	$\left(\frac{7.8}{3.6}\right) \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-103000}{R \cdot T}\right)$
$k_2$	$\left(\frac{7.83}{3.6}\right) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-62000}{R \cdot T}\right)$
$K_C$	$5.8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{42000}{R \cdot T}\right)$
$K_H$	$1.6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{16000}{R \cdot T}\right)$
$K_2$	$\exp\left(\frac{-\Delta_R G_{WGS}}{R \cdot T}\right)$
$K_{CO}$	$8.23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{70650}{R \cdot T}\right)$
$K_{H_2}$	$6.12 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{82900}{R \cdot T}\right)$
$K_{CH_4}$	$6.65 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{38280}{R \cdot T}\right)$
$K_{H_2O}$	$1.77 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-88680}{R \cdot T}\right)$

### Model 23: Rönsch (2016)

Rönsch hat in seiner Arbeit [52] auf den Arbeiten von Zhang und Klose aufgebaut und die Modelle für breitere Temperaturbereiche angepasst. Die Reaktionsraten berücksichtigen bei diesem Modell, dass bei hohen Temperaturen die Methanisierungsreaktion umgekehrt wird und die Methan-Reformierung beginnt.[52] Zusätzlich wurde der Einfluss von Nickelanteil im Katalysator untersucht; Modelle für verschiedene Nickelanteile (18 % und 50 %) wurden entwickelt.

Reaktionsrate für die Methanisierung mit 18 % Nickel:

$$r_{CH_4,18\%Ni} = \frac{-k_{Klose} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{0.5} + k_{Klose} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CO}^{-0.5} \cdot p_{H_2}^{-2} \cdot K_{meth}^{-1}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0.5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0.5})^3} \quad \text{Gl. 3.66}$$

$$\left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right]$$

Reaktionsrate für die Methanisierung mit 50 % Nickel:

$$r_{CH_4,50\%Ni} = \frac{-k_{Zhang} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{0.5} + k_{Zhang} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CO}^{-0.5} \cdot p_{H_2}^{-2} \cdot K_{meth}^{-1}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0.5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0.5})^3} \quad \text{Gl. 3.67}$$

$$\left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right]$$

Reaktionsrate für die WGS-Reaktion:

$$r_{WGS} = \frac{k_2}{p_{H_2}} \cdot \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_2}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad \text{Gl. 3.68}$$

$$\left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right]$$

Die Arrhenius-Ansätze für die Gleichgewichts- ( $k_i$ ) und Adsorptionskonstanten ( $K_i$ ) als Funktion der Temperatur sind in der unteren Tabelle 3-19 aufgelistet. Die Vorfaktoren, Aktivierungsenergien und Enthalpien wurden aus Datenfitten bestimmt [39, 40, 52].

Tabelle 3-19: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [39, 40, 52]

Gleichgewichts -/Adsorptionskonstante	
$k_{Klose}$	$\left(\frac{4.8}{3.6}\right) \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-103000}{R \cdot T}\right)$
$k_{Zhang}$	$\left(\frac{7.8}{3.6}\right) \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-103000}{R \cdot T}\right)$
$k_2$	$\left(\frac{7.83}{3.6}\right) \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-62000}{R \cdot T}\right)$
$K_C$	$5.8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{42000}{R \cdot T}\right)$
$K_H$	$1.6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{16000}{R \cdot T}\right)$
$K_2$	$\exp\left(\frac{-\Delta_R G_{WGS}}{R \cdot T}\right)$
$K_{CO}$	$8.23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{70650}{R \cdot T}\right)$
$K_{H_2}$	$6.12 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{82900}{R \cdot T}\right)$
$K_{CH_4}$	$6.65 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{38280}{R \cdot T}\right)$
$K_{H_2O}$	$1.77 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-88680}{R \cdot T}\right)$
$K_{meth}$	$\exp\left(\frac{-\Delta_R G_{meth}}{R \cdot T}\right)$

### 3.4 Festbettreaktor Modell

Die chemische Methanisierungsreaktion findet in einem chemischen Reaktor statt, deswegen muss für die Untersuchungen der Methanisierung ein chemischer Reaktor modelliert werden. Die zwei am meisten verbreiteten Reaktortypen sind der Festbett- und Wirbelschichtreaktor. Der Festbettreaktor wird in diesem Kapitel modelliert.

Der Reaktor wird eindimensional in Längsrichtung simuliert. Es wird vorausgesetzt, dass die Gasgeschwindigkeiten über den Reaktor-Querschnitt konstant bleiben (sog. Plug-Flow Verhalten). Weitere Voraussetzungen sind der stationäre Betrieb und Idealgasverhalten. Abbildung 3-3 zeigt die Aufstellung der Massenerhaltungsgleichung am Längenelement  $\Delta x$ . [34]

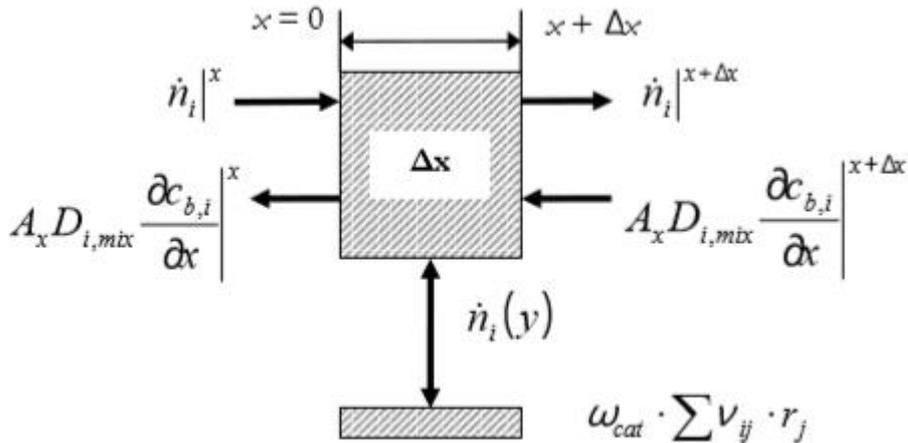


Abbildung 3-2: Schema eines 1-D-Modells mit axialer Diffusion [34]

Massenerhaltung in der Gasphase [34]:

$$0 = -\frac{\partial n_{G,i}}{\partial x} + A_x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{m,i} \cdot \frac{\partial C_{G,i}}{\partial x} \right) - b \cdot K_{G,i} \cdot (C_{G,i} - C_{S,i}) \quad \text{Gl. 3.69}$$

$n_{G,i}$  ist der Molenstrom der i-ten Gaskomponente und ändert sich entlang der Längsrichtung  $x$  des Reaktors,  $A_x$  die Querschnittsfläche des Reaktors,  $D_{m,i}$  der Diffusionskoeffizient der i-ten Gaskomponente,  $K_{G,i}$  der Massentransferskoeffizient der i-ten Gaskomponente und  $C_{G,i}$  bzw.  $C_{S,i}$  die Gaskonzentration in der Gasphase bzw. an der Katalysatoroberfläche.

Massenerhaltung auf der Katalysatoroberfläche [34]:

$$0 = b \cdot K_{G,i} \cdot (C_{G,i} - C_{S,i}) + \omega_{cat} \cdot R_i \quad \text{Gl. 3.70}$$

$b$  ist die Breite des Kanals im Reaktor und  $\omega_{cat}$  die Katalysator-Menge pro Länge.  $R_i$  ist der Reaktionstherm und besteht aus den Reaktionsraten  $r_i$  aller Reaktionen.

$$R_i = \sum_i v_{st,i} \cdot r_i \quad \text{Gl. 3.71}$$

Ohne Berücksichtigung der axialen Diffusion und durch Summierung der Gleichungen 3.69 und 3.70 vereinfacht sich die Gleichung für die Massenerhaltung zu [34]:

$$0 = -\frac{\partial n_{G,i}}{\partial x} + \omega_{cat} \cdot \sum_i v_{st,i} \cdot r_i \quad \text{Gl. 3.72}$$

Die Randbedingung lautet:

$$n_{G,i}|_{x=0} = n_{0,i} \quad \text{Gl. 3.73}$$

Die Energiegleichung lautet wie folgt [34, 131]:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\omega_{cat}}{C_p \cdot \dot{N}_{ges}} \cdot \left( U \cdot A \cdot (T_{cool} - T) + \sum_i (-\Delta_R H_i(T, p) \cdot r_i) \right) \quad \text{Gl. 3.74}$$

Die Randbedingung lautet:

$$T|_{x=0} = T_{meth} \quad \text{Gl. 3.75}$$

Die Energiegleichung beschreibt die Temperaturänderung in Längsrichtung des Reaktors infolge der chemischen Reaktionen mit dem Term  $\sum_i (-\Delta_R H_i(T, p) \cdot r_i)$ . Der Term  $U \cdot A \cdot (T_{cool} - T)$  ist für den Wärmetransport von bzw. zu dem Reaktor.  $U$  ist die Wärmeübergangszahl und  $T_{cool}$  die Temperatur des Kühlmediums.  $C_p$  ist die molare spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches. Beim adiabaten Betrieb wird  $U = 0$  gesetzt. Unter Voraussetzung eines isothermen Betriebs wird die Energiegleichung nicht gelöst.

Druckverlust über die Länge des Reaktors erfolgt nach der Ergun-Gleichung [34, 131]:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{150 \cdot \mu \cdot L \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot v_s + \frac{1.75 \cdot \rho_g \cdot L \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p \cdot \varepsilon^3} \cdot v_s \cdot |v_s| \quad \text{Gl. 3.76}$$

Die Randbedingung lautet:

$$p|_{x=0} = p_{meth} \quad \text{Gl. 3.77}$$

$v_s$  ist die Gasgeschwindigkeit und berechnet sich als Quotient des Gasvolumenstromes und der Querschnittsfläche des Reaktors.  $d_p$  ist der Teilchendurchmesser der Katalysator-Partikel,  $L$  die Reaktorlänge und  $\varepsilon$  die sog. Bed Voidage (Verhältnis des vom Katalysator unbesetzten Volumens zum Gesamtvolumen des Reaktors). Die dynamische Viskosität  $\mu$  und Gasdichte  $\rho_g$  werden aus Stoffwerten ermittelt. [34]

Die Gleichungen 3.72, 3.74 und 3.76 bilden ein System von Differentialgleichungen und werden mithilfe des Software-Paketes MATLAB numerisch gelöst. Als Lösung ergeben sich die Konzentrations-, Temperatur- und Druckverläufe über die Reaktorlänge.

In der Tabelle 3-20 sind die physikalischen Größen aufgelistet.

Tabelle 3-20: Parameter

Parameter	Symbol	Wert [Einheit]
Temperatur des Reaktors	$T$	200-400 [°C]
Reaktordruck	$p$	1-30 [bar]
Molenstrom der i-ten Komponente im Gemisch	$n_{G,i}$	1-100 [mol/s]
Teilchendurchmesser	$d_p$	0.005 [m]
Bed Voidage	$\varepsilon$	0.3 [-]
Dynamische Viskosität	$\mu$	Stoffwert
Reaktorlänge	$L$	0.1-10 [m]
Rohranzahl	$n$	1-1000 [-]
Reaktordurchmesser	$d$	0.02-5 [m]
Wärmeübergangszahl	$U$	0, 100 [W/(m <sup>2</sup> K)]

### 3.5 Wirbelbettreaktor Modell

In diesem Kapitel wird der zweite Reaktortyp- der Wirbelbettreaktor- modelliert. Ein Zweiphasen-Modell von Kopyscinski [34] wurde in dieser Arbeit verwendet.

Wie in Abbildung 3-3 zu sehen ist, besteht das Modell aus zwei Phasen. Die Emulsionsphase (Dense phase) (siehe in der Abb.) besteht aus dem Großteil des Massenstroms der Gasmischung zusammen mit den schwebenden festen Katalysatorpartikeln. Ein kleiner Teil des Gasmassenstroms wird in Form von Blasen (sog. Bubbles) in der Blasenphase (Bubble phase) betrachtet. Zwischen den beiden Phasen ist auch Massentransport vorhanden. Beide Phasen werden eindimensional modelliert. In beiden Phasen wird Plug Flow Verhalten (konstante Geschwindigkeit über den Querschnitt) vorausgesetzt. Stationärer Betrieb wird vorausgesetzt. Weitere Voraussetzungen sind Idealgasverhalten, Vernachlässigung des Druckverlustes infolge der Katalysatorpartikel, konstante Temperatur zwischen den Phasen und konstante Druckgradienten in radialer Richtung. [34]

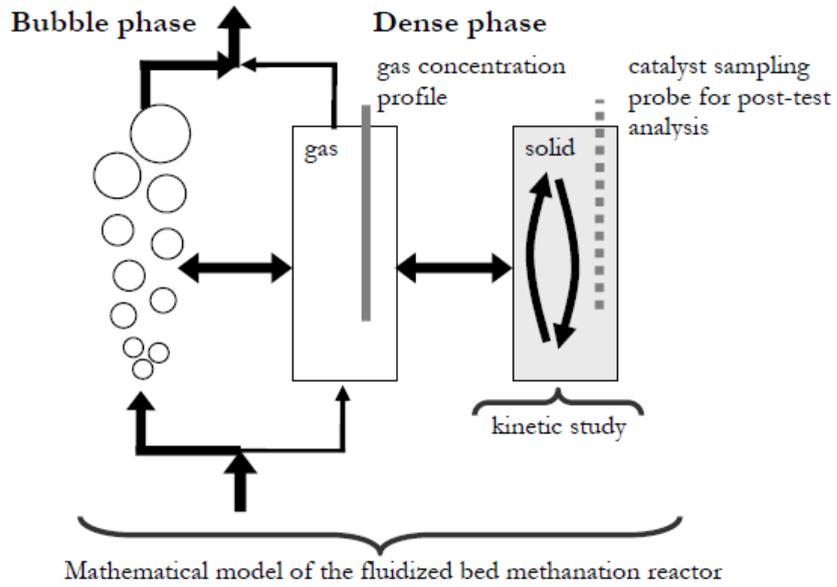


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des 2-Phasen-Modells [34]

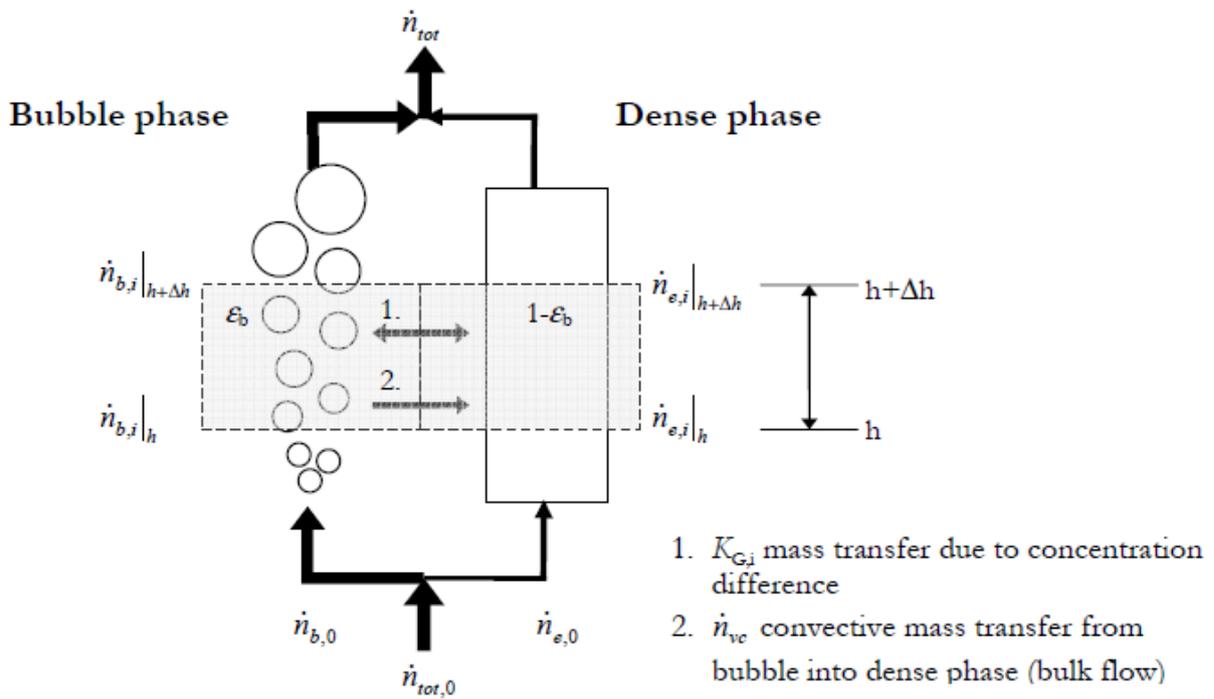


Abbildung 3-4: Darstellung der Massenerhaltung [34]

In der Abbildung 3-4 ist der Massentransport dargestellt. Die Erhaltungsgleichungen für beide Phase müssen berücksichtigt werden.

Massenerhaltung in der Blasenphase [34]:

$$0 = -\frac{\partial n_{G,i}}{\partial x} - a \cdot A \cdot K_{G,i} \cdot (C_{G,i} - C_{e,i}) - \dot{N}_{vc} \cdot x_{G,i}$$

Gl. 3.78

$n_{G,i}$  ist der Molenstrom der i-ten Gaskomponente in der Blasenphase und ändert sich entlang der Längsrichtung  $x$  des Reaktors,  $A$  die Querschnittsfläche des Reaktors,  $a$  die spezifische Querschnittsfläche,  $K_{G,i}$  der Massentransferskoeffizient der i-ten Gaskomponente und  $C_{G,i}$  bzw.  $C_{e,i}$  die Gaskonzentration in der Blasen- bzw. der Emulsionsphase.  $\dot{N}_{vc}$  ist der molare Verlust aufgrund der Moländerung bei der Methanisierungsreaktion.  $x_{G,i}$  ist der Molanteil der i-ten Gaskomponente in der Blasenphase.

Massenerhaltung in der Emulsionsphase [34]:

$$0 = -\frac{\partial n_{e,i}}{\partial x} + a \cdot A \cdot K_{G,i} \cdot (C_{G,i} - C_{e,i}) + \dot{N}_{vc} \cdot x_{G,i} + (1 - \varepsilon) \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot A \cdot \rho_P \cdot R_i \quad \text{Gl. 3.79}$$

Analog zur Blasenphase ist  $n_{e,i}$  ist der Molenstrom der i-ten Gaskomponente in der Emulsionsphase.  $\varepsilon$  ist die sog. Bed Voidage (Verhältnis des vom Katalysator unbesetzten Volumens zum Gesamtvolumen des Reaktors).  $\varepsilon_{mf}$  ist die Bed Voidage bei minimalen Fluidisierungsbedingungen (die Gasgeschwindigkeit entspricht der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit).  $R_i$  ist die Moländerung der i-ten Gaskomponente infolge der chemischen Reaktionen.  $\rho_P$  ist die Dichte des Katalysators.

Molarer Verlust durch die Methanisierungsreaktion zwischen den Phasen [34]:

$$\dot{N}_{vc} = \sum_i a \cdot A \cdot K_{G,i} \cdot (C_{G,i} - C_{e,i}) + (1 - \varepsilon) \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot A \cdot \rho_P \cdot \sum_i R_i \quad \text{Gl. 3.80}$$

Die Randbedingungen sind  $n_{G,i}|_{x=0} = n_{G,0,i}$  und  $n_{e,i}|_{x=0} = n_{e,0,i}$ .

### 3.5.1 Hydrodynamik

Zur ermittlung der spezifischen Querschnittsfläche  $a$  und des Massentransferkoeffizienten  $K_{G,i}$  müssen zuerst hydrodynamische Parameter wie der Durchmesser der Blasen  $d_b$  und die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  berechnet werden.

Blasenentwicklung nach Werther [247]:

$$d_b = d_{b0} \cdot \left(1 + 27.2 \cdot (u - u_{mf})\right)^{\frac{1}{3}} \cdot (1 + 6.84 \cdot x)^{1.21} \quad \text{Gl. 3.81}$$

wo  $d_{b0}$  je der theoretische Anfangsdurchmesser je nach Partikel-Typ ist.  $x$  ist die Koordinate in Längsrichtung des Reaktors. In Abbildung 3-5 ist die Klassifizierung nach Geldart zu sehen.

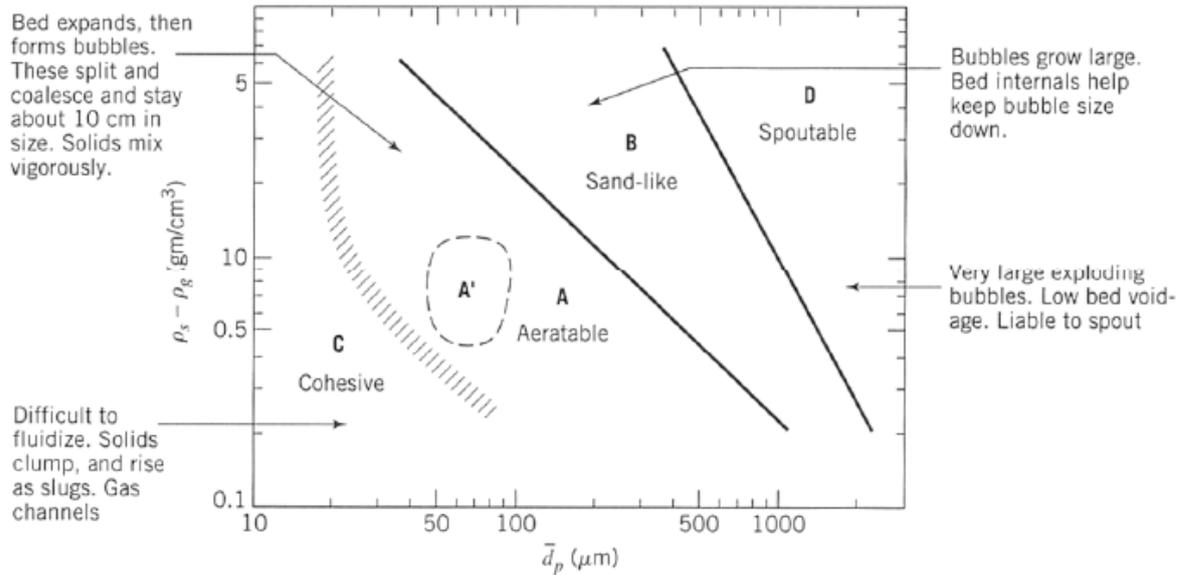


Abbildung 3-5: Klassifizierung nach Geldart [34]

Für Geldart B Partikel gilt  $d_{b0} = 0.00853 \text{ m}$ . Die Werte für andere Typen sind aus der Abbildung 3-6 zu entnehmen.

Werther	Range of operating conditions:
$d_b = d_{b0} \cdot (1 + 27.2 \cdot (u - u_{mf}))^{0.3} \cdot (1 + 6.84 \cdot h)^{1.21}$	$d_t \geq 0.2 \text{ m}$
$d_{b0} = 0.00609$ for Geldart A	$u_{mf} = 0.0135 \dots 0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$d_{b0} = 0.00853$ for Geldart B	$d_p = 100 \dots 350 \text{ } \mu\text{m}$
$d_{b0} = 0.0123$ for Geldart D	$u - u_{mf} = 0.05 \dots 0.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

The analysis is based on own measurements (miniaturized capacitance probe) and on those by other authors. The correlation is valid for Geldart A, B, and D particles.

Abbildung 3-6: Blasenentwicklung nach Werther [34]

Blasengeschwindigkeit nach Hillgardt und Werther [248] mit  $\psi = 0.69$ :

$$v_b = \psi \cdot (u - u_{mf}) \quad \text{Gl. 3.82}$$

Blasenaufstiegsgeschwindigkeit nach Hillgardt und Werther [34, 248] mit  $\nu = 0.63$ :

$$u_b = v_b + 0.711 \cdot \nu \cdot \sqrt{g \cdot d_b} \quad \text{Gl. 3.83}$$

Blasenverzögerung:

$$\varepsilon_b = \frac{v_b}{u_b} \quad \text{Gl. 3.84}$$

Massentransferkoeffizient nach Sit und Grace [137]:

$$K_{G,i} = \frac{u_{mf}}{3} + \sqrt{\frac{4 \cdot D_i \cdot u_b \cdot \varepsilon_{mf}}{\pi \cdot d_b}} \quad \text{Gl. 3.85}$$

$D_i$  ist der Diffusionskoeffizient der Species  $i$ . Typische Werte laut Sit und Grace sind  $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ . [137]

Die Bedingung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit wird aus der Ergun-Gleichung abgeleitet [34]:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_p - \rho_g)}{150 \cdot \eta} \cdot g \cdot \frac{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \varphi_p^2}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad \text{Gl. 3.86}$$

$\varphi_p$  ist ein Faktor für die Rundheit der Partikel (typische Werte 0.8-0.9) [34],  $\rho_p$  die Dichte der Partikel,  $\rho_g$  die Dichte der Gasmischung und  $\eta$  die dynamische Viskosität.  $g$  ist die Gravitationsbeschleunigung mit  $9.81 \text{ [m/s}^2\text{]}$ .

Spezifische Querschnittsfläche für sphärische Partikel:

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_b}{d_b} \quad \text{Gl. 3.87}$$

[34]

### 3.5.2 Thermodynamik

Zur Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit muss die dynamische Viskosität des Gasgemisches aus thermodynamischen Daten berechnet werden.

Dynamische Viskosität einer Gasmischung [34]:

$$\eta_m = \sum_i \frac{x_i \cdot \eta_i}{\sum_j x_j \cdot \varphi_{i,j}} \quad \text{Gl. 3.88}$$

$$\varphi_{i,j} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{0.5} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{0.25}\right)^2}{\left(8 \cdot \left(1 + \left(\frac{M_i}{M_j}\right)\right)\right)^{0.5}} \quad \text{Gl. 3.89}$$

$x_i$  ist der Molanteil der  $i$ -ten Gaskomponente,  $M_i$  die Molmasse und  $\eta_i$  die dyn. Viskosität der  $i$ -ten Gaskomponente. Die dynamische Viskosität ist temperaturabhängig.

Dynamische Viskosität der  $i$ -ten Gaskomponente [34]:

$$\eta_i = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad \text{Gl. 3.90}$$

Die Parameter A, B, C, D sind aus der Tabelle 3-21 zu entnehmen. [34]

Tabelle 3-21: Parameter für die Berechnung der Viskosität abhängig von der Temperatur [34]

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>Low [K]</b>	<b>High [K]</b>
H <sub>2</sub>	1.797·10 <sup>-7</sup>	0.6850	-0.59	140	13.95	3000
CO	1.113·10 <sup>-6</sup>	0.5338	94.70	0.0	68.15	1250
CO <sub>2</sub>	2.148·10 <sup>-6</sup>	0.4600	290.00	0.0	194.67	1500
CH <sub>4</sub>	5.255·10 <sup>-7</sup>	0.5901	105.67	0.0	90.69	1000
H <sub>2</sub> O	1.710·10 <sup>-8</sup>	1.1146	0.0	0.0	273.16	1073.15
N <sub>2</sub>	6.559·10 <sup>-7</sup>	0.6081	54.714	0.0	63.15	1970

Die Gleichungen 3.78 und 3.79 bilden ein System von Differentialgleichungen und werden mithilfe des Software-Paketes MATLAB numerisch gelöst. Als Lösung ergeben sich die Konzentrationsverläufe der Gaskomponenten über die Reaktorlänge.

In der Tabellen 3-22 sind die Modellparameter aufgelistet.

Tabelle 3-22: Parameter

<b>Parameter</b>	<b>Symbol</b>	<b>Wert [Einheit]</b>
Temperatur des Reaktors	T	200-400 [°C]
Reaktordruck	p	1-30 [bar]
Molenstrom der i-ten Komponente im Gemisch	$n_{G,i}$	1-100 [mol/s]
Teilchendurchmesser	$d_p$	100 [µm]
Bed Voidage	$\varepsilon$	0.3 [-]
Dynamische Viskosität	$\mu$	Stoffwert [Pa*s]
Reaktorlänge	L	0.1-10 [m]
Rohranzahl	n	1-1000 [-]
Reaktordurchmesser	d	0.02-5 [m]
Rundheitsfaktor	$\varphi_p$	0.9 [-]
Diffusionskoeffizient	$D_i$	0.2 [cm <sup>2</sup> /s]
Katalysator Dichte	$\rho_p$	1190 [kg/m <sup>3</sup> ]

### 3.6 Gesamtsystem

Ein Gesamtsystem wird aus den Teilsystemen RSOC und Methanisierungsreaktor gebildet. Die schematische Darstellung ist in Abbildung 3-7 zu sehen. Eine Gasgemisch bestehend aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  und  $N_2$  mit Gasanteilen  $x_{i,1}$  und einen Volumenstrom  $V_1$  wird in die RSOC befördert. Die RSOC arbeitet entweder als Brennstoffzelle (SOFC) oder Elektrolyseur (SOEC). Das Gas wird zur Betriebstemperatur  $T_2$  erwärmt. Der benötigte (SOEC) oder gewonnene (SOFC) Strom, um einen gewissen Umsatz zu erreichen, hängt vom Volumenstrom des Eintrittsgases ab. Durch die Höhe des maximal möglichen Stroms sind die Zellenanzahl und die aktive Fläche der Zelle bestimmt. Nach der Oxidation bzw. Elektrolyse tritt das Gasgemisch mit einer neuen Zusammensetzung  $x_{i,2}$  (bei Moländerung durch die Reaktion wird auch der Volumenstrom verändert) und der Temperatur  $T_2$  aus der Zelle aus. Da die Temperaturen in RSOC-Systemem viel höher als die Betriebstemperaturen des Reaktors sind, muss zuerst durch einen Wärmetauscher die Temperatur abgesenkt werden. Es wird angenommen, dass sich die Gaszusammensetzung nicht signifikant ändert.

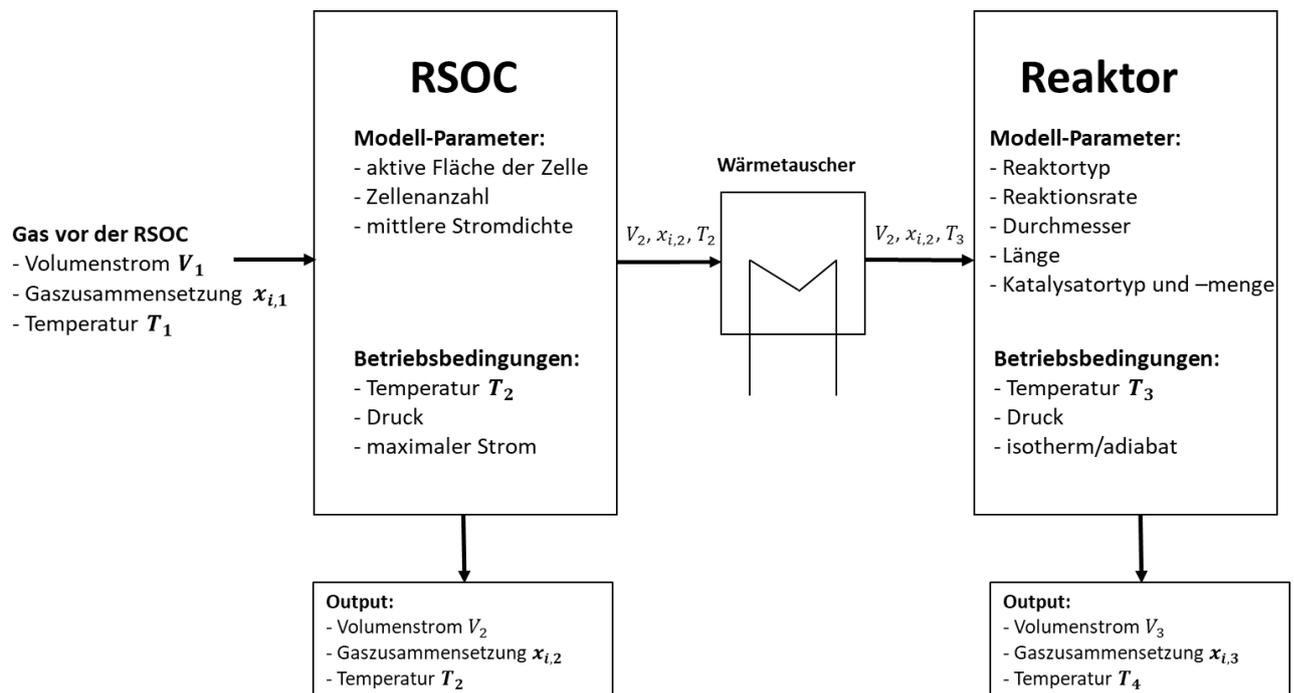


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Gesamtsystems

Für den Reaktor kann entweder Festbett- oder Wirbelbettreaktor ausgewählt werden. Durchmesser, Länge und Katalysatormenge werden abhängig vom Volumenstrom so ausgelegt, dass die maximale mögliche Methanausbeute erreicht wird. Das heißt das der ganze  $H_2$  bzw.  $CO$  verbraucht wird. Der Reaktor kann entweder adiabat (kein Wärmefluss über die Systemgrenze) oder als isotherm (Kühlung, um konstante Temperatur zu halten) betrieben werden. Im Fall des

adiabaten Betriebs ist die aufgrund der exothermen Methanisierungsreaktion erhöhte Temperatur  $T_4$  am Reaktoraustritt ein zusätzlicher Output. Die anderen Outputs sind die Endgaszusammensetzung  $x_{i,3}$  und der Volumenstrom  $V_3$ . Ziel ist es eine möglichst hohe Methanausbeute zu erzielen.

Das Modell des Gesamtsystems besteht aus den Modellen aus den vorherigen Kapiteln:

- Die RSOC arbeitet entweder als SOEC oder SOFC. Im Fall des SOEC-Betriebs wird das Co-Elektrolyse-Modell aus Kapitel 3.1 verwendet und das Gleichungssystem Gl. 3.6-3.9 gelöst. Beim SOFC-Betrieb wird das Brennstoffzellen-Modell aus Kapitel 3.2 verwendet und das Gleichungssystem Gl. 3.13-3.22 gelöst. Bei beiden Betriebsfällen ist nach der RSOC eine neue Gaszusammensetzung vorhanden.
- Für den Reaktor kann entweder der Festbett- oder der Wirbelschichtreaktor ausgewählt werden. Für den Festbettreaktor wird das Modell aus Kapitel 3.4 verwendet und das System aus Differentialgleichungen mit Randbedingungen (Gl. 3.72-3.77) numerisch mit MATLAB gelöst. Analog wird für den Wirbelschichtreaktor das Modell aus Kapitel 3.5 verwendet und die Differentialgleichungen 3.78 und 3.79 zusammen mit den Gleichungen für hydrodynamische Parameter (Gl. 3.80-3.87) numerisch mit MATLAB gelöst. Der Festbettreaktor kann adiabat mit der Energiegleichung oder isotherm ohne Berechnung der Energiegleichung berechnet werden.
- Beide Reaktormodelle benötigen einen Ansatz für die Reaktionsrate der Methanisierungsreaktion. Für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung kann eins der Modelle 1-11 aus dem Kapitel 3.3.1 ausgewählt werden. Für die CO-Methanisierung wird eins von den Modellen 12-23 aus Kapitel 3.3.2 angewendet. Bei der Auswahl der Modelle für die Methanisierungsreaktion müssen die Temperaturbereiche, bei denen diese Modelle gültig sind, betrachtet werden. Typische Reaktortemperaturen liegen im Bereich 250-400 °C. Neben der Methanisierungsreaktion kann auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion berücksichtigt werden. Die Einheiten der Reaktionsraten müssen in  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}\right]$  umgerechnet werden.
- Die Geometrie der RSOC und des Reaktors müssen passend zur verwendeten Gasmenge bestimmt werden. Als Zielgröße für die Auslegung wird eine beliebige elektrische Leistung für die RSOC ausgewählt. Aus der gewünschten Leistung wird unter Annahme einer Spannung im Bereich 0.8 V (SOFC-Betrieb) der nötige Strom berechnet. Unter Annahme einer mittleren Stromdichte von 0.5 A/cm<sup>2</sup> kann aus dem Strom die benötigte aktive Fläche der Zelle bzw. des Stacks berechnet werden (Gl. 3.11). Über die Brennstoffausnutzung (Bereich 0.8) kann aus dem Strom laut Gleichung 2.45 aus dem Kapitel 2.10 der Molenstrom des Gases berechnet werden. Damit ist die Gasmenge des Systems bestimmt. Der Molenstrom kann über die Gasgleichung für ideale Gase in

Volumenstrom umgerechnet werden. Die Reaktorgeometrie wird über den Volumenstrom des Gases unter Annahme einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von 4000/h bestimmt. Aus dem Reaktorvolumen und einem Verhältnis von Reaktorlänge zu Reaktordurchmesser von 5 können die Länge und der Durchmesser des rohrförmigen Reaktors berechnet werden. Unter Annahme des Verhältnisses von Katalysatorvolumen zu Reaktorvolumen von 0.7 (entspricht einer Bed Voidage von 0.3) wird das vom Katalysator besetzte Volumen berechnet. Mit der Katalysatordichte kann die Masse des Katalysators berechnet werden. Die Temperaturen und Drücke für die RSOC und den Reaktor sowie die Anfangsgaszusammensetzung können beliebig (im sinnvollen Rahmen) ausgewählt werden. Damit werden alle Eingangsparameter (Gaszusammensetzung, Druck, Temperatur, Gasmenge) und die geometrischen Parameter (aktive Fläche der RSOC, Reaktorgeometrie, Katalysatormasse, usw.) bestimmt und das System kann simuliert werden.

- Ergebnis der Simulation sind die Gasanteile und die Gasmenge am Austritt des Reaktors. Zusätzlich können beim Festbettreaktor der Druckverlust über die Reaktorlänge und im adiabaten Fall die Temperatur am Reaktorausritt berechnet werden.

## 4 SIMULATIONSERGEBNISSE

Die in Kapitel 3 beschriebenen Modelle wurden in Matlab programmiert und dort simuliert. Der ode45-Solver wurde für die Lösung der Differentialgleichungen verwendet. Sämtliche Stoffwerte wurden der Datenbank des NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) entnommen. Die Modelle wurden im ersten Schritt einzeln betrachtet und für ein breites Spektrum an Betriebsbedingungen simuliert, damit der Einfluss dieser Bedingungen untersucht werden konnte. Die Ergebnisse wurden mit Werten aus der Literatur verglichen und validiert. Im zweiten Schritt wurde das Gesamtsystem betrachtet und auf optimale Betriebsbedingungen untersucht.

### 4.1 Co-Elektrolyse im SOEC-Betrieb

Das SOEC-Modell für die Elektrolyse wurde für verschiedene Gaszusammensetzungen simuliert. Bei jeder Gaszusammensetzung wurden Stromdichte und Temperatur variiert. Ergebnis der Simulation sind die Gaszusammensetzungen am Zellenaustritt.

#### 4.1.1 Modellvalidierung

Zur Validierung des Modells wurden Messungen von Michael Preininger bereitgestellt, die am Institut für Wärmetechnik der TU Graz durchgeführt wurden. Es wurden Stacks aus 10 Zellen betrachtet. Aus Gründen der Vertraulichkeit standen die Daten über die Zellen nicht zur Verfügung. Als Referenzgas wurde eine Gasmischung mit 20 % Wasserstoff, 70 % Wasserdampf und 10 % Kohlendioxid genommen. Die Simulationsergebnisse wurden mit Messergebnissen zweier aus verschiedenen Zellentypen bestehender Stacks verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4-1 und 4-2 zu sehen. Wie in Abbildung 4-1 zu sehen ist, sind für diesen Stack die Ergebnisse aus Simulation und Messung fast identisch. Die Differenz liegt lediglich in der ersten Dezimalstelle. Im Gegensatz zum ersten Stack ist beim Stack des zweiten Herstellers ein wesentlicher Unterschied in Abbildung 4-2 zu sehen. Bei den Messungen dieser Zelle ist ein größerer Einfluss der Wasser-Gas-Shift-Reaktion, als vom Modell vorhergesagt, zu sehen. Bei der Stromdichte von  $0 \text{ A/cm}^2$  (Leerlauf) wurde um cca 6 % weniger  $\text{H}_2$  als in der Anfangsgaszusammensetzung gemessen. Der Unterschied könnte in verschiedenen Anodenwerkstoffen liegen. Im Modell wurde ein Ansatz für die Gleichgewichtskonstante der Wasser-Gas-Shift-Reaktion verwendet, bei dem der präexponentielle Faktor für andere Katalysatoren an der Anode möglicherweise nicht mehr passt.

## 4 Simulationsergebnisse

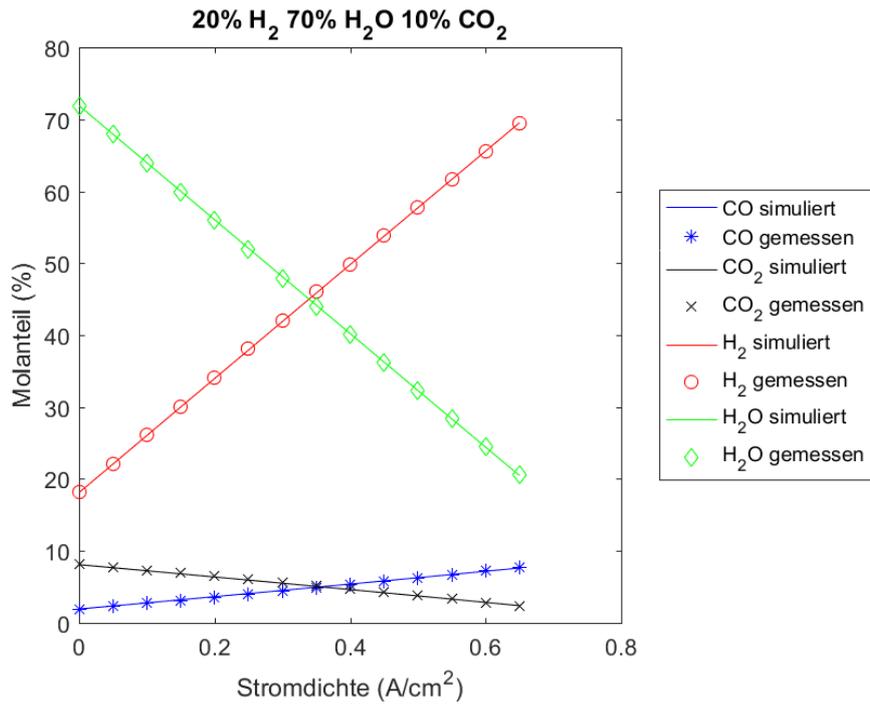


Abbildung 4-1: Vergleich Simulation und Messung für den ersten Stack

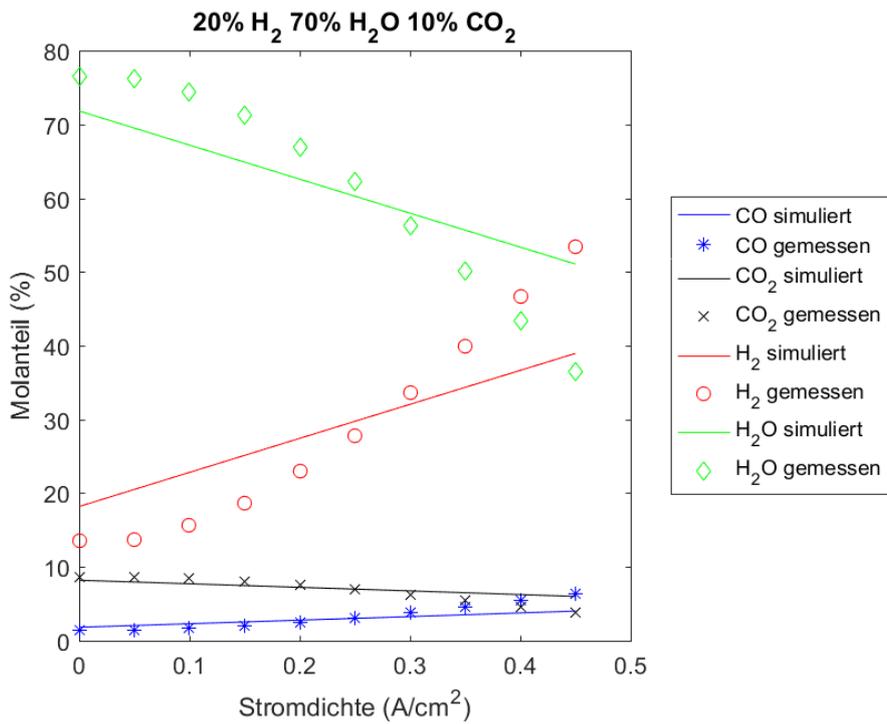


Abbildung 4-2: Vergleich Simulation und Messung für den zweiten Stack

### 4.1.2 Einfluss der Gaszusammensetzung

Sämtliche Gaszusammensetzungen wurden bei verschiedenen Stromdichten simuliert. Die Verläufe der Gasanteile der Komponenten für folgende Gaszusammensetzungen sind in den Diagrammen der Abbildung 4-3 zu sehen:

- 40 % H<sub>2</sub>O, 60 % CO<sub>2</sub> (links oben)
- 60 % H<sub>2</sub>O, 40 % CO<sub>2</sub> (rechts oben)
- 20 % H<sub>2</sub>, 30 % H<sub>2</sub>O, 20 % CO, 30 % CO<sub>2</sub> (links unten)
- 20 % H<sub>2</sub>, 70 % H<sub>2</sub>O, 10 % CO<sub>2</sub> (rechts unten)

Die Temperatur wurde dabei mit 800 °C konstant gehalten. Das Co-Elektrolyse Modell berücksichtigt neben der Wasser- und CO<sub>2</sub>-Spaltung auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Wie erwartet, werden mit steigendem Strom mehr Wasserdampf- (grüne Kurve (---)) und Kohlendioxidmoleküle (schwarze Kurve (---)) gespalten; die Anteile von Wasserstoff (rote Kurve (---)) und Kohlenmonoxid (blaue Kurve (---)) steigen. Die Kurven haben einen linearen Verlauf.

In den beiden oberen Diagrammen der Abbildung 4-3 wurden die H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Anteile der Anfangsgaszusammensetzung umgekehrt. Die Steigung der H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Kurven im ersten Diagramm entsprechen fast jenen von CO und CO<sub>2</sub> im zweiten und umgekehrt. Die Elektrolyse-Reaktion der Gaskomponente (H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub>) mit den höheren Anteil am Anfang hat die höhere Steigung. Also im linken Diagramm mit 40 % H<sub>2</sub>O und 60 % CO<sub>2</sub> ist die Steigung der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse höher. Analog ist beim rechten Diagramm mit 60 % H<sub>2</sub>O die Steigung der Wasserelektrolyse höher. Anders gesagt, bei einer gewissen Stromdichte wird ein höherer Betrag derjenigen Gaskomponente verbraucht, die am Anfang den höheren Gasanteil hatte.

Im Diagramm links unten mit 20 % H<sub>2</sub>, 30 % H<sub>2</sub>O, 20 % CO und 30 % CO<sub>2</sub> ist zu sehen, dass obwohl die Anfangskonzentrationen von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> gleich sind, mehr H<sub>2</sub> produziert wird als CO. Schon bei 0 A/cm<sup>2</sup> (Leerlauf) ist mehr H<sub>2</sub> als CO vorhanden. Da im Leerlauf keine Wasser- bzw. CO<sub>2</sub>-Spaltung stattfindet, kann der Grund dafür nur die Wasser-Gas-Shift-Reaktion [34] sein, bei der H<sub>2</sub>O und CO zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> reagieren. Die WGS-Reaktion ist reversibel; die Reaktionsrichtung ist von der Temperatur und den Gasanteilen abhängig und läuft in diesem Fall in Richtung der H<sub>2</sub>-Produktion. [34] Der Unterschied wird mit steigender Stromdichte kleiner, da unter Strom parallel zur WGS-Reaktion auch die Co-Elektrolyse-Reaktionen ablaufen und sich die Gaszusammensetzung ändert. Um den Einfluss der Gaszusammensetzung auf die WGS-Reaktion zu verstehen, wird das Prinzip von Le Chatelier [216] herangezogen. Es besagt, dass sich durch die Erhöhung der Konzentration der Edukte bzw. die Absenkung der Konzentration der Produkte das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte bewegt. Umgekehrt gilt, dass sich durch die Erhöhung der Konzentration der Produkte bzw. die Absenkung der Konzentration der Edukte das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Edukte bewegt. [216] Bei der Co-Elektrolyse werden gleichzeitig H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub> verbraucht und H<sub>2</sub> bzw. CO erzeugt. Damit steigt

## 4 Simulationsergebnisse

durch die Wasserelektrolyse die Konzentration der Produkte der WGS, gleichzeitig wird aber der  $\text{CO}_2$  auf der Produktseite bei der  $\text{CO}_2$ -Spaltung verbraucht und es steigt die  $\text{CO}$ -Konzentration auf der Eduktseite. Aufgrund des gegenseitigen Einflusses aller drei betrachteten Reaktionen, ist es schwer die Reaktionsrichtung und den Einfluss der WGS-Reaktion genau vorherzusagen.

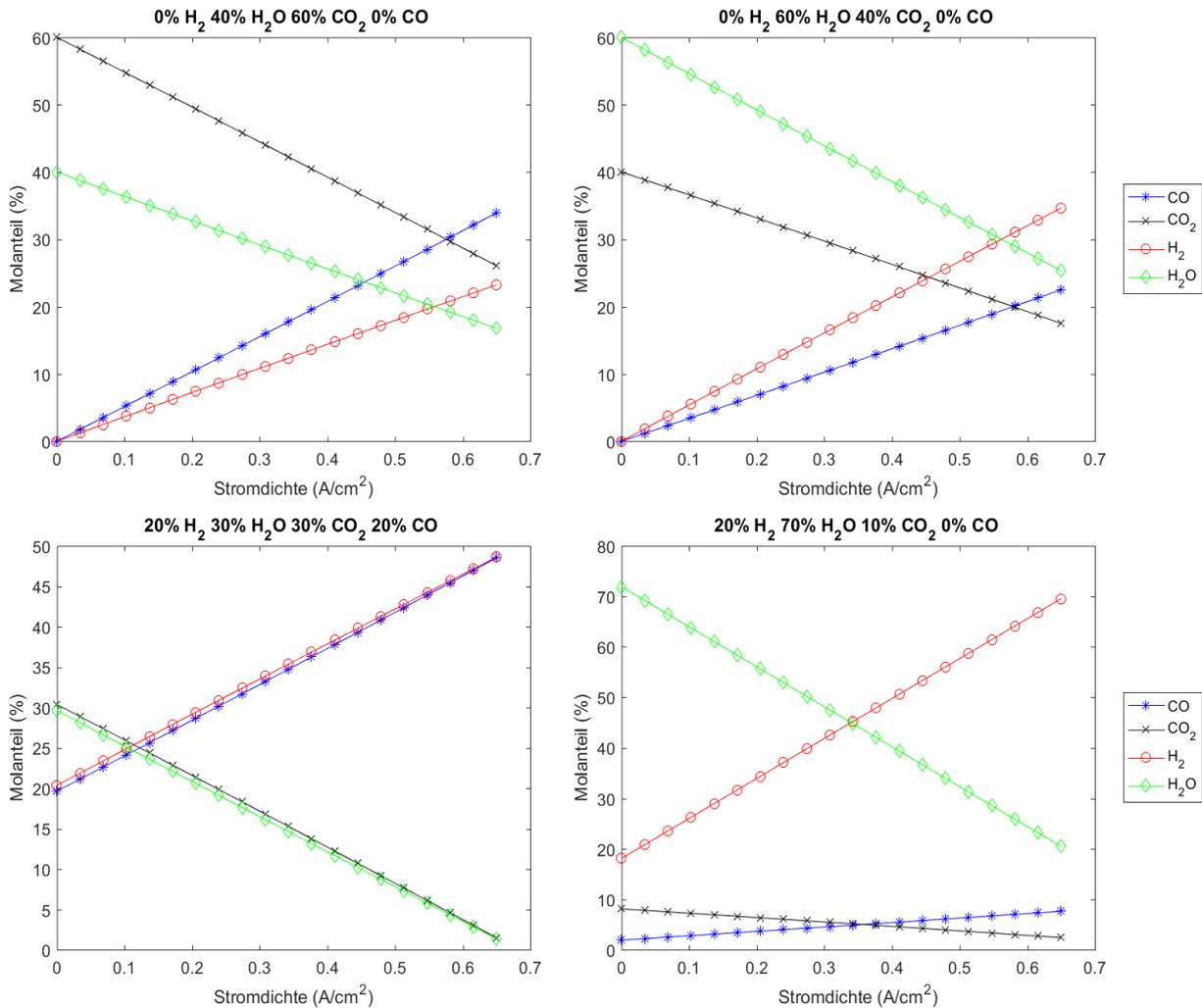


Abbildung 4-3: Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Stromdichten

Abbildung 4-4 zeigt die Verläufe der trockenen Gasanteile der einzelnen Gaskomponenten bei verschiedenen Anfangsgaszusammensetzungen.

## 4 Simulationsergebnisse

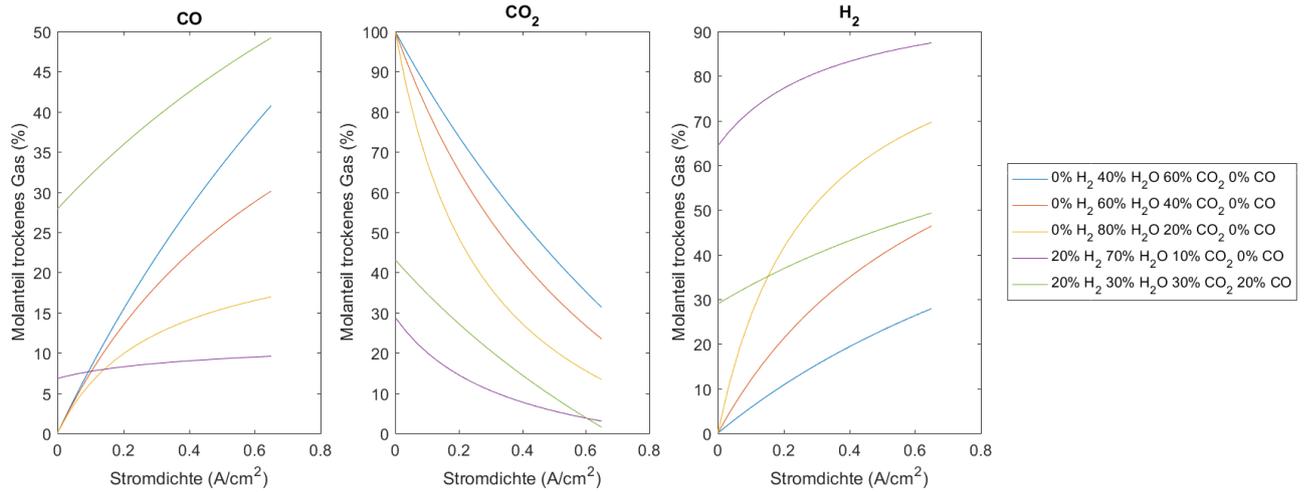


Abbildung 4-4: Anteile der Gaskomponenten bei verschiedenen Anfangsgaszusammensetzungen

Aus den Gaszusammensetzungen wurden noch die Nernst-Spannungen der Gasgemische am Austritt der Zelle berechnet, die in Abbildung 4-5 zu sehen sind. Die Gasgemische nach der Elektrolyse können weiter für die Methanisierung oder für den SOFC-Betrieb verwendet werden. Verschiedene Ansätze für die Berechnung der Nernst-Spannung bei der Co-Elektrolyse bzw. bei der Verwendung von Brennstoffmischungen im SOFC-Betrieb sind in der Literatur zu finden. O'Brien und Stoots [99, 100] verwendeten auch für die Co-Elektrolyse die Gleichung für die Wasserelektrolyse oder CO<sub>2</sub>-Spaltung wie folgt: [99]

$$U_N = U_{0,H_2} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}\right) = U_{0,CO} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{CO} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}}\right) \quad \text{Gl. 4.1}$$

Diese Gleichungen sind auch in den meisten anderen Publikationen zu finden. Die Partialdrücke  $p_i$  entsprechen dabei jenen im Gleichgewichtszustand des Gasgemisches.  $U_{0,H_2}$  ist die reversible Zellspannung, die im Kapitel Grundlagen 2.3.2 beschrieben wurde. Stempien et al [82] verwenden für die Nernst-Spannung mit dem Molanteil  $y_i$  gewichtete Anteile der Beiträge der H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Reaktion:

$$U_N = \frac{y_{H_2}}{y_{H_2} + y_{CO}} \cdot \left( U_{0,H_2} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}\right) \right) + \frac{y_{CO}}{y_{H_2} + y_{CO}} \cdot \left( U_{0,CO} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{CO} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}}\right) \right) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Noch ein weiterer Ansatz wird von R.-U. Dietrich in seiner Dissertation verwendet [212]. Die Partialdrücke der Edukte bzw. Produkte beider elektrochemischen Reaktionen werden dabei summiert:

$$U_N = U_0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{(p_{H_2} + p_{CO}) \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O} + p_{CO_2}}\right) \quad \text{Gl. 4.3}$$

Für die reversible Zellspannung  $U_0$  kann vereinfacht das Standardpotential von Wasserstoff  $U_{0,H_2}$  verwendet werden. [212] Alle angegebenen Methoden lieferten für alle Gaszusammensetzungen vergleichbare Ergebnisse miteinander, wobei der Unterschied 0.01 V

nicht übersteigt hat. Daher hatte die Auswahl der Methode keinen Einfluss auf die Simulationsergebnisse.

Die Nernst-Spannungen der drei Gaszusammensetzungen mit 0 % H<sub>2</sub> unterscheiden sich nur in der dritten Nachkommastelle, wo der höchste Wert bei der Zusammensetzung mit 80 % H<sub>2</sub>O (gelb) ist. Als nächstes kommt die violette Kurve, wo schon am Anfang 20 % H<sub>2</sub> vorhanden ist, aber kein CO. Die höchsten Werte sind bei Gaszusammensetzungen, wo die Summe der CO- und H<sub>2</sub>-Anteile den höchsten Wert besitzt (grüne Kurve).

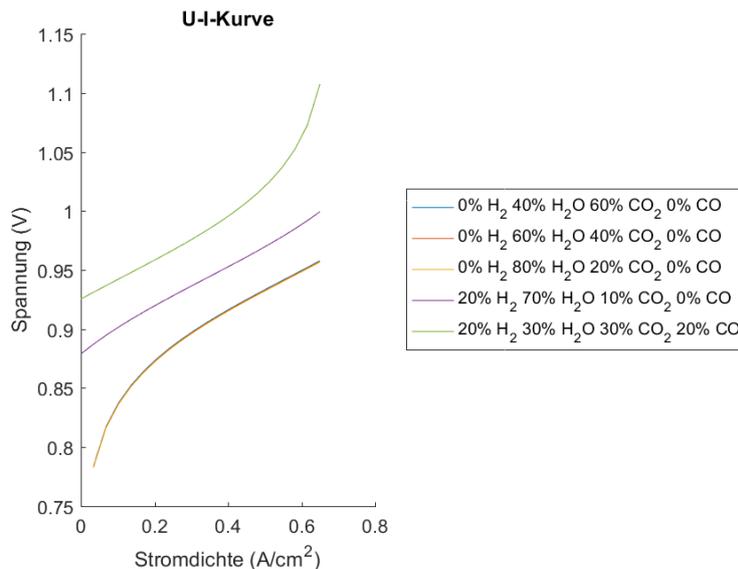


Abbildung 4-5: Verlauf der Nernst-Spannung der Gase am Zellenaustritt

### 4.1.3 Temperatureinfluss

Für die zweite Simulation wurden die Ströme einmal mit 0 A/cm<sup>2</sup> und einmal mit 0.3 A/cm<sup>2</sup> konstant gehalten und die Temperatur in typischen Bereichen für SOECs zwischen 600 und 900 °C variiert. Aus den Diagrammen in Abbildung 4-6 ist ersichtlich, dass die Wasserstoff- und Kohlendioxidanteile mit steigender Betriebstemperatur sinken. Die Anteile von Wasserdampf und CO steigen. Da die Reaktionen der Wasser- und CO<sub>2</sub>-Spaltung in diesem Modell temperaturunabhängig sind, liegt der Grund dafür bei der Wasser-Gift-Shift-Reaktion. Da diese Reaktion exotherm ist, bewegt sich das Reaktionsgleichgewicht laut Prinzip von Le Chatelier [216] mit steigender Temperatur in Richtung der Edukte. Daher ist in den Diagrammen der Abbildung 4-6 auch ein Anstieg der CO- und Wasserdampf-Anteile zu sehen. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass das Ausmaß der WGS-Reaktion auch von der Gaszusammensetzung abhängig ist. Im linken Diagramm sind die Kurven viel flacher und fast linear. Die WGS-Reaktion hat einen kleinen Einfluss auf die Gaszusammensetzung in der Elektrolysezelle. Im rechten Diagramm sind deutlich höhere Steigungen zu sehen; die Verläufe haben eine Rundheit. In diesem Fall ist ein merklicher Unterschied in der Gaszusammensetzung aufgrund der WGS-Reaktion zu sehen. Die Verläufe werden mit zunehmendem CO-Anteil steiler.

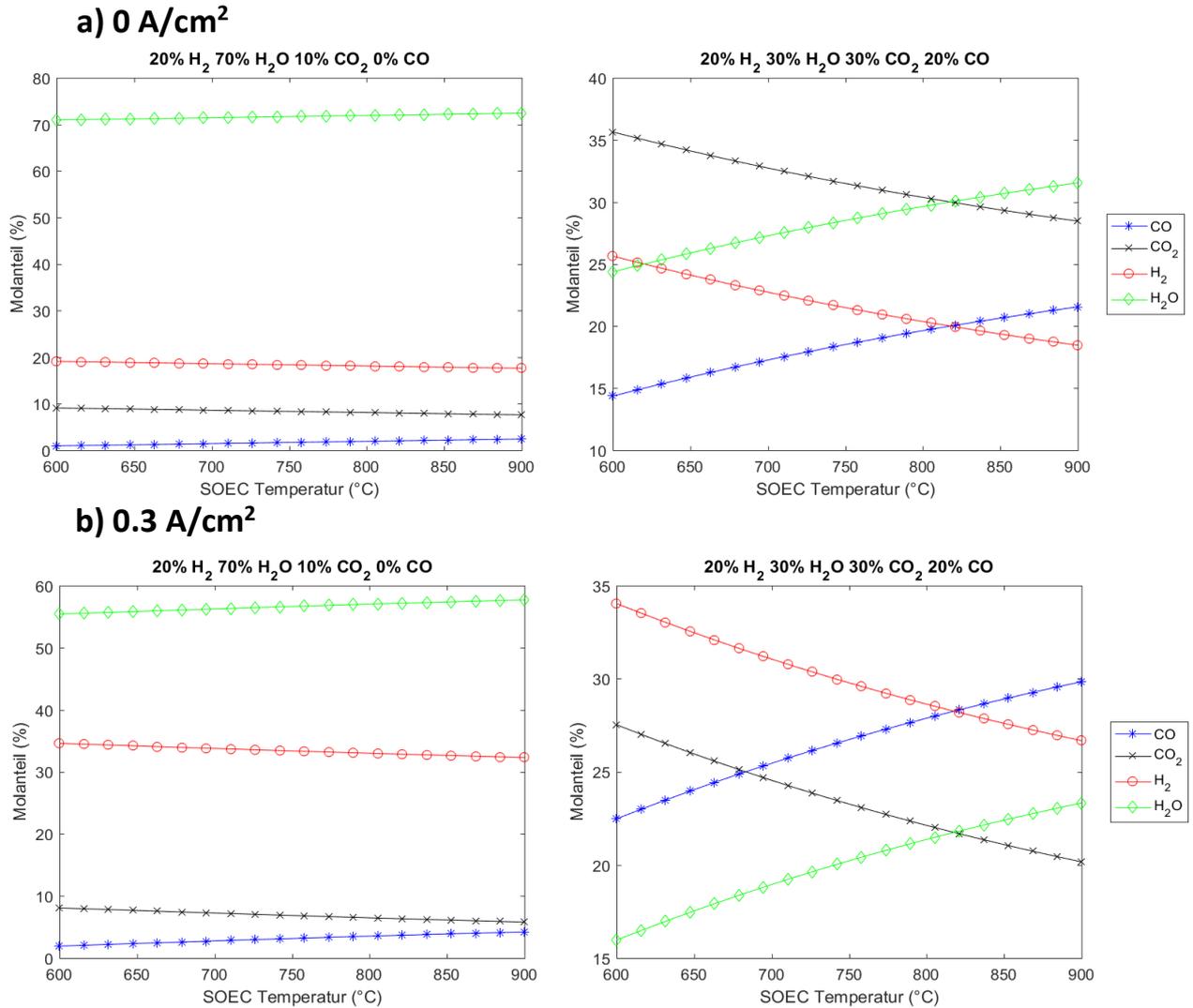


Abbildung 4-6 Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen bei a) 0 A/cm<sup>2</sup> (obere Reihe), b) 0.3 A/cm<sup>2</sup> (untere Reihe)

Die obenstehenden Diagramme (4-6a) zeigen einen Strom mit 0 A, wo die Elektrolyse noch nicht begonnen hat, daher sind die Abweichungen der Gasanteile von der Gaszusammensetzung am Eintritt nur aufgrund der WGS-Reaktion, da keine anderen Reaktionen im Modell berücksichtigt werden. Die Gaszusammensetzung beeinflusst auch die Reaktionsrichtung. Im linken oberen Diagramm, wo am Anfang kein CO vorhanden war, sieht man, dass der Gasanteil von CO um einen kleinen Betrag größer als 0 ist und der von H<sub>2</sub> über den gesamten Temperaturbereich kleiner als 20 %. Die Reaktion läuft in Richtung der CO-Produktion über den ganzen betrachteten Temperaturbereich. Dagegen war beim rechten Diagramm, wo am Anfang neben H<sub>2</sub> auch 20 % CO vorhanden war, der Anteil von H<sub>2</sub> für den meisten Temperaturbereich größer als die 20 % am Anfang. In diesem Temperaturbereich läuft die WGS-Reaktion in Richtung der H<sub>2</sub>-Produktion. Die H<sub>2</sub>-Produktion wird mit zunehmender Temperatur kleiner. Bei ca. 820 °C sinkt der Anteil von H<sub>2</sub> unter den Anfangswert. Die Reaktionsrichtung wird umgekehrt und die CO-Produktion wird

bevorzugt. Dies wird auch in der Literatur [34] bestätigt, da bei ungefähr 820 °C die Gleichgewichtskonstante den Wert 1 hat.

Die Kurven in 4-6b sind bei einer Stromdichte von 0.3 A/cm<sup>2</sup> lediglich parallel verschobene Verläufe aus 4-6a (Anmerkung: die Steigung in 4-6b scheint nur höher aufgrund verschiedener Achsenskalierung). Der Strom hat keinen direkten Einfluss auf die WGS-Reaktion, es ändern sich aber die Gasanteile aufgrund der Wasser- und CO<sub>2</sub>-Elektrolyse. Dies wurde genauer schon im vorherigen Kapitel diskutiert.

Die bei der Co-Elektrolyse produzierten H<sub>2</sub> und CO können nach der Elektrolyse in einem Methanisierungsreaktor zu Methan verarbeitet werden. Das stöchiometrische Verhältnis von H<sub>2</sub>:CO ist laut Reaktionsgleichung 3.9 3:1. Da die Änderung der Betriebstemperatur der SOEC die WGS-Reaktion beeinflusst, kann eine solche Temperatur ausgewählt werden, sodass das H<sub>2</sub>:CO Verhältnis nach der SOEC im Bereich 3:1 liegt. [81]

## 4.2 SOFC Betrieb

Das SOFC-Modell wurde für verschiedene Gaszusammensetzungen simuliert. Bei jeder Gaszusammensetzung wurden die Stromdichte und die Temperatur variiert. Ergebnis der Simulation sind die Gaszusammensetzungen am Zellaustritt. Das Modell berücksichtigt neben den elektrochemischen Reaktionen der H<sub>2</sub>- und CO-Oxidation (R 3.4, 3.5) auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (R 3.6) und die Methan-Reformierung (R 3.7).

### 4.2.1 Modellvalidierung

Die Ergebnisse des 0-dimensionalen Modells, das in dieser Arbeit verwendet wurde, wurden mit Hilfe der 1-dimensionalen Modelle von Braun [87] und Xu [84] validiert. Das Modell von Braun und Xu wurde aufgrund der guten Übereinstimmung mit Messergebnissen für die Validierung ausgewählt. Als Testparameter wurden die von der IEA – International Energy Agency in 1995 vorgeschlagenen Betriebsparameter für 1-Zellentests mit Reformat als Brennstoff genommen. Die Parameter sind in der untenstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4-1: Parameter für die Validierung nach IEA

<b>Zellen-Geometrie: Aktive Fläche</b>	10x10 cm <sup>2</sup>
<b>Druck</b>	1 bar
<b>Temperatur</b>	900 °C
<b>Mittlere Stromdichte</b>	0.3 A/cm <sup>2</sup>
<b>Gaszusammensetzung</b>	
CH <sub>4</sub>	17.1 %
H <sub>2</sub>	26.26 %
H <sub>2</sub> O	49.34 %
CO	2.94 %
CO <sub>2</sub>	4.36 %

Die unteren Abbildungen zeigen die Ergebnisse der 0- und 1-D-Modelle. Beim 0-D-Modell liegen die Datenpunkte am Zellenaustritt bei verschiedenen Stromdichten. Das Methan und Wasserdampf im Brenngas reagieren zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die Methan-Reformierungsreaktion (R 3.7). Die Simulationsergebnisse 0-D-Modells sind in der Abbildung 4-7 zu sehen. Beim 1-D-Modell in Abbildung 4-8 ist die Gaszusammensetzung bei einer konstanten Stromdichte von 0.3 A/cm<sup>2</sup> über die Länge des Strömungskanal der Zelle dargestellt. Für die Zwecke dieser Arbeit ist nur die Gaszusammensetzung am Zellenaustritt von Bedeutung, deswegen werden beim 1-D-Modell nur die Werte am Ende der Zelle betrachtet. Um die Werte der Modelle vergleichen zu können, werden die Werte des 0-D-Modelles bei 0.3 A/cm<sup>2</sup> betrachtet. Die für den Vergleich relevanten Werte sind in Diagrammen 4-7 und 4-8 mit roten Kreisen markiert. Man sieht, dass bei den beiden Modellen die Gaszusammensetzungen am Zellenaustritt ziemlich übereinstimmen. Die Abweichung der Gasanteile zwischen den Modellen ist maximal 3 %. Laut 0-D-Modell sind am Zellenaustritt bei einer Stromdichte von 0.3 A/cm<sup>2</sup> 10 % H<sub>2</sub> und 1 % CO vorhanden. Beim 1-D-Modell sind dagegen 8 % H<sub>2</sub> und 4 % CO vorhanden. Bei beiden Modellen wird das ganze Methan zu H<sub>2</sub> und CO reformiert.

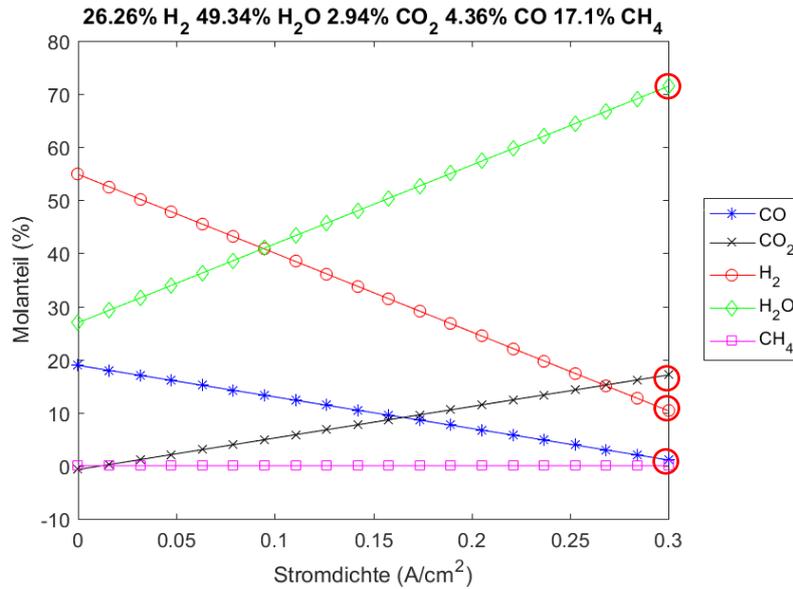


Abbildung 4-7: Ergebnisse der Simulation mit den IEA-Parametern

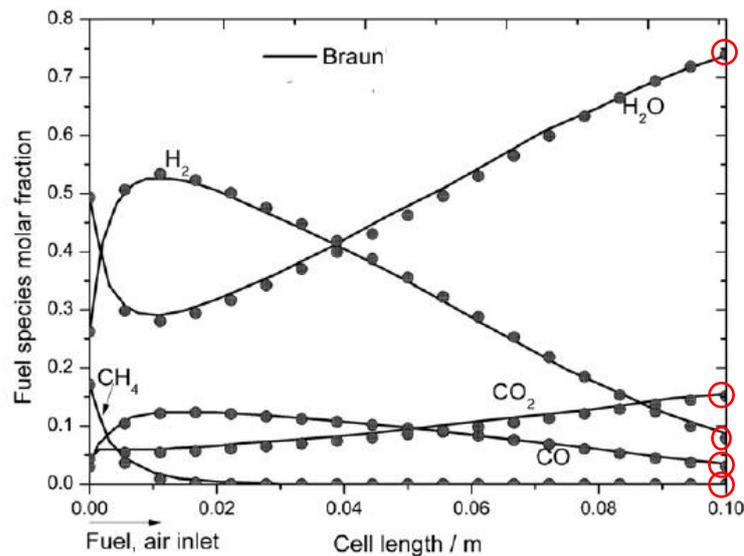


Abbildung 4-8: Ergebnisse des 1D-Modells von Xu und Braun [84]

Die Energiegleichung wird in diesem Modell nicht gelöst; laut Braun [87] ist ein Temperaturanstieg um 15 °C zu erwarten.

#### 4.2.2 Einfluss der Gaszusammensetzung

Sämtliche Gaszusammensetzungen wurden bei einer konstanten Zelltemperatur von 800 °C bei verschiedenen Stromdichten simuliert. Die Verläufe der Gasanteile der Komponenten sind in Abbildung 4-9 für folgende Gaszusammensetzungen zu sehen:

- 26.26 % H<sub>2</sub>, 49.34 % H<sub>2</sub>O, 2.94 % CO<sub>2</sub>, 4.36 % CO, 17.1 % CH<sub>4</sub> (links oben)
- 40 % H<sub>2</sub>, 20 % H<sub>2</sub>O, 20 % CO<sub>2</sub>, 20 % CO (rechts oben)
- 40 % CO<sub>2</sub>, 60 % CO (links unten)

## 4 Simulationsergebnisse

- 60 % H<sub>2</sub>, 40 % H<sub>2</sub>O (rechts unten)

Wie erwartet, wird mit steigendem Strom mehr Wasserstoff (rote Kurve (---)) und Kohlenmonoxid (blaue Kurve (---)) verbraucht, wobei die Wasserdampf- (grüne Kurve (---)) und Kohlendioxidanteile (schwarze Kurve (---)) steigen. Methan (rosa Kurve(---)) wird durch Dampfreformierung zu H<sub>2</sub> und CO.

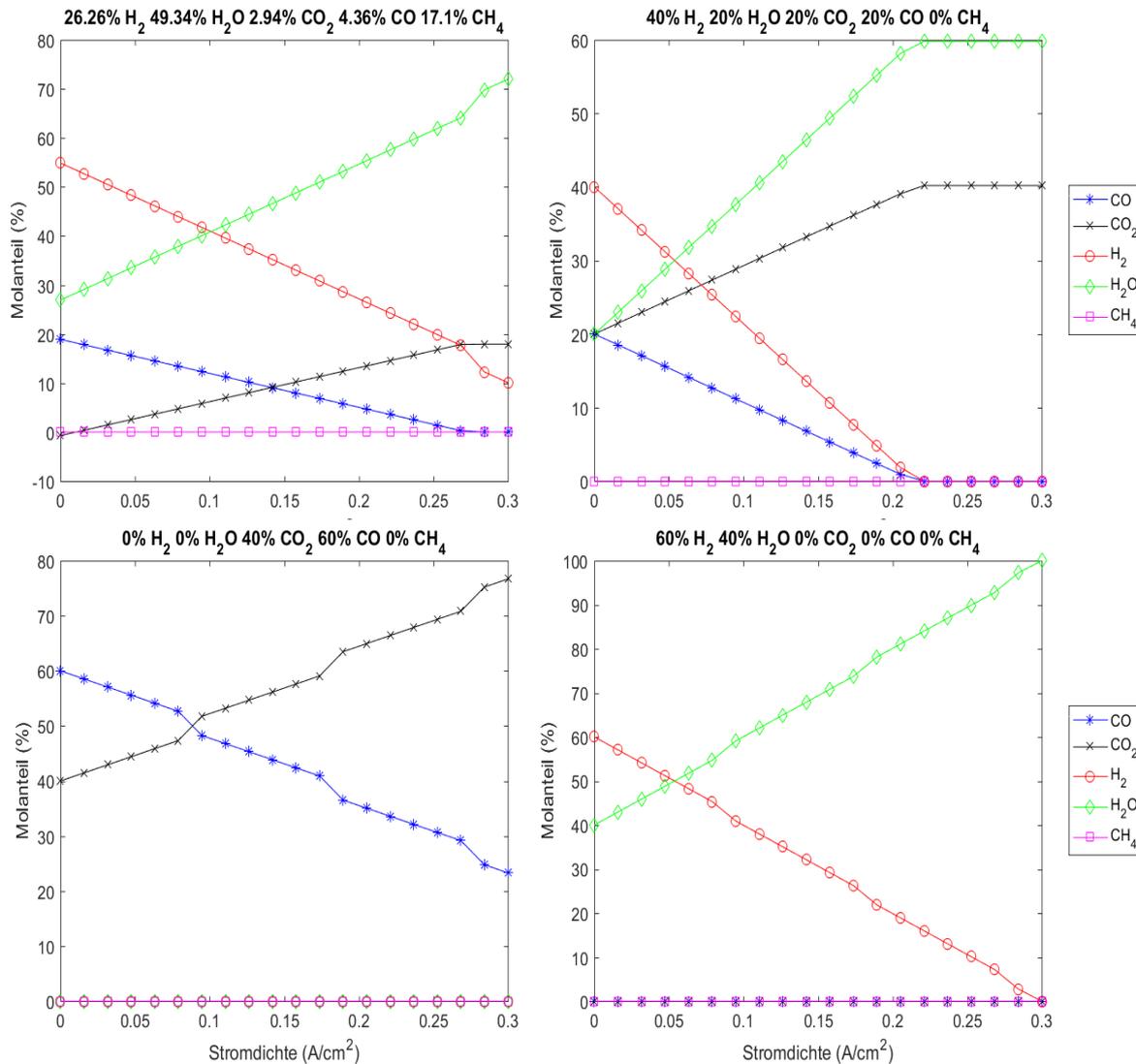


Abbildung 4-9: Gasanteile als Funktion von der Stromdichte für verschiedene Gaszusammensetzungen

Die Steigungen der H<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Kurven sind steiler als die von CO und CO<sub>2</sub>, da beim gleichzeitigen Betrieb mit beiden Gasen die H<sub>2</sub>-Oxidation gegenüber der CO-Oxidation bevorzugt wird. Der beigetragene Anteil der H<sub>2</sub>- bzw. CO-Oxidation ist abhängig von dem Diffusionswiderstand der Moleküle an der Anode. Der Diffusionswiderstand ist größer bei CO [86], daher wird H<sub>2</sub> bevorzugt verbraucht und leistet den größeren Beitrag zum Gesamtstrom. Laut Brien und Giorgi [96] liegt das Verhältnis des verbrauchten H<sub>2</sub> gegenüber den CO zwischen 2:1 und 3:1. In dieser Arbeit wurde 2:1 als Verhältnis genommen, da es für dieses Verhältnis die beste Übereinstimmung mit dem 1-D-Modell von Braun [87] gab.

Die Nernst-Spannungen der Gaszusammensetzung am Austritt der Zelle wurden berechnet und sind in Abbildung 4-10 zu sehen. Analog zum SOFC hatte die Auswahl der Methode laut Gleichungen 4.1-4.3 keinen signifikanten Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Die Nernst-Spannung steigt mit größeren Anteilen der Brennstoffe  $H_2$  und  $CO$ . Die Gaszusammensetzung, die am Anfang  $CH_4$  enthalten hat (dunkel-blaue Kurve), zeigt die höchsten Werte. Der Methan wird vollständig zu  $H_2$  und  $CO$  reformiert. Die zweithöchste Nernst-Spannung ist bei 80 %  $H_2$  (violette Kurve). Bei den Gaszusammensetzungen mit 60 %  $H_2$  (gelb) und 60 %  $CO$  (grün) ist am Anfang die gleiche Spannung, mit steigender Stromdichte sinkt aber die Spannung bei  $H_2$  viel schneller als bei  $CO$ . Der Grund dafür ist, dass beim Modell  $H_2$  schneller als  $CO$  verbraucht, wie schon oben diskutiert.

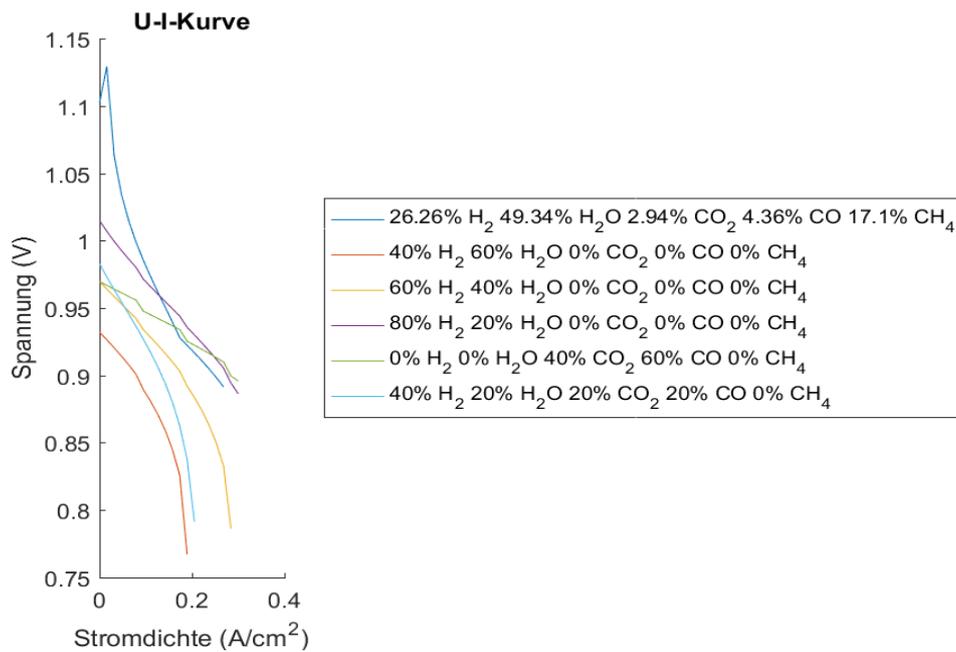


Abbildung 4-10: Verläufe der Nernst-Spannung

### 4.2.3 Temperatureinfluss

Um den Temperatureinfluss zu untersuchen wurde die Stromdichte mit  $0.3 \text{ A/cm}^2$  konstant gehalten und die Temperatur in typischen Bereichen für SOFCs zwischen  $600$  und  $1000 \text{ °C}$  variiert. Die Gaszusammensetzung IEA aus Kapitel 4.2.1 wurde als Referenz genommen. Von den betrachteten Reaktionen ist Temperatureinfluss bei der Dampfreformierung und der WGS-Reaktion zu erwarten, da die Gleichgewichtskonstanten beider Reaktionen temperaturabhängig sind. [34, 84] Die temperaturabhängige Reaktionsrate der Dampfreformierung ist über den ganzen betrachteten Temperaturbereich hoch genug, damit entweder das ganze Methan reagieren kann oder der ganze benötigte Wasserdampf verbraucht wird (je nachdem welcher Anteil in der Anfangsgaszusammensetzung niedriger ist). In der Abbildung 4-11 ist bei den Verläufen der Gasanteile ein sehr kleiner Gradient zu sehen. Die  $H_2$ - und  $CO_2$ -Anteile steigen mit

der Temperatur nur leicht an. Grund dafür kann nur die WGS-Reaktion sein, die schon im Kapitel 4.1 genauer diskutiert wurde. Im Gegensatz zum SOEC Modell scheint aber bei dem SOFC Modell die WGS-Reaktion einen deutlich kleineren Einfluss zu haben. Der Grund ist das die Modelle von verschiedenen Autoren stammen und dabei wurden für die WGS-Reaktion unterschiedliche Ansätze für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion verwendet.

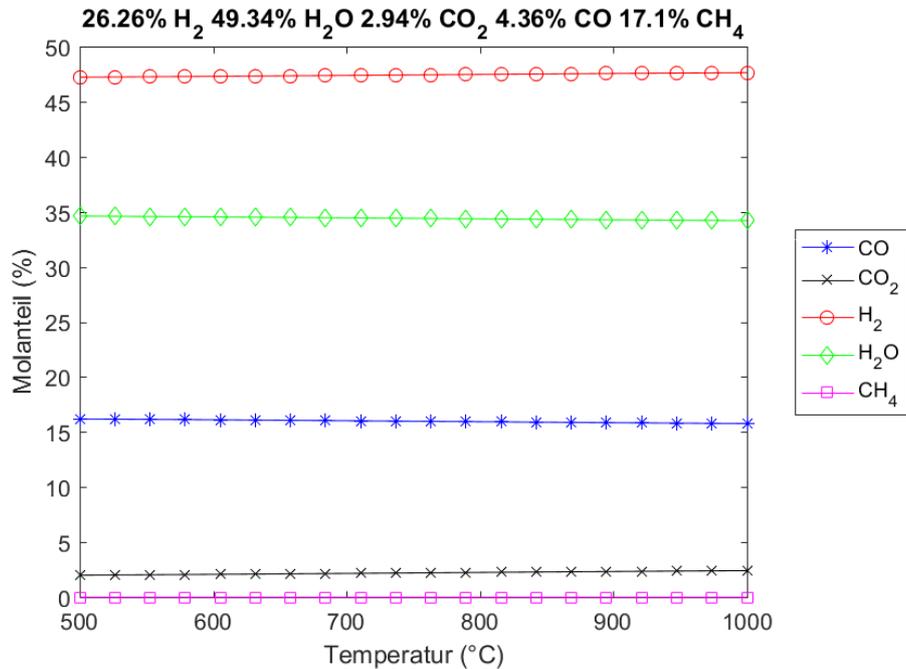


Abbildung 4-11 Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen

## 4.3 Reaktionsraten

In diesem Kapitel wurden die 23 Modelle für die Methanisierung aus Kapitel 3.3 über breite Bereiche der Betriebsbedingungen untersucht und bewertet. Jedes Modell wurde bei sechs verschiedenen Gaszusammensetzungen simuliert um deren Einfluss zu untersuchen. Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde die Temperatur bei einem konstanten Druck zwischen 400 und 800 K variiert. Der simulierte Temperaturbereich wurde breiter als typische Reaktortemperaturen (cca 500-700 K) [202] ausgewählt. Analog wurde bei konstanter Temperatur (typische Reaktortemperatur von 573 K [202]) der Reaktordruck zwischen 1 und 20 bar variiert um den Druckeinfluss auf die Reaktionsrate zu untersuchen. Die Ergebnisse verschiedener Modelle werden miteinander verglichen und jene ausgesucht, die für breitere Anwendungen (z. B. bei Simulationen chemischer Reaktoren) am besten geeignet sind.

### 4.3.1 CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Wie schon bei den Grundlagen und der Modellbildung beschrieben, handelt es sich bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung um eine chemische Reaktion, wo aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (siehe Reaktionsgleichung 3.8) Methan und Wasser entstehen. Das stöchiometrische Verhältnis von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> beträgt für die Reaktion (R 3.8) 4:1.

Für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurden bei allen Modellen (Modelle 1-11 für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung) sechs Gaszusammensetzungen simuliert.

Dies sind:

- (I) 26.26 % H<sub>2</sub> 49.34 % H<sub>2</sub>O 2.94 % CO<sub>2</sub> 4.38 % CO 17.1 % CH<sub>4</sub> (dunkelblau (--))
- (II) 40 % H<sub>2</sub> 60 % CO<sub>2</sub> (rot (--))
- (III) 80 % H<sub>2</sub> 20 % CO<sub>2</sub> (gelb (--))
- (IV) 60 % H<sub>2</sub> 20 % H<sub>2</sub>O 20 % CO<sub>2</sub> (violett (--))
- (V) 60 % H<sub>2</sub> 20 % CO<sub>2</sub> 20 % N<sub>2</sub> (grün (--))
- (VI) 40 % H<sub>2</sub> 20 % H<sub>2</sub>O 20 % CO<sub>2</sub> 20 % CO (hellblau (--))

Bei der ersten Gaszusammensetzung (I) handelt es sich um die von der IEA vorgeschlagene Gaszusammensetzung für Benchmark Tests [88, 94]. Neben der für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung notwendiger H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Anteile sind auch CO-, H<sub>2</sub>O- und CH<sub>4</sub>-Anteile im Gasgemisch vorhanden. Der Einfluss von CH<sub>4</sub> kann durch ein Vergleich mit anderen Gaszusammensetzungen untersucht werden. Die Gaszusammensetzung (II) besteht nur aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, wobei mehr CO<sub>2</sub> (60 %) als H<sub>2</sub> (40 %) vorhanden ist. Bei den Gasgemischen (IV) und (V) sind die gleichen H<sub>2</sub>- (60 %) und CO<sub>2</sub>-Anteile (20 %) vorhanden. Die restlichen 20 % betragen Wasserdampf (IV) bzw. N<sub>2</sub> (V). Da N<sub>2</sub> ein Inertgas ist und die Reaktion nicht beeinflusst, kann

durch den Vergleich der Reaktionsraten für die Gaszusammensetzungen (IV) und (V) auf den Einfluss des Wasserdampfes im Gasgemisch geschlossen werden. Beide Gaszusammensetzungen (IV, V) sind unterstöchiometrisch ( $H_2:CO_2=3:1$ ). Die Gaszusammensetzung (III) besteht aus  $H_2$  und  $CO_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von 4:1. Mit dem Vergleich der Gaszusammensetzungen (III) und (V) kann der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses untersucht werden, da  $N_2$  (bei (V)) die Reaktion nicht beeinflusst. Die Gaszusammensetzung (VI) besteht aus  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2O$ .

Die Reaktionsraten wurden, wie schon genauer in der Einleitung des Kapitels 4.3 beschrieben, einmal als Temperatur- und einmal als Druckfunktion berechnet und in Diagrammen abgebildet.

### **Modell 1: Weatherbee, Bartholomew (1982)**

Die Abbildung 4-12 zeigt die Reaktionsraten nach dem Langmuir-Hinshelwood-Modell von Weatherbee und Bartholomew [42]. Generell steigen die Reaktionsraten mit steigender Temperatur in typischen Temperaturbereichen für den Reaktorbetrieb. Aus dem linken oberen Diagramm der Abbildung 4-12 ist zu sehen, dass ab einer Temperatur von 600 K die Reaktionsraten rasch ansteigen bis zu einem Maximum und dann wieder rasch abfallen. Die 600 K sind gleichzeitig auch die obere Temperaturgrenze, für die das Modell von Weatherbee und Bartholomew [42] gefittet wurde. Das Modell sollte ab dieser Temperatur nicht verwendet werden. Das linke untere Diagramm zeigt die temperaturabhängigen Reaktionsraten bei Temperaturen kleiner als die 600 K. Die Reaktionsraten steigen mit zunehmenden  $H_2$ - und  $CO_2$ -Anteil. Die einzige Ausnahme sind die Raten bei der stöchiometrischen Gaszusammensetzung (III- gelbe Kurve) und der unterstöchiometrischen (V- grüne Kurve), wo die Raten nahezu identisch sind. Es wurde eine höhere Rate für den stöchiometrischen Fall erwartet. Möglicher Wasserdampf in der Gasmischung wird vom Modell nicht berücksichtigt, daher haben die violette und grüne Kurve der Gaszusammensetzungen (IV) bzw. (V) den gleichen Verlauf. Die niedrigste Methanisierungsrate ist bei der ersten Gaszusammensetzung (I), wo auch am wenigsten  $H_2$  vorhanden ist.  $CO$  und Methan werden vom Modell nicht berücksichtigt. Die Reaktionsraten sinken mit steigendem Druck, wobei sie bei den anderen Modellen steigen. Dies spricht auch entgegen dem Prinzip von Le Chatelier, das besagt, dass sich das Reaktionsgleichgewicht in die Richtung mit der niedrigeren Summe der stöchiometrischen Koeffizienten bewegt. [216] Bei der  $CO_2$ -Methanisierung ist die Summe auf der  $H_2$ -Seite 5 und auf der  $CH_4$ -Seite 3 (R 3.8), daher entsteht mit steigendem Druck mehr  $CH_4$  und die Methanisierungsrate sollte höher sein. Deswegen ist das Modell auch auf Drücke im 1 bar Bereich, bei denen es gefittet wurde, begrenzt. Die Reaktionsraten haben eine Einheit von  $CH_4$ -Moleküle pro freie Reaktionsstelle an der Katalysatoroberfläche pro Sekunde, was die Umrechnung in SI-Einheiten für weitere Berechnungen schon an sich aufwendig macht. Ohne genauere Kenntnisse über den Katalysator (Typ, Geometrie der Teilchen, Packung) und die Kinetik ist die Umrechnung nicht möglich

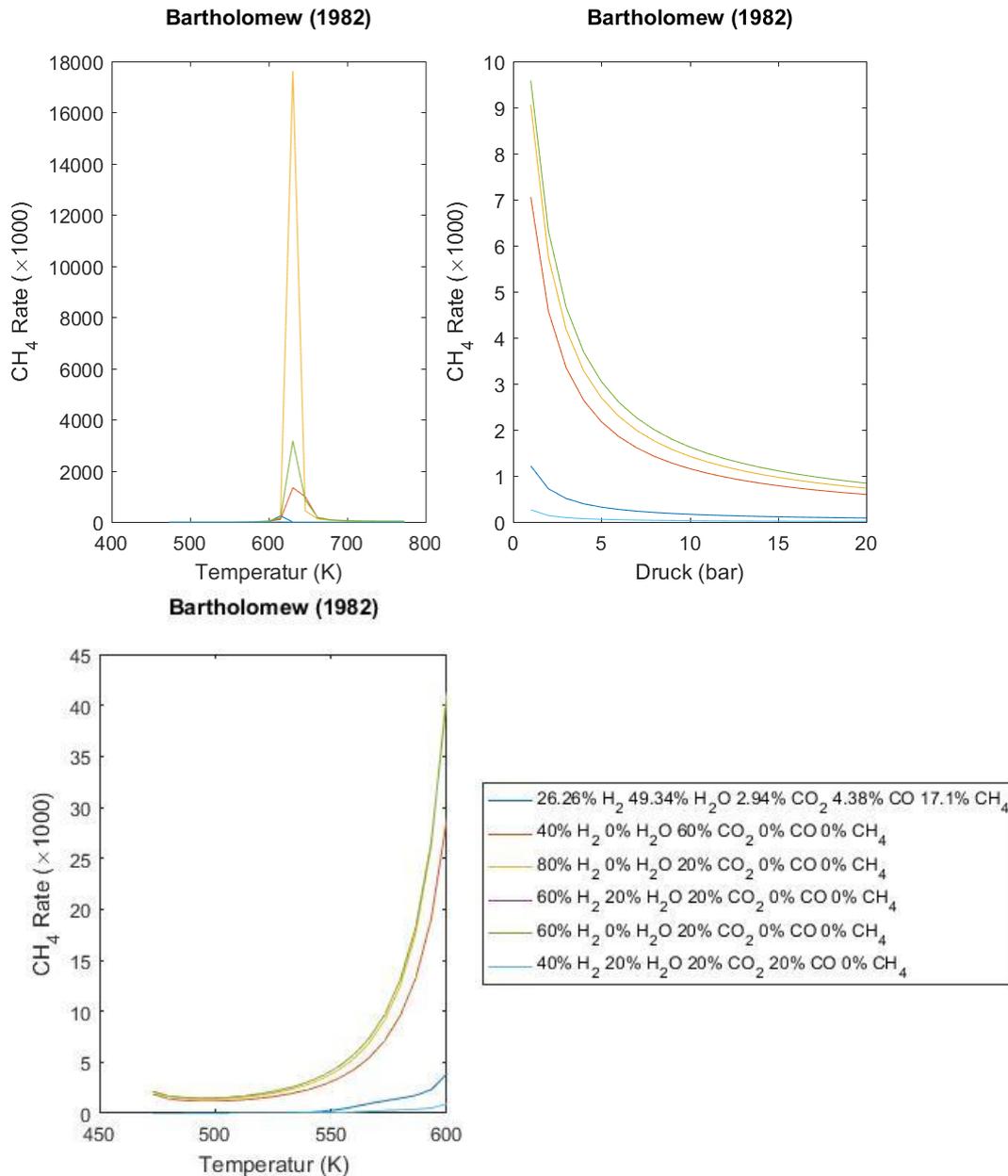


Abbildung 4-12: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links oben und unten) und Drücken (rechts). Das untere Diagramm entspricht den obigen bei veschiedener Achsenskaliierung.

### Modell 2: Dew, White (1955)

Die Reaktionsraten nach dem Langmuir-Hinshelwood-Modell von Dew und White [47] sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Die Raten steigen mit der Temperatur fast linear an. Wie erwartet werden die Werte auch mit steigenden Wasserstoffanteilen größer. Auch die Steigung der Kurve ist am größten bei der gelben Kurve (III) mit 80 % H<sub>2</sub> und am niedrigsten bei der dunkelblauen Kurve (I), wo am wenigsten H<sub>2</sub> im Gas vorhanden ist. Die Raten steigen auch mit zunehmenden Druck an. Dies wurde laut dem (schon beim vorherigen Modell erwähnten und beschriebenen) Prinzip von Le Chatelier [216] erwartet. Am Anfang ist ein schneller Anstieg zu sehen, aber mit

steigendem Druck werden die Verläufe immer flacher. Ab einen Druck von cca. 15 bar sind die Werte der Reaktionsraten nicht mehr proportional mit dem H<sub>2</sub>-Anteil, da die Rate bei der Gaszusammensetzung (VI) mit 40 % H<sub>2</sub> und 20 % CO<sub>2</sub> am höchsten ist. Die Rate des Gases mit 80 % H<sub>2</sub> (III) ist plötzlich die zweitniedrigste.

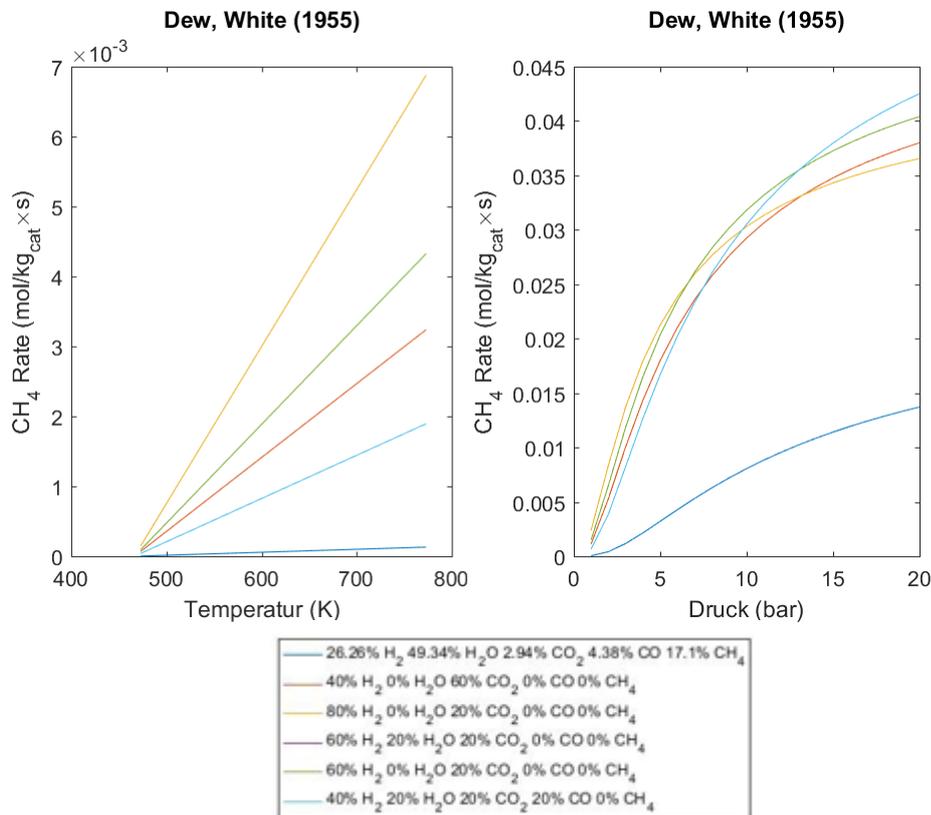


Abbildung 4-13: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Der Anteil von H<sub>2</sub>O wird im Modell nicht berücksichtigt, daher haben die violette (IV) und grüne (V) Kurve den gleichen Verlauf. Auch Methan und CO werden nicht berücksichtigt. Die Werte für die Reaktionsraten sind von der Größenordnung mit anderen Modellen vergleichbar. Das Modell wurde für ein Temperaturbereich zwischen 280-400 °C und ein Druckbereich zwischen 2-30 bar gefittet und ist für Gaszusammensetzungen bestehend aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Inertgasen verwendbar.

### Modell 3: van Herwinken (1973)

Ein einfaches Langmuir-Hinshelwood-Modell wurde von van Herwijnen [37] aufgestellt, das nur vom Partialdruck von CO<sub>2</sub> abhängig ist. Die Verläufe sind in Abbildung 4-14 zu sehen. Bei den Temperaturverläufen ist kein merklicher Unterschied zwischen den Kurven verschiedener Gaszusammensetzungen zu sehen, wodurch sofort ersichtlich wird, dass das Modell nicht geeignet ist. Mit steigendem Druck steigt die Rate zuerst stark an und zeigt ab einem Druck asymptotisches Verhalten. Beim Druckverlauf ist bei niedrigen Drücken ein Unterschied zwischen

den Kurven verschiedener CO<sub>2</sub>-Anteile zu sehen, wo die rote Kurve (II) mit 60 % CO<sub>2</sub> die höchste Rate hat. Die Werte für die Raten sind von der Größenordnung um Faktor 10<sup>9</sup> höher als beim Modell von Dew und White, obwohl in beiden Fällen die Einheiten mit  $\left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}\right]$  gleich sind. Auch der verwendete Katalysator hat einen vergleichbaren Nickel-Anteil (28 %) zu Katalysatoren anderer Modelle und kann die Rate nicht um so viele Größenordnungen beeinflussen.

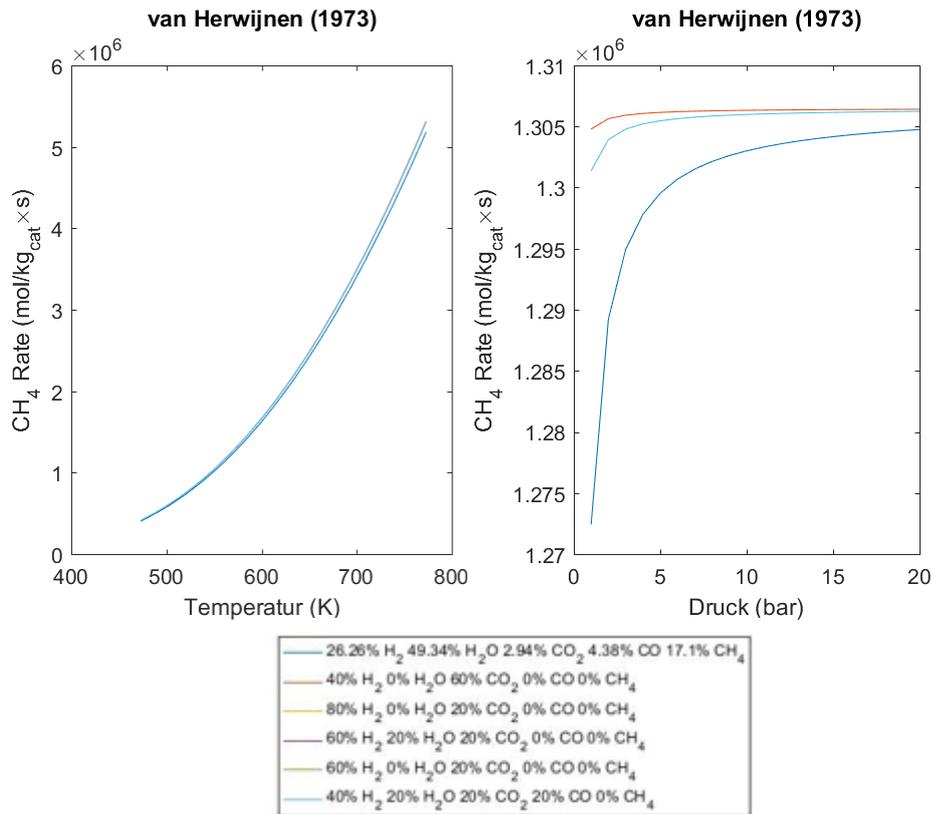


Abbildung 4-14 Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Van Herwijnen [37] hat das Modell für Temperaturen um 200 °C (473 K) und CO<sub>2</sub>-Partialdrücke unter 0.02 bar gefittet. Aufgrund der begrenzten Betriebsbedingungen und mit anderen Modellen unvergleichbarer Werte, wird dieses Modell bei der Modellierung und Simulation der chemischen Reaktoren nicht verwendet.

**Modell 4: Chiang, Hopper (1983)**

Die Verläufe der Reaktionsraten für das Modell von Chang und Hopper [48] sind in Abbildung 4-15 zu sehen. Wie erwartet steigen die Raten mit steigendem Druck und Temperatur. Die Rate als Temperaturfunktion im linken Diagramm hat einen progressiven Verlauf, wobei der Verlauf bei variierenden Druck im rechten Diagramm leicht degressiv ist. Der Ansatz für die Reaktionsrate besteht aus einem einfachen Arrhenius-Term ( $A * \exp\left(\frac{B}{T}\right)$ ) multipliziert mit den Partialdrücken von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu verschiedenen Potenzen. Deswegen wird die Reaktionsrate bei diesem Modell

von Wasserdampf- und Methan-Anteil nicht beeinflusst. Die höchste Reaktionsrate hat die Gaszusammensetzung (II), wo im Vergleich zu den anderen Gaszusammensetzungen am meisten  $\text{CO}_2$  vorhanden ist. Bei konstantem  $\text{CO}_2$ -Anteil steigt die Rate mit steigendem  $\text{H}_2$ -Anteil, daher ist die Rate bei der Gaszusammensetzung (III) mit 80 % am zweithöchsten. Die Verläufe mit konstantem  $\text{CO}_2$ -Anteil sind relativ nah beieinander, obwohl sich der  $\text{H}_2$ -Anteil im 20 %-Schritten ändert. Der Grund dafür ist nicht physikalisch, sondern rein mathematisch und folgt aus der Gleichung 3.27, mit der das Modell beschrieben wird. Die  $\text{CO}_2$ -Anteile haben bei diesem Modell einen größeren Einfluss auf die Rate als die  $\text{H}_2$ -Anteile, weil der Partialdruck von  $\text{CO}_2$  zur höheren Potenz vorkommt (Gl. 3.27). Chiang und Hopper [48] haben sich bei der Ermittlung der Reaktionsrate auf konstante  $\text{H}_2$ : $\text{CO}_2$  Verhältnisse im Bereich von 4:1 begrenzt, deswegen ist bei zu großer Abweichung von diesem Verhältnis das Modell nicht mehr geeignet.

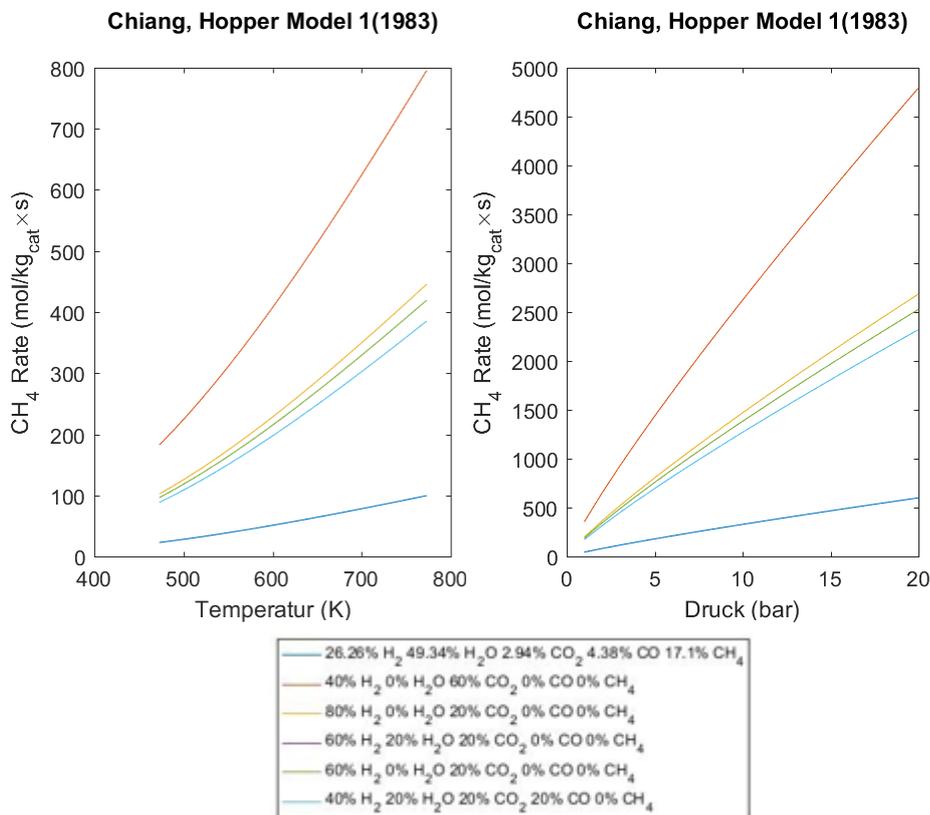


Abbildung 4-15: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Die Werte für die Reaktionsraten sind um einige Größenordnungen höher als bei Dew und White, obwohl beide Autoren einen ähnlichen Katalysator verwendet haben. In beiden Fällen wurde  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet mit einem Unterschied von 2 % beim Nickel-Anteil. Das Modell wurde für Drücke bis 17 bar und Temperaturen zwischen 270 und 320 °C gefittet. [48]

**Modell 5: Inoue, Funakoshi (1984)**

Das Modell von Inoue und Funakoshi [38] wurde bei einer konstanten Temperatur von 250 °C an Messergebnisse gefittet und ist daher nur druckabhängig. Die Reaktionsraten steigen mit dem Druck wie erwartet. Die höchste Rate hat die orange Kurve (II) mit dem höchsten CO<sub>2</sub>-Anteil (60 %). Der H<sub>2</sub>-Anteil hat einen geringen Einfluss, was aus der gelben (80 % H<sub>2</sub>) und grünen (60 % H<sub>2</sub>) Kurve, die dicht beieinander liegen, zu sehen ist. Analog zum vorherigen Modell liegt auch hier der Grund in der Betrachtung begrenzter Bereiche für das stöchiometrische Verhältnis H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> beim fitten. Das Verhältnis darf nicht zu viel von 4 abweichen. Die Gaszusammensetzung ohne H<sub>2</sub>O (V-grüne Kurve) hat eine höhere Rate als die mit Wasserdampf (IV- violette Kurve). Daraus lässt sich ableiten, dass Wasserdampf im Gasgemisch die Reaktionsrate senkt. Dies ist laut Prinzip von Le Chatelier auch zu erwarten, da sich durch Zugabe der Produkte (H<sub>2</sub>O entsteht als Nebenprodukt bei der Methanisierung- R 3.8), das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Edukte bewegt. [216] Da das Modell bei einer konstanten Temperatur gefittet wurde, ist es für andere Betriebsbedingungen nicht anwendbar. Die Anwendung ist auf isotherme chemische Reaktoren begrenzt.

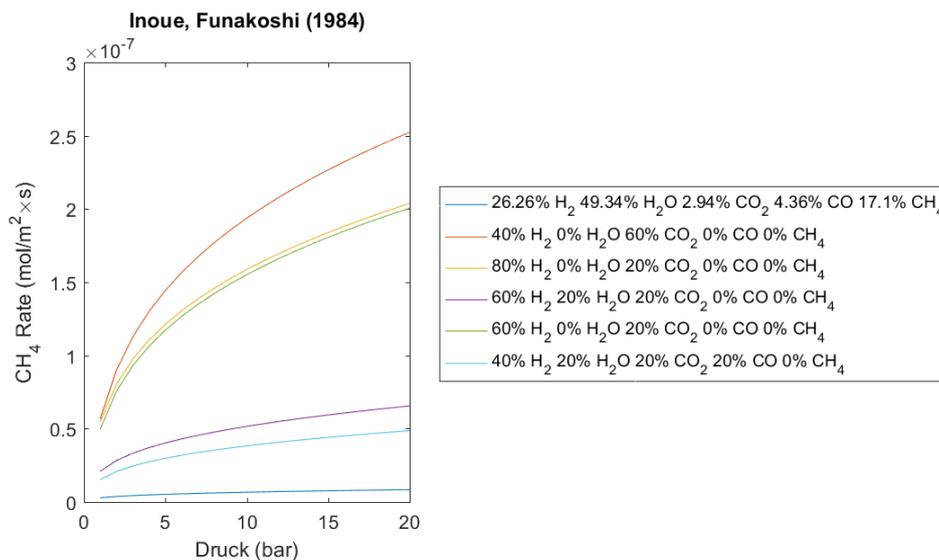


Abbildung 4-16: Reaktionsraten bei verschiedenen Drücken

Zusätzlicher Aufwand bei der Reaktorrechnung ist aufgrund der Einheiten in  $\left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right]$ . Um die Rate auf die Katalysatormasse zu beziehen, muss die Rate mit der spezifischen Oberfläche (BET-Surface [38] in Literatur) der Katalysatorteilchen multipliziert werden. Dafür sind neben Katalysatortyp auch genauere Kenntnisse über die Teilchengröße und Geometrie nötig.

**Modell 6: Kai, Takahashi (1988)**

Die Ergebnisse des Modells von Kai und Takahashi [46] sind in Abbildung 4-17 zu sehen. Die Reaktionsraten steigen mit der Temperatur exponentiell an. Die höchsten Raten sind bei Gaszusammensetzungen wo am meisten  $H_2$  vorhanden ist. Im Gegensatz zu  $H_2$ -Anteilen, wird die Rate mit steigendem Wasserdampfanteil kleiner, was laut Prinzip von Le Chatelier [216] erwartet wird. So hat die Rate der Gaszusammensetzung (I) mit fast 50 % Wasserdampf die niedrigsten Werte. Die Raten bei Gaszusammensetzungen, wo kein  $H_2O$  vorhanden ist (rote (II), gelbe (III) und grüne (V) Kurve), steigen mit dem Druck degressiv an. Umgekehrt gilt dies für Gaszusammensetzungen mit  $H_2O$ -Anteilen (dunkelblau (I), violett (IV), hellblau (VI)), wo die Reaktionsrate mit dem Druck sinkt. Das Modell wurde für Temperaturen zwischen 240 und 320 °C (513-593 K) gefittet [46], was ein typischer Bereich für Reaktorbetriebstemperaturen ist. [202] Auch bei den Temperaturen außerhalb dieses Bereichs ergeben sich für die Reaktionsrate sinnvolle Ergebnisse laut Rönsch [52].

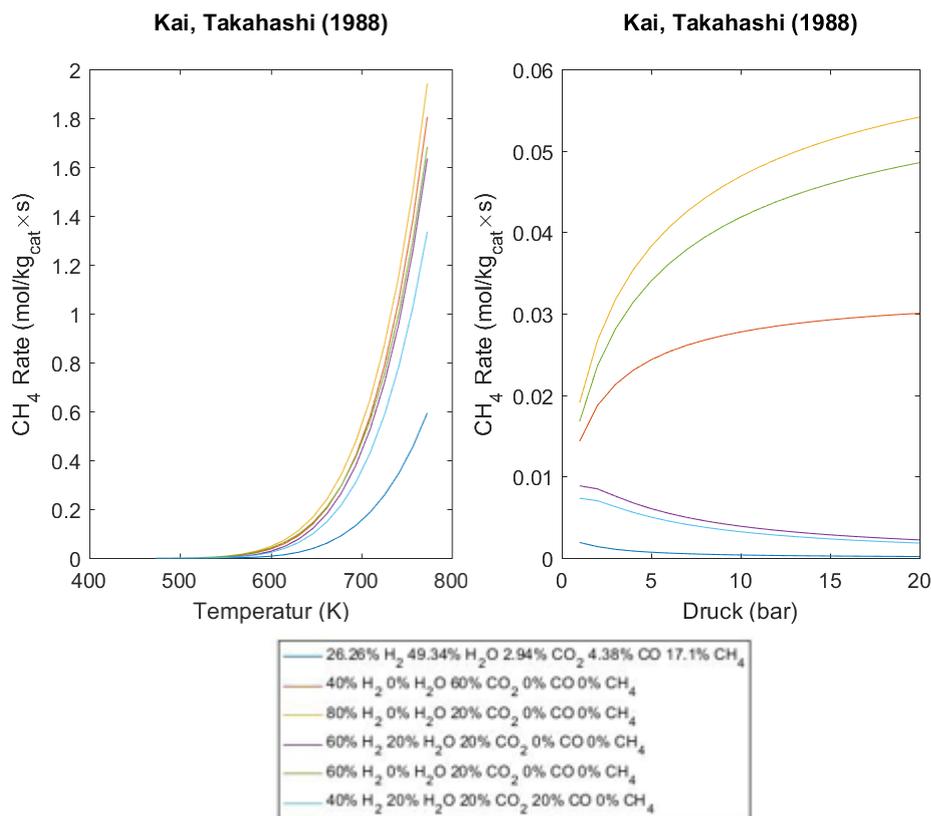


Abbildung 4-17: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Im Vergleich zu anderen Modellen (Chiang, Inoue), wo die  $H_2:CO_2$  Verhältnisse im Bereich von 4 waren, betrachteten Kai und Furusaki einen breiten Bereich zwischen 0.6 und 30. Bei ihren Untersuchungen haben sich die höchsten Raten bei dem stöchiometrischen Verhältnis von 4 ergeben. [46] Bei der Entwicklung des Modells war der Gesamtdruck im Reaktor mit 1 bar

konstant. Obwohl die drei Verläufe ohne Wasserdampf auch bei Druckerhöhung sinnvolle Ergebnisse liefern (Rönsch [52]), werden laut Modell die Reaktionsraten mit steigendem Druck kleiner, sobald  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass dieses Modell auch bei Reaktorsimulationen, wo der Reaktor nicht isotherm berechnet wird, angewendet werden kann. Der Reaktordruck sollte jedoch im Bereich von 1 bar bleiben.

### **Modell 7: Xu (1989)**

Das Modell von Xu [50] ist das einzige der Modelle, wo gleichzeitig die CO- und die  $\text{CO}_2$ -Methanisierungen sowie die Wasser-Gas-Shift-Reaktion berücksichtigt werden. Abbildung 4-18 zeigt Reaktionsraten bei Gaszusammensetzungen mit  $\text{CO}_2$ -Anteilen (I)-(VI), wie am Anfang des Kapitels 4.3.1 angegeben. Um den Einfluss von CO bei der Rate für die CO-Methanisierung besser zu untersuchen, wurden bei den Diagrammen in Abbildung 4-19 Gase mit CO-Anteilen, die im Kapitel 4.3.2 näher beschrieben werden, verwendet. Die  $\text{CO}_2$ - und CO-Anteile der Gaszusammensetzungen beider Gruppen wurden lediglich umgetauscht (z. B. aus 80 %  $\text{H}_2$  20 %  $\text{CO}_2$  zu 80 %  $\text{H}_2$  20 % CO). Die Gaszusammensetzungen (I) und (VI) werden sowohl bei der CO- als auch bei der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung simuliert.

Bei den oberen Diagrammen der Abbildung 4-18 sieht man, dass die Reaktionsraten ein Maximum zwischen 500 und 600 K (cca 200-300 °C) haben, was bei keinen der andern Modelle vorkommt. Der Grund liegt höchstwahrscheinlich beim Datenfitten, da die kinetischen Parameter zum Teil bei Methanisierungsbedingungen (200-400 °C) und zum Teil bei Temperaturen für die Methan-Reformierung (cca 600 °C) von Xu [50] ermittelt wurden. Entgegen den Erwartungen werden die Reaktionsraten mit größerem  $\text{H}_2$ -Anteil kleiner; die unterstöchiometrische Gaszusammensetzung (V) mit 60 %  $\text{H}_2$  und 20 %  $\text{CO}_2$  weist höhere Reaktionsraten als die stöchiometrische (III) mit 80 %  $\text{H}_2$  und 20 %  $\text{CO}_2$ . Bei den Zusammensetzungen mit vorhandenen CO-Anteilen (I, VI) ist die Rate nahe zu null. Dies entspricht der Literatur, da die CO-Methanisierung bevorzugt gegenüber der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung abläuft. [34] Bei der hellblauen Kurve (VI) werden die Raten bei Temperaturen über 700 K negativ und es beginnt die Dampfreformierung. Ähnlich steigen die Raten mit dem Druck, bis ein Maximum erzielt wird, und fallen dann langsam ab. Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (Abb- 4-18, unteren Diagramme) ist abhängig von der Gaszusammensetzung. Dort, wo CO vorhanden ist (I-dunkelblau, VI-hellblau), sind die Reaktionsraten positiv und die Reaktion läuft in Richtung der  $\text{H}_2$ -Produktion ab. Bei den Gaszusammensetzungen ohne CO läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab. In beiden Fällen wird der Effekt mit steigender Temperatur größer. Die Reaktionsraten der WGS sind bei niedrigeren Temperaturen kleiner als die der Methanisierung. Die WGS als Funktion des Drucks hat ein Minimum bei Gasen ohne CO.

## 4 Simulationsergebnisse

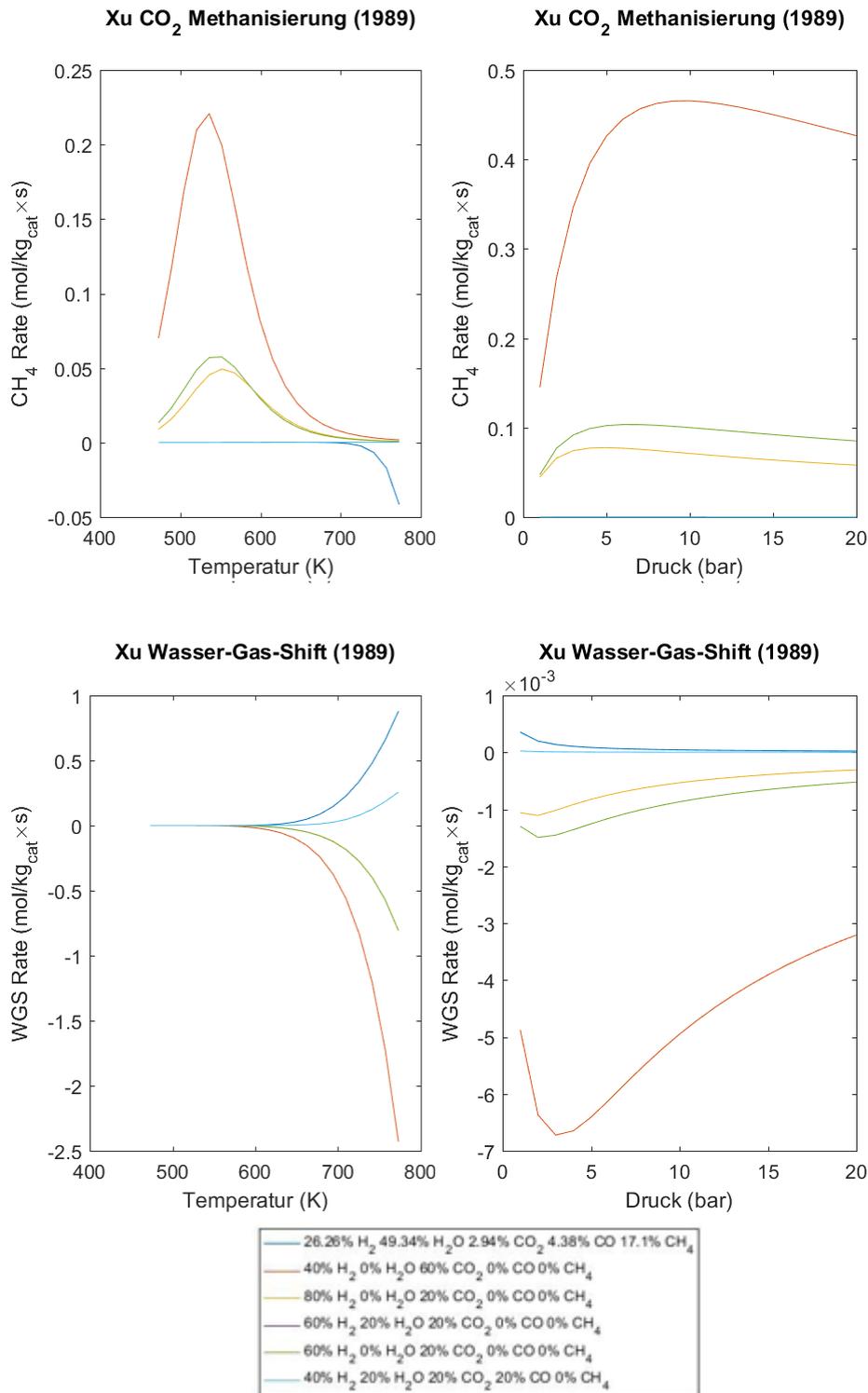


Abbildung 4-18: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

## 4 Simulationsergebnisse

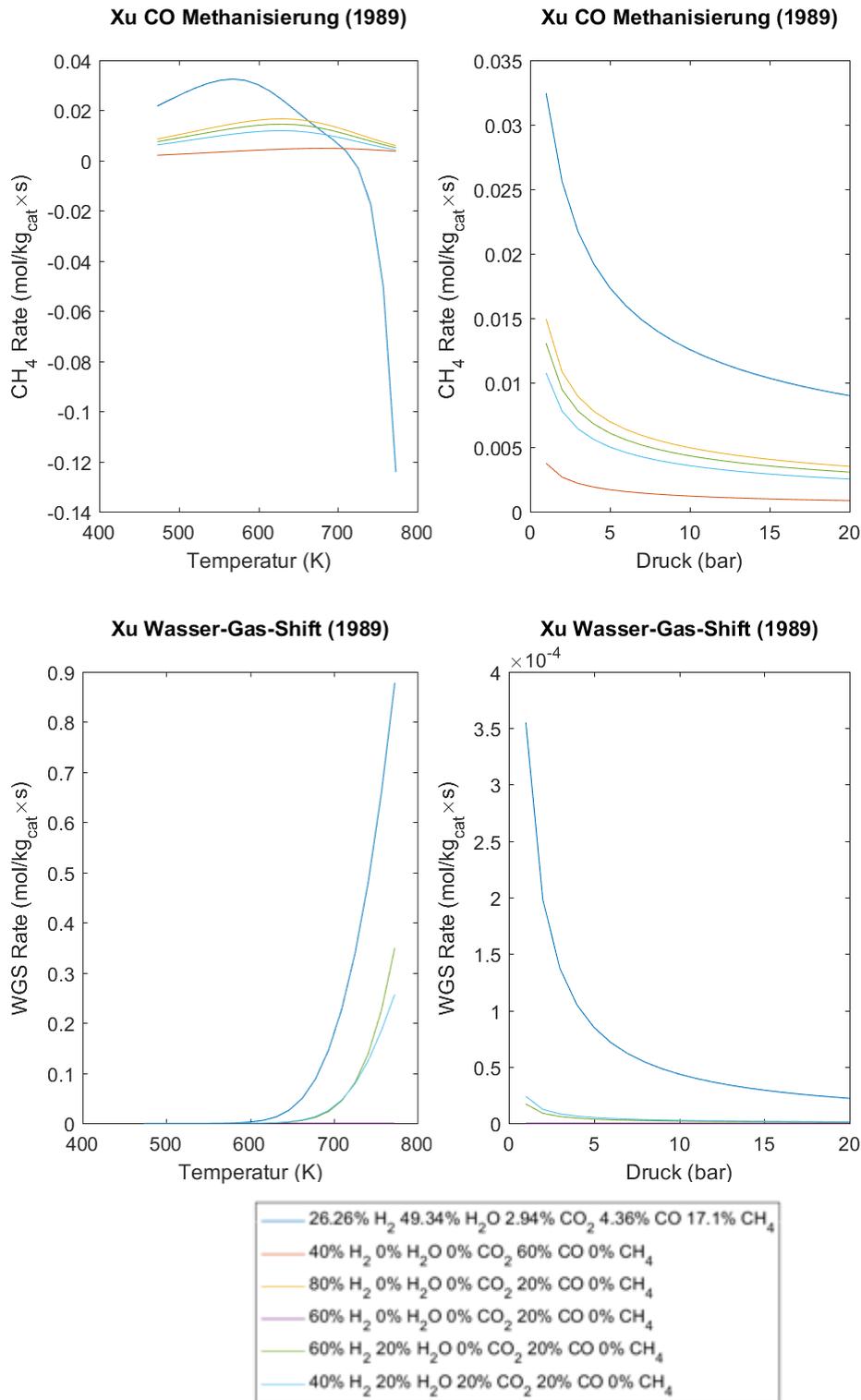


Abbildung 4-19: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Für die Gaszusammensetzungen bei der CO-Methanisierung wurden nur die Anteile von CO und CO<sub>2</sub> von der CO<sub>2</sub>-Methanisierung umgetauscht. Die oberen Diagramme der Abbildung 4-19 zeigen die Reaktionsraten für die CO-Methanisierung. Im Vergleich zu jenen bei CO<sub>2</sub>, sind die Kurven viel flacher und die Werte um eine Größenordnung kleiner. Laut Rönsch [52] ist die Rate der CO-Methanisierung zu inaktiv. Die höchsten Reaktionsraten gibt es bei der Gaszusammensetzung (I), wo Methan schon vorhanden war. Bei den anderen Kurven steigt die Rate mit dem H<sub>2</sub>-Anteil. Die Raten werden mit steigendem Druck kleiner, was dem Prinzip von Le Chatelier widerspricht. [216] Bei den Gemischen mit H<sub>2</sub> und CO als einzige Komponenten kann die WGS-Reaktion nicht ablaufen und die Rate ist null, da laut Reaktionsgleichung (R 3.6- $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ ) auf beiden Seiten beide Reaktionspartner nicht vorhanden sind. Falls zusätzlich Wasserdampf im Gasgemisch enthalten ist, kann die Reaktion in Richtung der H<sub>2</sub>-Produktion ablaufen. Auch bei Gasgemischen, die alle 4 Gaskomponenten enthalten, läuft in diesem Temperaturbereich die Reaktion in Richtung der H<sub>2</sub>-Produktion (Abb 2-25)[34]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Modell aufgrund der Maxima und niedriger Raten in typischen Temperaturbereichen für die Methanisierung für die Reaktorsimulation nicht geeignet ist und liefert möglicherweise bessere Ergebnisse bei der Modellierung der Methan-Reformierung.

### **Modell 8: Chiang, Hopper (1983)**

Das zweite Modell von Chiang und Hopper [48] ist, ähnlich wie beim ersten, eine Exponentialfunktion, wo die Partialdrücke von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit verschiedenen Potenzen auftreten. Die Modelle unterscheiden sich beim Vorfaktor und der Aktivierungsenergie in den temperaturabhängigen Arrhenius-Term. Wie beim ersten Modell hat Wasserdampf keinen Einfluss auf die Reaktionsrate. In Abbildung 4-20 sieht man, dass die Raten mit Druck und Temperatur wie erwartet steigen. Die Verläufe haben die gleiche Form als beim ersten Modell. Die höchste Rate ist die rote Kurve mit 40 % H<sub>2</sub> und 60 % CO<sub>2</sub>. Bei den Kurven mit 20 % CO<sub>2</sub> steigt die Rate mit dem H<sub>2</sub>-Anteil. Der CO<sub>2</sub>-Anteil hat einen größeren Einfluss als der H<sub>2</sub>-Anteil, da er zu höherer Potenz im Modell vorkommt (Gl. 3.45). Der wesentliche Unterschied ist bei der Größenordnung der Reaktionsrate. Die Werte sind bei diesem Modell um Faktor 1000 niedriger. Im Gegensatz zum ersten Modell, wo die Werte zu hoch waren, sind die Werte bei diesem Modell auf der niedrigeren Seite [52]. Wie beim ersten Modell sind auch bei diesem nur Gaszusammensetzungen mit stöchiometrischen Verhältnis von 4 und ohne Wasserdampf betrachtet, deswegen ist das Modell für die Reaktorsimulation schlecht geeignet.

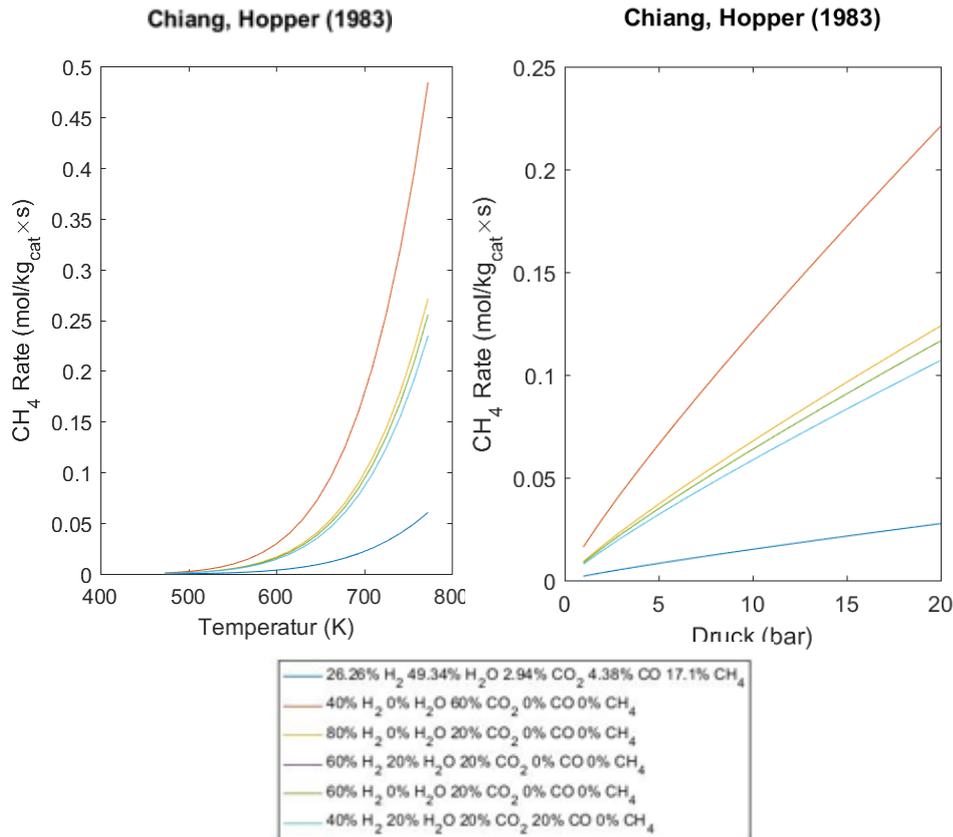


Abbildung 4-20: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

### Modell 9: Duyar, Ramachadran (2015)

Im Gegensatz zu den meisten bis jetzt beschriebenen Modellen, wo H<sub>2</sub>O und Methan nicht berücksichtigt worden sind, kann das Modell von Duyar und Ramachadran [54] nur bei Gaszusammensetzungen, die neben H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> auch Methan und Wasserdampf enthalten, verwendet werden. Grund dafür liegt bei der mathematischen Beschreibung der Reaktionsrate (Gl. 3.46), wo die Partialdrücke von Methan und Wasserdampf zur negativen Potenz vorkommen (daher wäre Division mit 0). Deswegen ist in der Abbildung 4-21 nur die Gaszusammensetzung (I), die Methan enthält, zu sehen. Die Reaktionsrate selbst besteht (ähnlich wie bei Chiang, Hopper) aus einem temperaturabhängigen Arrhenius-Term multipliziert mit den Partialdrücken zu verschiedenen Potenzen. Die Reaktionsrate steigt exponentiell mit steigender Temperatur und degressiv mit steigendem Druck. Von der Größenordnung der Raten her ist das Modell auf der höheren Seite, aber trotzdem mit von Rönsch [52] angegebenen typischen Werten (cca  $2 \left[ \frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right]$ ) vergleichbar. Grund für die höhere Rate könnte beim verwendeten Katalysator liegen. Duyar und Ramachadran [54] haben anstatt von Nickel einen Katalysator mit 10 % Ruthenium verwendet. Ruthenium hat eine höhere katalytische Aktivität als Nickel [54, 202], deswegen ist auch eine höhere Reaktionsrate zu erwarten. Da ohne CH<sub>4</sub>-Anteile das Modell nicht anwendbar ist, kann es auch nicht bei der Simulation von Reaktoren, die nach einer Elektrolysezelle

geschaltet sind (was das Hauptthema dieser Masterarbeit ist), verwendet werden, da es nicht sinnvoll ist Elektrolysezellen mit Erdgas zu betreiben.

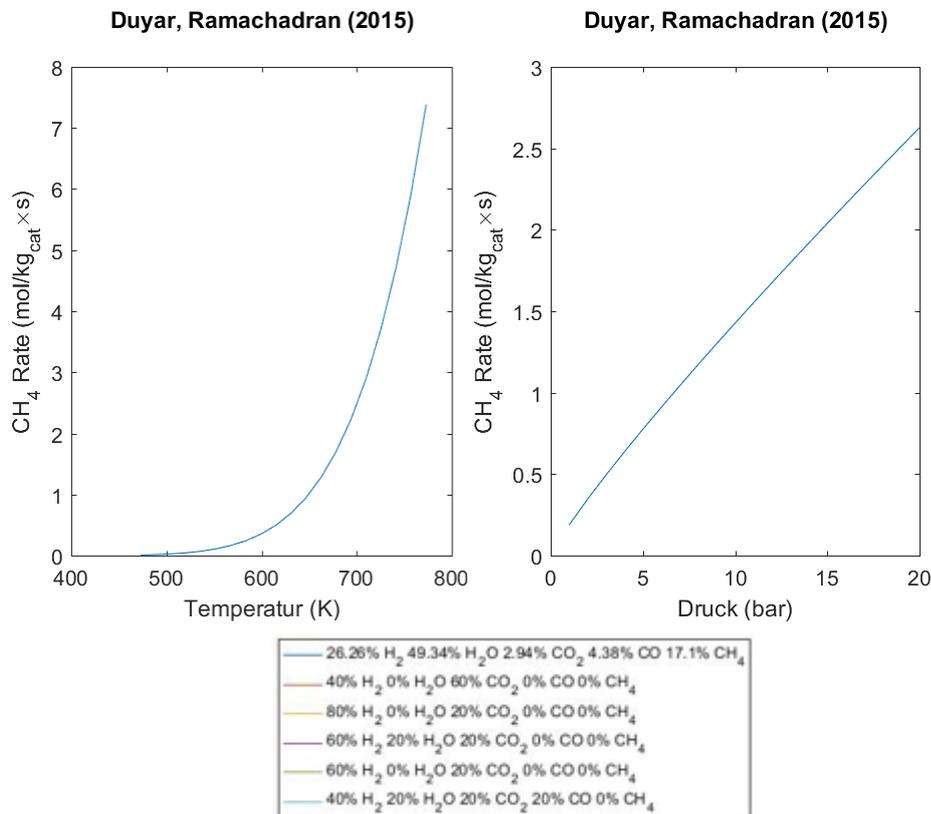


Abbildung 4-21: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

### Modell 10: Lunde, Kester (1974)

Die Abbildung 4-22 zeigt die Verläufe der Reaktionsraten für das Modell von Lunde und Kester [55]. Die Reaktionsraten steigen progressiv mit der Temperatur und dem Druck. Ausnahme ist die dunkelblaue Kurve mit CH<sub>4</sub>-Anteil (I), wo bei höheren Temperaturen die Reaktionsrate negativ wird und die Dampfreformierung beginnt. Die Raten steigen mit den H<sub>2</sub>- Anteilen, so hat die Gaszusammensetzung (III) mit 80 % H<sub>2</sub> die höchste Rate. Bei den Verläufen mit 40 % H<sub>2</sub> (II-rot, V-grün), hat die höhere Rate der rote, wo auch mehr CO<sub>2</sub> im Gas vorhanden ist. Die grüne und violette Kurve, bei denen sich die Gaszusammensetzungen nur um den H<sub>2</sub>O-Anteil unterscheiden, haben die gleichen Werte für die Reaktionsrate. Dies ist aufgrund der mathematischen Gleichung 3.47 des Modells, wo die Partialdrücke von Wasserdampf und Methan nur miteinander multipliziert auftreten. Daher sobald eines der Anteile nicht vorhanden ist, der ganze Term zu 0 wird. Dies ist wie beim vorherigen Modell problematisch, da die Reaktoreintrittsgaszusammensetzung nach einer Elektrolysezelle in vielen Fällen noch Wasserdampf aber kein Methan enthält. Daher wäre der Wasserdampf-Anteil bei der Reaktorsimulation von der Rate nicht berücksichtigt.

Die Rate wurde als Druckänderung des Partialdruckes von  $H_2$  pro Sekunde berechnet und hat die Einheit bar/s, was auch das Umrechnen in Einheiten bezogen auf die Katalysatormenge erschwert. Die Rate ist auch bei höheren Temperaturen (gefittet bis  $370\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht anwendbar, da sich für den Druckverlust pro Sekunde höhere Werte als der Gesamtdruck ergeben.

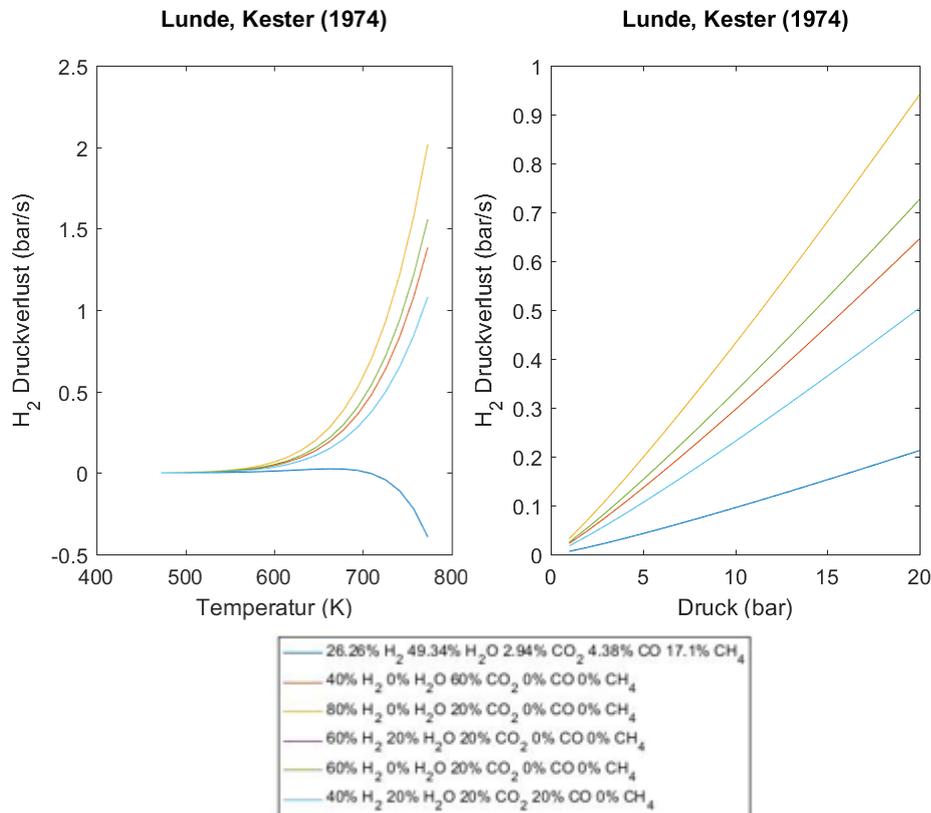


Abbildung 4-22: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

### Modell 11: Brooks (2007)

Das Modell von Brooks [53], das in Abbildung 4-23 zu sehen ist, ist druckunabhängig und nur bei 1 bar gültig. Das Modell ist von der Form gleich wie das Modell von Lunde mit dem Unterschied, das Brooks Konzentrationen anstatt Partialdrücke verwendet und andere Werte für die Exponenten aus Daten Fit ermittelt hat. Deswegen ist das Verhalten der Reaktionsraten gleich wie beim vorherigen Modell, wo bei vorhandenem  $CH_4$  die Reaktion bei höheren Temperaturen in Richtung der Dampfreformierung abläuft. Die Raten steigen mit der Temperatur sowie mit  $H_2$ - und  $CO_2$ -Anteilen. Es ergibt sich auch das gleiche Problem wie bei Lunde bezüglich der Berücksichtigung von  $H_2O$ -Anteilen, wo diese nur dann berücksichtigt werden, wenn auch Methan im Gasgemisch vorhanden ist. Die Reaktionsrate ist anstatt auf die Katalysatormenge auf die spezifische Katalysatoroberfläche (BET-Surface) bezogen, deswegen sind genaue Kenntnisse über die Katalysatoreigenschaften für die Umrechnung in die mengenbezogene Reaktionsrate nötig.

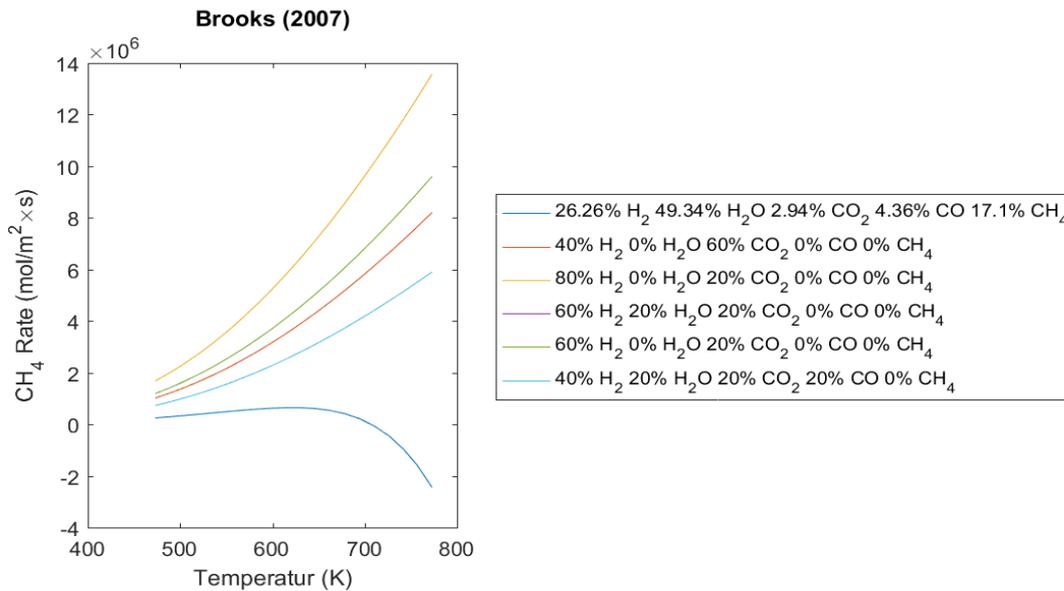


Abbildung 4-23: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen

### 4.3.2 CO-Methanisierung

Wie schon bei den Grundlagen und der Modellbildung beschrieben, handelt es sich bei der CO-Methanisierung um eine chemische Reaktion, wo aus H<sub>2</sub> und CO (siehe Reaktionsgleichung 3.9) Methan und Wasser entstehen. Das stöchiometrische Verhältnis von H<sub>2</sub>:CO beträgt für die Reaktion (R 3.9) 3:1.

Für die CO-Methanisierung wurden bei allen Modellen (Modelle 12-23 für die CO-Methanisierung) sechs Gaszusammensetzungen simuliert.

Dies sind:

- (I) 26.26 % H<sub>2</sub> 49.34 % H<sub>2</sub>O 2.94 % CO<sub>2</sub> 4.38 % CO 17.1 % CH<sub>4</sub> (dunkelblau (--))
- (II) 40 % H<sub>2</sub> 60 % CO (orange (--))
- (III) 80 % H<sub>2</sub> 20 % CO (gelb (--))
- (IV) 60 % H<sub>2</sub> 20 % CO 20 % N<sub>2</sub> (violett (--))
- (V) 60 % H<sub>2</sub> 20 % H<sub>2</sub>O 20 % CO (grün (--))
- (VI) 40 % H<sub>2</sub> 20 % H<sub>2</sub>O 20 % CO<sub>2</sub> 20 % CO (hellblau (--))

Bei der ersten Gaszusammensetzung (I) handelt es sich um die von der IEA vorgeschlagene Gaszusammensetzung für Benchmark Tests [88, 94]. Neben der für die CO-Methanisierung notwendiger H<sub>2</sub>- und CO-Anteile sind auch CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und CH<sub>4</sub>-Anteile im Gasgemisch vorhanden. Der Einfluss von CH<sub>4</sub> kann durch ein Vergleich mit anderen Gaszusammensetzungen untersucht werden. Die Gaszusammensetzung (II) besteht nur aus H<sub>2</sub> und CO, wobei mehr CO (60 %) als H<sub>2</sub> (40 %) vorhanden ist. Bei den Gasgemischen (IV) und (V) sind die gleichen H<sub>2</sub>- (60 %) und CO-Anteile (20 %) vorhanden. Die restlichen 20 % betragen N<sub>2</sub> (IV) bzw. Wasserdampf (V). Da N<sub>2</sub> ein Inertgas ist und die Reaktion nicht beeinflusst, kann

durch den Vergleich der Reaktionsraten für die Gaszusammensetzungen (IV) und (V) auf den Einfluss des Wasserdampfes im Gasgemisch geschlossen werden. Beide Gaszusammensetzungen (IV, V) sind stöchiometrisch ( $H_2:CO=3:1$ ). Die Gaszusammensetzung (III) besteht aus  $H_2$  und  $CO$  im überstöchiometrischen Verhältnis von 4:1. Mit dem Vergleich der Gaszusammensetzungen (III) und (IV) kann der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses untersucht werden, da  $N_2$  (bei (IV)) die Reaktion nicht beeinflusst. Die Gaszusammensetzung (VI) besteht aus  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2O$ . Die Reaktionsraten wurden, wie schon genauer in der Einleitung des Kapitels 4.3 beschrieben, einmal als Temperatur- und einmal als Druckfunktion berechnet und in Diagrammen abgebildet.

### **Modell 12: Kopyscinski (2011)**

Kopyscinski [34] hat in seiner Dissertation Langmuir-Hinshelwood-Modelle für die  $CO$ -Methanisierung und WGS-Reaktion entwickelt und in Kombination mit dem Modell eines Wirbelbettreaktors simuliert. Die Simulationsergebnisse waren mit experimentellen Werten vergleichbar. Die Abbildung 4-24 beinhaltet Diagramme für die Methanisierungsrate (oben) und die Rate der WGS-Reaktion (unten). Die Reaktionsraten der Methanisierung steigen wie erwartet mit der Temperatur und liegen im typischen Wertebereich (laut Rönsch [52]). Bei niedrigeren Temperaturen hat die höchste Reaktionsrate jene mit dem meisten  $H_2$ -Anteil (III-gelbe Kurve, 80 %  $H_2$ ), gefolgt von der Gaszusammensetzung (IV) im stöchiometrischen Verhältnis (violett). Die Gaszusammensetzung (V) mit vorhandenen  $H_2O$  weist, wie laut den schon erwähnten Prinzip von Le Chatelier [216] erwartet, eine niedriger Reaktionsrate als die Gaszusammensetzung (IV), die die gleichen  $H_2$ - und  $CO$ -Anteile aber kein Wasserdampf enthält, auf. Das selbe gilt laut Prinzip von Le Chatelier auch für die Addition von Methan. Der negative Einfluss von Wasser und Methan auf die Höhe der Reaktionsrate wurde in der Arbeit Kopyscinski [34] experimentell bestätigt. Der negative Einfluss von Wasser wird laut experimentellen Untersuchungen von Kopyscinski mit steigender Temperatur kleiner, was auch bei den Reaktionsraten im Diagramm zu sehen ist, wo die violette und grüne Kurve mit steigender Temperatur immer näher zueinander sind. Zusätzlich berichtet Kopyscinski, dass  $CO_2$  keinen negativen Einfluss auf die Reaktionsrate der  $CO$ -Methanisierung hat. Bei höheren Temperaturen wurde sogar ein positiver Einfluss beobachtet, da  $CO_2$  durch die WGS-Reaktion zu  $CO$  wird. [34] Mit steigender Temperatur vergrößert sich der Einfluss des  $CO$ -Anteils im Modell; so hat die orange Kurve (II) mit 40 %  $H_2$  und 60 %  $CO$  die höchsten Werte ab ungefähr 700 K (420 °C). Grund dafür liegt im begrenzten Temperaturbereich bei der Ermittlung und Datenfit kinetischer Parameter, da die höchste Temperatur bei den Untersuchungen von Kopyscinski 360 °C war. Die von Kopyscinski ermittelte Reaktionsordnung für  $H_2$  ist kleiner als für  $CO$ , deswegen kommt der Partialdruck von  $H_2$  zur niedrigeren Potenz im Modell vor. [34] Im rechten oberen Diagramm der Abbildung 4-24 sieht man, dass die Reaktionsrate mit dem Druck sinkt, was den Prinzip von Le Chatelier widerspricht.

Grund dafür ist, dass nur Drücke im Bereich von 2 bar betrachtet wurden und die kinetischen Parameter nur bei diesem Drücken gefittet. Die einzige Ausnahme ist bei der Gaszusammensetzung (I) (dunkelblau), die neben  $H_2$  und CO auch Wasser und Methan enthält. Wie aus den unteren Diagrammen der Abbildung 4-24 zu sehen ist, steigt die Reaktionsrate der WGS-Reaktion mit höherer Temperatur drastisch an und ist (ab cca 700 K) um zwei Größenordnungen größer als die der Methanisierung. Dagegen ist bei niedrigen Temperaturen (bis cca 600 K) die WGS-Rate viel kleiner als die der Methanisierung. Wie erwähnt, lag die maximale Temperatur in der Arbeit von Kopyscinski [34] bei 360 °C, daher sind die Werte für die WGS bei höheren Temperaturen nicht mehr gültig. Die niedrige Reaktionsrate bei Temperaturen unter 600 K wurde auch bei experimentellen Untersuchungen in der Arbeit von Kopyscinski beobachtet. Kopyscinski berichtet über einen deutlicheren Einfluss der WGS-Reaktion erst bei Temperaturen ab 340 °C. Der verwendete Nickel-Katalysator ist laut Kopyscinski kommerziell verfügbar; der genaue Anteil wurde nicht angegeben. [34]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Modell bei Temperaturen unter 360 °C gute Ergebnisse liefert. Das Modell wurde schon von Kopyscinski [34] bei der Simulation eines Wirbelschichtreaktors verwendet und ergab gute Übereinstimmung zu Messergebnissen, deswegen ist es für Reaktor-Simulationen gut geeignet. Bei der Modellierung eines Festbettreaktors darf die maximale Betriebstemperatur nicht viel von den 360 °C abweichen. Der Nachteil dieses Modell ist, dass es nur bei niedrigen Drücken im Bereich von 2 bar gefittet wurde.

## 4 Simulationsergebnisse

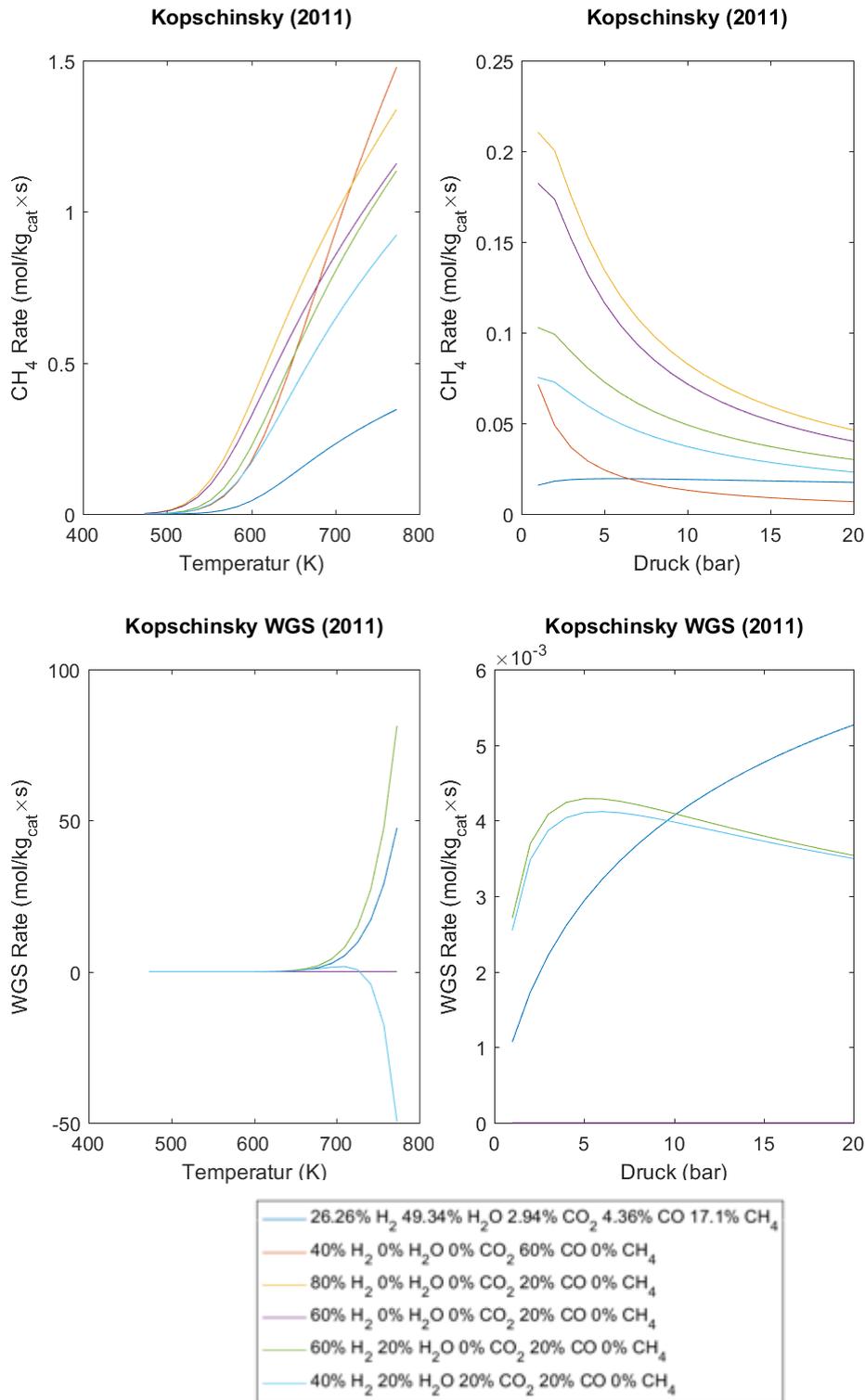


Abbildung 4-24: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

**Modell 13: van Herwijnen (1973)**

Das Modell für CO-Methanisierung von van Herwijnen [37] ist, ähnlich zu dem CO<sub>2</sub>-Methanisierungs-Modell (Modell 3) von den gleichen Autoren, ein einfacher Ansatz, wo von den Gasanteilen nur der Partialdruck von CO Einfluss auf die Reaktionsrate hat. Die Raten sind in Abbildung 4-25 abgebildet und steigen mit steigendem Druck, steigender Temperatur und steigendem CO-Anteilen. Dieses Verhalten ist erwartet und wurde schon bei vorherigen Modellen diskutiert. Die Werte für die Raten sind von der Größenordnung um Faktor 1000 höher als beim Modell von Kopyscinski, obwohl in beiden Fällen die Einheiten mit  $\left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}}\right]$  gleich sind. Auch der verwendete Katalysator hat einen vergleichbaren Nickel-Anteil (28 %) zu Katalysatoren anderer Modelle und kann die Rate nicht um so viele Größenordnungen beeinflussen.

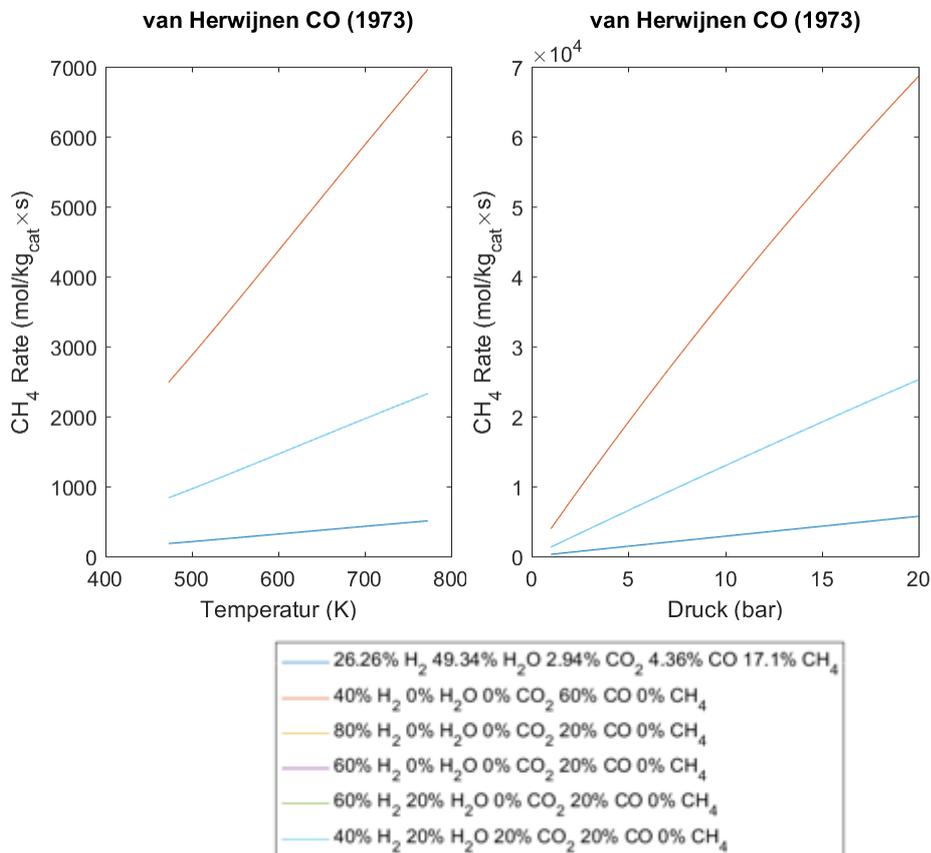


Abbildung 4-25: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Van Herwijnen [37] hat das Modell für Temperaturen um 200 °C (473 K) und CO<sub>2</sub>-Partialdrücke unter 0.02 bar gefittet. Aufgrund der begrenzten Betriebsbedingungen und mit anderen Modellen unvergleichbarer Werte, wird dieses Modell bei der Modellierung und Simulation der chemischen Reaktoren nicht verwendet.

**Modell 14: Chen (1988)**

Auch das Modell von Chen [35] ist mit einer Exponentialfunktion mit ähnlicher Form als das Modell von van Herwijnen modelliert, es werden aber neben den CO-Anteilen auch H<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Anteile berücksichtigt. Wie im rechten Diagramm der Abbildung 4-26 zu sehen ist, steigt die Reaktionsrate mit der Temperatur exponentiell an. Die höchste Rate ist bei der gelben Kurve der Gaszusammensetzung (III) mit dem höchsten H<sub>2</sub>-Anteil. Die zweit- bzw. dritthöchste Rate haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V), die mit 60 % den zweithöchsten H<sub>2</sub>-Anteil haben. Die Rate der Gaszusammensetzung (V) ist bei gleichen H<sub>2</sub>- und CO-Anteilen niedriger als die Gaszusammensetzung (IV), da bei der Gaszusammensetzung (V) anstatt Inertgas Wasserdampf vorhanden ist. Wie schon erwähnt, wirkt sich, laut Prinzip von Le Chatelier, im Gasgemisch vorhandener Wasserdampf negativ auf die Reaktionsrate der Methanisierungsreaktion aus. Aus den Verläufen der Gaszusammensetzungen mit 40 % H<sub>2</sub> (II- orange Kurve, VI- hellblaue Kurve) ist zu sehen, dass die Gaszusammensetzung (II) mit den höheren CO-Anteil die niedrigere Reaktionsrate hat. Grund dafür ist, dass die von Chen ermittelte Reaktionsordnung für CO negativ war (der Partialdruck von CO hat einen negativen Exponenten), daher wirkt sich laut Modell CO negativ auf die Reaktionsrate, was dem Prinzip von Le Chatelier widerspricht.

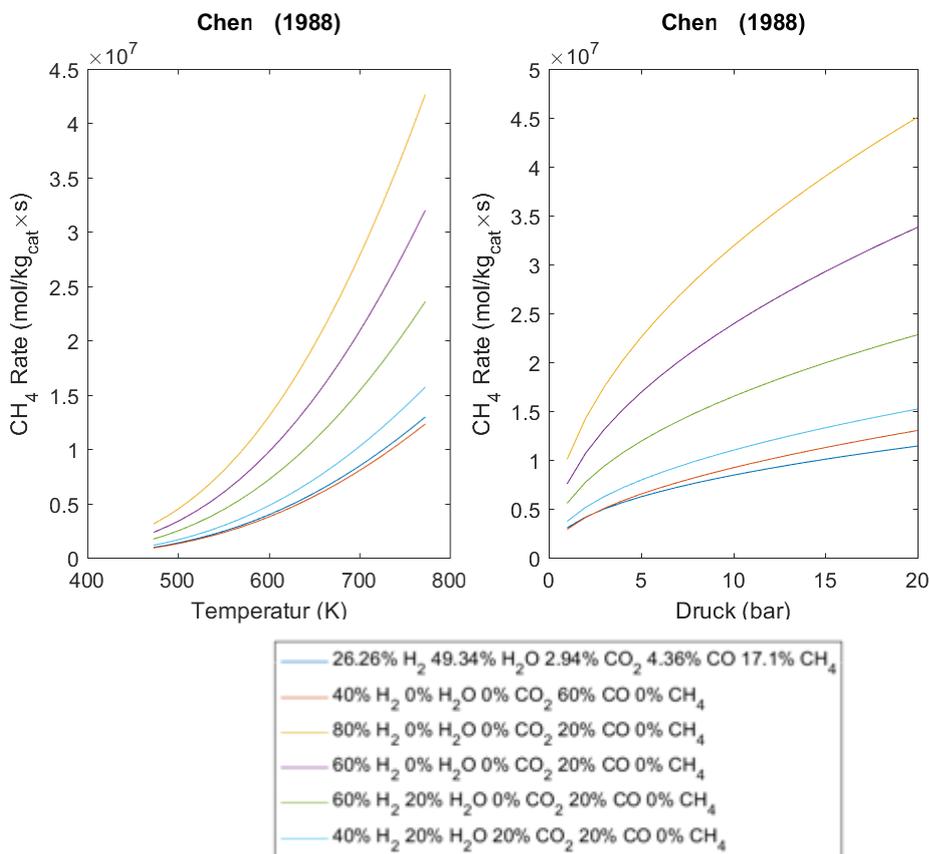


Abbildung 4-26: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Die Verläufe der Reaktionsrate als Druckfunktion haben einen degressiven Verlauf, was im rechten Diagramm der Abbildung 4-26 ersichtlich ist. Die Werte für die Raten sind von der Größenordnung um Faktor  $10^7$  höher als beim Modell von Kopyscinski, obwohl in beiden Fällen die Einheiten mit  $\left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}}\right]$  gleich sind. Der verwendete Katalysator war der Ni-basierte MCR-2X der Firma *Haldor Topsoe*.

Aufgrund der viel höheren Werte im Vergleich zu anderen Modellen und der negativen Reaktionsordnung von CO ist das Modell bei der Simulation von Reaktoren nicht geeignet.

### Modell 15: Klose (1984)

Das Langmuir-Hinshelwood-Modell von Klose [40] wurde für ein breites Spektrum an Betriebsbedingungen entwickelt. Wie aus der Abbildung 4-27 ersichtlich, steigen die Reaktionsraten mit degressiv mit dem Druck und progressiv mit der Temperatur. Dieses Verhalten wurde schon bei einigen vorherigen Modellen beobachtet. Die höchste Rate ist bei der gelben Kurve der Gaszusammensetzung (III), die mit 80 % den höchsten  $\text{H}_2$ -Anteil enthält. Die zweit- bzw. dritthöchste Rate haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V), die mit 60 % den zweithöchsten  $\text{H}_2$ -Anteil haben.

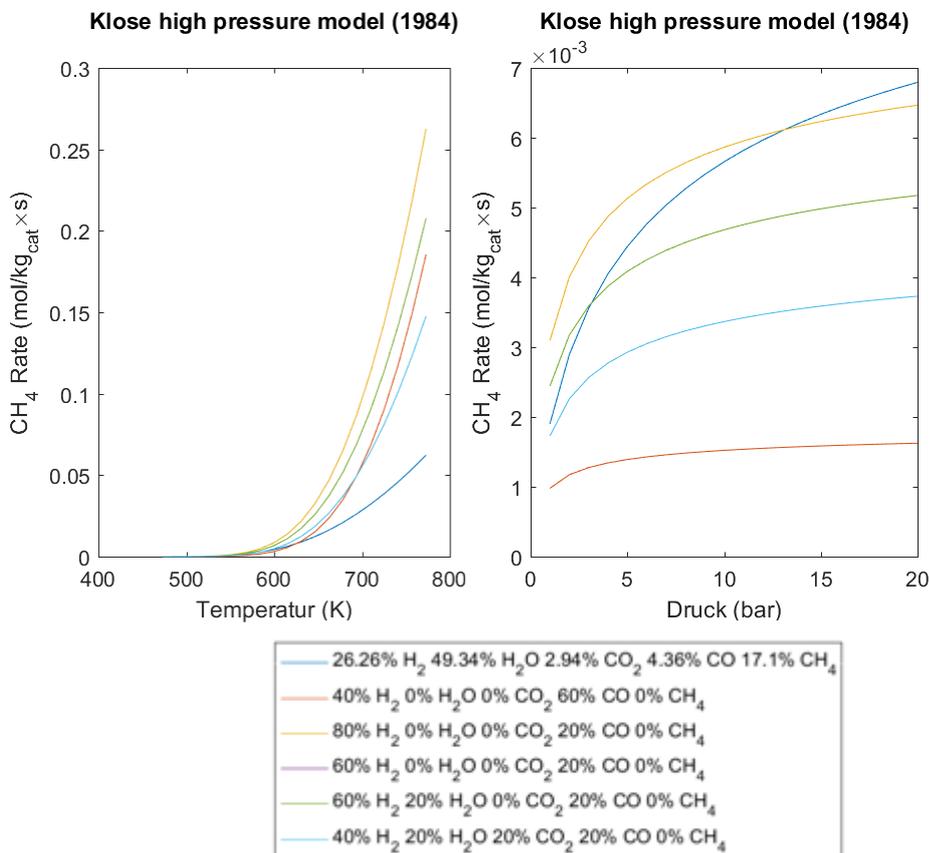


Abbildung 4-27: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Die beiden Gaszusammensetzungen unterscheiden sich beim H<sub>2</sub>O-Anteil, dieser wird aber in diesem Modell nicht berücksichtigt, deswegen haben beide den gleichen Verlauf. Im rechten Diagramm der Abbildung 4-27 sind die Verläufe der Reaktionsrate als Druckfunktion bei einer konstanten Temperatur von 300 °C. Man sieht, dass die Reaktionsrate der Gaszusammensetzung (I- dunkelblaue Kurve) bei dieser Temperatur über den ganzen Druckbereich höher als die der Gaszusammensetzungen (II- orange) und (VI) hellblau. Die Anteile beider Eduktgase (H<sub>2</sub>, CO) sind bei der Gaszusammensetzung (I) niedriger als bei jenen von (II) und (VI). Dies würde bedeuten, dass die Rate bei einer Gaszusammensetzung, wo sowohl der H<sub>2</sub>- als auch CO-Anteil kleiner ist, höher wäre. Dies widerspricht den Prinzip von Le Chatelier [216], da sich laut Prinzip die Gleichgewichtskonstante bei erhöhter Menge der Edukte weiter in Richtung der Produkte verlegt, was eine höhere Reaktionsrate bedeutet. Im linken Diagramm der Abbildung 4-27 ist zu sehen, dass bei höheren Temperaturen (ab 650 K) die Rate der Gaszusammensetzung (I) niedriger als die von (II) und (VI) wird, wie es laut Le Chatelier auch sein soll. Beim Druckverlauf ist auch zu sehen, dass die Rate der Gaszusammensetzung ab einem gewissen Druck die höchste ist. Der Grund für dieses Verhalten liegt höchstwahrscheinlich beim Datenfitten, da Klose nur sehr kleine (< 1 bar) CO-Anteile betrachtet hat. Von der Größenordnung sind die Werte um Faktor 10 kleiner als bei Kopyscinski. Aufgrund der Komplexität des Modells ist es schwer zu vorhersagen, welche Kombination der Bedingungen (Temperatur, CO-, H<sub>2</sub>- Anteil) zu falschen Werten Reaktionsraten führen konnte, deswegen ist das Modell aus dieser Hinsicht bei Simulationen der Reaktoren, wo ein breites Spektrum an Betriebsbedingungen simuliert wird, nicht geeignet. Ein weiteres Problem stellt auch die Tatsache, dass H<sub>2</sub>O nicht berücksichtigt wird, dar. Besonders in dieser Arbeit, wo der Reaktor einer Elektrolysezelle nachgeschaltet wird, stellt das ein Problem dar.

### **Modell 16: van Meerten (1982)**

Das Modell von van Meerten [26] ist in Abbildung 4-28 zu sehen. Wie schon bei anderen Modellen mehrmals gesehen, steigen die Reaktionsraten degressiv mit dem Druck und progressiv mit der Temperatur. Wie beim vorherigen Modell ist die höchste Rate bei der gelben Kurve der Gaszusammensetzung (III), die mit 80 % den höchsten H<sub>2</sub>-Anteil enthält. Die zweit- bzw. dritthöchste Rate haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V), die mit 60 % den zweithöchsten H<sub>2</sub>-Anteil haben. Auch in diesem Modell werden nur H<sub>2</sub>- und CO-Anteile berücksichtigt, daher haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V) den gleichen Verlauf. Im rechten Diagramm der Abbildung 4-28 sind die Verläufe der Reaktionsrate als Druckfunktion bei einer konstanten Temperatur von 300 °C. Man sieht, dass die Reaktionsrate der Gaszusammensetzung (I- dunkelblaue Kurve) bei dieser Temperatur über den ganzen Druckbereich höher als die der Gaszusammensetzungen (II- orange) und (VI) hellblau. Das gleiche wurde schon beim vorherigen Modell von Klose beobachtet und diskutiert. Im linken

Diagramm der Abbildung 4-28 ist zu sehen, dass bei höheren Temperaturen (ab 650 K) die Rate der Gaszusammensetzung (I) niedriger als die von (II) und (VI) wird, wie es laut Le Chatelier [216] auch sein soll. Damit hat das Modell die gleichen Probleme für weitere Betrachtungen bei der Simulation der Reaktoren.

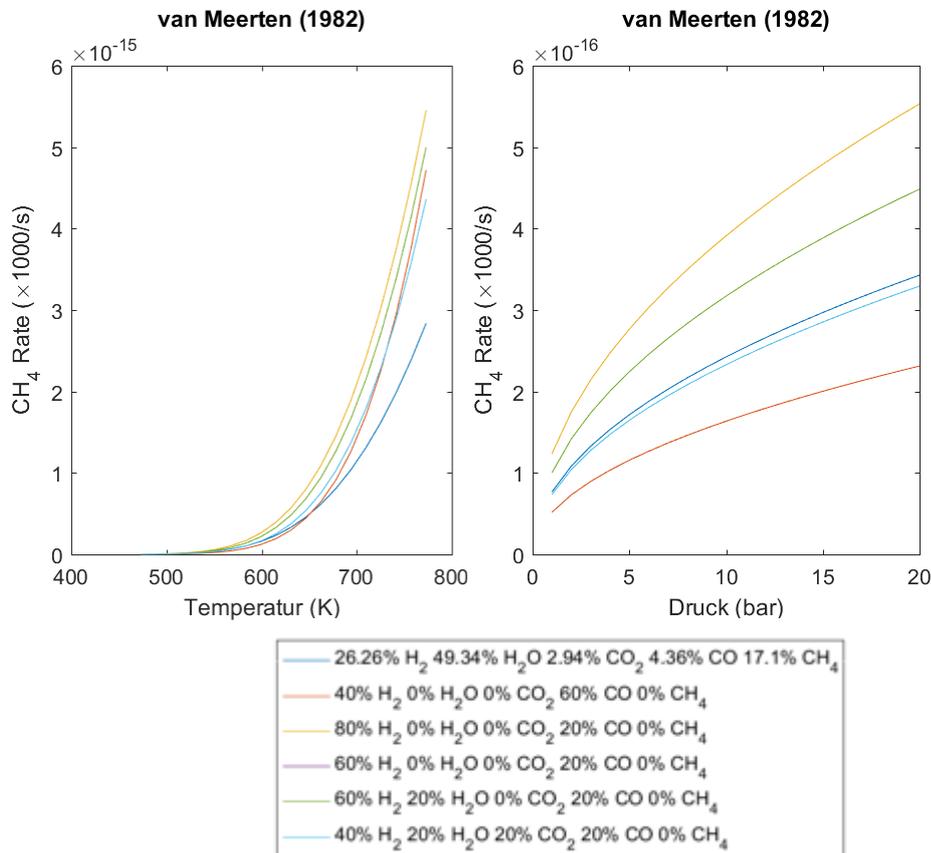


Abbildung 4-28: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Die Reaktionsrate ist bezogen auf die Anzahl freier Reaktionsstellen am Katalysator, was es ohne genaue Informationen über den verwendeten Katalysator unmöglich macht (auch bei vorhandenen Informationen ist es aufwändig), in Mengeneinheiten umzurechnen. Daher ist dieses Modell auch aus dieser Hinsicht für die weitere Betrachtung bei der Modellierung des Reaktors ungeeignet.

### Modell 17: Sugruhe (1972)

Das Modell von Sugruhe [27] basiert auf den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz. Die Verläufe der Reaktionsraten sind in den Diagrammen der Abbildung 4-29 zu sehen. Wie bei anderen Modellen mehrmals gesehen, steigen die Reaktionsraten progressiv mit der Temperatur. Die Rate als Druckfunktion steigt zuerst degressiv mit dem Druck an, bis ein Maximum erreicht wird, und dann wieder ab. Wie beim vorherigen Modell ist die höchste Rate bei der gelben Kurve der Gaszusammensetzung (III), die mit 80 % den höchsten H<sub>2</sub>-Anteil enthält. Die zweit- bzw.

dritthöchste Rate haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V), die mit 60 % den zweithöchsten H<sub>2</sub>-Anteil haben. Auch in diesem Modell werden nur H<sub>2</sub>- und CO-Anteile berücksichtigt, daher haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V) den gleichen Verlauf. Bei niedrigen Drücken ist die Rate fast nur vom H<sub>2</sub>-Anteil abhängig. Aus dem rechten Diagramm der Abbildung 4-29 ist zu erkennen, dass mit steigendem Druck die Gaszusammensetzung, die den niedrigsten H<sub>2</sub>-Anteil hat, am Ende die höchsten Reaktionsraten hat, was auch bei den Modellen von Klose und van Meerten zu beobachten war. Die anderen Verläufe haben ein Maximum im 5-15 bar Bereich. Auch bei diesem Modell sieht man, dass die Reaktionsrate der Gaszusammensetzung (I- dunkelblaue Kurve) bei einer Temperatur von 300 °C über den ganzen Druckbereich höher als die der Gaszusammensetzungen (II- orange) und (VI) hellblau. Bei höheren Temperaturen (ab 650 K) wird die Rate der Gaszusammensetzung (I) niedriger als die von (II) und (VI), was im linken Diagramm der Abbildung 4-29 zu sehen ist. Die Reaktionsraten der Gaszusammensetzungen (II) und (VI) haben bei höheren Temperatur fast die gleichen Werte, deswegen liegen die Verläufe übereinander. Die Werte der Raten sind fast gleich, obwohl sich die Gaszusammensetzungen um 40 % CO-Anteil unterscheiden, daher lässt sich sagen, dass bei höheren Temperaturen der CO-Anteil in diesem Modell keinen Einfluss auf die Reaktionsrate hat. Grund für dieses Verhalten liegt beim Datenfitten, da Sugruhe nur stark verdünnte Gase (CO Partialdruck < 0.12 bar) experimentell untersucht hat und die Daten auf die Ergebnisse gefittet. Eine negative Reaktionsordnung wurde für CO ermittelt. [27]

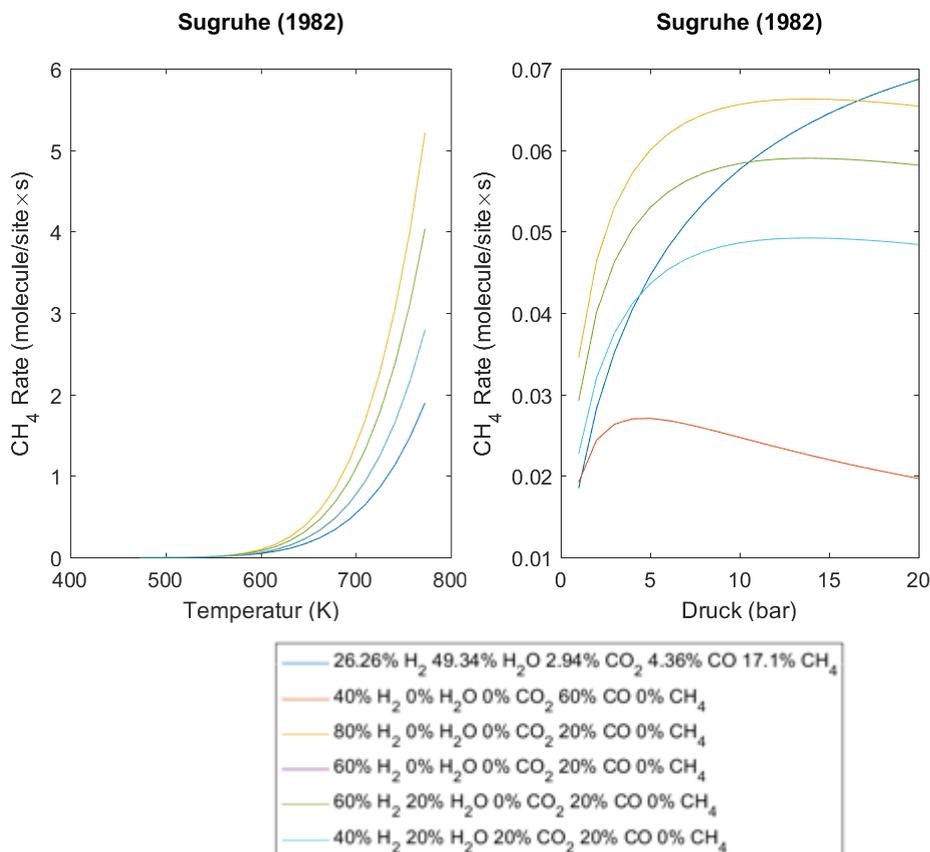


Abbildung 4-29: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Wie bei van Merteen [26] und Klose [40] stellt die Tatsache, dass  $\text{H}_2\text{O}$  nicht berücksichtigt wird, ein Problem dar, weil der Methanisierungsreaktor in dieser Arbeit einer Elektrolysezelle nachgeschaltet wird. Wasserdampf im Gasgemisch wird, immer wenn die Elektrolyse keine 100 %  $\text{H}_2\text{O}$ -Umsatzrate hat, vorhanden sein. Das Modell hat auch das selbe Problem bezüglich der Einheiten, wie jenes von van Meerten, da ohne genaue Angaben über den Katalysator nicht auf die Katalysatormenge umgerechnet werden kann.

### Modell 18: Inoue, Funakoshi (1984)

Inoue und Funakoshi [38] haben neben dem Modell für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung auch ein Modell für die  $\text{CO}$ -Methanisierung entwickelt. Wie in Abbildung 4-30 zu erkennen ist, haben die Verläufe der Reaktionsraten im linken Diagramm einen unerwarteten Verlauf. Zuerst steigen sie mit der Temperatur zu einem Maximum an, fallen nahezu sprunghaft zu einem Minimum ab und steigen wieder schnell zu negativen Werten nahe 0 an. Dies würde eine extreme Methan-Reformierungsreaktion bedeuten, was aber in diesen Temperaturbereichen nicht möglich ist. [34] Das Maximum liegt bei 600 K, was noch normale Betriebstemperaturen für einen Reaktor sind. Grund für diesen Sprung im Verlauf liegt am Datenfitten, wo die maximalen Temperaturen in der Arbeit von Inoue und Funakoshi  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $573\text{ K}$ ) waren.

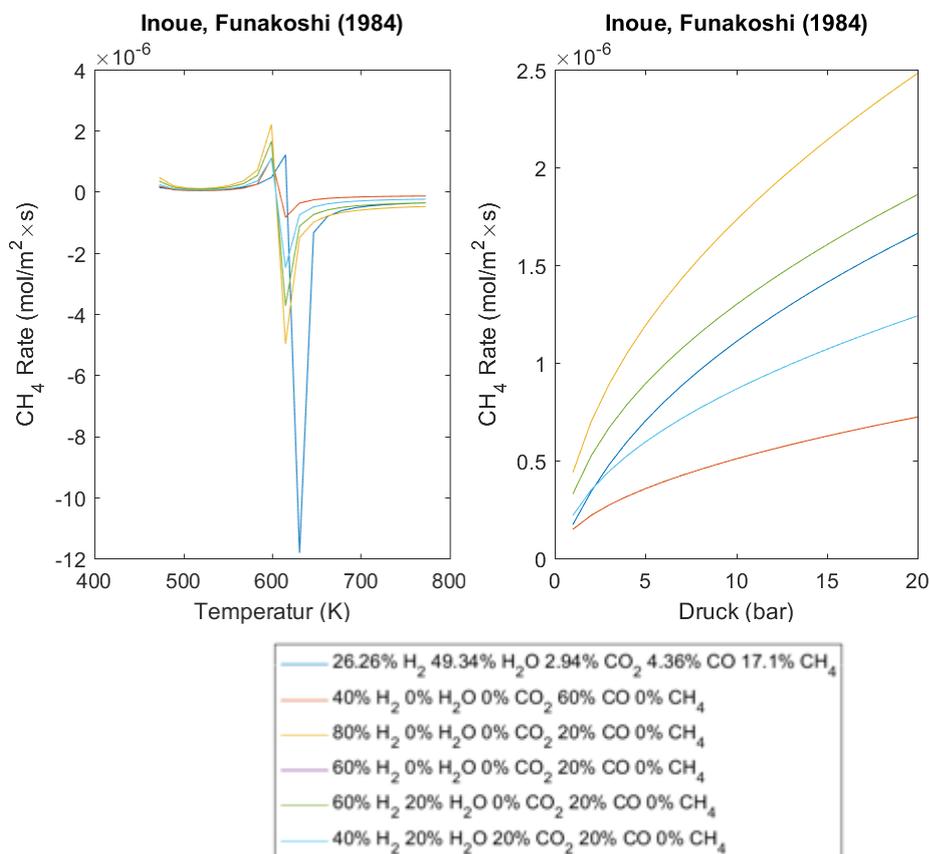


Abbildung 4-30: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Um die Unstetigkeitsstelle zu vermeiden, sollte das Modell nur bei Temperaturen unter 300 °C benutzt werden, deswegen kommen vor allem isotherme Reaktoren bei der Reaktorsimulation in Frage. Die höchste Reaktionsrate hat die Gaszusammensetzung (III) mit den höchsten H<sub>2</sub>-Anteil, gefolgt von den Raten mit den zweithöchsten Wasserstoffanteil (IV, V). Wasserdampf im Gasgemisch wird auch in diesem Modell nicht berücksichtigt, daher haben die Kurven der Gaszusammensetzungen (IV) und (V) den gleichen Verlauf.

Die Druckverläufe zeigen das gleiche Verhalten wie bei den letzten drei Modellen, wo die Gaszusammensetzung (I) eine höhere Reaktionsrate als bei (II) und (VI) hat, was sich mit der negativen ermittelten Reaktionsordnung für CO erklären lässt. Zusätzlicher Aufwand bei der Reaktorrechnung ist aufgrund der Einheiten in  $\left[\frac{\text{molCH}_4}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right]$ . Um die Rate auf die Katalysatormasse zu beziehen, muss die Rate mit der spezifischen Oberfläche (BET-Surface [38] in Literatur) der Katalysatorpartikel multipliziert werden. Dafür sind neben Katalysatortyp auch genauere Kenntnisse über die Teilchengröße und Geometrie nötig.

### **Modell 19: Schoubye (1969)**

Schoubye [29] hat in seiner Arbeit Reaktionsraten für die CO-Methanisierung bei sechs verschiedenen Katalysatoren aufgestellt.

Folgende Katalysatoren wurden von Schoubye untersucht:

- 9-10 % NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 9-10 % NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit K<sub>2</sub>O
- 12 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 12 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit K<sub>2</sub>O
- 20 % NiO, 55 % MgO, 25 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 50 % Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Diagramme sind in den Abbildungen 4-31, 4-32 und 4-33 abgebildet. Der Anteil der Reaktionsrate, der von der Gaszusammensetzung abhängig ist, ist bei allen sechs Varianten der gleiche, deswegen gelten Aussagen über den Einfluss der Zusammensetzung für alle Diagramme. Was sich bei verschiedenen Katalysatoren ändert, sind die Vorfaktoren und Aktivierungsenergien beim Arrhenius-Ansatz für die Adsorptionskonstanten und Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen. Die Raten steigen in allen sechs Fällen degressiv mit dem Druck und progressiv mit der Temperatur, was schon bei den meisten vorherigen Modellen zu sehen war. Die höchste Reaktionsrate hat die Gaszusammensetzung (III) mit den höchsten H<sub>2</sub>-Anteil (80 %), gefolgt von den Raten mit den zweithöchsten Wasserstoffanteil (IV, V). Wasserdampf im Gasgemisch wird auch in diesem Modell nicht berücksichtigt, daher haben die Kurven der Gaszusammensetzungen (IV) und (V) den gleichen Verlauf. Bei allen sechs Katalysatoren sind in den rechten Diagrammen der Abbildungen 4-31 bis 4-33 die Reaktionsraten

## 4 Simulationsergebnisse

in zwei Gruppen, wo die Raten innerhalb der Gruppe relativ nah beieinander liegen. Zwischen den Kurven beider Gruppen ist dagegen ein größerer Abstand. Die erste Gruppe bilden die schon erwähnten Gaszusammensetzungen (III)-(V) zusammen mit der Gaszusammensetzung (II), die 40 % H<sub>2</sub> und 60 % CO enthält. Mit steigender Temperatur werden die Unterschiede zwischen den Raten kleiner und kaum erkennbar, was in den linken Diagrammen zu sehen ist.

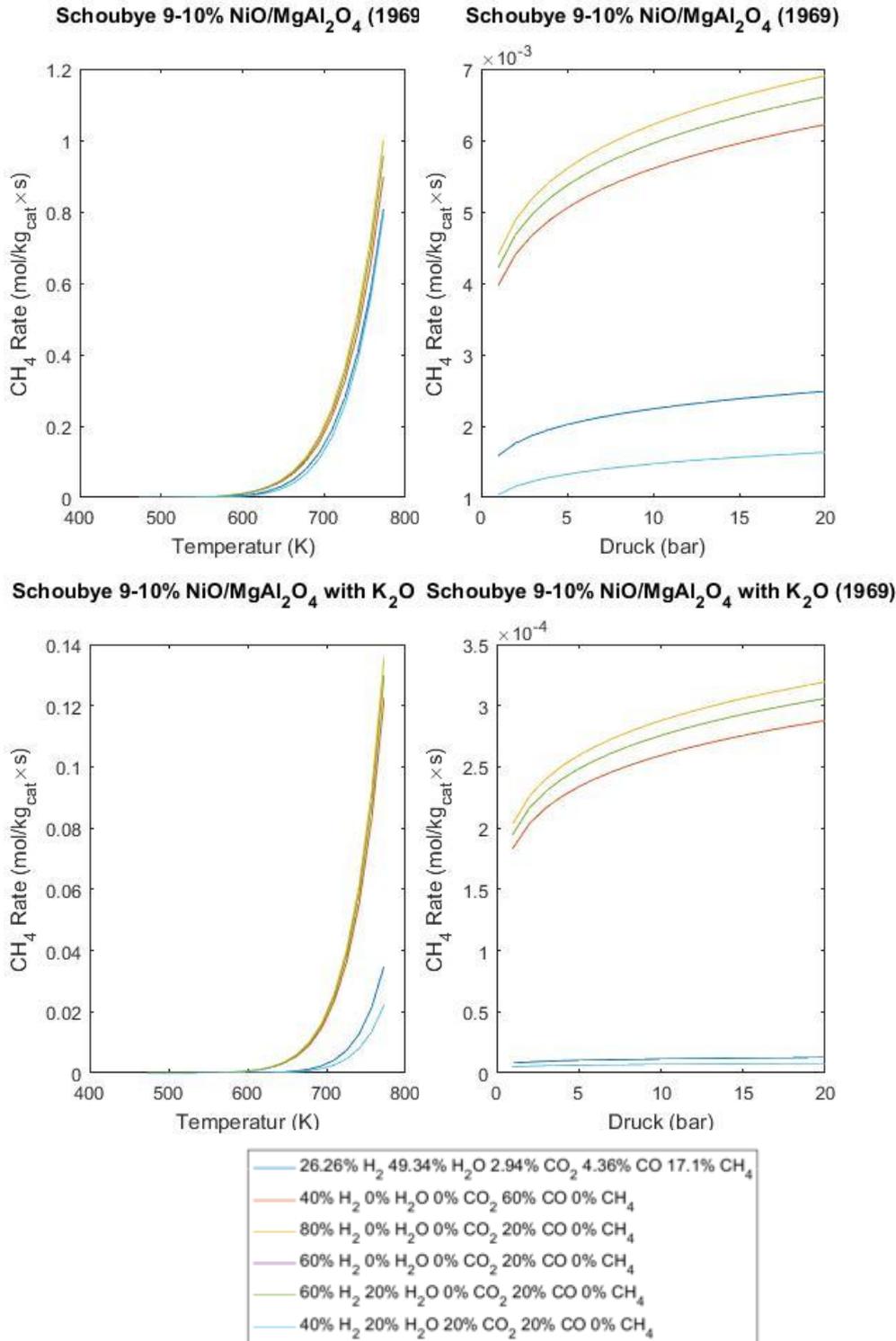


Abbildung 4-31: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

## 4 Simulationsergebnisse

Die zweite Gruppe mit deutlich niedrigeren Reaktionsraten bilden die Gaszusammensetzungen (I), bei der die H<sub>2</sub>- und CO-Anteile am niedrigsten im Vergleich zu den anderen Gasen sind, und (VI), bei der 40 % H<sub>2</sub> und 20 % CO vorhanden sind. Die Rate der Gaszusammensetzung (I) ist dabei höher über den ganzen Druck- und Temperaturbereich, was im Widerspruch zum Prinzip von Le Chatelier [216] ist. Der Grund liegt im Datenfitten, da die kinetischen Parameter nur auf einen begrenzten Datenset bestimmt wurden. Aus den linken Diagrammen ist zu sehen, dass mit

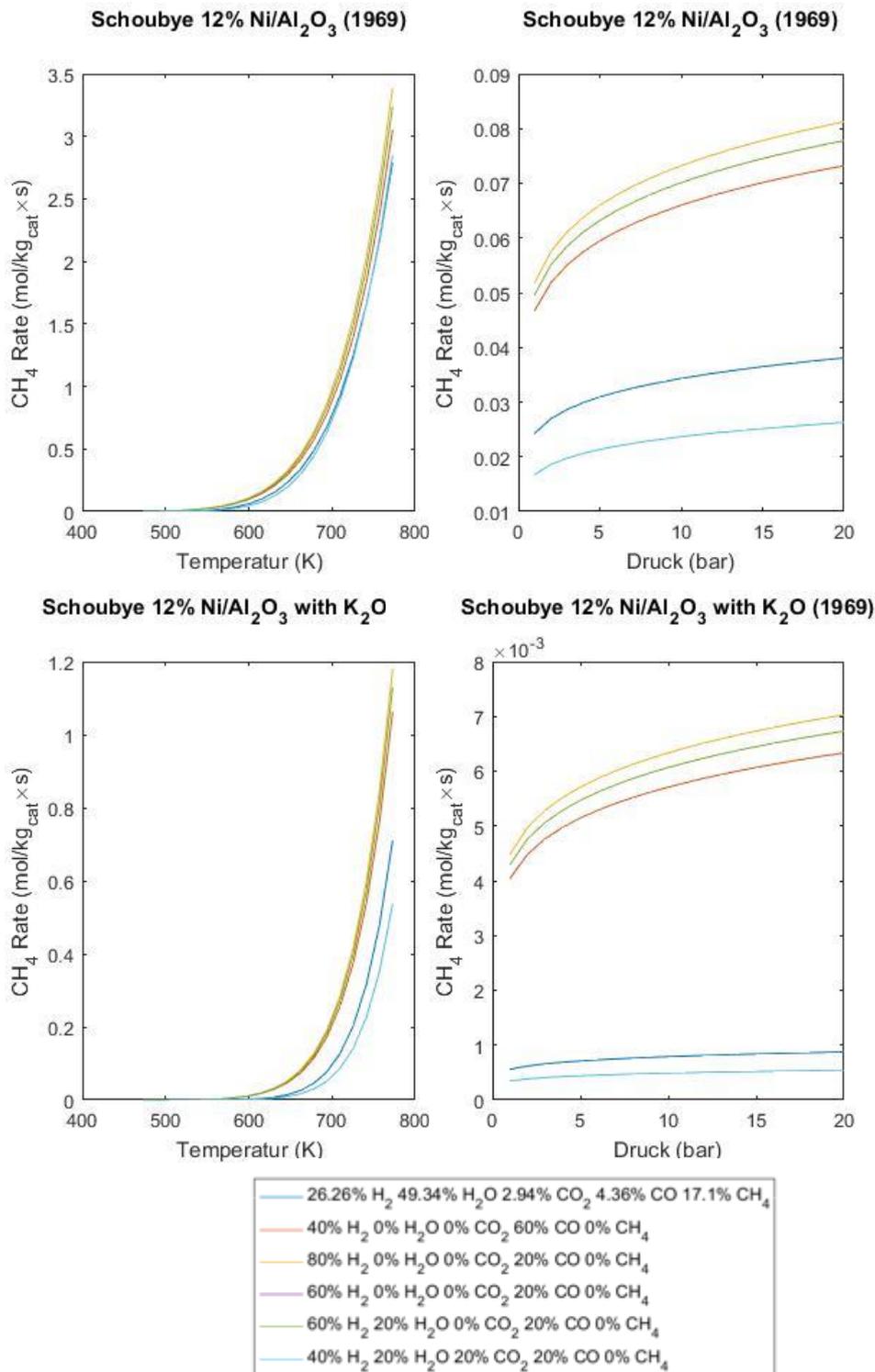
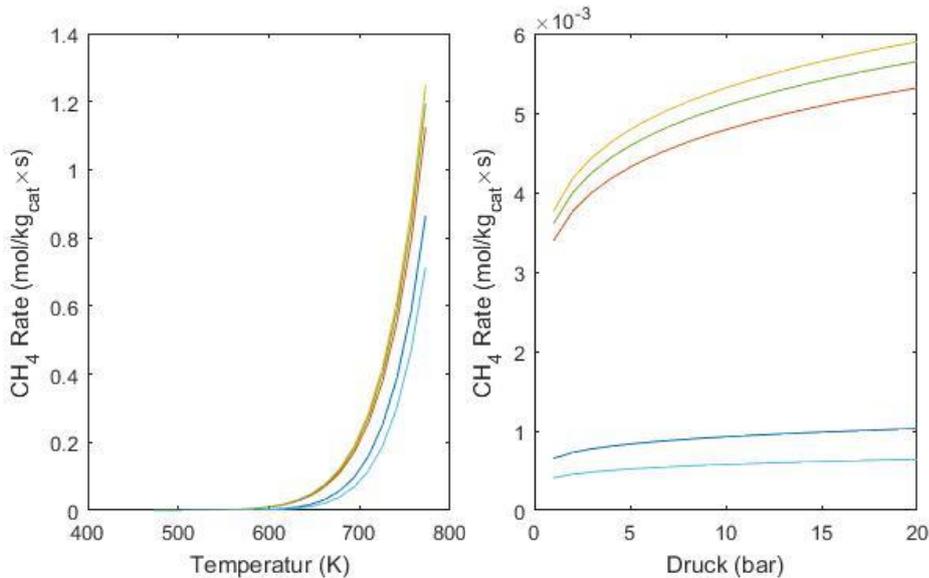


Abbildung 4-32: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

## 4 Simulationsergebnisse

steigender der Unterschied zwischen den beiden Gruppen kleiner ist. Besonders bei den Katalysatoren ohne  $K_2O$  sind die Verläufe der Reaktionsraten aller Gaszusammensetzungen dicht beieinander. Generell sind die Raten bei jenen Katalysatoren höher, die einen größeren Ni-Anteil enthalten, was auch zu erwarten war, da mit steigendem Ni-Anteil mehr Reaktionsstellen an der Katalysatoroberfläche verfügbar sind. [29] Durch die Zugabe von  $K_2O$  werden dagegen die Reaktionsraten beim gleichen Ni-Anteil niedriger. Dies ist durch den Vergleich der

**Schoubye 20%NiO, 55%MgO, 25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schoubye 20%NiO, 55%MgO, 25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1969))**



**Schoubye 50%Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1969)**

**Schoubye 50%Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1969)**

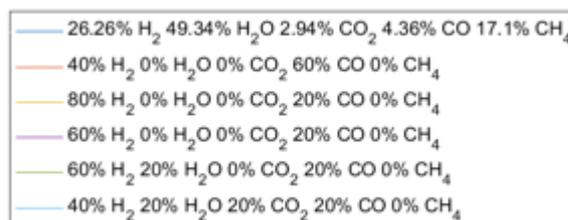
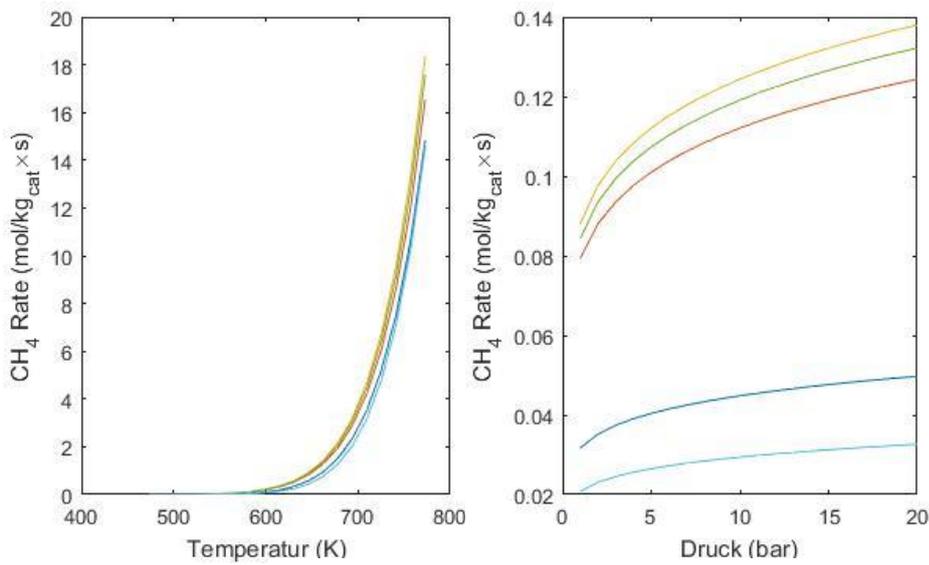


Abbildung 4-33: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Größenordnung (Werte auf der Ordinatenachse) zwischen den Diagrammen in der oberen und unteren Reihe der Abbildungen 4-31 und 4-32 zu sehen. Bei 9-10 % Ni-Anteil ist nach Zugabe von  $K_2O$  die Reaktionsrate um Faktor 10 kleiner, was aus der Abbildung 4-31 zu sehen. Bei den 12 % Ni Diagrammen der Abbildung 4-32 ist der Unterschied um Faktor 2. Auf den Einfluss des Katalysators wird noch näher in Kapitel 4.3.4 eingegangen. Von der Größenordnung sind die Werte der Reaktionsraten (mit Ausnahme der Rate bei 50 % Ni, die um Faktor 10 höher ist) vergleichbar mit jenen von Kopyscinski [34] und Rönsch [52] über den ganzen Temperaturbereich. Der große Nachteil dieses Modells ist, dass nur  $CO$ - und  $H_2$ -Anteile bei der Berechnung der Reaktionsrate berücksichtigt werden, was, wie schon beschrieben, bei nach einer Elektrolysezelle geschalteten Reaktoren problematisch ist, da Wasserdampf nicht berücksichtigt wird.

### **Modell 20: Kai, Furosaki (1984)**

Das Modell von Kai und Furosaki [31] baut auf dem Ansatz von Schoubye [29] auf, aber bei einer konstanten Temperatur von  $300\text{ °C}$ . Deswegen kommen bei der Reaktorsimulation nur isotherme Reaktoren mit  $300\text{ °C}$  Betriebstemperatur in Frage. Neben der Methanisierung ist auch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion berücksichtigt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 4-34 dargestellt. Im linken Diagramm sind die Verläufe der Methanisierungsraten als Druckfunktion bei verschiedenen Gaszusammensetzungen dargestellt, im rechten Diagramm sind die Verläufe der Reaktionsraten der WGS-Reaktion. Die Reaktionsraten bei der Methanisierung steigen degressiv mit dem Druck, was schon bei den vorherigen Modellen genauer mit dem Prinzip von Le Chatelier erklärt wurde. Die höchsten Raten haben jene Gaszusammensetzungen mit den höchsten  $H_2$ -Anteilen, so hat die Gaszusammensetzung (III) mit 80 %  $H_2$  die höchste Rate, gefolgt von den Gaszusammensetzungen (IV) und (V) mit 60 %  $H_2$ . Die Raten der Gaszusammensetzungen (IV) und (V), die sich bei den Wasserdampfanteil unterscheiden, sind laut Modell gleich. Der  $H_2O$ -Anteil wird daher bei der Methanisierungsrate nicht direkt berücksichtigt, hat aber Einfluss auf die Rate der parallel ablaufenden WGS-Reaktion.  $CO_2$  wirkt sich laut Modell negativ auf die Rate aus, deswegen sind die Werte der hellblauen Kurve (VI) mit 20 %  $CO_2$  am niedrigsten. Auch  $CH_4$  hat laut Modell (Gleichung 3.60) eine negative Wirkung auf die Höhe der Reaktionsrate, was aufgrund des Prinzips von Le Chatelier [216] auch zu erwarten ist. Die WGS-Reaktionsrate ist unabhängig vom Gesamtdruck in diesem Modell. Auch laut dem Prinzip von Le Chatelier sollte der Gesamtdruck die WGS-Reaktion nicht beeinflussen, da die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten auf der Edukt- sowie der Produktseite der Reaktion gleich sind. Die Rate der WGS-Reaktion steigt mit dem Wasserdampfanteil, was im rechten Diagramm der Abbildung 4-34 zu sehen ist, wo die Gaszusammensetzung (I) mit nahezu 50 %  $H_2O$  die höchste Rate hat. Bei den Raten der Gaszusammensetzungen (V) und (VI) mit dem

gleichen H<sub>2</sub>O-Anteil ist jene mit weniger H<sub>2</sub> höher. Der H<sub>2</sub>- sowie der H<sub>2</sub>O-Einfluss können mit dem Prinzip von Le Chatelier [216] erklärt werden. H<sub>2</sub> entsteht auf der Produktseite und daher je kleiner der Anteil, desto mehr lehnt sich das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produktseite. Analog gilt für Wasserdampf auf der Eduktseite. Dort wo kein Wasserdampf oder CO<sub>2</sub> im Gasmisch vorhanden sind, ist die Rate laut Modell 0, daher sind nur die drei Verläufe zu sehen.

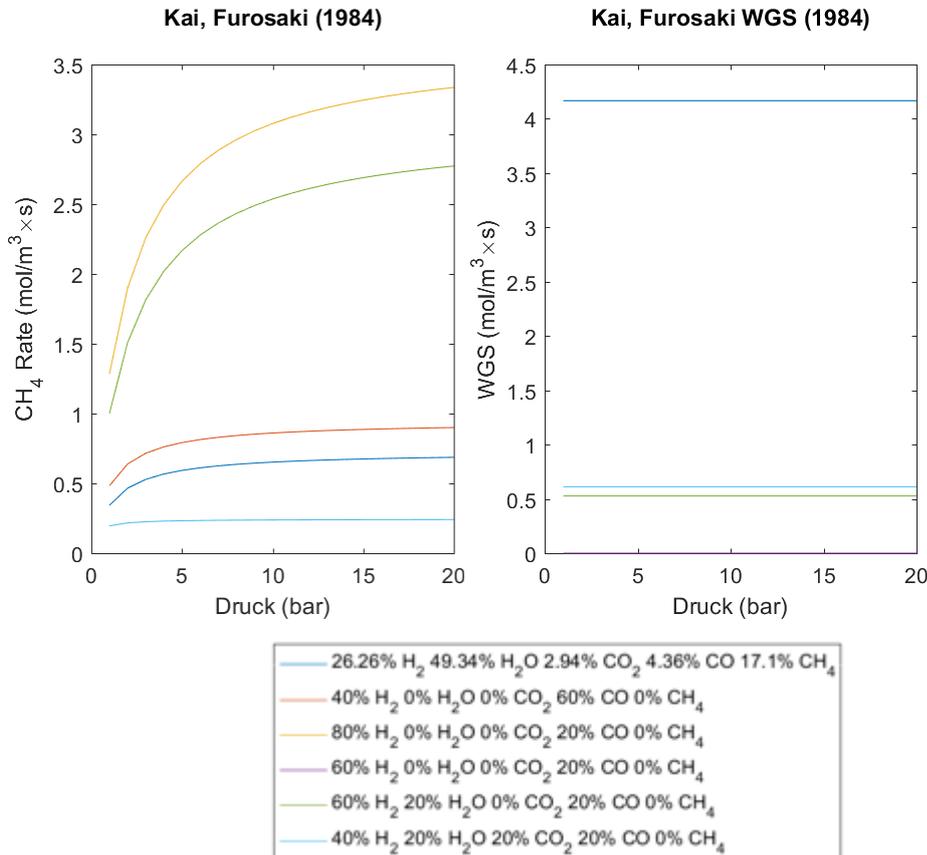


Abbildung 4-34: Reaktionsraten der Methanisierung (links) und WGS-Reaktion (rechts) bei verschiedenen Drücken

Wie schon erwähnt, wird der H<sub>2</sub>O-Einfluss nicht direkt bei der Methanisierungsrate betrachtet, beeinflusst aber die Methanausbeute bei der Reaktorsimulation über die Rate der WGS-Reaktion. Bei der WGS-Reaktion wird neben H<sub>2</sub>O auch der für die CO-Methanisierung nötige CO verbraucht. Damit sinkt mit steigender WGS-Rate die CO-Umsatzrate für die Methanisierungsreaktion und es wird weniger Methan produziert. [34,52] Die Einheit der Reaktionsrate bei diesem Modell ist auf das Volumen des Katalysator-Betts bezogen, deswegen muss die Katalysatordichte und Packung bekannt sein, um in die massenbezogene Rate umzurechnen. Bei Wirbelbettreaktoren wird das Volumen in Ruhezustand, bevor die Partikel zu schweben beginnen, genommen. Das Modell berücksichtigt den Einfluss aller in dieser Arbeit relevanten Gaskomponenten auf die Reaktionsrate, ist aber aufgrund der Nichtberücksichtigung des Temperatureinflusses bei der Anwendung nur auf isotherme Reaktoren bei 300 °C limitiert.

**Modell 21: Hayes (1985)**

Der Ansatz von Hayes [32] hat die Form einer einfachen Exponentialfunktion multipliziert mit einem Arrhenius-Ansatz zur Berücksichtigung der Temperatur. Die Verläufe der Reaktionsraten bei verschiedenen Gaszusammensetzungen sind in der Abbildung 4-35 dargestellt. Im linken Diagramm sind die Reaktionsraten als Temperaturfunktion und im rechten als Druckfunktion. Das Modell funktioniert nur bei Gaszusammensetzungen, die Wasserdampf enthalten, da sonst laut Modellgleichung 3.63 Division durch 0 auftritt. Deswegen sind in den Diagrammen nur die Gaszusammensetzungen (I), (V) und (VI) zu sehen. Wie bei den vorherigen Modellen diskutiert, steigt die Reaktionsrate progressiv mit der Temperatur und degressiv mit dem Druck. Die Reaktionsrate steigt mit steigendem  $H_2$ -Anteil, deswegen ist die Rate der Gaszusammensetzung (V- grüne Kurve) höher als bei (VI- hellblau). Diese Gaszusammensetzungen haben die gleichen CO- und Wasserdampfanteile. Die höchste Rate hat die Gaszusammensetzung (I), wo zwar am wenigsten  $H_2$  vorhanden ist, gleichzeitig ist aber auch am wenigsten CO. Der negative Einfluss von CO auf die Rate ist größer als der positive Einfluss von  $H_2$ . Grund dafür liegt bei der mathematischen Gleichung des Modells (Gl 3.63), wo der Partialdruck von CO zu einen negativen Exponenten vorkommt. Auch  $H_2O$  hat einen negativen Einfluss auf die Rate, der Einfluss ist aber kleiner als bei CO, da der Partialdruck von Wasserdampf vom Betrag den niedrigeren Exponenten hat (Gl 3.63).

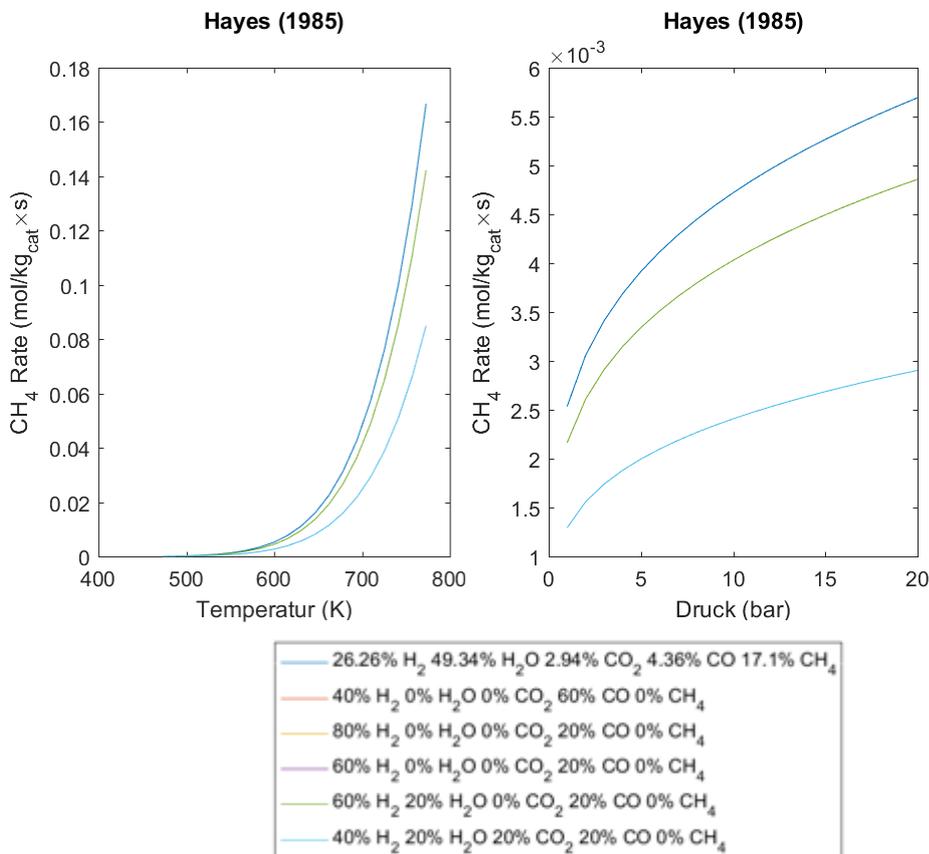


Abbildung 4-35: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Die Exponenten wurden von Hayes durch Datenfitten an experimentelle Ergebnisse bestimmt. Hayes berichtet von einer Standardabweichung von 16% für sein Modell, was laut ihm vergleichbar mit den Modellen anderer Autoren sei. [32] Von der Größenordnung sind die Werte der Rate auf der niedrigeren Seite laut Rönsch [52].

### **Modell 22: Zhang (2013)**

Das Langmuir-Hinshelwood-Modell von Zhang [39] ist eines der wenigen Modelle aus dieser Dekade. Neben der Methanisierung wird auch die WGS-Reaktion berücksichtigt. Die Ergebnisse der Simulation sind in den Diagrammen der Abbildung 4-36 zu sehen. Die oberen Diagramme zeigen die Verläufe der Methanisierungsrate als Temperatur- (links) und Druckfunktion (rechts). Die Reaktionsrate der WGS-Reaktion ist unten als Temperatur- (links) und Druckfunktion (rechts) dargestellt. Wie bei den anderen Modellen steigt die Reaktionsrate der Methanisierungsreaktion mit progressiv mit der Temperatur und degressiv mit dem Druck. Auch die WGS-Rate steigt mit der Temperatur stark an, ist aber, wie schon bei Modell 20 mit den Prinzip von Le Chatelier erklärt, unabhängig vom Druck. Die höchste Methanisierungsrate ist bei der gelben Kurve der Gaszusammensetzung (III), die mit 80 % den höchsten H<sub>2</sub>-Anteil enthält. Die zweit- bzw. dritthöchste Rate haben die Gaszusammensetzungen (IV) und (V), die mit 60 % den zweithöchsten H<sub>2</sub>-Anteil haben. Die beiden Gaszusammensetzungen unterscheiden sich beim H<sub>2</sub>O-Anteil. Dieser wird wie beim Modell von Kai und Furusaki (Modell 20) bei der Methanisierungsrate nicht direkt berücksichtigt, deswegen haben beide den gleichen Verlauf. Wie schon bei Modell 20 diskutiert, wird aber der H<sub>2</sub>O bei der parallel ablaufenden WGS-Reaktion berücksichtigt und beeinflusst daher die Methanausbeute bei der Reaktorsimulation, wo beide Reaktionen gleichzeitig berücksichtigt werden. Im rechten Diagramm der Abbildung 4-36 sind die Verläufe der Reaktionsrate als Druckfunktion bei einer konstanten Temperatur von 300 °C. Man sieht, dass die Reaktionsrate der Gaszusammensetzung (I- dunkelblaue Kurve) bei dieser Temperatur über den ganzen Druckbereich höher als die der Gaszusammensetzungen (II- orange) und (VI) hellblau. Die Anteile beider Eduktgase (H<sub>2</sub>, CO) sind bei der Gaszusammensetzung (I) niedriger als bei jenen von (II) und (VI). Dies würde bedeuten, dass die Rate bei einer Gaszusammensetzung, wo sowohl der H<sub>2</sub>- als auch CO-Anteil kleiner ist, höher wäre. Die Reaktionsrate der Gaszusammensetzung (II) mit den größten CO-Anteil ist am niedrigsten. Dieses Verhalten wurde schon beim Modell 15 von Klose beobachtet und als Widerspruch zum Prinzip von Le Chatelier [216] diskutiert. Laut Zhang [39] könnte der Grund für den negativen Einfluss von CO auf die Rate bei der Boudouard-Reaktion [34], die parallel zur Methanisierungs- und WGS-Reaktion ablaufen kann, liegen. Bei dieser Reaktion reagiert CO zu CO<sub>2</sub> und festen Kohlenstoff, der sich auf der Katalysatoroberfläche ablagert und damit die Anzahl freier Reaktionsstellen für die Methanisierung senkt. Kohlenstoffablagerungen sind besonders in

## 4 Simulationsergebnisse

den Temperaturbereichen um 300 °C am häufigsten. [34] Die Ablagerungen treten vor allem bei Gaszusammensetzungen mit niedrigen  $H_2/CO$  Verhältnissen auf [39], was bei der Gaszusammensetzung (II) der Fall ist.

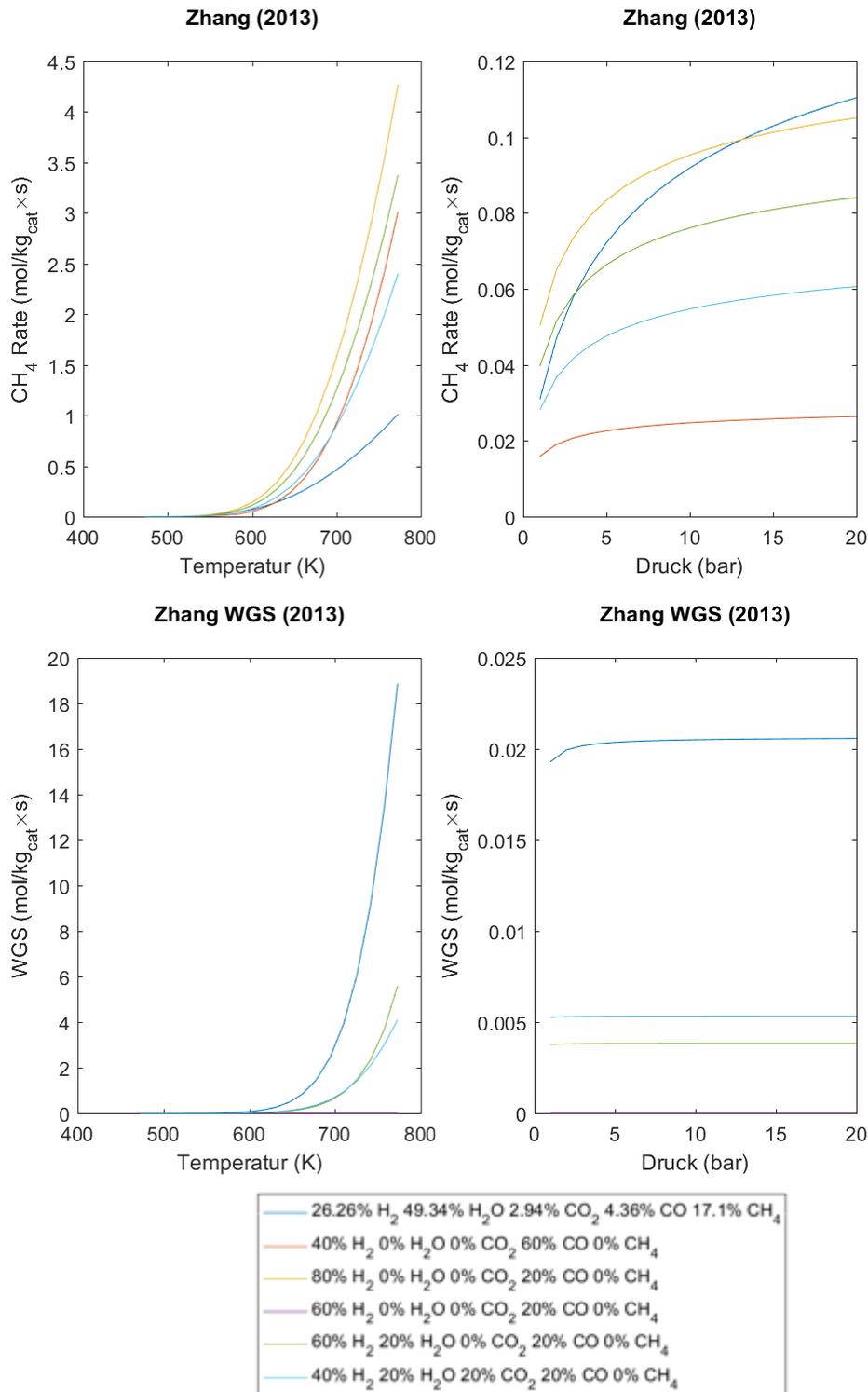


Abbildung 4-36: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) für die Methanisierung (oben) und WGS-Reaktion (unten)

Im linken oberen Diagramm der Abbildung 4-36 ist zu sehen, dass bei höheren Temperaturen (ab 650 K) die Rate der Gaszusammensetzung (I) niedriger als die von (II) und (VI) wird. Mit steigender Temperatur sinkt auch die Tendenz zu Kohlenstoffablagerungen und daher der negative Einfluss auf die Methanisierungsrate. [34] Beim Druckverlauf ist auch zu sehen, dass die Rate der Gaszusammensetzung (I) ab einem gewissen Druck die höchste ist. Der Grund liegt höchstwahrscheinlich beim Datenfitten, da die experimentellen Daten nur bei begrenzten Kombinationen von Gaszusammensetzung und Druck zum Fitten vorhanden waren und es bei Abweichungen von denen zu Ausreißern führen kann. Die Reaktionsrate der WGS-Reaktion weist gleiches Verhalten wie beim Modell von Kai und Furusaki (Modell 20) auf, wo die Rate mit steigendem  $H_2$ -Anteil sinkt bzw. mit steigendem  $H_2O$ -Anteil steigt. Je höher die Rate, desto mehr CO wird bei der WGS-Reaktion verbraucht. Als Folge ist weniger CO für die Methanisierung verfügbar. Laut Zhang ändert sich bei vorhandenen  $CO_2$  ab einer Temperatur von 375 °C die Reaktionsrichtung der WGS und CO wird produziert, [39] was zu höheren Methanausbeuten führen kann. Dieses Modell berücksichtigt mit der Methanisierungs- und WGS-Reaktion den Einfluss aller relevanter Gaskomponenten sowie den Druck- und Temperatureinfluss. Die Werte der Reaktionsrate sind laut Rönsch [52] im erwarteten Bereich über den ganzen Temperatur- und Druckbereich, deswegen ist dieses Modell für die Reaktorsimulationen gut geeignet.

### **Modell 23: Rönsch (2016)**

Das Modell von Rönsch [52] ist das neueste der in dieser Arbeit betrachteten Modelle. Es baut auf den Modellen von Zhang [39] und Klose [40] auf und wurde für breitere Betriebsbedingungen modifiziert. Bei den bisherigen Modellen steigen die Reaktionsraten mit steigender Temperatur exponentiell zur Unendlichkeit an. Rönsch hat die Raten so adaptiert, dass die bei höheren Temperaturen auftretende Umkehrung der Reaktionsrichtung berücksichtigt wird. Methan wird bei hohen Temperaturen nicht mehr produziert, sondern reformiert. [52] Daher haben die Reaktionsraten ein Maximum. Nachdem das Maximum erreicht wird, sinkt die Rate mit steigender Temperatur bis sie schließlich negativ wird und die Methanreformierung beginnt. Zwei Modelle für die Reaktionsraten für CO-Methanisierung wurden für verschiedene Katalysatoren aufgestellt. Einmal für 18 % Nickel (Klose modifiziert) und einmal für 50 % (Zhang modifiziert). Die Methanisierungsraten für den Katalysator mit 18 % Ni (oben) und 50 % Ni (unten) sind als Temperatur- und Druckfunktion in Diagrammen der Abbildung 4-37a zu sehen. Zusätzlich ist auch die WGS-Reaktion berücksichtigt, deren Reaktionsrate in Abbildung 4-37b dargestellt ist. Die Verläufe bei 18 % und 50 % Ni haben dieselbe Form und sind nur skaliert. Da es sich um eine Modifikation bestehender Modelle handelt, sind die Verläufe ähnlich zu denen von Zhang und Klose und unterscheiden sich nur bei der Höhe der Werte. Der einzige Unterschied zu den vorherigen Modellen ist beim Verlauf der Gaszusammensetzung (I), wo bei den 18 % sowie den

## 4 Simulationsergebnisse

50 % Ni ein Maximum zu sehen ist. Das Maximum ist bei cca. 750 K. Das Maximum bei den Raten der restlichen Verläufe ist bei höheren Temperaturen, die typische Reaktortemperaturen übersteigen. Mit zunehmenden CH<sub>4</sub>- und H<sub>2</sub>O-Anteil bewegt sich das Maximum zu niedrigeren Temperaturen, deswegen ist das Maximum nur bei der Gaszusammensetzung (I), die am meisten Methan und Wasserdampf beinhaltet, zu sehen. Dies lässt sich mit dem Prinzip von Le Chatelier [216] erklären, da sich bei höheren Anteilen der Produkte das Reaktionsgleichgewicht in Richtung

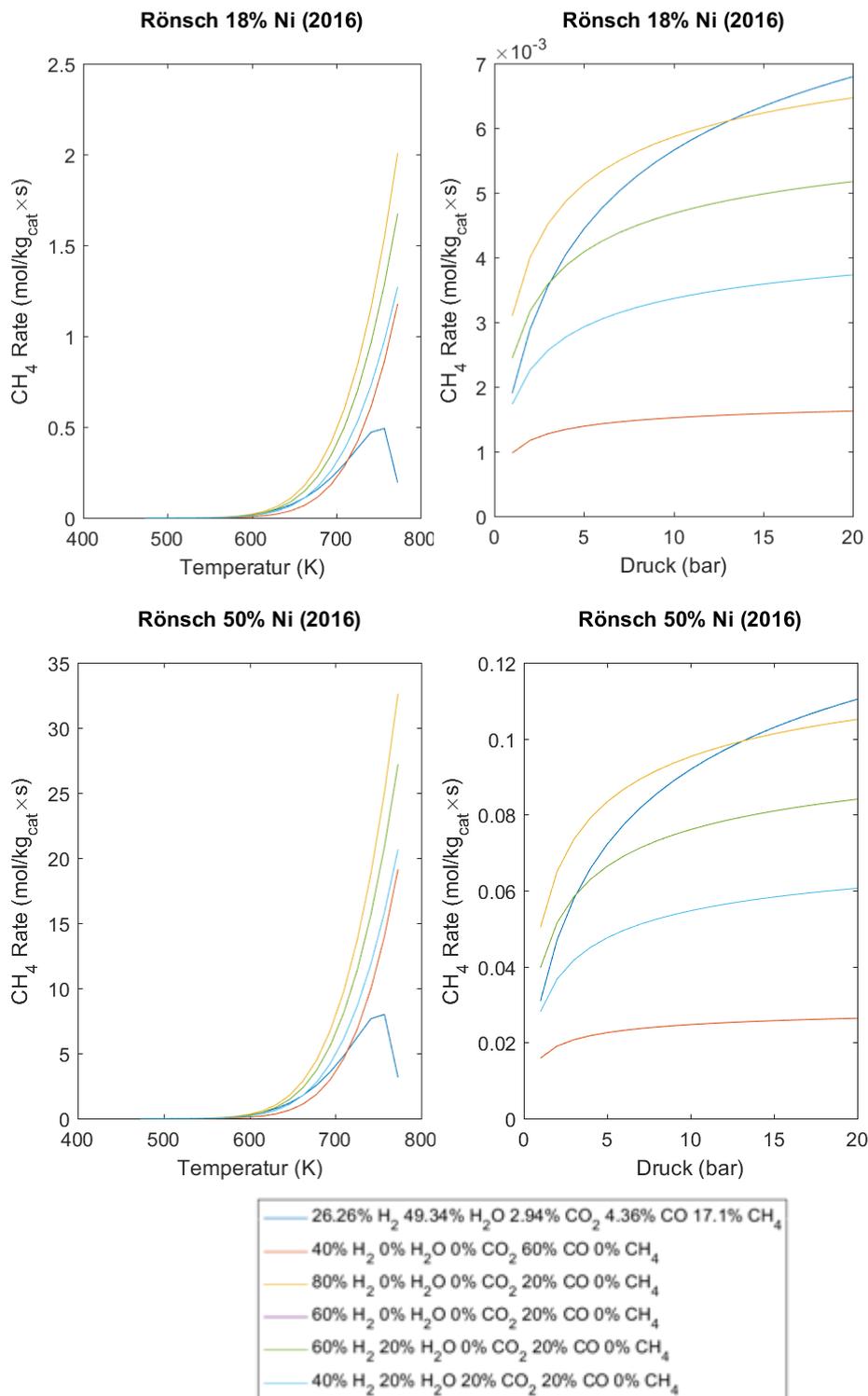


Abbildung 4-37a: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

der Edukte bewegt. Die Reaktionsraten für die WGS-Reaktion steigen mit steigender Temperatur und zeigen ähnliches Verhalten wie bei Zhang. Lediglich der H<sub>2</sub>-Einfluss scheint bei Rönsch kleiner zu sein, deswegen sind die Verläufe der Gaszusammensetzungen (V) und (VI) näher beieinander. Unerwartet sinkt die Rate mit steigendem Druck im Niederdruckbereich (bis cca 5 bar, je nach Gaszusammensetzung). Der Grund liegt beim Datenfitten, wo für den Nenner ein höherer Exponent für die Partialdrücke als im Zähler ermittelt wurde. Man sieht aber, dass mit steigendem Druck die Verläufe schnell konstant werden, wie laut Prinzip von Le Chatelier [216] zu erwarten ist.

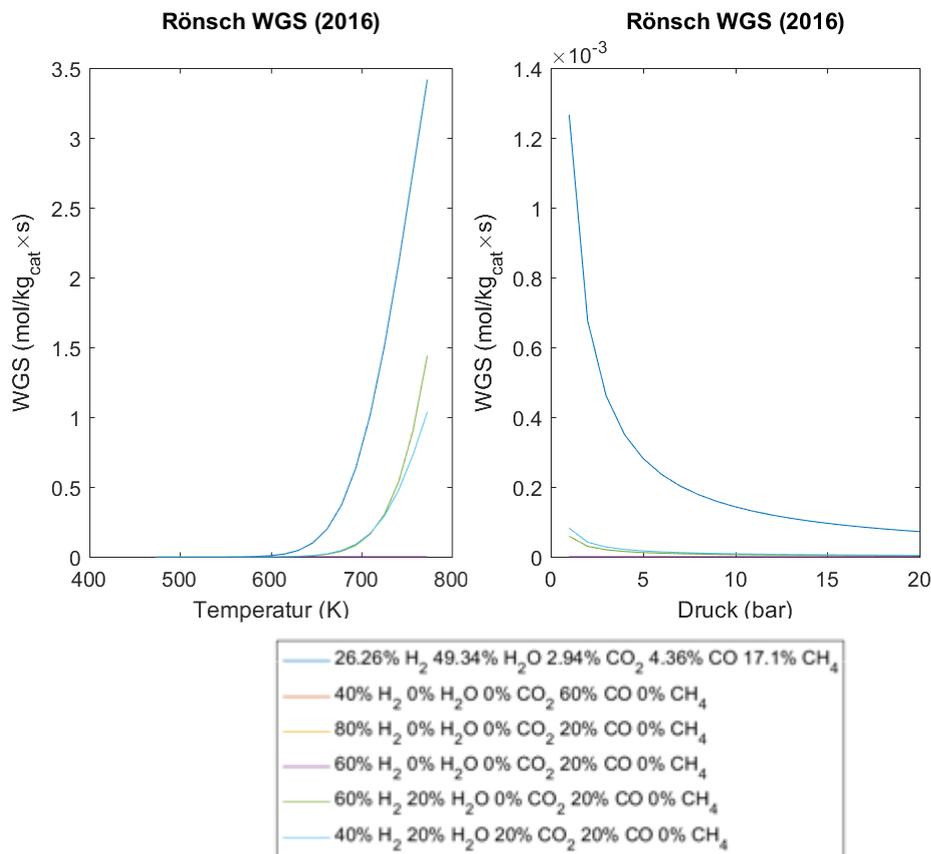


Abbildung 4-37b: Reaktionsraten der WGS-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts)

Rönsch hat die Reaktionsraten in ein Modell für einen Festbettreaktor implementiert und mit experimentellen Ergebnissen des ADAM I Projektes [115] validiert. [52] Da das Modell speziell für die dynamische Simulation von Methanisierungsreaktoren entwickelt wurde, kann es auch bei einem breiten Spektrum an Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung) verwendet werden.

### 4.3.3 Vergleich einiger Ansätze

In diesem Kapitel werden die aus vorherigen Kapiteln für weitere Betrachtungen am besten geeigneten Modelle miteinander verglichen. Die Diagramme sind in Abbildung 4-38 zu sehen. In der oberen Reihe finden sich die Verläufe für einen Temperaturbereich von 200-400 °C (473-673 K), was typische Reaktortemperaturen sind. Da durch die exotherme Natur der Reaktion bei adiabaten Reaktoren die Temperatur ansteigt, wurde bei den unteren Diagrammen der Abbildung 4-38 der Temperaturbereich bis 600 °C erweitert.

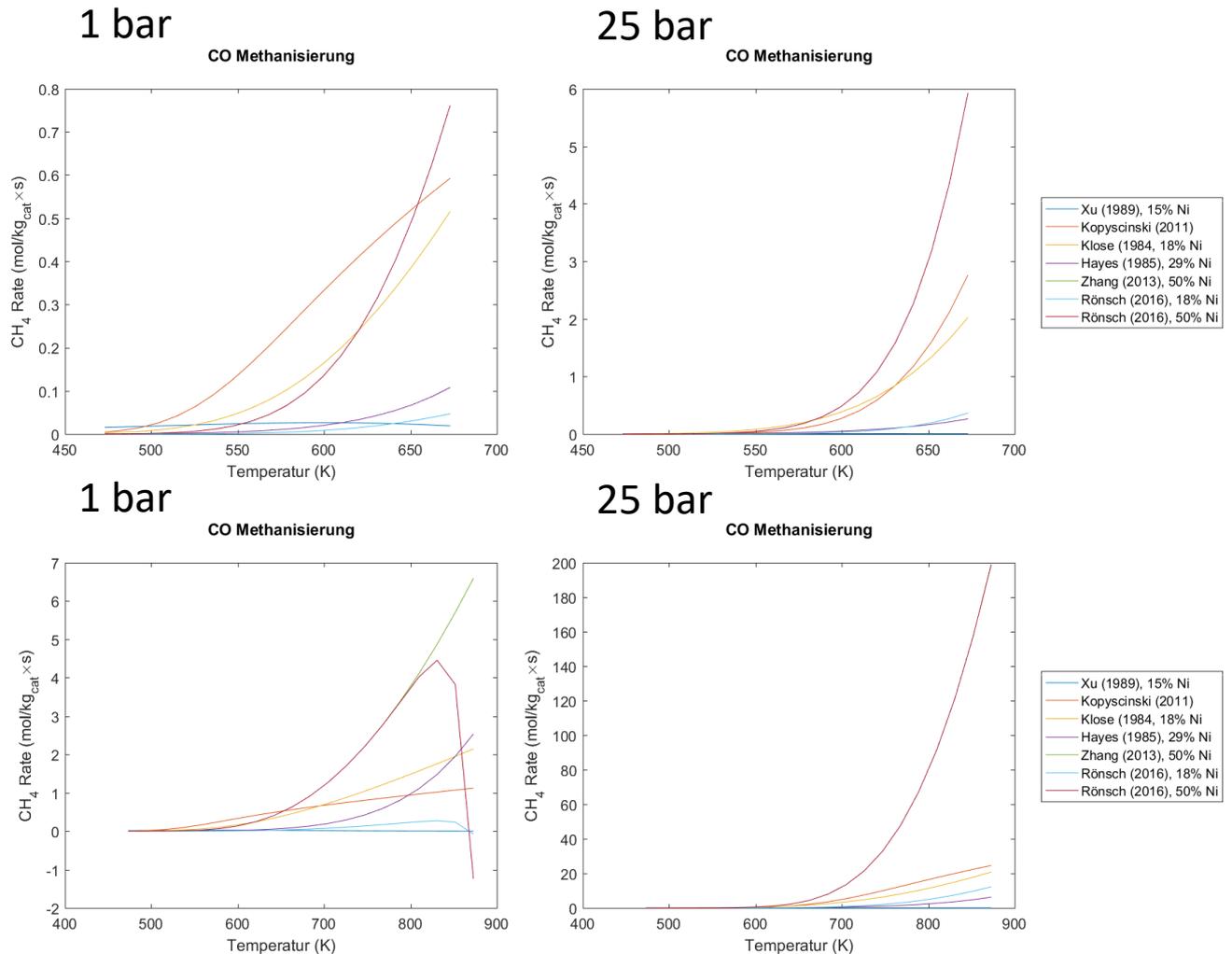


Abbildung 4-38: Vergleich verschiedener Modelle im Bereich bis 400 °C (oben) und 600 °C (unten)

Hinter den Namen der Autoren sind in der Legende noch die Nickelanteile im Katalysator (falls bekannt) angeführt. Die Modelle, die hier betrachtet werden, sind jene von Xu (dunkelblau), Kopyscinski (orange), Klose (gelb), Hayes (violett), Zhang (grün) und die Modelle von Rönsch (18 % Ni-hellblau, 50 % Ni-rot). Im Temperaturbereich von 450 bis 650 K und 1 bar Druck hat die Reaktionsrate von Kopyscinski die höchsten Werte. Ab 650 K wird der Verlauf von Kopyscinski immer flacher und scheint sich einem Maximum bei hohen Temperaturen zu nähern. Die Reaktionsraten der Modelle von Zhang, Klose und Rönsch (50 % Ni) werden dann größer. Bis 800 K steigen die Raten der Modelle von Rönsch (50 % Ni) und Zhang mit gleichen Werten an,

bis bei ca. 800 K beim Modell von Rönsch ein Maximum erreicht wird; die Reaktionsrate sinkt mit weiterem Temperaturanstieg. Die Rate nach Zhang steigt weiter. Die niedrigsten Werte über den ganzen Temperaturbereich haben die Modelle nach Xu und Rönsch (18 % Ni). Bei beiden ist ein Maximum zu sehen: bei Xu im linken oberen Diagramm bei ca. 550 K und bei ca. 800 K im Diagramm links unten jener von Rönsch (18 % Ni). Bei einem höheren Druck von 25 bar sind über den ganzen betrachteten Temperaturbereich keine Maxima zu sehen. Die Modelle von Zhang und Rönsch (50 % Ni) haben die höchsten Reaktionsraten (die Kurven liegen übereinander), gefolgt von Kopyscinski und Klose. Alle Reaktionsraten steigen mit der Temperatur an. Um Maxima und damit eine plötzliche Absenkung der Reaktionsrate zu vermeiden, ist es besser den Reaktor bei höheren Drücken zu betreiben. Wie bei den Modellen der Reaktionsraten zu sehen steigt mit höherem Druck degressiv auch die Reaktionsrate. Bei den betrachteten Modellen ist ab cca 25 bar mit steigendem Druck nur noch ein kleiner Anstieg der Reaktionsrate, deswegen lohnt es sich aus dieser Sicht den Druck nicht weiter zu steigern. Zhang berichtet in seiner Arbeit von einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung bei höheren Drücken. [39] Obwohl die Raten in der Theorie mit der Temperatur ansteigen, ist in der Praxis die Temperatur begrenzt, da es bei höheren Temperaturen zur Katalysatordeaktivierung [34, 39] kommt.

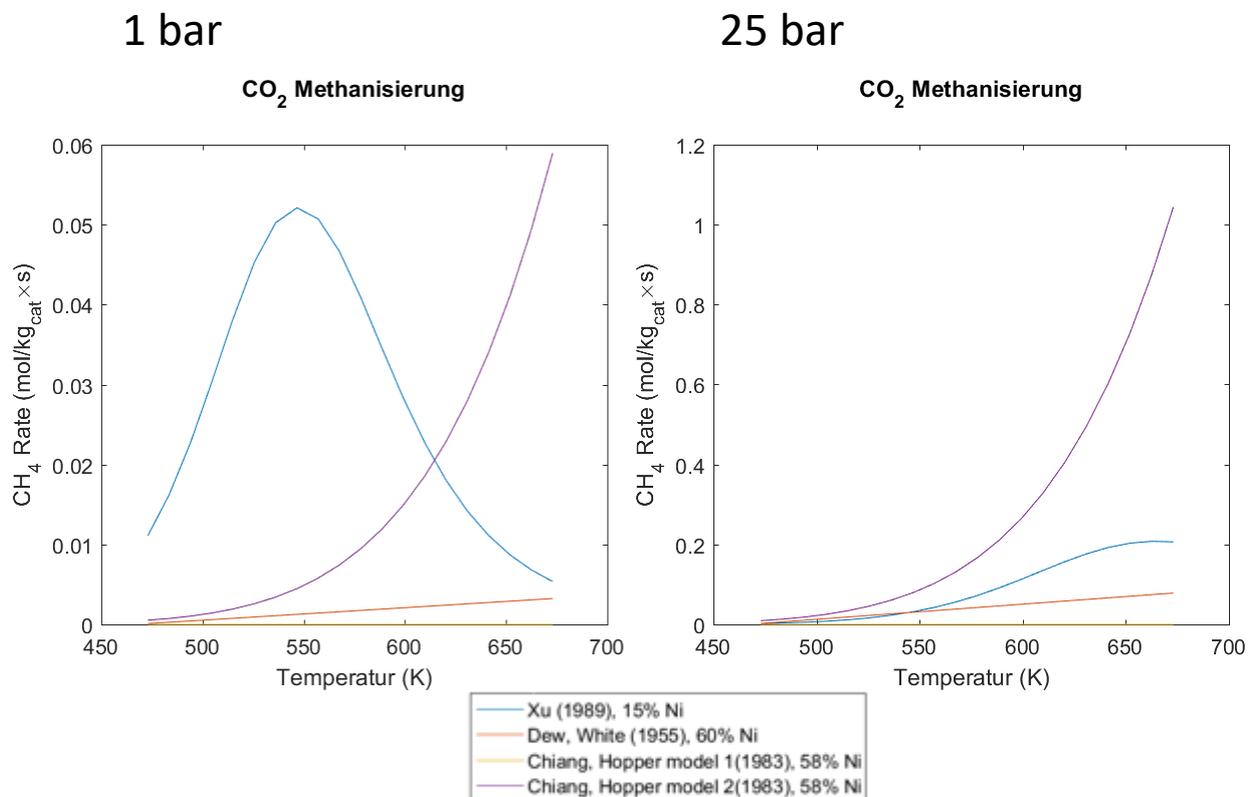


Abbildung 4-39: Vergleich verschiedener Modelle für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung

In Abbildung 4-39 sind noch die Modelle für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung verglichen. Die Modelle sind von Xu (blau), Dew und White (orange) und zwei Modelle von Chiang und Hopper (gelb und violett). Bei 1 bar Druck ist bis 600 K die Rate von Xu am höchsten; ab 600 K ist das zweite Modell von Chiang, Hopper größer. Bei 25 bar Druck ist über den ganzen Bereich die Rate von Chiang 2 größer und hat auch eine viel höhere Steigung. Die Raten von Dew und Chiang 1 sind viel kleiner im Vergleich zu den anderen zwei. Das Modell von Xu hat ein Maximum bei 550 K und 1 bar, was noch im normalen Betriebsbereich eines Reaktors wäre. Mit steigendem Druck verlegt sich das Maximum zu höheren Temperaturen, deswegen wird auch hier ein Betrieb bei höheren Drücken empfohlen. Auch im rechten Diagramm der Abbildung 4-38 ist die Tendenz zu einem Maximum zu sehen. Allgemein ist zu erkennen, dass die Reaktionsraten der CO<sub>2</sub>-Methanisierung bei gleicher Temperatur und gleichem Druck um Faktor 10 kleiner sind als die Raten der CO-Methanisierung.

### 4.3.4 Katalysatoreinfluss

In diesem Kapitel wird der Einfluss des verwendeten Katalysators diskutiert. In den Abbildungen 4-38 und 4-39 sind in der Legende neben der Autoren noch die Nickelanteile angegeben. Wie schon in Kapitel 4.3.3 diskutiert, haben die Modelle von Zhang und Rönsch (50 % Ni) die höchste Rate und gleichzeitig auch den höchsten Nickelanteil mit 50 %. Das Modell von Xu hat gleichzeitig die niedrigste Rate und den niedrigsten Ni-Anteil mit 15 %. Solch ein Verhalten war auch erwartet, da mit höheren Ni-Anteil mehr Reaktionsstellen für die Adsorption zur Verfügung stehen. [29, 52] Dieses Verhalten gilt nicht für die Rate von Hayes (29 % Ni), die kleiner als die Rate von Klose (18 % Ni) ist. Bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung hat das Modell von Chiang und Hopper mit 58 % Nickel die höchste Rate, das mit 60 % Ni von Dew und White die niedrigste. Das Modell von Duyar und Ramachadran hat anstatt Nickel 10 % Ruthenium und um Faktor 10 höhere Raten.

In Abbildung 4-40 sind noch die Reaktionsraten aus der Arbeit von Schoubye bei verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Die bei weitem höchste Rate ist beim Katalysator mit dem höchsten Nickelanteil von 50 %. Die Katalysatoren mit 10 bzw. 12 % wurden mit und ohne K<sub>2</sub>O getestet. Die Reaktionsraten bei Katalysatoren mit K<sub>2</sub>O waren niedriger als ohne K<sub>2</sub>O, was schon in den Diagrammen 4-31 und 4-32 im Kapitel 4.3.2 zu sehen war. Der Fall mit 10 % Ni und K<sub>2</sub>O liegt in der Abbildung 4-40 fast auf der Abszissenachse und ist damit viel kleiner als die restlichen. Schoubye [29] gibt in seiner Arbeit keine Erklärung für die niedrigere Rate durch Zugabe von K<sub>2</sub>O an.

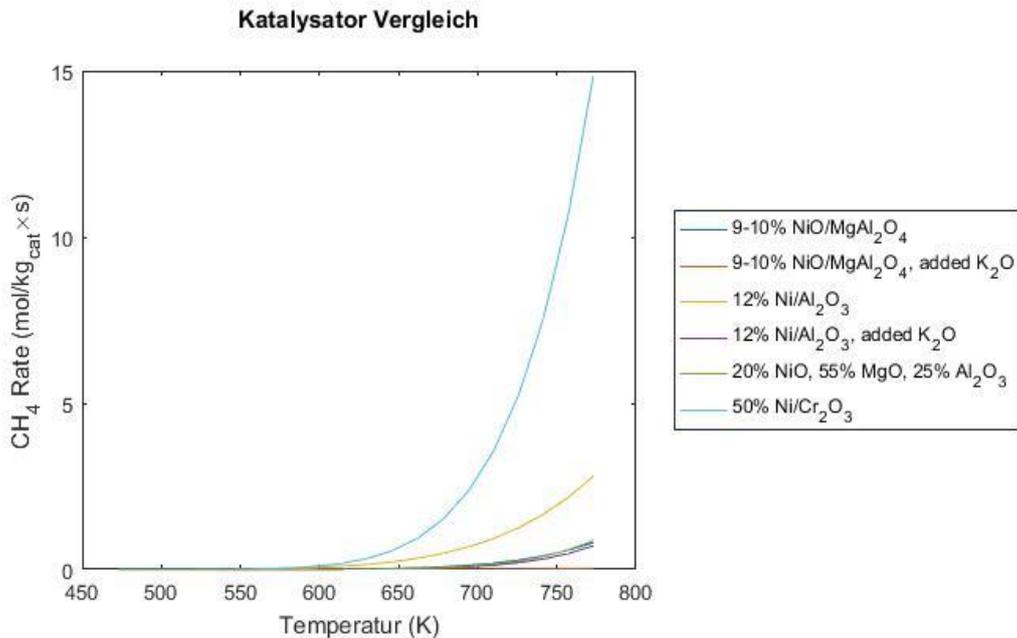


Abbildung 4-40: Vergleich der Modelle von Schoubye

#### 4.3.5 Zusammenfassung

23 Modelle wurden in dieser Arbeit analysiert. Grundsätzlich kann man die Modelle je nach Ansatz in 2 Arten unterscheiden: Die erste Art sind Modelle mit Exponentialfunktion, bei denen die komplexeren Oberflächenreaktionen am Katalysator nicht betrachtet werden. Diese Modelle sind meist aus einem temperaturabhängigen Arrhenius-Ansatz multipliziert mit Partialdrücken der Komponenten zu verschiedenen Potenzen. Die Potenzen werden durch Data Fitting aus experimentellen Messungen bestimmt. Solche Modelle sind für Betriebsparameter außerhalb jener der Messungen nicht geeignet. Die zweite Art sind Langmuir-Hinshelwood-Modelle, wo auch die Adsorption und die Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche berücksichtigt werden. Durch besseres Verstehen der Zusammenhänge, können die Modelle daher auch bei breiterem Spektrum an Betriebsparametern verwendet werden. Generell war zu sehen, dass die Reaktionsraten progressiv mit der Temperatur und degressiv mit dem Druck steigen. Die Gradienten bei den Reaktionsraten als Funktion von Druck werden mit steigendem Druck immer kleiner und die Werte nähern sich an ein Maximum. Deswegen lohnt es sich ab einem gewissen Wert den Druck nicht mehr zu steigern. Zu hohe Drücke und Temperaturen beschleunigen die Katalysatordeaktivierung und senken die Lebensdauer. [34, 39] Bei allen Modellen steigt steigendem  $H_2$ -Anteil auch die Reaktionsrate. Bei steigendem  $CO$ -Anteil gab es dagegen unterschiedliches Verhalten, wo bei einigen Modellen die Rate steigt und bei den anderen sinkt. Zhang [34] gibt in seiner Arbeit als möglichen Grund für den negativen Einfluss die Boudouard-Reaktion, bei der aus  $CO$  Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche entstehen. Dies ist besonders bei Gaszusammensetzungen, wo mehr  $CO$  als  $H_2$  vorhanden ist. [34, 39] Ein weiterer Grund ist laut van Herwijnen [37], dass sich  $CO$  schneller an die Oberfläche des Ni-

Katalysators adsorbiert und damit weniger freie Stellen für die H<sub>2</sub>-Adsorption verfügbar sind. Bei Gaszusammensetzungen mit CO und CO<sub>2</sub> findet durch die schnellere Adsorption von CO nur die CO-Methanisierung statt. [34, 37] CO<sub>2</sub> beeinflusst bei Präsenz von CO die Methanisierungsreaktion nicht, hat aber Einfluss auf die parallel ablaufende Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Wasserdampf und Methan im Gas haben einen negativen Einfluss auf die Höhe der Reaktionsrate. Bei hohen Temperaturen (> cca 700°C) kann es sogar zur Methanreformierung kommen. [52] Die Modelle, die am besten geeignet sind, wurden in den Abbildungen 4-38 und 4-39 abgebildet. Die Katalysatoren mit 18 % und 50 % Ni-Anteil, für welche die Modelle von Klose, Zhang und Rönsch gut geeignet sind, sind kommerziell verfügbar (z.B. Clariant und CRI Catalyst Leuna) [52]. Auch das Modell von Kopyscinski [34] lieferte in seiner Arbeit bei der Simulation eines Wirbelbettreaktors gute Ergebnisse.

### 4.4 Festbettreaktor

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse des Festbettreaktors dargestellt und simuliert. Der Einfluss der WGS-Reaktion, die Auswahl der Reaktionsraten, Temperatur, Durchmesser und Volumenstrom werden ebenfalls untersucht. Ein System von Differentialgleichungen wurde mithilfe des ode45-Solvers in Matlab gelöst. Das Differentialgleichungssystem besteht aus Massenbilanzen der Gaskomponenten H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, der Energiegleichung und der Druckgleichung. Der Reaktor kann entweder adiabatisch oder isotherm berechnet werden. Bei dem isothermen Betrieb wird die Energiegleichung nicht berechnet. Die berücksichtigten chemischen Reaktionen sind die CO-Methanisierung und die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Andere mögliche Reaktionen (z. B. Boudouard-Reaktion) haben laut Kopyscinski [34] eine deutlich niedrigere Aktivität als die Methanisierungs- und WGS-Reaktion und können daher bei der Reaktorsimulation vernachlässigt werden. Für die Modellierung der Reaktionsrate dieser Reaktionen wurden verschiedene Modelle aus Kapitel 4.3 verwendet und verglichen.

#### 4.4.1 Validierung

Die Ergebnisse der Simulation wurden mit Messergebnissen aus dem ADAM I Projekt von Harms [115] verglichen und validiert. Die Modellparameter und Betriebsbedingungen sind in der Tabelle 4-2 angegeben.

## 4 Simulationsergebnisse

Tabelle 4-2: Modellparameter und Betriebsbedingungen des ADAM I Projektes

<b>Länge des Reaktors</b>	2 m
<b>Durchmesser des Reaktors</b>	0.45 m
<b>Masse des Katalysators</b>	1190 kg
<b>Druck</b>	27.2 bar
<b>Temperatur</b>	300 °C
<b>Gasvolumen</b>	1410 Nm <sup>3</sup> /hr
<b>Gaszusammensetzung</b>	
CH <sub>4</sub>	28.12 %
H <sub>2</sub>	36.88 %
H <sub>2</sub> O	19.18 %
CO	4.28 %
CO <sub>2</sub>	6.13 %
N <sub>2</sub>	5.41 %

In Abbildung 4-41 sind die Gaszusammensetzungen über die Reaktorlänge aus der Simulation zu sehen. Das linke Diagramm zeigt den Verlauf der Gasanteile über die gesamte Reaktorlänge. Da die Reaktion sehr schnell am Anfang des Reaktors erfolgt, sind im rechten Diagramm die Verläufe über die ersten 0.05 m des Reaktors abgebildet, um die Konzentrationsänderung sehen zu können. Man sieht, dass der Methananteil sprunghaft sofort nach dem Reaktoreintritt ansteigt und bleibt danach bis zum Reaktoraustritt mit 45 % konstant. Gleichzeitig ist im oberen Diagramm der Abbildung 4-42 ein starker Temperaturanstieg bis 700 °C zu sehen. Der Druck (Abbildung 4-41, unten) sinkt linear und langsam über die Reaktorlänge ab. Der Druckverlust liegt bei 0.1 bar.

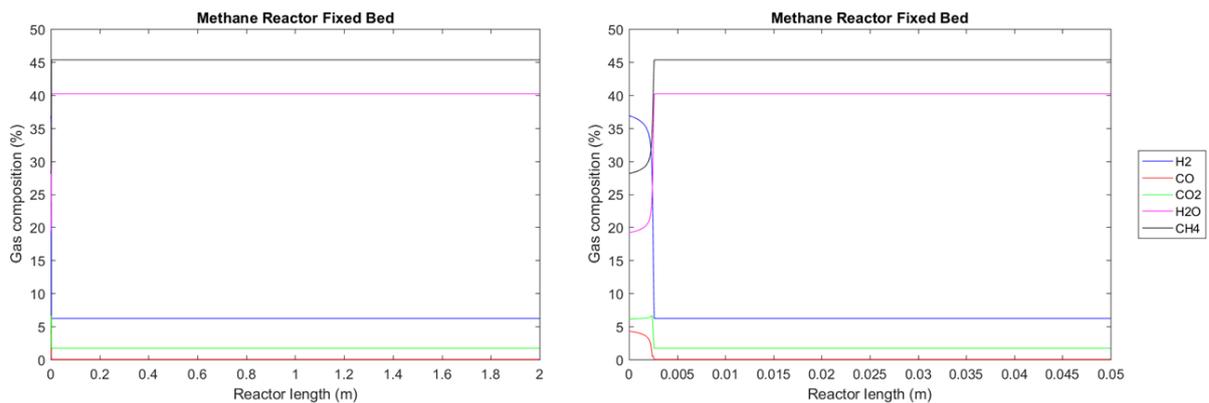


Abbildung 4-41: Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge

## 4 Simulationsergebnisse

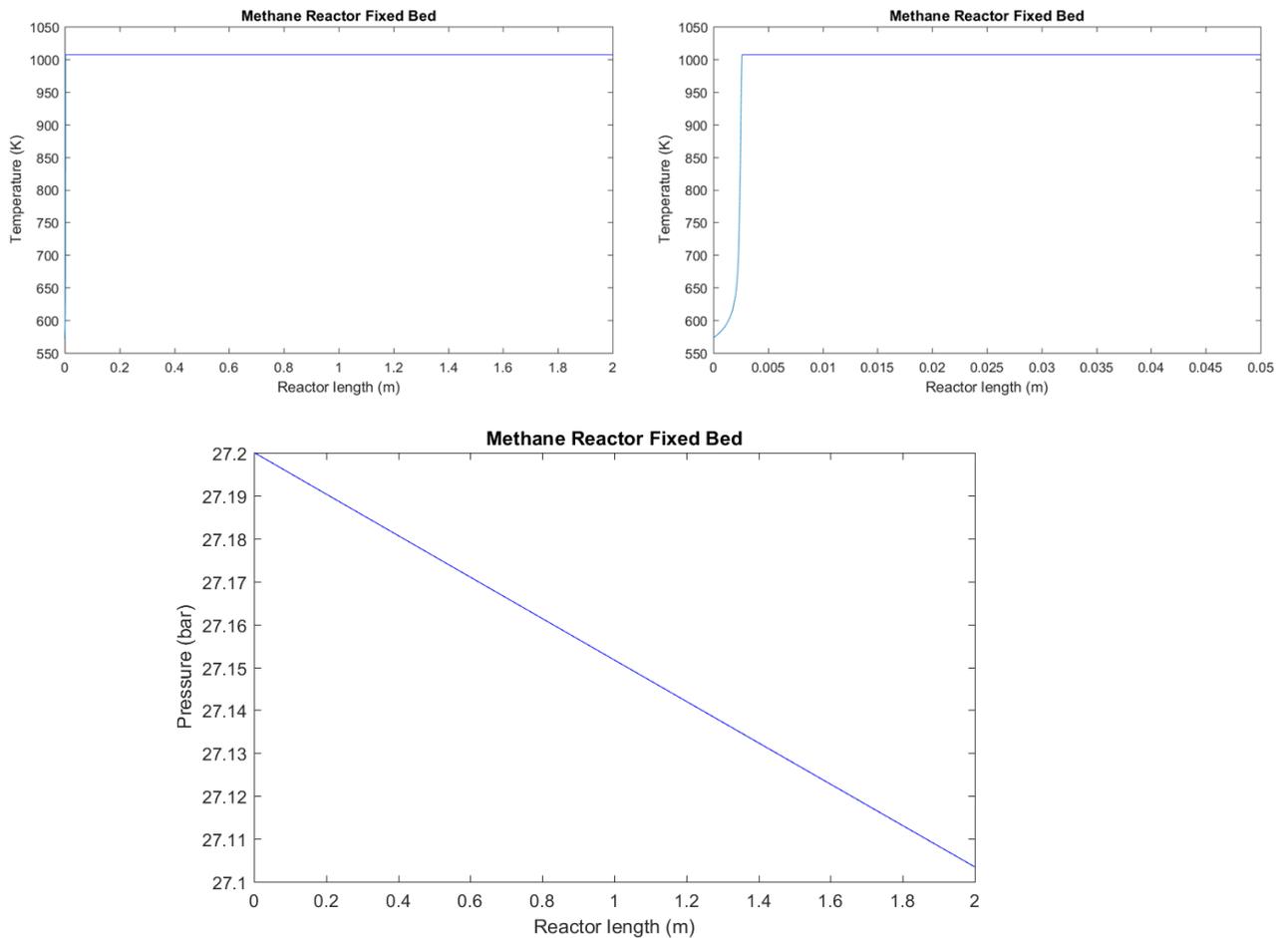


Abbildung 4-42: Temperatur (oben) und Druck (unten) über die Länge des Reaktors

Die Temperaturen, Drücke und Gaszusammensetzungen am Ende des Reaktors sind für die Messung und Simulation in den Tabellen 4-3 und 4-4 zu sehen. Der Reaktor im ADAM I-Projekt bestand aus drei Stufen mit Temperaturregelung dazwischen. Nach der ersten Stufe liegen die Temperatur der Messung bei 604 °C und der CH<sub>4</sub>-Anteil bei 37.44 %. Der Anteil bei der Simulation ist bei vergleichbarer Temperatur mit 38.74% nur um 1.3% höher als bei der Messung. Auch die Temperaturen unterscheiden sich nur um 4 °C. Im Gegensatz zur Messung, wurde bei der Simulation fast das ganze CO aufgebraucht.

Tabelle 4-3: Vergleich Messung und Simulation

	<b>ADAM I Stufe 1 Messung</b>	<b>Simulation</b>
<b>Temperatur (°C)</b>	604	608
<b>Druck (bar)</b>	27.1	27.15
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	20.96	19.48
<b>CO (mol-%)</b>	1.17	0.09
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	4.46	4.94
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	29.82	30.61
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	37.44	38.74

In der Tabelle 4-4 sind noch die Werte am Ende des Reaktors aufgelistet. Im Realfall war 2 % mehr CH<sub>4</sub> vorhanden als bei der Simulation. Der Grund für den Unterschied könnte in den verschiedenen Temperaturen liegen. Beim ADAM I-Reaktor wurde die Temperatur des Reaktors nach jeder Stufe abgesenkt, wobei sie bei der Simulation weiter ansteigt. Dies könnte zur Überschreitung des Maximums und der darauffolgenden Senkung der Reaktionsrate bei der Methanisierungsreaktion bei den höheren Temperaturen führen. Eine Temperatur von 728 °C herrscht am Austritt des Reaktors bei der Simulation, was schon in einem gefährlichen Bereich für die Katalysatordeaktivierung liegt. Der Druck am Austritt unterscheidet sich um 0.1 bar.

Tabelle 4-4: Vergleich Messung und Simulation

	<b>ADAM I Austritt Messung</b>	<b>Simulation</b>
<b>Temperatur (°C)</b>	/	728
<b>Druck (bar)</b>	27	27.10
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	1.77	6.21
<b>CO (mol-%)</b>	0.00	0.03
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	0.95	1.69
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	43.06	40.19
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	47.28	45.31

#### 4.4.2 Einfluss der Wasser-Gas-Shift-Reaktion

Der Reaktor wurde mit den Parametern aus der Tabelle 4-2 einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der Wasser-Gas-Shift-Reaktion simuliert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4-5 angegeben. Es ist zu sehen, dass mit WGS um 10 % mehr Methan nach dem Reaktor vorhanden ist. Durch die sinkende CO-Menge, ändert sich die Richtung der WGS-Reaktion und die Reaktion läuft in Richtung der CO-Produktion. [34] Dies ist bei den CO<sub>2</sub>-Anteilen besonders sichtbar, da der Molanteil ohne WGS mit 6.69 % CO<sub>2</sub> dem Molanteil am Reaktoreintritt entspricht. Das bei der WGS-Reaktion produzierte CO reagiert dann mit der Methanisierungsreaktion zu zusätzlichem Methan.

Tabelle 4-5: Vergleich mit und ohne WGS-Reaktion

	<b>Mit WGS</b>	<b>Ohne WGS</b>
<b>Temperatur (°C)</b>	728	527
<b>Druck (bar)</b>	27.10	27.15
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	6.21	26.59
<b>CO (mol-%)</b>	0.03	0.12
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	1.69	6.69
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	40.19	25.47
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	45.31	35.23

Damit sieht man, dass die WGS-Reaktion einen großen Einfluss auf die Methanausbeute hat und muss bei der Simulation berücksichtigt werden.

#### 4.4.3 Einfluss Reaktionsrate

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse des Reaktors für verschiedene Reaktionsraten aus Kapitel 4.3.3 verglichen. Die Modelle von Kopyscinski [34], Zhang, [39], Klose [40] und Rönsch [52] wurden als die am besten geeigneten ausgewählt.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der Simulation für einige Modelle

	Zhang mit WGS	Zhang ohne WGS	Rönsch 50 %Ni mit WGS	Rönsch 50 %Ni ohne WGS	Kopyscinski mit WGS	Kopyscinski ohne WGS
<b>Temperatur (°C)</b>	728	527	353	353	538	514
<b>Druck (bar)</b>	27.10	27.15	27.15	27.15	27.19	27.17
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	6.21	26.59	34.70	34.69	9.16	27.21
<b>CO (mol-%)</b>	0.03	0.12	3.39	3.40	0.26	0.37
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	1.69	6.69	6.25	6.25	2.24	6.65
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	40.19	25.47	20.51	20.52	38.12	25.09
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	45.31	35.23	29.63	29.63	43.73	34.79

Tabelle 4-7: Ergebnisse der Simulation für einige Modelle

	Rönsch 18% Ni mit WGS	Rönsch 18% Ni ohne WGS	Klose mit WGS	Klose ohne WGS
<b>Temperatur (°C)</b>	351	353	716	516
<b>Druck (bar)</b>	27.14	27.14	27.10	27.14
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	37.07	34.71	8.01	27.14
<b>CO (mol-%)</b>	2.06	3.40	0.11	0.34
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	7.84	6.25	2.07	6.66
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	18.43	20.51	38.91	25.14
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	29.11	29.62	44.37	34.85

Die Ergebnisse der Simulation sind in den Tabellen 4-6 und 4-7 zusammengefasst. Die CH<sub>4</sub>-Anteile bei den Modellen von Zhang, Klose und Kopyscinski liegen im Bereich von weniger als 2 % Unterschied. Es fällt auf, dass beim Modell von Kopyscinski die Temperatur mit 538 °C um fast 200 °C niedriger ist als bei den anderen beiden Modellen. Die drei Modelle ohne Berücksichtigung der WGS-Reaktion liefern ähnliche Ergebnisse. Die Verläufe der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge sind in Abbildung 4-43 zu sehen. Die linken Diagramme sind mit der WGS-Reaktion dargestellt und die rechten ohne. Die Achsenskalierung wurde so gewählt, dass der Zeitpunkt der

Moländerungen sichtbar ist. Die Verläufe sind von der Form her mit der steilen Molanteiländerung der reagierenden Komponenten gleich. Nach dem plötzlichen Sprung im Verlauf sind die Kurven bis zum Reaktoraustritt konstant. Es unterscheidet sich der Punkt an der Längsachse des Reaktors, wo der Sprung passiert. So passiert er beim Modell von Kopyscinski viel früher als bei den Modellen von Zhang und Klose. Grund dafür ist das die Rate von Kopyscinski in diesem Temperaturbereich die höchsten Werte hat, was in der Abbildung 4.38 im Kapitel 4.3.3 zu sehen war. Daraus lässt sich ableiten, dass aufgrund der schnellen Reaktion, nur die Stelle des Sprunges abhängig von der Höhe der Rate ist. Obwohl sich die drei Raten bei einigen Temperaturen um Faktor 10 unterscheiden, sind die Werte am Reaktoraustritt im selben Bereich. Dies hat auch Rönsch in seiner Arbeit beobachtet. [52] Alle drei Modelle liefern vergleichbare Ergebnisse zur ADAM I-Messung.

Im Gegensatz zu diesen drei Modellen sind die Werte bei beiden Modellen von Rönsch um einiges niedriger. In den Diagrammen der Abbildung 4-44 ist zu sehen, dass nach einem kleinen Sprung am Anfang des Reaktors die  $\text{CH}_4$ -Anteile über die Länge langsam sinken. Grund dafür ist, dass es im Modell zu negativen Werten für die Reaktionsrate kommt und einer darauf bezogenen Änderung der Reaktionsrichtung. Das Problem ist, dass es schwer zu vorhersagen ist, wann genau dieses Verhalten auftritt. Die Modelle sind für den Festbettreaktor bei diesen Bedingungen nicht anwendbar.

## 4 Simulationsergebnisse

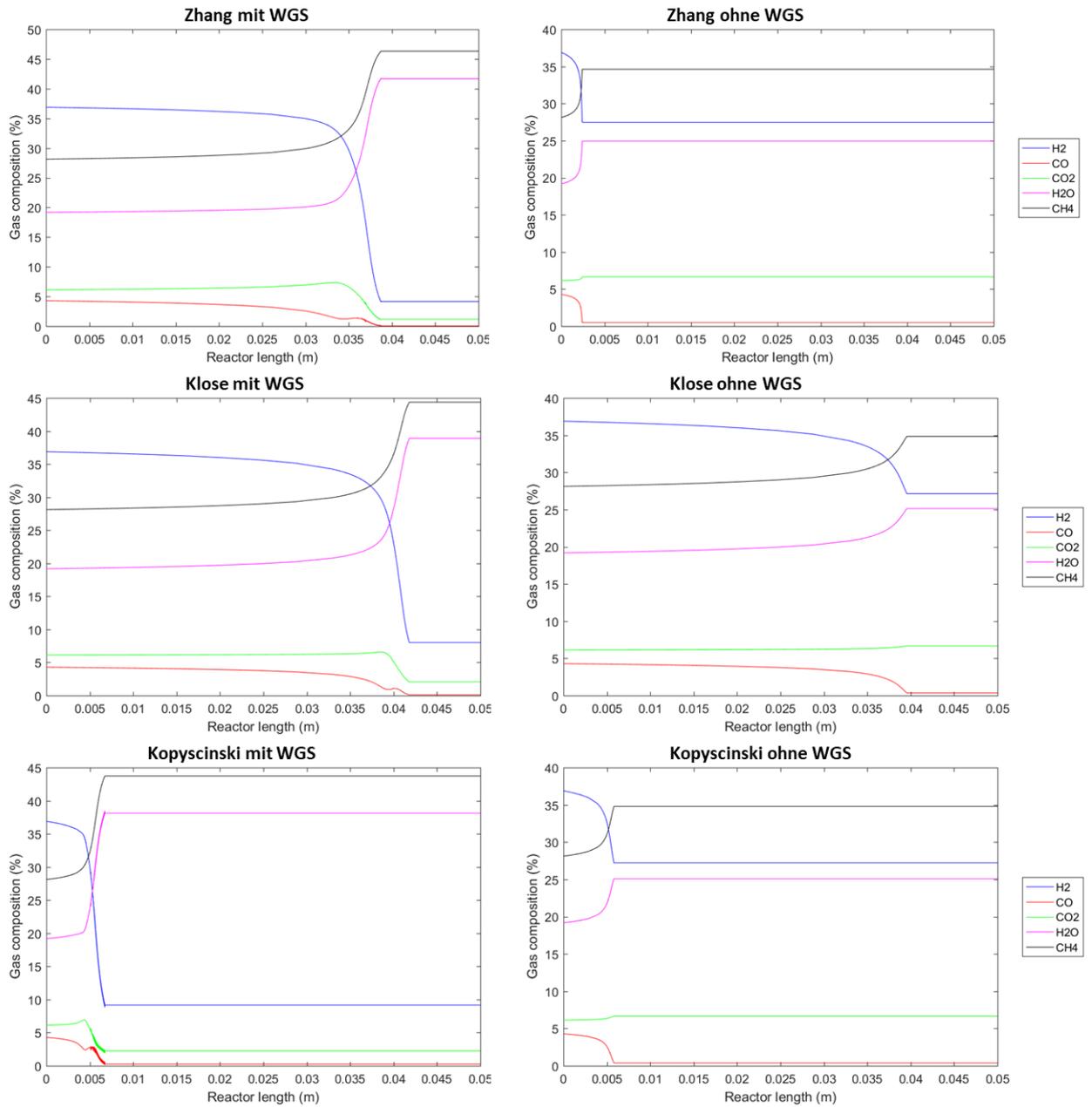


Abbildung 4-43: Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge für die Ansätze von Zhang (oben), Klose (mitte) und Kopycinski (unten) mit und ohne WGS-Reaktion

## 4 Simulationsergebnisse

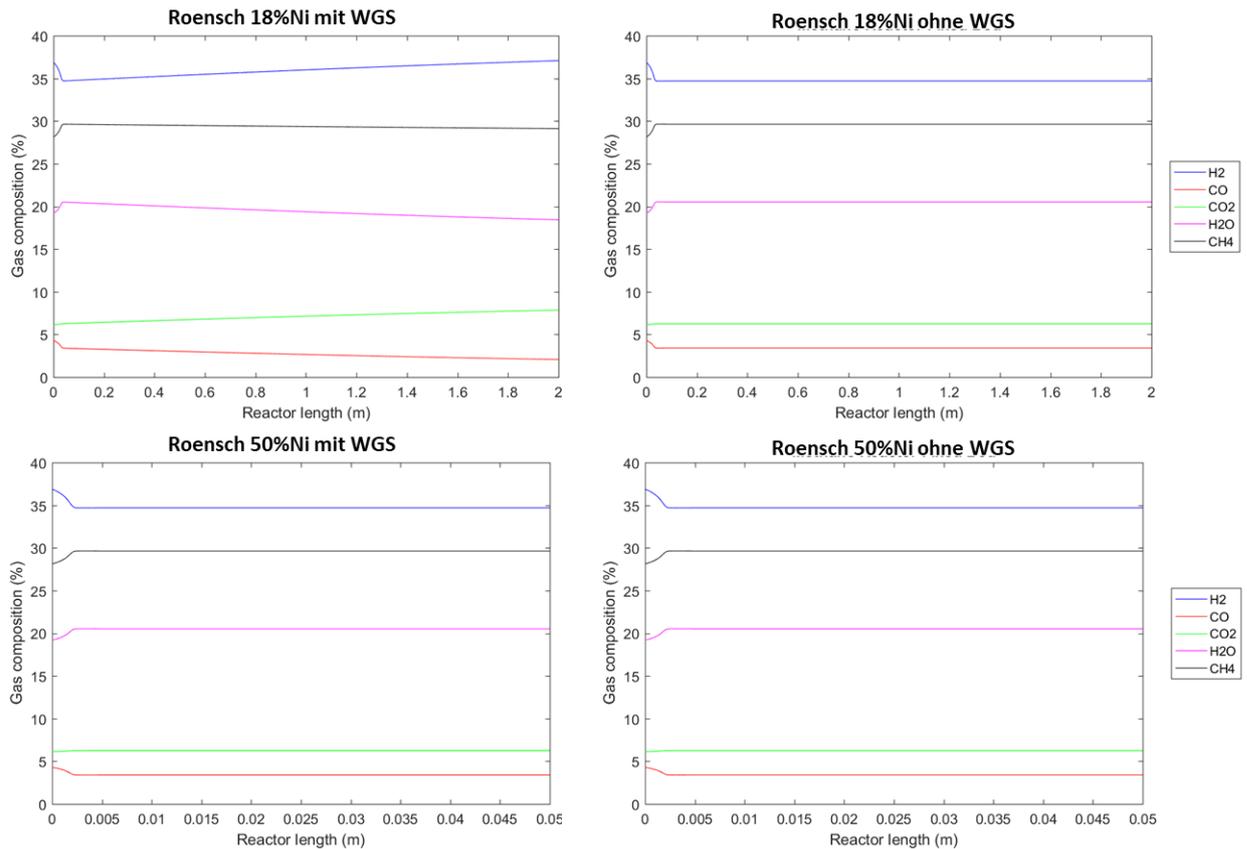


Abbildung 4-44: Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge für die zwei Ansätze von Rönsch mit und ohne WGS-Reaktion

### 4.4.4 Isothermer Betrieb

Neben dem adiabaten Betrieb, wo keine Wärme über die Systemgrenze übertragen wird, kann der Reaktor auch isotherm betrieben werden. Bei dieser Betriebsart wird der Reaktor durch Wärmeaustausch mit einem Kühlmedium bei konstanter Temperatur gehalten. Die durch die exotherme Reaktion erzeugte Wärme wird über das Kühlmedium abtransportiert. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 4-8 angegeben. Es fällt auf, dass die Werte beim isothermen Betrieb den obigen Werten ohne Berücksichtigung der WGS-Reaktion entsprechen (Tabelle 4-5). Der Grund dafür ist, dass die Reaktionsrate für die CO-Methanisierung bereits bei den 300 °C hoch genug ist, um das ganze CO umzusetzen. Dies ist auch in der Tabelle zu sehen, da nur noch 0.02 % CO vorhanden war. Den Unterschied zum adiabaten Betrieb macht die WGS-Reaktion, die bei Temperaturen im 300 °C-Bereich CO zusätzlich zur Methanisierungsreaktion verbraucht. Mit steigender Temperatur ändert sich aber die Reaktionsrichtung und das CO<sub>2</sub> reagiert mit H<sub>2</sub> zu CO und H<sub>2</sub>O. [34] Das entstandene CO wird dann wieder durch die Methanisierung verbraucht und es entsteht mehr CH<sub>4</sub>.

Tabelle 4-8: Vergleich adiabater und isothermer Betrieb

	Adiabat	Isotherm
Temperatur (°C)	728	300
Druck (bar)	27.10	27.15
H <sub>2</sub> (mol-%)	6.21	26.33
CO (mol-%)	0.03	0.02
CO <sub>2</sub> (mol-%)	1.69	6.70
H <sub>2</sub> O (mol-%)	40.19	25.63
CH <sub>4</sub> (mol-%)	45.31	35.40

Der Verlauf der Gaszusammensetzungen ist in Abbildung 4-45 zu sehen. Die konstante Kurve für CO<sub>2</sub> (grün) zeigt, dass die WGS-Reaktion keinen Einfluss hatte.

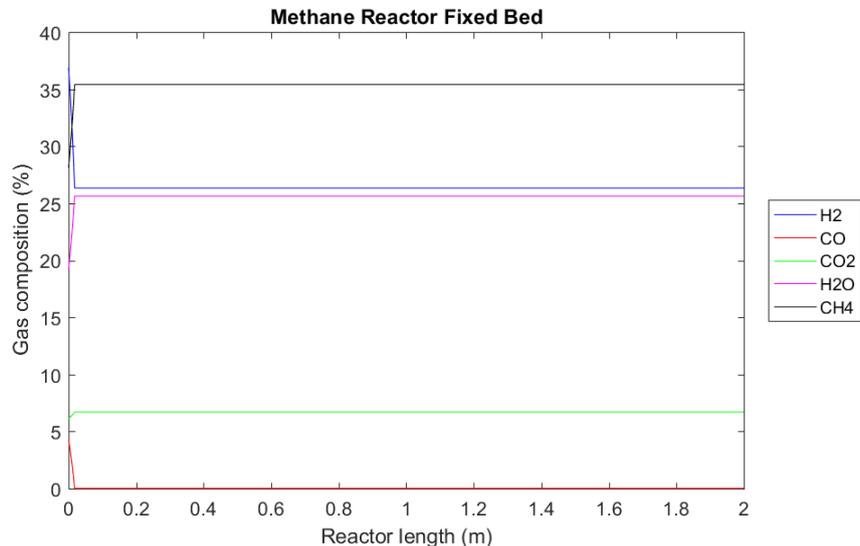


Abbildung 4-45: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei isothermen Betrieb

#### 4.4.5 Temperatureinfluss

Der Einfluss der Eintrittstemperatur wird in diesem Kapitel untersucht. Neben dem Referenzfall aus der Validierung (bei 300 °C) wurden die Temperaturen mit 200 °C und 400 °C variiert. Die Simulationsergebnisse sind in der Tabelle 4-9 vorhanden. Der CH<sub>4</sub>-Anteil bei 200 °C Gaseintrittstemperatur war mit 35.46 % der niedrigste von den drei. Die Temperatur am Austritt betrug 443 °C. Die lässt sich analog zum vorherigen Kapitel mit der niedrigen WGS-Rate erklären, da in der Tabelle zu sehen ist, dass sich der CO<sub>2</sub>-Anteil kaum geändert hat. Möglicherweise unerwartet war, dass im Fall mit 400 °C die Austrittstemperatur und der CH<sub>4</sub>-Anteil niedriger als beim Referenzfall mit 300 °C sind. Dieser Effekt wurde schon im Kapitel 4.4.1 Validierung zu sehen, wo die Messergebnisse mit zwischenstufiger Temperaturabsenkung einen höheren CH<sub>4</sub>-Anteil als die Simulation hatten.

Tabelle 4-9: Simulationsergebnisse für verschiedene Temperaturen

	200 °C	300 °C (Referenz)	400 °C
<b>Temperatur (°C)</b>	443	728	722
<b>Druck (bar)</b>	27.13	27.10	27.08
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	26.22	6.21	16.79
<b>CO (mol-%)</b>	0.02	0.03	0.02
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	6.67	1.69	4.32
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	25.72	40.19	32.53
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	35.46	45.31	40.10

Die Abbildung 4-46 zeigt noch die Verläufe für die Gaszusammensetzungen für den 200 °C- und den 400 °C-Fall (der Referenzfall mit 300 °C ist in Abbildung 4-40 zu sehen). Die Position des Sprunges in den Verläufen ist bei 200 °C viel später im Reaktor als bei 400 °C, da die Reaktionsrate der Methanisierungsreaktion bei kleineren Temperaturen niedriger ist..

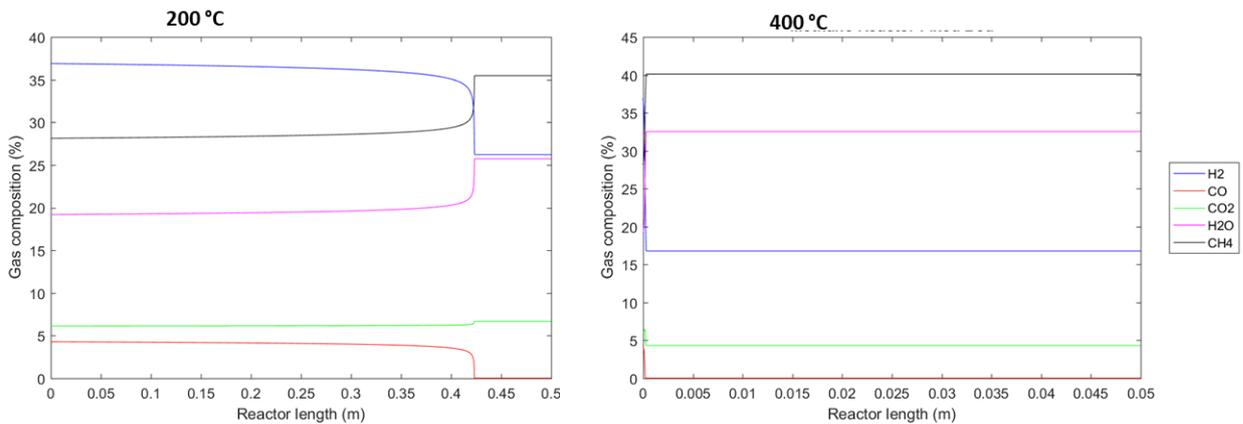


Abbildung 4-46: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei verschiedenen Temperaturen

#### 4.4.6 Zugabe von Inertgas N<sub>2</sub>

Temperaturen über 700 °C sind im unerwünschten Bereich, da dies zur Katalysatordeaktivierung führen kann. Deswegen sind Maßnahmen zur Temperaturregelung nötig. Schon erwähnt wurde die Auslegung des Reaktors in Stufen mit Wärmetauscher zur Temperaturabsenkung zwischen jeder Stufe. Die andere erwähnte Möglichkeit war die Kühlung durch Wärmeaustausch mit einem Kühlmedium. Beide Lösungen haben einen zusätzlichen Aufwand bei der Konstruktion. Eine dritte Möglichkeit ist die Zugabe von Inertgasen wie Stickstoff oder Argon. Beide Gase beeinflussen die Reaktion nicht und tragen daher nicht zum Temperaturanstieg bei, jedoch aber zur Erhöhung der Masse des Gases. Bei gleicher Wärmemenge erfolgt beim Gas mit der höheren Masse ein kleinerer Temperaturanstieg. [216] Zu einem Referenzgas mit einem Molenstrom von 18 mol/s wurde 18 mol/s N<sub>2</sub> zugegeben zu einer Gesamtmenge von 36 mol/s. In Tabelle 4-10 ist zu sehen, dass mit zusätzlichen N<sub>2</sub> die Temperatur um 232 °C niedriger war. Der Unterschied

beim Austrittströmen von Methan betrug dagegen nur 0.4 mol/s wegen der niedrigeren Temperaturen.

Tabelle 4-10: Simulationsergebnisse bei Zugabe von inertem N<sub>2</sub>

	Referenz - 18 mol/s	36 mol/s - 50 % N <sub>2</sub>
<b>Temperatur (°C)</b>	664	432
<b>H<sub>2</sub> (mol/s)</b>	2.07	4.33
<b>CO (mol/s)</b>	0.0007	0.012
<b>CO<sub>2</sub> (mol/s)</b>	0.54	1.09
<b>H<sub>2</sub>O (mol/s)</b>	5.19	4.37
<b>CH<sub>4</sub> (mol/s)</b>	6.22	5.82
<b>N<sub>2</sub> (mol/s)</b>	0.95	18.9

Der Nachteil ist, dass mit steigendem Volumenstrom der Druckverlust im Reaktor größer wird. [34, 131]

#### 4.4.7 Durchmesser und Volumenstrom Einfluss

In der Tabelle 4-11 sind die Fälle für die Untersuchung des Einflusses von Durchmesser und Volumenstrom aufgelistet. Der Durchmesser gegenüber dem Referenzfall wurde halbiert und einmal der gleiche Volumenstrom wie im Referenzfall genommen und einmal ein Viertel davon (die Querschnittsfläche des d=0.4m-Rohres entspricht vier d=0.2m-Rohren).

Tabelle 4-11: Simulationsergebnisse für verschiedene Durchmesser und Volumenströme

	D=0.4m F=18mol/s (Referenz)	D=0.2m F=18mol/s	D=0.2m F=4.5mol/s
<b>Temperatur (°C)</b>	664	664	660
<b>H<sub>2</sub> (mol-%)</b>	13.8	14.2	14.35
<b>CO (mol-%)</b>	0.005	0.007	0.007
<b>CO<sub>2</sub> (mol-%)</b>	3.59	3.79	3.72
<b>H<sub>2</sub>O (mol-%)</b>	34.69	34.60	34.29
<b>CH<sub>4</sub> (mol-%)</b>	41.57	41.59	41.30

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Werte in allen drei Fällen im gleichen Bereich sind. Der Reaktordurchmesser hat damit keinen Einfluss auf die Gasanteile am Austritt. Abbildung 4-47 zeigt, dass der Sprung im Verlauf bei größerem Volumen- bzw.- Molenstrom später im Reaktor vorkommt. Mit steigendem Volumenströmen werden deswegen längere Reaktoren benötigt. Mit Volumenstrom und Reaktorlänge steigt aber auch der Druckverlust. In diesen Fällen kann man

den Reaktor anstatt eines großen mit mehreren kleineren Röhren auslegen und den Volumenstrom auf die Rohre verteilen.

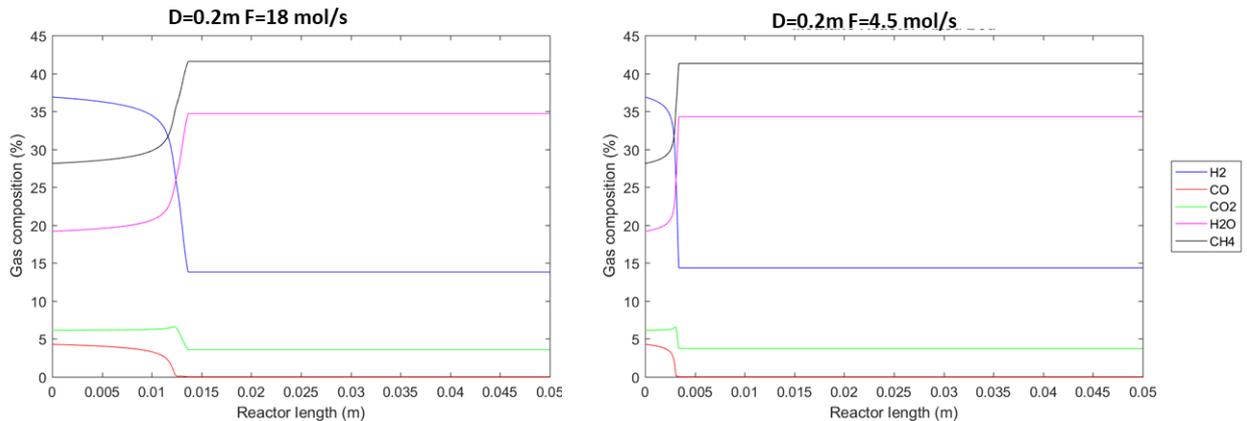


Abbildung 4-47: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei verschiedenen Durchmessern und Volumenströmen

#### 4.4.8 Einfluss der Gaszusammensetzung

In diesem Kapitel werden noch zwei andere Gaszusammensetzungen betrachtet. Eine besteht aus 60 % H<sub>2</sub>, 20 % CO und 20 % H<sub>2</sub>O (4-48 links), die andere aus 40 % H<sub>2</sub>, 20 % CO, 20 % CO<sub>2</sub> und 20% H<sub>2</sub>O (4-48 rechts). Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 4-47 vorhanden.

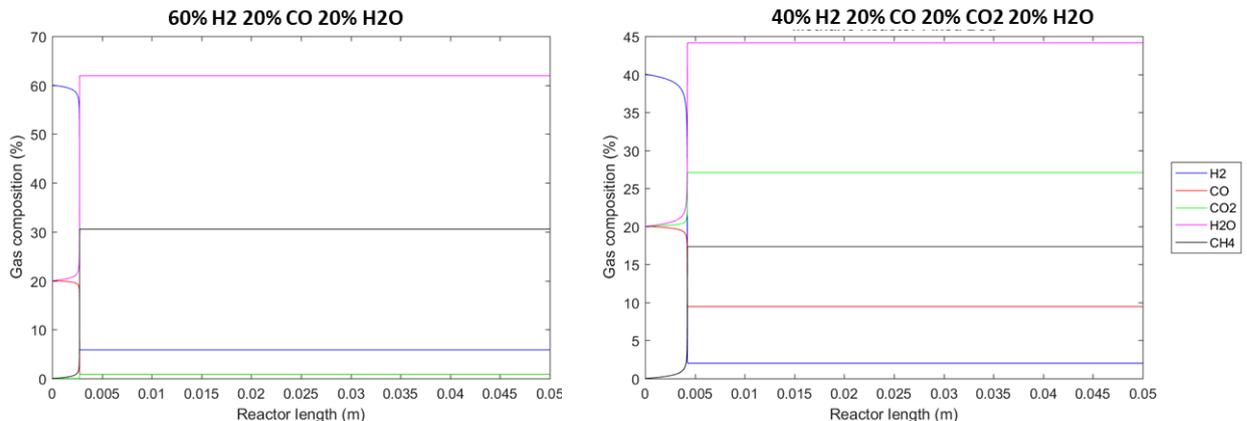


Abbildung 4-48: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei verschiedenen Eintrittsgaszusammensetzungen

Bei der ersten Gaszusammensetzung sind Wasserstoff und Kohlenmonoxid im stöchiometrischen Verhältnis. Das ganze CO wird verbraucht; durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion bleibt jedoch 5 % H<sub>2</sub> übrig. Durch einen hohen Anteil des reagierten Gases sind sehr hohe Temperaturen um 1100 °C vorhanden, was in der Praxis zur Katalysatordeaktivierung führen würde. Im zweiten Fall ist H<sub>2</sub>:CO=2:1 und daher unterstöchiometrisch. Fast der ganze H<sub>2</sub> wird verbraucht und es bleibt 10 % CO übrig. Die Methanausbeute ist im unterstöchiometrischen Fall um 10 % kleiner. Zusätzlich ist in der Praxis bei zu niedrigen H:C Verhältnissen im Gasgemisch eine verstärkte Gefahr der Kohlenstoffablagerungen vorhanden. [34, 39] Deswegen

sollten für die Methanisierung Gasgemische möglichst nahe zum stöchiometrischen Verhältnis bzw. leicht überstöchiometrisch verwendet werden.

#### 4.4.9 CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Als letztes wird noch die CO<sub>2</sub>-Methanisierung simuliert. Die Reaktorparameter und Betriebsbedingung sind aus der Tabelle 4-12 zu entnehmen. Für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurde das Modell von Chiang und Hopper (Modell 8) ausgesucht. Dieselben Bedingungen wurden auch mit dem CO-Methanisierungsmodell in Kombination mit der WGS-Reaktion von Zhang simuliert.

Tabelle 4-12: Parameter und Betriebsbedingungen für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung

<b>Länge des Reaktors</b>	100 mm
<b>Durchmesser des Reaktors</b>	0.1 m
<b>Druck</b>	20 bar
<b>Temperatur</b>	400 °C
<b>Gasvolumen</b>	636 Nm <sup>3</sup> /hr
<b>Gaszusammensetzung</b>	
CH <sub>4</sub>	45.5 %
H <sub>2</sub>	19.6 %
H <sub>2</sub> O	30 %
CO	0 %
CO <sub>2</sub>	4.9%
N <sub>2</sub>	0 %

Abbildung 4-49 zeigt die Simulationsergebnisse von Chiang, Hopper (links) und Zhang (rechts). In Abbildung 4-49 ist zu sehen, dass für beide Fälle ähnliche Werte berechnet wurden. 56 % Methan ist am Reaktoraustritt vorhanden. H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> werden dabei komplett verbraucht. Der Grund dafür ist der Zusammenhang zwischen den CO-, CO<sub>2</sub>- und WGS-Reaktionen, da die CO<sub>2</sub>-Methanisierungsreaktion eine lineare Kombination der zwei anderen ist. [52] Der einzige Unterschied ist bei der Stelle im Reaktor, wo der Sprung passiert. Wie schon gesehen, ist das infolge der verschiedenen Höhe der Reaktionsrate. Damit sieht man, dass auch die CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit einem CO-Methanisierungsmodell und der WGS-Reaktion modelliert werden kann.

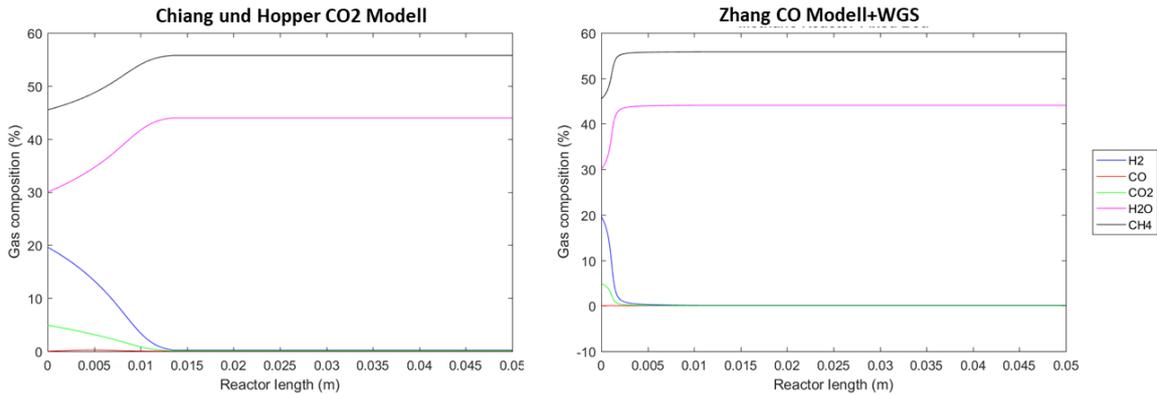


Abbildung 4-49: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge für das CO<sub>2</sub>-Modell von Chiang und Hopper(links) im Vergleich zum CO-Modell in Kombination mit dem WGS-Modell von Zhang(rechts)

### 4.5 Wirbelbettreaktor

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse des Wirbelbettreaktors dargestellt und simuliert. Der Einfluss der WGS-Reaktion, Auswahl der Reaktionsraten, der Temperatur, der Durchmessers und des Volumenstroms wird untersucht. Das Modell ist ein Zwei-Phasen-Modell bestehend aus der Blasen- und Emulsionsphase. Ein System von Differentialgleichungen wurde mithilfe des ode45-Solvers in Matlab gelöst. Das Differentialgleichungssystem besteht aus Massenbilanzen der Gaskomponenten H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> für die jede Phase. Die Energiegleichung wird nicht gelöst. Die berücksichtigten chemischen Reaktionen sind wie beim Festbettreaktor die CO-Methanisierung und die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Für die Modellierung der Reaktionsrate dieser Reaktionen wurden verschiedene Modelle aus Kapitel 4.3 verwendet und verglichen.

#### 4.5.1 Validierung

Das Modell wurde mithilfe der Messungen und Simulationsergebnissen von Kopyscinski [34] validiert. Die Tabelle 4-13 beinhaltet die Parameter und Betriebsbedingungen für den Referenzfall bei der Validierung. Eine Gaszusammensetzung mit 60 % H<sub>2</sub> 20 % CO und 20 % N<sub>2</sub> wurde verwendet.

Tabelle 4-13: Parameter und Betriebsbedingungen für die Validierung

<b>Länge des Reaktors</b>	100 mm
<b>Durchmesser des Reaktors</b>	0.02 m
<b>Masse des Katalysators</b>	100 g
<b>Druck</b>	1.4 bar
<b>Temperatur</b>	320 °C
<b>Gasvolumen</b>	10 NI/min
<b>Gaszusammensetzung</b>	
CH <sub>4</sub>	0 %
H <sub>2</sub>	60 %
H <sub>2</sub> O	0 %
CO	20 %
CO <sub>2</sub>	0%
N <sub>2</sub>	20 %

Abbildung 4-50 zeigt die Ergebnisse von Kopyscinski. Die Simulationsergebnisse sind die durchgezogenen Linien und die Ergebnisse der Messung sind mit Symbolen dargestellt. Obwohl am Anfang des Reaktors eine deutliche Abweichung zwischen Messung und Simulation zu sehen ist, unterscheiden sich die Werte am Austritt des Reaktors im Bereich von 1 %. Die Gaszusammensetzungen sind in trockener Basis angegeben. Die Ergebnisse des Modells aus dieser Arbeit sind in Abbildung 4-51 ebenfalls in trockener Basis dargestellt. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit stimmen mit jenen von Kopyscinski [34] überein. Der Unterschied in den Verläufen ist, dass bei dieser Arbeit die Reaktion später im Reaktor (bei 40 mm im Vergleich zu 10 mm bei Kopyscinski) vollständig abgelaufen ist. Am Austritt des Reaktors sind knapp 40 (vol%-trocken) CH<sub>4</sub> vorhanden. Das ganze CO wird bei der Reaktion verbraucht. Teil des CO wird bei der Wasser-Gas-Shift-Reaktion verbraucht und es entsteht zusätzlicher H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. Dies ist in der Abbildung 4-49 bei 10 mm zu sehen, wo die roten Symbole ab diesem Punkt bei immer höheren Werten sind. Am Austritt sind ca. 13 (vol%-trocken) an H<sub>2</sub> vorhanden. Die Gasanteile über die Reaktorlänge haben einen viel glatteren Verlauf als beim Festbettreaktor, wo die Konzentrationsänderungen sprunghaft waren.

## 4 Simulationsergebnisse

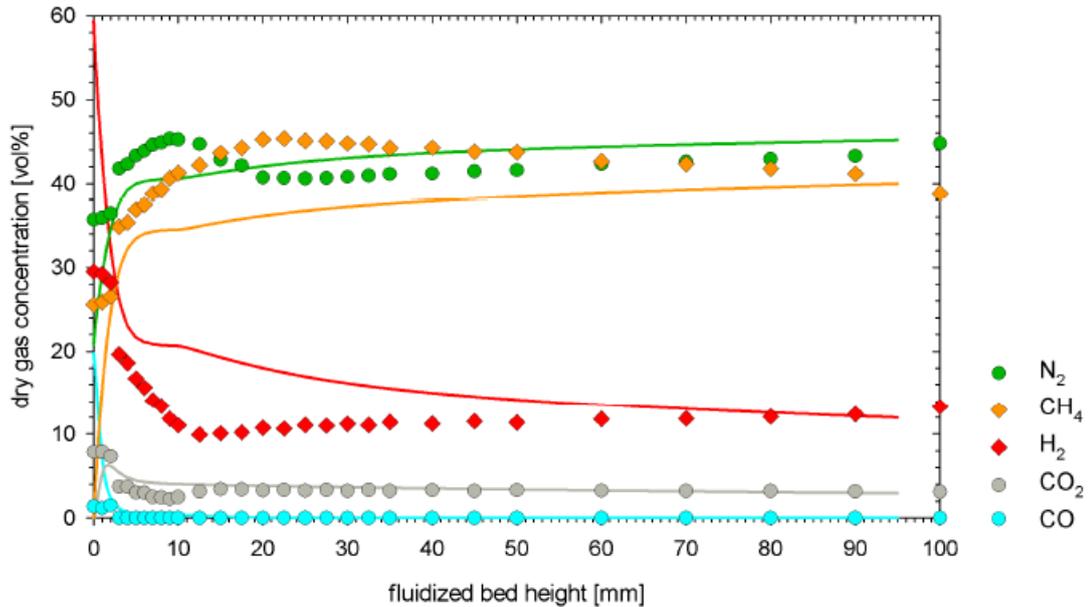


Abbildung 4-50: Messergebnisse (Symbole) und Simulationsergebnisse (Kurve) von Kopyscinski [34]

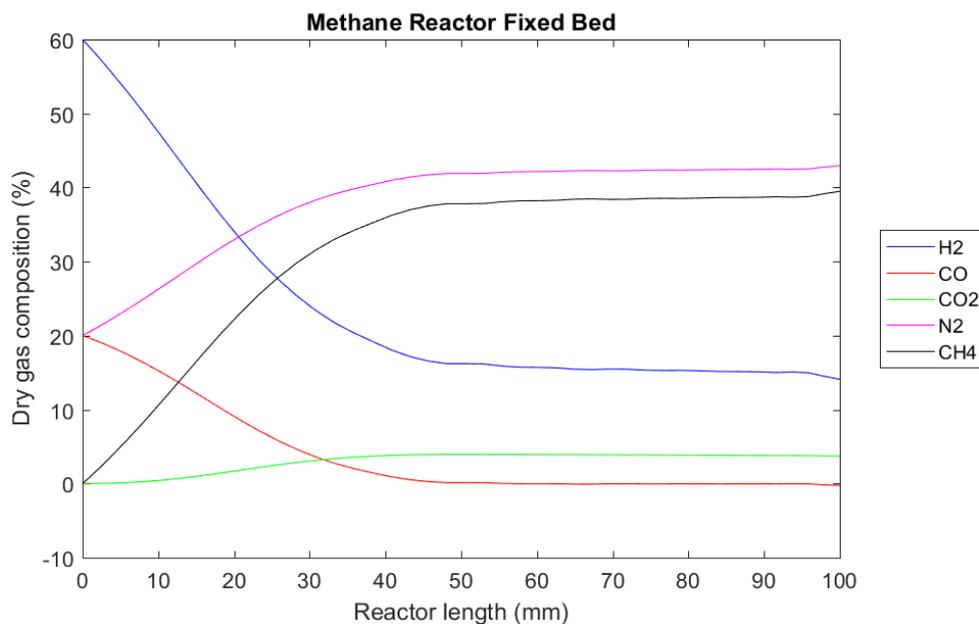


Abbildung 4-51: Verlauf der trockenen Gaszusammensetzungen für die Validierung mit 60 %  $H_2$  20 %  $CO$  20 %  $N_2$

Abbildung 4-52 zeigt die Verläufe der Methanausbeute (links) und der feuchten Gaszusammensetzung (rechts) über die Reaktorlänge. Im Verlauf der Methanausbeute ist zu sehen, in welchem Verhältnis  $CO$  zu  $CH_4$  oder durch die WGS-R reagiert. Die Ausbeute ist am niedrigsten bei 40 mm, wo die WGS-Reaktion die meiste Wirkung hat. Am Ende des Reaktors ist eine Ausbeute von 91.5 %. Das heißt 91.5 % des  $CO$  hat zu Methan reagiert, die anderen 8.5% über die WGS-Reaktion zu  $CO_2$ .

## 4 Simulationsergebnisse

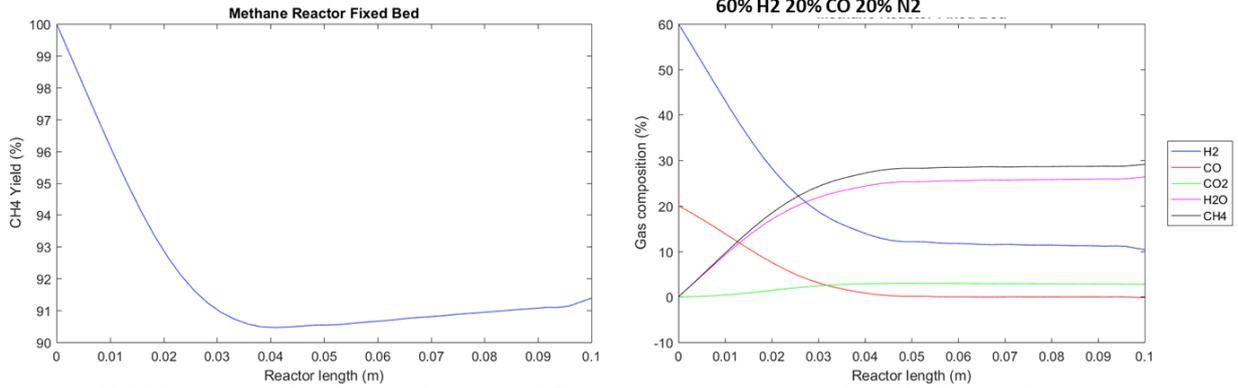


Abbildung 4-52: Methanausbeute und Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge

### 4.5.2 Reaktionsraten

Die Ansätze von Kopyscinski, Zhang und Rönsch 18% und 50 % Ni wurden in Kombination mit dem Wirbelbettreaktor simuliert und sind in den Diagrammen der Abbildung 4-53 dargestellt. Bei allen Modellen wurden die CO-Methanisierung und die WGS-Reaktion berücksichtigt.

Die Modelle von Kopyscinski (links unten) und Zhang (rechts unten) ergeben die gleichen Werte am Austritt, wobei die Verläufe von Kopyscinski glatter und weniger sprunghaft sind. Das Modell von Rönsch mit 50 % Ni hat von der Form her einen ähnlich glatten Verlauf wie bei Kopyscinski, aber die Reaktion läuft nicht vollständig ab und es sind noch H<sub>2</sub> und CO am Austritt vorhanden. Beim anderen Modell von Rönsch mit 18 % Ni scheint die Reaktion viel langsamer über die Reaktorlänge abzulaufen. Die Anteile sinken auch nach den 0.1 m langsam ab.

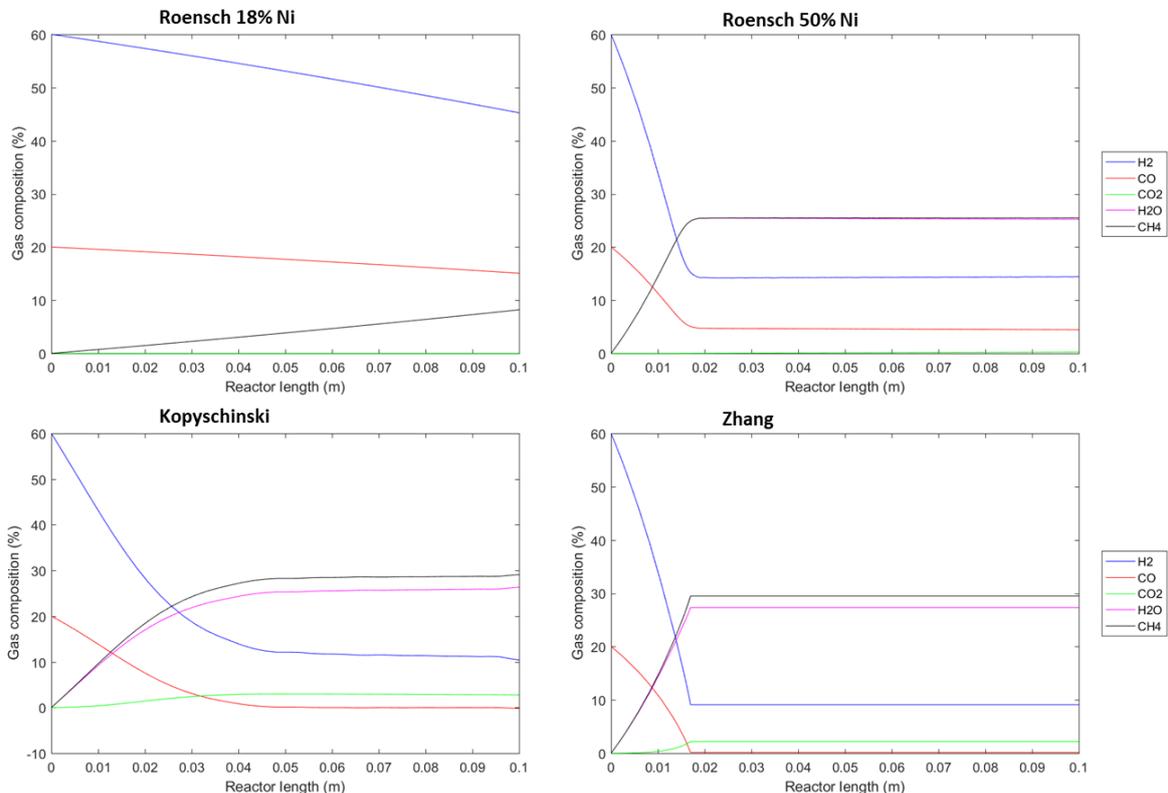


Abbildung 4-53: Verlauf der Gaszusammensetzungen für verschiedene Modelle

### 4.5.3 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient für den Referenzfall wurde mithilfe der Literatur [29, 202] für alle Gaskomponenten mit  $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$  angenommen. Um den Einfluss der Wahl dieses Koeffizienten zu untersuchen, wurde in diesem Kapitel mit 10-mal größerem und 10-mal kleinerem Wert simuliert. Aus der Abbildung 4-54 ist ersichtlich, dass der Koeffizient keinen sichtbaren Einfluss auf die Ergebnisse hat. Der Diffusionskoeffizient beeinflusst den Massentransfer zwischen den Phasen. Grund dafür ist, dass der Massen- bzw. Molenfluss zwischen den zwei Phasen des Modells um mehrere Größenordnungen kleiner ist als in den Phasen selbst. Dies wird auch in der Arbeit von Kopyscinski bestätigt. [34]

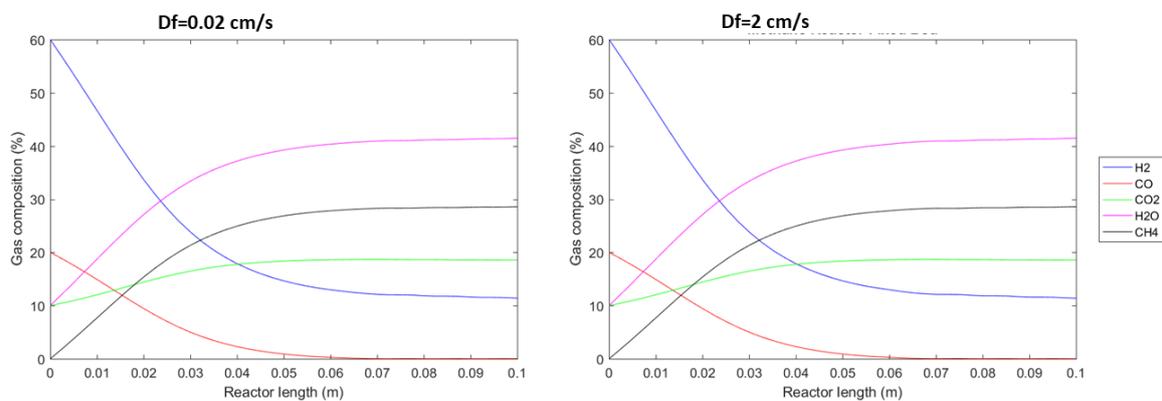


Abbildung 4-54: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei Änderung des Diffusionskoeffizienten

### 4.5.4 Temperatureinfluss

Die Diagramme in Abbildung 4-55 zeigen den Unterschied zwischen Betriebstemperaturen von  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  (Referenzfall) und  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz zum Referenzfall mit  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ , wo am Reaktoraustritt noch  $10 \%$   $\text{H}_2$  und  $3 \%$   $\text{CO}_2$  übrig bleibt, sind beim  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  Fall beide nahe zu  $0$ . Der  $\text{CH}_4$ -Anteil ist dementsprechend beim zweiten Fall um  $3 \%$  größer. Der Grund liegt in der schon mehrmals erwähnten Wasser-Gas-Shift-Reaktion, die bei höheren Temperaturen in Richtung der  $\text{CO}$ -Produktion abläuft und das erzeugte  $\text{CO}$  reagiert weiter zu Methan. Laut Zhang [39] wird ein merklicher Beitrag zur  $\text{CO}$ -Erzeugung durch die WGS-Reaktion bei Temperaturen ab  $375 \text{ }^\circ\text{C}$  geleistet. Da  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  fast komplett verbraucht wurden, ist eine weitere Steigerung der Temperatur in diesem Fall nicht sinnvoll. Die Umsetzung von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  in  $\text{CH}_4$  erfolgt bei höheren Temperaturen früher im Reaktor.

## 4 Simulationsergebnisse

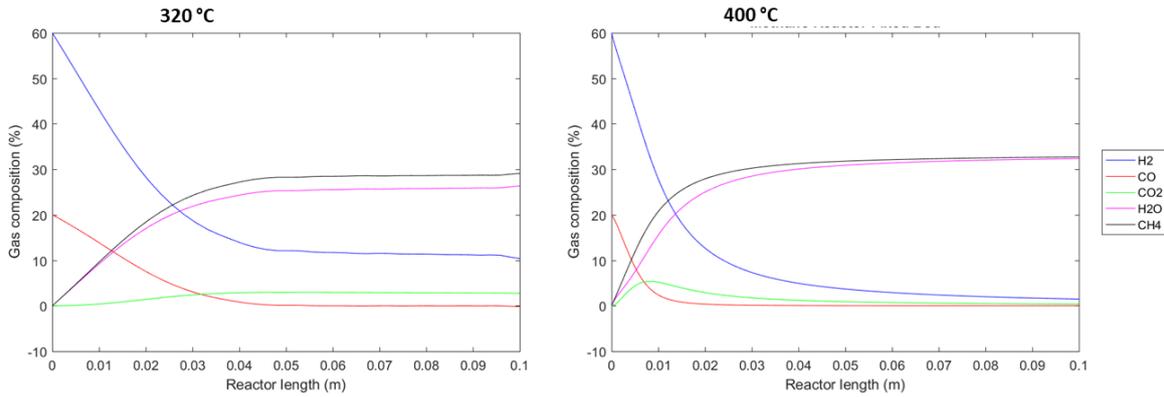


Abbildung 4-55: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen

### 4.5.5 Druckeinfluss

Abbildung 4-56 zeigt den Druckeinfluss auf den Verlauf der Gaszusammensetzungen. Der Referenzfall mit 1.4 bar und ein Fall mit 20 bar wurden simuliert. Die Gaszusammensetzungen am Austritt sind in beiden Fällen gleich. Grund dafür ist, dass, obwohl die Methanisierungsrate mit dem Druck ansteigt, die Rate schon bei 1.4 bar hoch genug war um den vollständigen Umsatz von CO zu ermöglichen. Andererseits war in Kapitel 4.3 auch zu sehen, dass der Druck keinen größeren Einfluss auf die Reaktionsrate der WGS-Reaktion hat, was auch laut Le Chatelier [216] zu erwarten ist. Was an der Form der Verläufe erkennbar ist, ist das bei 20 bar die Kurve bis 0.03 m konvex ist und bei 1.4 bar konkav.

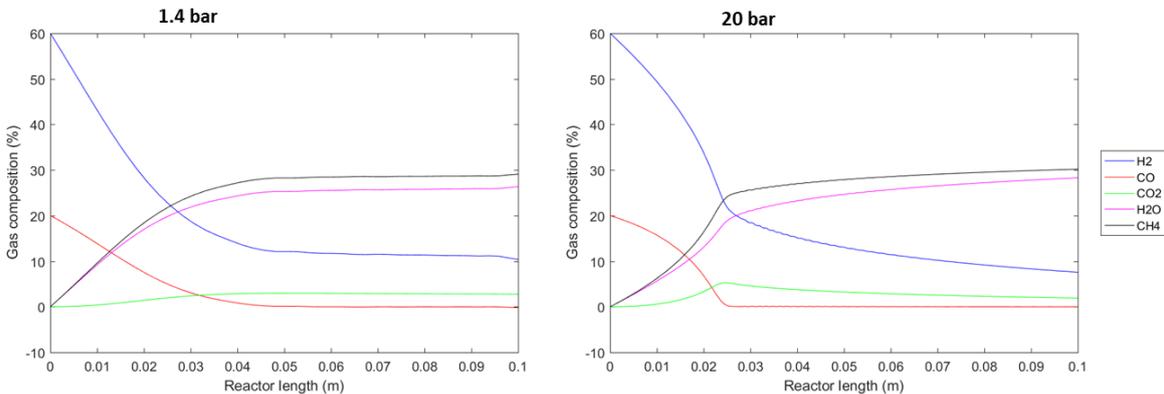


Abbildung 4-56: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Drücken

### 4.5.6 Durchmesser

Der Durchmesser des Reaktors wurde einmal mit 0.02 m (Referenzfall Kopyscinski) und einmal mit 0.45 m (Referenzfall ADAM I-Projekt) variiert und die Ergebnisse wurden in Abbildung 4-57 dargestellt. Das linke Diagramm zeigt einen Durchmesser von 0.02 m und das rechte einen von 0.45 m. Als erstes fällt auf, dass beim größeren Durchmesser die Reaktion viel früher im Reaktor durchgeführt wird, was aufgrund der größeren Querschnittsfläche und daher der größeren Adsorptionsfläche am Katalysator zu erwarten war. Zusätzlich ist auch zu sehen, dass bei diesem Fall der ganze  $H_2$  reagiert und am Reaktoraustritt 4 % mehr Methan als beim kleineren Durchmesser sind. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Vergrößerung des Durchmessers die Reaktorlänge reduziert werden kann und gleichzeitig bis der maximale Umsatz erreicht wird mehr Methan produziert wird. Ein Optimum zwischen Länge und Durchmesser ist zusätzlich noch von der Wärmeübertragung und den Herstellungskosten abhängig.

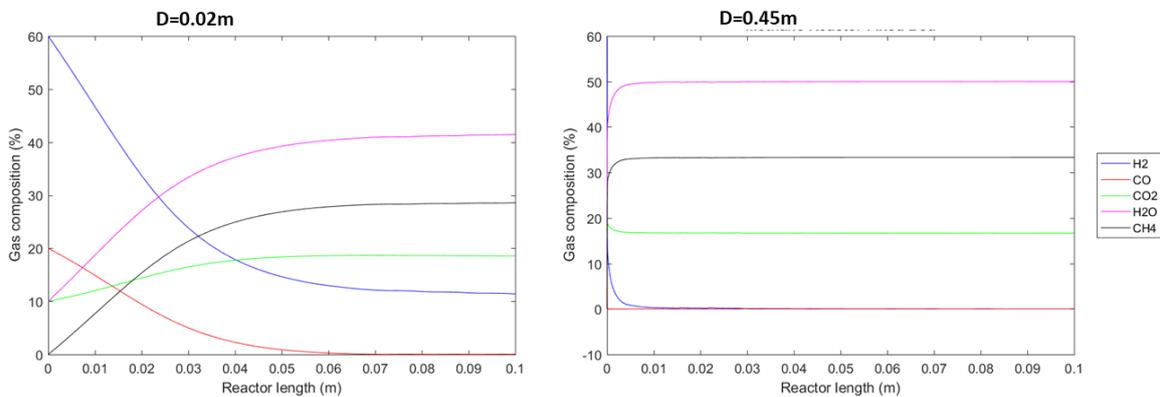


Abbildung 4-57:: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Durchmessern

### 4.5.7 Gaszusammensetzungen

In diesem Kapitel wurden noch zwei andere Betriebsbedingungen simuliert, die in Abbildung 4-58 zu sehen sind. Im linken Diagramm ist eine Gaszusammensetzung bei gleichen Betriebsbedingungen wie der Referenzfall, mit dem Unterschied, dass anstatt 20 %  $N_2$  hier 10 %  $CO_2$  und 10 %  $H_2O$  im Gasgemisch vorhanden sind. Im Vergleich zum Referenzfall (Abb. 4-52) ist der einzige Unterschied, dass die 10 % mehr  $H_2O$  und  $CO_2$  am Eintritt auch am Austritt vorhanden sind. Die  $H_2$ - und  $CH_4$ -Anteile bleiben unverändert. Der Grund ist, dass bei 320 °C die WGS-Reaktion einen geringeren Einfluss hat und das zusätzliche  $CO_2$  nicht in  $CO$  umgewandelt wird.

Das rechte Diagramm ist das Ergebnis der Simulation mit den Parametern und Betriebsbedingungen des Referenzfalls aus Kapitel 4.4.1 (ADAM I-Projekt - Tabelle 4.2). Ein  $CH_4$ -Anteil von 42 % wurde am Austritt des Reaktors berechnet, was um 2 % weniger als beim

Referenzfall aus Kapitel 4.4.1. ist (siehe Abbildung 4.41 und Tabelle 4-4). Dabei ist anzumerken, dass beim Festbettreaktor ein Temperaturanstieg vorhanden war, dagegen wird der Wirbelbettreaktor isotherm gerechnet. Vergleicht man die Werte des Wirbelbettreaktors mit jenen des isothermen Festbettreaktors aus Kapitel 4.4.4. (Tabelle 4.8), sind beim ersteren ca. 6 % mehr CH<sub>4</sub> vorhanden. Daher sind bei gleichen Bedingungen höhere Methanausbeuten beim Wirbelbettreaktor möglich.

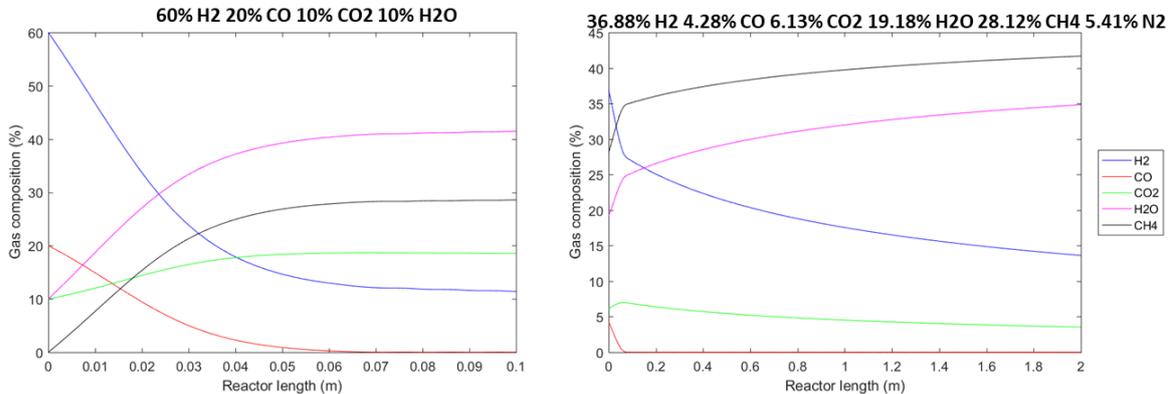


Abbildung 4-58: Verlauf der Gaszusammensetzungen für andere Eintrittsgaszusammensetzungen

### 4.5.8 CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Als letztes wurde noch die CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit den Betriebsbedingungen und Parametern aus der Tabelle 4-12 simuliert und die Ergebnisse in der Abbildung 4-59 dargestellt. Das rechte Diagramm entspricht dem linken mit anderer Achsenskalierung. Wie schon in Kapitel 4.4.9. erwähnt, kann die CO<sub>2</sub>-Methanisierung als lineare Kombination der CO-Methanisierung und WGS-Reaktion modelliert werden. Die Ergebnisse der Simulation entsprechen denen aus dem Kapitel 4.4.9. Der ganze Wasserstoff wird verbraucht und ein CH<sub>4</sub>-Anteil von 55 % ist am Reaktoraustritt vorhanden.

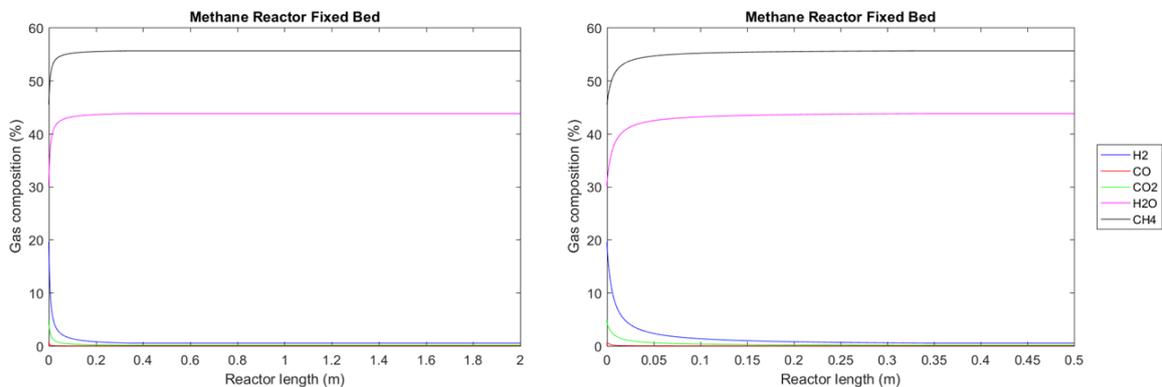


Abbildung 4-59: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Auch für den Wirbelschichtreaktor kann daher die CO<sub>2</sub>-Methanisierung als lineare Kombination der CO-Methanisierung und WGS-Reaktion modelliert werden.

## 4.6 Gesamtsystem

Die Einflüsse von Betriebsbedingungen wurden für die einzelnen Teilsysteme in den vorherigen Kapiteln untersucht. Diese Teilsysteme wurden nun zu einem Gesamtsystem verbunden und simuliert mit dem Ziel, die besten Bedingungen für eine maximale Methanausbeute zu finden. Gaszusammensetzungen bestehend aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  und  $N_2$  wurden betrachtet. Dabei wurden alle möglichen Kombinationen für die Gasanteile in 10-Prozent Schritten gebildet. Insgesamt haben sich 3003 verschiedene Simulationsfälle ergeben. Für jede Gaszusammensetzung wurde der Strom von null bis zu einem Maximalstrom mit 10 Stützpunkten variiert. Dies wurde für den SOFC- und SOEC-Betrieb gemacht zu einer Gesamtanzahl von 60060. Als der maximale Strom wurde für beide Betriebe willkürlich ein solcher Wert genommen, dass bei einem 100 %  $H_2$ -Anteil (SOFC) bzw. 100 %  $H_2O$ -Anteil(SOEC) 70 % umgesetzt werden. Der benötigte Maximalstrom ist also immer Proportional zum Volumenstrom. Unter Annahme einer mittleren Stromdichte von  $0.5 \text{ A/cm}^2$  ergibt sich daraus auch die benötigte aktive Fläche der Zelle. Nach dem RSOC-System tritt das Gas in den Methanisierungsreaktor ein. Wegen der enormen benötigten Rechenzeiten für die Simulation des Festbett- und Wirbelbettreaktors für alle 60060 Fälle wurde zuerst der Datenumfang reduziert. So wurden zum Beispiel alle Fälle, wo kein bzw. ein kleiner Anteil von  $CO$  und  $CO_2$  im Gasgemisch vorhanden war, für die weitere Simulation ausgeschlossen. Analog erfolgte dies auch für niedrige  $H_2$ -Anteile. Damit wurde der Datenumfang auf ein Drittel reduziert. Eine weitere Bedingung für die Reduktion des Datenumfanges war ein Plausibilitätscheck. So wurden zum Beispiel für den SOEC-Betrieb Gaszusammensetzungen, die schon am Anfang hohe  $H_2$ -Anteile und  $CO$ -Anteile haben, ignoriert, da es in der Praxis nicht sinnvoll wäre, Gase mit hohen Brennstoffanteilen als Elektrolysezelle anstatt Brennstoffzelle zu betreiben. Analog gilt dies beim SOFC-Betrieb für Gase mit sehr niedrigen Brenngasanteil. Um die Simulationszeit zusätzlich zu senken, wurde der Festbettreaktor zuerst isotherm simuliert, da die Energiegleichung die Simulationszeiten um Faktor 20 verlängert. In Kapitel 4.5.7. wurde für den Referenzfall gesehen, dass ein Wirbelbettreaktor nur um 2 % niedrigere Werte als der Festbettreaktor mit Energiegleichung berechnet hat. Deswegen wurden zuerst Gaszusammensetzungen mit den höchsten Methanausbeuten beim Wirbelbettreaktor und isothermen Festbettreaktor ermittelt und anschließend nur diese mit den höchsten Werten nochmal mit Berücksichtigung der Energiegleichung berechnet. Die Reaktorgeometrie hat sich auch über den Volumenstrom ergeben, so dass eine Raumgeschwindigkeit (Quotient aus Volumenstrom und Reaktorvolumen) von 4000/Stunde vorhanden ist. Ein Verhältnis der Reaktorlänge zum Durchmesser von 5 wurde gewählt. Beide sind im Bereich typischer Werte aus der Literatur. [34, 84]

Weitere wesentliche Parameter für den Betrieb sind die Temperatur der Brennstoff-/Elektrolysezelle, die Temperatur im Reaktor und der Reaktordruck. Die Temperatur des RSOC wurde mit 700, 800 und 900 °C variiert. Die Reaktortemperatur wurde zwischen 300 und 400 °C variiert. Die Simulation erfolgte bei 1, 10 und 27 bar Reaktordruck. Die Simulationsergebnisse für den Festbett- und Wirbelschichtreaktor sind in den Tabellen 4-14 und 4-15 angegeben. Angegeben ist jene Gaszusammensetzung vor der Elektrolyse, bei der nach der Methanisierung der höchste Methananteil vorhanden ist.

Die Methananteile am Reaktoraustritt liegen zwischen 45 und 50 %. Der restliche Anteil ist bei der Methanisierung erzeugter H<sub>2</sub>O. Der höchste Anteil wurde für den Wirbelschichtreaktor bei 1 bar Reaktordruck und 400 °C Reaktortemperatur mit 58 % für die Gaszusammensetzung 60 % H<sub>2</sub>, 10 % CO, 10 % CO<sub>2</sub>, 20 % H<sub>2</sub>O berechnet. Dieser Anteil war um 8 % höher als bei allen anderen Gaszusammensetzungen und Betriebsbedingungen, deswegen handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen Ausreißer. Der Grund liegt bei der Reaktionsrate, die eine Funktion der Temperatur, Gaszusammensetzung und des Druckes ist. Wie schon in Kapitel 4.3 diskutiert, wurden die Raten verschiedener Autoren bei der Ermittlung an experimentelle Daten gefittet, deswegen kann es bei Abweichungen der Parameter zu Ausreißern kommen. Die zweithöchsten Methananteile liegen für den Wirbelschichtreaktor bei 50 %. Bei fast jeder Kombination der Betriebsbedingungen waren die höchsten Methananteile bei einer anderen Gaszusammensetzung. Es fällt aber auf, dass bei allen Gaszusammensetzungen das Verhältnis H<sub>2</sub>:C im Bereich zwischen 3 und 4 lag. Dies wurde erwartet, da das stöchiometrische Verhältnis der Methanisierungsreaktion 3 ist. Daher ist es am besten leicht überstöchiometrische Gaszusammensetzungen zu verwenden. Ein weiterer Vorteil der hohen H<sub>2</sub>:C Verhältnisse ist auch eine geringere Gefahr von der Bildung von Kohlenstoffablagerungen an der Katalysatoroberfläche durch die Boudouard-Reaktion. Dies wurde auch von Zhang [39] experimentell bestätigt. [34, 39] Die Temperatur bei der Elektrolyse hatte einen größeren Einfluss nur bei den Wirbelschichtreaktor mit 300 °C Reaktortemperatur. Bei dem Fall mit 900 °C RSOC-Temperatur ist 4 % mehr Methan am Reaktoraustritt als bei jenem mit 700 °C. Der Grund liegt bei der Wasser-Gas-Shift-Reaktion, die in diesem Fall zu dem am besten geeigneten H<sub>2</sub>:CO Verhältnis beiträgt. Bei den anderen Betriebsfällen ist kein Einfluss der RSOC-Temperatur zu sehen. Die Methananteile bei 350 °C Reaktortemperatur sind wesentlich (ca. 5 %) höher als bei 300 °C. Der Grund liegt einerseits bei der höheren Reaktionsrate der Methanisierung und andererseits auch bei der höheren Reaktionsrate für die gleichzeitig ablaufende Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Mit der WGS-Reaktion kann CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu CO (und Wasser) reagieren, das erzeugte CO reagiert mit H<sub>2</sub> zu Methan. Diese Ergebnisse sind mit den experimentellen Ergebnissen von Zhang [39], der über einen verstärkten Einfluss der WGS-Reaktion bei Temperaturen ab 370 °C berichtet, vergleichbar. Bei einer weiteren Erhöhung der Reaktortemperatur zu 400 °C ist der Methananteil im gleichen Bereich als bei den Fall mit 350

## 4 Simulationsergebnisse

Tabelle 4-14: Ergebnisse der Simulation des Festbettreaktors

Temperatur RSOC [°C]	Temperatur Reaktor [°C]	Reaktordruck [bar]	Gaszusammensetzung [%]	Methananteil [%]
700	300	27	20 % H <sub>2</sub> , 20 % CO, 50 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	43.51
700	350	27	30 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O	49.88
700	400	27	10 % H <sub>2</sub> , 20 % CO <sub>2</sub> , 60 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	49.87
800	300	27	40 % H <sub>2</sub> , 20 % CO <sub>2</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	43.55
800	350	27	50 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O	47.86
800	400	27	30 % H <sub>2</sub> , 20 % CO <sub>2</sub> , 40 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	48.11
900	300	27	10 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 60 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	43.58
900	350	27	20 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	32.11
900	400	27	30 % H <sub>2</sub> , 20 % CO <sub>2</sub> , 40 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	48.12
800	300	1	30 % H <sub>2</sub> , 20 % CO, 40 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	24.78
800	300	10	30 % H <sub>2</sub> , 20 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 40 % H <sub>2</sub> O	37.65
800	400	1	40 % H <sub>2</sub> , 30 % CO, 30 % H <sub>2</sub> O	1.84
800	400	10	40 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 20 % CO <sub>2</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O	10

Tabelle 4-15: Ergebnisse der Simulation des Wirbelschichtreaktors

Temperatur RSOC [°C]	Temperatur Reaktor [°C]	Reaktordruck [bar]	Gaszusammensetzung [%]	Methananteil [%]
700	300	27	30 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 20 % CO <sub>2</sub> , 40 % H <sub>2</sub> O	44.71
700	350	27	30 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O	50.03
700	400	27	10 % H <sub>2</sub> , 20 % CO <sub>2</sub> , 60 % H <sub>2</sub> O, 10 % CH <sub>4</sub>	50.01
800	300	27	20 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 20 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O	45.35
800	350	27	50 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O	50.03
800	400	27	30 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O	50.00
900	300	27	50 % H <sub>2</sub> , 20 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 20 % H <sub>2</sub> O	48.77
900	350	27	30 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O	50.03
900	400	27	30 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> O	50.00
800	300	1	30 % CO, 70 % H <sub>2</sub> O	46.20
800	300	10	40 % H <sub>2</sub> , 30 % CO <sub>2</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O	47.75
800	400	1	60 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 20 % H <sub>2</sub> O	58.26
800	400	10	50 % H <sub>2</sub> , 10 % CO, 10 % CO <sub>2</sub> , 30 % H <sub>2</sub> O	50.01

°C. Der Grund ist, dass die Reaktionsraten schon bei 350 °C hoch genug sind um den ganzen H<sub>2</sub> und CO zu Methan umzusetzen. Daher ist eine Temperaturerhöhung aus dieser Sicht nicht sinnvoll. 350 °C liegt an der oberen Grenze des optimalen Bereichs für die Wirkung Ni-basierter Katalysatoren laut Dace et al [202], deswegen ist auch bezüglich der Katalysator-Aktivität eine Temperaturerhöhung nicht günstig. Da die Methanisierungsreaktion stark exotherm ist, muss der Reaktor gekühlt werden, um die Betriebstemperatur konstant halten zu können. Die Abwärme des Reaktors kann für die Erhitzung der Gase vor der RSOC verwendet werden. [189]

Bei den Festbettreaktor ist ein starker Druckeinfluss zu sehen, wo die Methananteile mit den Druck steigen. Bei den Wirbelschichtreaktor ist der Einfluss auf den Methananteil gering, da die Reaktionsrate schon bei niedrigen Drücken hoch genug ist um den vollständigen Umsatz zu ermöglichen. Den Festbettreaktor ist daher besser bei höheren Drücken zu betreiben, wobei bei den Wirbelschichtreaktor niedrigere Drücke ausreichend sind. Bei niedrigeren Drücken ist beim Festbettreaktor eine höhere Gefahr der Umkehr der Reaktionsrichtung der Methanisierungsreaktion. [52] Bei der Simulation mit 1 bar Druck und 400 °C wurde laut Modell mit Festbettreaktor der ganze Methan reformiert und es blieb nur 1 % übrig.

Der höchste Methananteil mit dem Festbettreaktor war mit 49.88 % bei 700 °C RSOC-Temperatur, 350 °C Reaktortemperatur und 27 bar Reaktordruck. Die verwendete Gaszusammensetzung war 30 % H<sub>2</sub>, 10 % CO, 10 % CO<sub>2</sub>, 50 % H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>:C=4).

Bei den Wirbelschichtreaktor war der höchste Anteil, mit Ausnahme des oben diskutierten höchstwahrscheinlichen Ausreißers, 50.03 % bei 350 °C Reaktortemperatur und 27 bar Reaktordruck. Die RSOC-Temperatur hatte keinen Einfluss auf den Methananteil, es änderte sich jedoch die Anfangsgaszusammensetzung bei der der höchste Anteil erreicht wird. Die Gaszusammensetzungen waren 30 % H<sub>2</sub>, 10 % CO, 10 % CO<sub>2</sub>, 50 % H<sub>2</sub>O und 50 % H<sub>2</sub>, 10 % CO, 10 % CO<sub>2</sub>, 30 % H<sub>2</sub>O. Der Anteil bei 10 bar ist mit 50.01 % nur um 0.02 % niedriger als bei 27 bar. Man sieht das bei den Festbett- sowie den Wirbelschichtreaktor bei der gleichen Gaszusammensetzung (30 % H<sub>2</sub>, 10 % CO, 10 % CO<sub>2</sub>, 50 % H<sub>2</sub>O) die höchsten Anteile am Reaktoraustritt vorhanden waren. In allen Fällen wurden Umsatzraten des CO im Bereich 99.5 % erreicht.

Durch die Annahme einer konstanten Raumgeschwindigkeit im 4000/h Bereich war ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktorleistung und Reaktorvolumen vorhanden. Mit steigendem Volumenstrom (bzw. Leistung) stieg auch die Reaktorlänge um den vollständigen Reaktionsablauf zu ermöglichen. Daher sind die in den Tabellen 4-14 und 4-15 angegeben Methananteile von dem Eintrittsvolumenstrom (bzw. der Reaktorleistung) unabhängig. In der Praxis ist es aufgrund der exothermen Methanisierungsreaktion schwer, den Reaktor isotherm zu betreiben. Die Festbettreaktoren müssen gekühlt werden und werden oft in Stufen mit Zwischenkühlung ausgelegt. Es besteht die Gefahr der Entstehung lokaler Hot Spots im Reaktor, die den Katalysator zerstören können. [223] Der Wirbelschichtreaktor dagegen ermöglicht durch

die stark turbulente Strömung einen guten Wärmeabtransport und kann isotherm betrieben werden. Deswegen werden besonders bei Großanwendungen bei stark exothermen Reaktionen vorwiegend Wirbelschichtreaktoren verwendet. [34] Der Nachteil des Wirbelschichtreaktors ist die Abrasion und Beschädigung der Katalysator-Teilchen und des Reaktorinneren durch die strömenden Katalysator-Teilchen. [223] Über die Jahre wurden für beide Reaktortypen Projekte in verschiedenen Leistungsbereichen realisiert. Einige der bekanntesten Prozesse für die Methanisierung in einem Festbettreaktor sind der Lurgi-, TREMP-, HICOM- und Linde-Prozess. [34] Nach erfolgreichen Pilotkraftwerken in Österreich und Südafrika (1960, 1970), wurde für den Lurgi-Prozess ein gewerbliches Kraftwerk in den USA in 1984 in Betrieb genommen. Im Rahmen des Adam und Eva Projektes wurde als Kooperation des Forschungszentrums Jülich, Rheinischer Braunkohlenkraftwerke und Haldor Topsoe der TREMP-Prozess entwickelt. Die Reaktorleistungen waren in Bereich 0.3 MW beim ADAM I Projekt und 5.4 MW bei dem ADAM II Projekt. [34] Ein halbkommerzielles Kraftwerk in MW-Bereich wurde für den HICOM-Prozess in Schottland aufgestellt. Die Methanisierung erfolgte in mehreren Stufen. Die Temperaturen waren bei allen Projekten im Bereich 300-600 °C. Die Reaktordrücke waren zwischen 18 und 30 bar. [223] In diesem Bereich liegt auch der optimale Druck laut Simulation. Beispiele für die Methanisierung in einem Wirbelschichtreaktor sind unter anderen die Comflux- und BiGas-Konzepte. [34, 223] Das Comflux-Konzept wurde von Thyssengas und der Universität Karlsruhe entwickelt und ein Pilotkraftwerk mit 20 MW Leistung in den 1980ern betrieben. Das Paul Scherrer Institut revitalisierte das Konzept in 2004 mit einer 10 kW Einheit. Das Konzept wurde 2009 in ein 1 MW Kraftwerk (Güssing, Österreich) skaliert (Up-Scale). [223] Die Betriebsbedingungen des Wirbelschichtreaktors aus der Simulation liegen im Bereich der verwendeten Reaktortemperaturen (300-500 °C) und Reaktorrücke (20-60 bar) beim Comflux-Projekt. [223] Die bei der Simulation sich als optimal ergebenden Reaktortemperaturen und Drücke befinden sich damit in typischen Bereich für den Betrieb von sowie Festbett- als auch Wirbelschichtreaktoren und sind daher technisch realisierbar. Die Reaktortemperatur liegt auch noch im optimalen Bereich für die Aktivität kommerziell verfügbarer Nickel-Katalysatoren. [202]

## 5 TECHNO-ÖKONOMISCHE ANALYSE

In diesem Kapitel wird eine techno-ökonomische Analyse basierend auf den Simulationsergebnissen des Gesamtsystems RSOC-Methanisierung durchgeführt. Die Ziele einer solchen Analyse sind die Untersuchung der ökonomischen Realisierbarkeit für ein technisches Projekt, die Abschätzung der Geldflüsse über die ganze Lebensdauer des technischen Systems, die Untersuchung der Möglichkeiten bezüglich Scale-Up zu Großanlagen, der Vergleich mehrerer konkurrierender Technologien bezüglich der Wirtschaftlichkeit usw. Generell besteht sie aus einer Kostenanalyse sowie der Analyse des zu erwartenden Gewinnes bzw. Nutzens. Zusätzlich können auch Risikoanalysen durchgeführt werden. Es gibt verschiedene Methoden zur Kostenabschätzung wie zum Beispiel die statische Kostenrechnung, die Annuitätenmethode, Cash-Flow-Tabellen oder Rendite. [189]

### 5.1 Modell und Komponenten

Drei Fälle werden in dieser Arbeit bezüglich der Anlagengröße behandelt: Kleinanwendungen im 1 und 100 kW Bereich und eine Großanwendung im 1.5 MW Bereich. Die Tabelle 5-1 enthält Auslegungsziele bezüglich Leistung und Kosten für eine Klein- und Großanwendung.

Tabelle 5-1: Auslegungsziele bezüglich Leistung und Kosten für eine Klein- und Großanwendung [189]

Auslegungsziel	Kleinanwendung	Großanwendung
Leistung	100 kW	> 10 – 250 MW
Energie	1 MWh	100 MWh – 500 GWh
Gesamtwirkungsgrad	80 %	80 %
Kosten bei 10 Jahren Lebensdauer (\$/kW)	1340	820
Kapitalkosten (\$/kWh)	150	150
Lebensdauer	5000	5000

Die Energieflüsse können vereinfacht mit einem Sankey-Diagramm wie in Abbildung 5-1 dargestellt werden. 70 % der elektrischen Energie werden durch die Elektrolyse in chemische Energie in Form von Brenngas umgesetzt, die anderen 30 % betragen Wärmeverluste. Typische Werte für die Elektrolyse sind im Bereich 70-80 %. Analog treten auch bei der Methanisierung Wärmeverluste auf, so dass bei einem typischen Methanisierungswirkungsgrad von 78 % nur 55 % der elektrischen Energie in chemische Energie des Erdgases umgewandelt werden. Die Wärme aus dem Reaktor und der Elektrolysezelle kann für andere Anwendungen genutzt werden. [199]

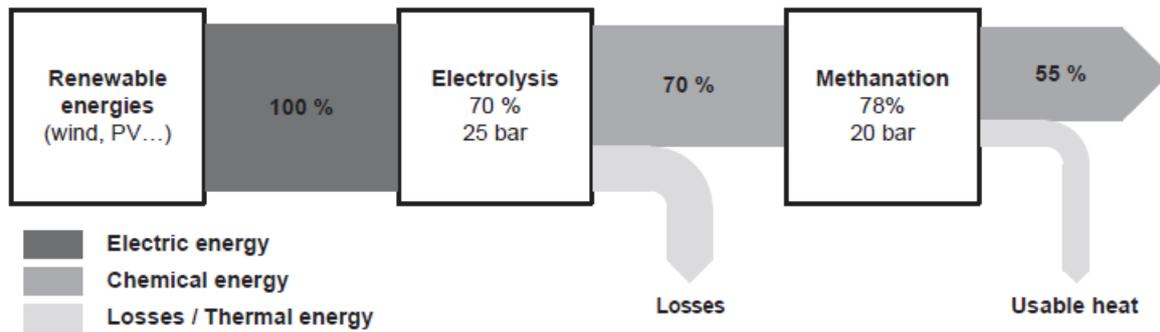


Abbildung 5-1: Sankey-Diagramm für ein System mit Elektrolyse und Methanisierung [199]

## 5.2 Kostenschätzung

Die Kosten lassen sich in zwei große Bereiche einteilen: Investitionskosten und Betriebskosten. Zu den Investitionskosten zählen neben den Kosten für die eigentliche Infrastruktur und die Komponenten des Systems auch alle Kosten für Planung, Expertenberatung, Erstellung der Dokumentation sowie die auf die Investition bezogenen jährlichen Kosten (z.B. Miete, Lizenzen, Beratung...). Laut M. Lauer [196] können Kosten für Planung und Expertenberatung bei schon etablierten Technologien 5 % der gesamten Investitionskosten ausmachen. Bei neuen Technologien kann dieser Wert auf 20 % steigen.

Zur Gruppe der Betriebskosten zählen, neben den offensichtlichen Stromkosten (SOEC-Betrieb) und Gaskosten (SOFC-Betrieb) auch die Kosten für Personal, Wartungskosten, Software-Lizenzen, Kosten zur Abgasentsorgung etc.

Eine der Herausforderungen bei der Kostenanalyse ist es, allgemeine Kostenfunktionen für Komponenten zu ermitteln, da diese mit der Systemgröße nicht skalieren und auch stark von den Produktionsmengen abhängig sind. Eine Komponente, die massenproduziert wird, hat viel niedrigere Kosten als Spezialausführungen in kleineren Mengen. [189]

### 5.2.1 RSOC-System

Aufgrund des Neuheitsgrades und der niedrigen Präsenz am Markt ist es schwer, die Kosten für RSOC-Systeme mit hoher Genauigkeit zu prognostizieren. Dabei werden für die grobe Abschätzung die in den letzten Jahren immer mehr verbreiteten SOFC-Systeme herangezogen. Verschiedene Kosten (normalerweise auf die Nennleistung bezogen) sind für verschiedene Leistungsbereiche zu finden. So ist laut Literatur[189] für ein System mit einem Stack mit 2 MW Leistung ein Preis im Bereich 419-499 \$/kW zu erwarten. Die Kosten nur für das Stack liegen bei 139-203 \$/kW. Wendel [189] nimmt in seiner Dissertation einen Stackpreis von 200 \$/kW an, mit zusätzlichen 8 \$/kW für die Montage. [201]

Für den Kompressor und die Turbine an der Luftseite wurden Kosten von 168 \$ pro kW Kompressorleistung angenommen. Für die Brenngasseite wurde ermittelt, dass 13 % der Kosten

für die Luftseite für die Turbomaschinen anfallen. 32 \$ pro kW an Wärmebedarf wurden für die Wärmetauscher in der Literatur geschätzt. Die Tabelle 5-2 zeigt die Werte, die von Wendel für ein 250 MW System ermittelt wurden. Die Installationskosten betragen 256.7 Million \$ (1026.7 pro kW). Zusätzlich wurden jährliche Kosten von 41.39M \$ geschätzt. Der Stack selbst beträgt 20 % der Installationskosten. Einen hohen Beitrag zu den Gesamtkosten tragen der Kompressor an der Luftseite (40 M\$) und die Stromumwandler (20 M\$) bei.

Es wurden Kostenfunktionen abgeleitet, die die Skalierung von Kleinanwendung (100 kW) zu Großanwendung (>10 MW) berücksichtigen in Form von:

$$C = C_0 \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)^n \tag{Gl. 5.1}$$

$S$  ist dabei die Größe auf die die Kosten bezogen werden. Typische Bezugsgrößen sind Leistung, Massen-/Volumenstrom oder Geometrie (Flächeneinheit, Volumeneinheit).  $C_0$  sind die Bezugskosten bei der Bezugsgröße  $S_0$ . Der Exponent  $n$  ist der Skalierungsfaktor. [188]

Tabelle 5-2: Kosten einiger für ein RSOC-System nach Wendel für ein 250 MW System [189]

Komponente	Kapitalkosten	
	(M\$)	(\$/kW)
250 MW Stack	50	200
Balance of Stack	0.55	2.2
Luftkompressor	42	168
Kompressor für Brennstoff	5.45	21.8
Wärmetauscher	9	36
AC/DC Umwandler	20	80
Messtechnik	9.25	37
Leitungen und Ventile	8.5	34
Sonstiges	16	64

Die Tabelle 5-3 enthält die Parameter für die Kostenfunktionen in Form der Gleichung 9.1. Die Kosten für den ReSOC Stack sind auf die aktive Fläche des Stacks bezogen und skalieren linear. Die Wärmetauscherkosten sind auf die Heizfläche bezogen und haben einen Skalierungsfaktor von 0.6. Die Kosten für den Gaskompressor und der Expander sind Leistungsbezogen und haben unterschiedliche Skalierungsfaktoren. Der Kompressor auf der Luftseite ist auf den Fördervolumen bezogen. Die Kosten der Erdspeicher (Storage tank) sind in dieser Arbeit nicht relevant. Wendel [188] gibt für die Kostenfunktionen eine Unsicherheit von ±30 % an.

Tabelle 5-3: Kostenfunktionen für das SOFC-System [188]

Komponente	Kostenfunktion (\$)
RSOC Stack	$C_1 = 874 \cdot A_{Stack} [m^2]$
Balance of Stack	$C_2 = 55 \cdot A_{Stack} [m^2]$
Wärmetauscher	$C_3 = 2290 \cdot A_{WT} [m^2]^{0.6}$
Kompressor Brennstoffseite	$C_4 = 8.64e5 \cdot \left(\frac{W [kW]}{1000}\right)^{0.9}$
Luftkompressor	$C_5 = 3.07e5 \cdot \left(\frac{\dot{V} [m^3/s]}{30}\right)^{0.61}$
Expander	$C_6 = 1.6e4 \cdot \left(\frac{W [kW]}{10}\right)^{0.61}$

### 5.2.2 Methanisierungsreaktor

Ähnlich wie für RSOC-Systeme gibt es in der Literatur von verschiedenen Autoren auch für die Reaktoren verschiedene Grobschätzungen der Preise. Was die Aufgabe noch erschwert, ist, dass meist nicht genau angegeben wird, um welchen Reaktortyp es sich handelt und ob zum Preis auch die Leitungen, Ventile, Katalysatoren und weitere Systemkomponenten gezählt werden. Zusätzlich sind die Reaktorpreise auch stark vom Volumen, vom Werkstoff und vom Automatisierungsgrad abhängig. In der Tabelle 5-4 sind einige Kostenfunktionen aufgelistet. Jeder Ansatz hat eine andere Referenzgröße, vom Reaktorgewicht und -volumen zum Massenstrom des Gases und der Leistung.

Tabelle 5-4: Kostenfunktionen für Reaktoren

Ansatz	Einheit	Referenz
$C = 11.57e6 \cdot (V [m^3]/261.3)$	\$	Spallina (2019) [193]
$331.3 \cdot P [kW]$	€	Mancuso (2017) [190]
$C = 7.32e6 \cdot (W [lb]/130000)^{0.6}$	€	Spallina (2016) [214]
$C = 9.54e6 \cdot (P [MW]/1246.06)^{0.67}$	€	Spallina (2016) [214]
$C = 17.05e6 \cdot (M [kg/s]/117.98)^{0.82}$	\$	Spallina (2019) [193]

Bei Systemen bestehend aus Brennstoff-/Elektrolysezellen und Reaktoren, sind die Preise der Zellen um einiges höher. Bei Giglio et al. [204] betrug das SOFC-System 80 % der Gesamtkosten. Das Reaktornetzwerk mit mehreren Reaktoren betrug 14 % der Kosten. Noch größere Unterschiede gab es in der Arbeit von Götz et al. [199], wo die Kosten der Elektrolyse um Faktor 20 höher sind als die der Methanisierung. Oft sind in der Literatur für die Methanisierung nur die Endpreise bezogen auf die Brennleistung des erzeugten Erdgases angegeben, ohne Erwähnung der Reaktoren und anderer Komponenten im System. So nimmt Gassner [225] einen Preis von 175 €/kW Erdgas für eine 14.8 MW-Anlage an. Götz [199] gibt einen Preis von 400 €/kW bei einer 5 MW-Anlage und 130 €/kW Erdgas bei einer Großanlage mit 110 MW an. Bei kleineren Anlagen liegen die Preise im Bereich 500-1000 € pro kW Erdgas; diese könnten aber in Zukunft durch die

verbreitete Anwendung und Serialisierung gesenkt werden. [223] Abbildung 5-2 zeigt die Investitionskosten abhängig von der Anlagengröße (in kW Methan) für chemische und biologische Methanisierung. Ein starker Einfluss der Anlagengröße ist bei Kapazitäten mit weniger als 2 MW Erdgas gegeben. Mit steigender Anlagengröße wird die Steigung der Kurve immer kleiner mit Investitionskosten im Bereich 800-1000 €/kW. Diese Werte sind um Faktor 2 höher als bei Götz [199] oder Gassner [225].

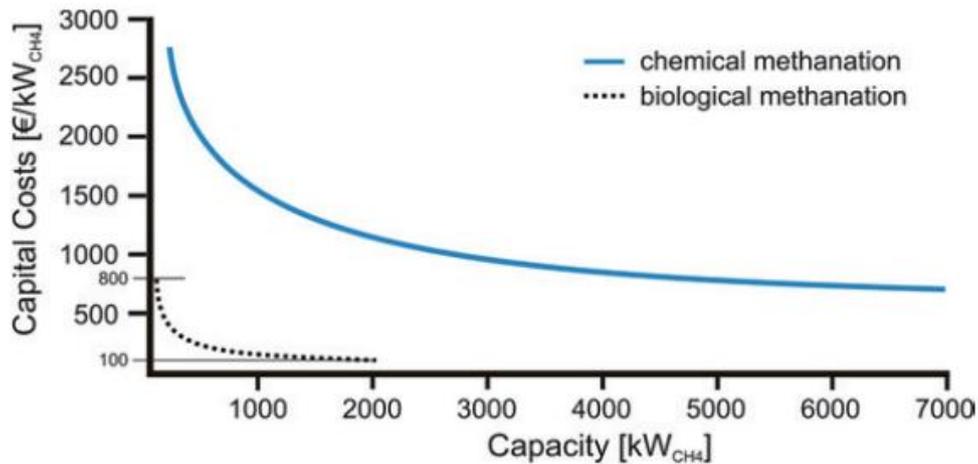


Abbildung 5-2: Investitionskosten für die Methanisierung als Funktion der Anlagenleistung in Form chemischer Energie des Ergases. Die blau Kurve zeigt die chemische Methanisierung. [223]

### 5.2.3 Sonstige anfallende Kosten

Neben den Kosten für das RSOC-System und den Reaktor müssen zusätzlich auch Wärmetauscher, Kompressoren, Expander und Leitungen berücksichtigt werden. Die Kostenfunktionen für die Wärmetauscher und die Turbomaschinen sind in der Tabelle 5-3 zu sehen. Die Skalierung der Wärmetauscher ist bezogen auf die Fläche, auf der der Wärmetausch stattfindet und einem Skalierungsfaktor von 0.6. Der Expander und Kompressor an der Gasseite sind auf die Leistung bezogen mit Skalierungsfaktoren von 0.61 bzw. 0.9. Zusätzlich wurden Kosten für die Infrastruktur und die gesamten Leitungen und Ventile mit jeweils 34 \$/kW laut Thijssen [239] angenommen. Des Weiteren muss der Strom zwischen AC (Stromnetz) und DC (Zelle) umgewandelt werden, deswegen ist noch ein Stromumwandler nötig. Die Kosten liegen zwischen 600 und 790 \$/kW für kleine Systeme im Bereich 100 kW und sinken bis zu 40 \$/kW für Systeme im GW-Bereich. [189]

### 5.2.4 Betriebskosten

Zu den Betriebskosten zählen die Kosten für den Brennstoff (SOFC-Betrieb), Stromkosten (SOEC-Betrieb), Katalysator für den Methanisierungsreaktor, Personalkosten usw. Die Kosten für die Gase und den Strom sind in der Tabelle 5-5 aufgelistet. Zusätzlich wurden laut Wendel [189] variable Kosten mit 0.07 €/kW angenommen.

Tabelle 5-5: Betriebskosten

	Kosten	Einheit	Quelle
Strom	0.1011	€/kWh	[235]
Erdgas	0.034	€/kWh	[234]
Wasserstoff	3	€/kg	[236]
Wasserdampf	5.6	\$/Tonne	[250]
Kohlenmonoxid	64	\$/kg	[249]
Stickstoff	20	\$/kg	[237]
Katalysator	968	€/kg	[232]
Variabel	0.07	€/kW	[189]

Die Personalkosten sind basierend auf eine 550 MW-Anlage mit 16 Angestellten geschätzt. Es wird grob geschätzt, dass die Anzahl der Angestellten mit der Leistung skaliert. Wendel [189] nimmt 0.43 M\$ pro Angestellten an. Der Preis für einen Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator ist laut der Website von Sigma Aldrich [232] bei 96.80 € pro 100 g mit Ni-Anteil im Bereich 60 %. Die Firma Riogen [233] gibt dagegen für 1 kg Katalysator mit 20 % Nickel einen Preis von 1800 \$ an.

### 5.2.5 Gesamtkosten

Um die dynamische Investitionsrechnung durchzuführen, wird zuerst der Kapitalwert der Investitionskosten auf jährlich fließende Zahlungen (sog. Annuitäten) über eine Nutzungsdauer umgerechnet. Dies erfolgt laut untenstehender Gleichung 5.2: [188]

$$C_{j,Annuität} = C_j \cdot \frac{i}{(1 - (1 + i)^{-n})} \quad \text{Gl. 5.2}$$

$n$  ist die Nutzungsdauer. In dieser Arbeit wird ein Wert von 5 Jahren angenommen, was im Bereich einer typischen Lebensdauer für ein Stack liegt.  $i$  ist der Zinssatz und wird mit einem Wert von 0.05 (5 %) angenommen [188, 189]. Da die Kosten für verschiedene Komponenten in verschiedenen Währungen vorkommen (US Dollar \$, Euro €), wurden alle in Euro (€) umgerechnet. Für die Wechselrate wurde der Durchschnittswert der letzten 90 Tage mit 1 \$ = 0.90231 € [242] genommen. Zusätzlich wurden noch die Inflationsraten betrachtet [243, 244] und alle Geldbeträge auf die Geldwerte in 2019 umgerechnet.

Die jährlichen Annuitäten der Gesamtinvestitionskosten berechnen sich als die Summe der Kosten aller Komponenten: [188]

$$Investitionskosten = \sum C_{j,Annuität} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Die Gesamtbetriebskosten bestehen aus den Betriebskosten in SOEC- und SOFC-Betrieb. Die in der Tabelle 5.5 angegebenen Kosten werden mit der Bezugsgröße (Leistung für Strom und Erdgas, Massenstrom für andere Gase) multipliziert und summiert. Schließlich werden die Kosten mit der Betriebsdauer des SOFC- ( $t_{SOFC}$ ) bzw. SOEC-Betriebs ( $t_{SOEC}$ ) in Betriebsstunden pro Jahr multipliziert.

$$\begin{aligned} Betriebskosten = & \left( C_{Erdgas,SOFC} \cdot P[kW] + \sum C_{j,Gase,SOFC} \cdot \dot{m}_j \left[ \frac{kg}{h} \right] \right) \cdot t_{SOFC}[h] \\ & + \left( C_{Strom,SOEC} \cdot P[kW] + \sum C_{j,Gase,SOEC} \cdot \dot{m}_j \left[ \frac{kg}{h} \right] \right) \cdot t_{SOEC}[h] \end{aligned} \quad \text{Gl. 5.4}$$

### 5.2.6 Analyse des Nutzens

Der Nutzen des Systems, der einen Erlös darstellt, ist der erzeugte Strom im SOFC-Betrieb bzw. das erzeugte Methan im SOEC-Betrieb. Strom- und Gaspreise wurden aus der Datenbank von Eurostat (Statistisches Amt der Europäischen Union) entnommen. So betrug der durchschnittliche Strompreis in Österreich für das Jahr 2018 0.1011 €/kWh. [235] Die Gaspreise lagen bei 0.034 €/kWh. [234]

Der Gewinn ermittelt sich als Differenz der Erlöse und der Summe aller Kosten (Betriebs-, Investitionskosten):

$$Gewinn = Erlöse - Investitionskosten - Betriebskosten \quad \text{Gl. 5.5}$$

Um den zyklischen Betrieb zu simulieren wird vereinfacht angenommen, dass alle Gaskomponenten des Gasgemisches am Ende eines Zyklus, also entweder nach dem SOFC-Betrieb oder nach dem SOEC-Betrieb mit nachfolgender Methanisierung, zu Anschaffungspreisen aus der Tabelle 5-5 "verkauft" werden können. Analog werden vor jedem Zyklus die Gase für die gewünschte Gaszusammensetzung neu "gekauft". Dies ist gleich, wie die nach Ende eines Zyklus übrigen Gase wieder für das nächste Zyklus zu verwenden. Es wird angenommen, dass in jedem SOFC-Zyklus die gleiche Gaszusammensetzung für die Leistungserzeugung verwendet wird und in jeden SOEC-Zyklus die gleiche Gaszusammensetzung für die H<sub>2</sub>-Produktion und Methanisierung verwendet wird. Die Erlöse berechnen sich analog zur Gleichung 5.4.

### 5.3 Simulationsergebnisse

Es wurden drei Systeme im 1 kW-, 100 kW- und 1.5 MW-Bereich simuliert. Die Leistungen und Wirkungsgrade sind in der Tabelle 5-6 angegeben. Die Wirkungsgrade und die Betriebsspannung des RSOC-Systems haben für alle drei Systeme vergleichbare Werte. So liegt der Wirkungsgrad des RSOC-Systems bei 67-68 %, was um 10 % niedriger als die erwarteten Werte laut Literatur ist. [188, 189] Die Wirkungsgrade des Reaktors liegen bei 80 % und stimmen mit Werten aus der Literatur überein. [199] Die Zellenspannungen wurden im SOFC-Betrieb so gewählt, dass die Spannung der einzelnen Zellen im Bereich 0.8 V war, um nicht zu nah an den Bereich der U-i-Kennlinie, wo die Spannung mit steigendem Strom aufgrund der hohen Konzentrationsverluste steil abfällt, zu kommen. [189]

Tabelle 5-6: Leistungen und Wirkungsgrade

		1 kW	100 kW	1.5 MW
SOEC	P_el [kW]	1.6051	160.51	1775.4
	P_Fuel [kW]	3.8352	383.52	4294.5
	U [V]	1.1078	1.1078	1.0956
SOFC	P_el [kW]	1.0796	107.96	1208.1
	P_Fuel [kW]	1.9364	193.64	2184.3
	U [V]	0.7815	0.7815	0.7939
	P_Reactor [kW]	3.0598	311.68	3414.3
	Wirkungsgrad RSOC	0.672606	0.672606	0.680466
	Wirkungsgrad Reaktor	0.79782	0.812683	0.79504

Die Geometrie des RSOC-Systems (Zellenanzahl, aktive Fläche) wurde unter Annahme einer mittleren Stromdichte von 0.5 A/cm<sup>2</sup> aus dem Strom bestimmt. Über den nötigen Elektronenstrom wurde auch der zugehörige Durchfluss des Brenngases bestimmt. Für die Geometrie des Reaktors (Länge, Durchmesser) wurde eine Raumgeschwindigkeit von 4000/h und ein Verhältnis der Reaktorlänge zum Durchmesser von 5 angenommen. Die Heizflächen der Wärmetauscher wurden laut folgender Gleichung berechnet: [125]

$$A = \frac{c_p \cdot \dot{m} \cdot \Delta T}{U \cdot \Delta T_{log}} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Für den Wärmedurchgangskoeffizienten U wurde ein typischer Wert von 100 W/(K·m<sup>2</sup>) angenommen. [189]  $\Delta T_{log}$  ist die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz.  $\Delta T$  ist die Temperaturänderung des Gasgemisches im System,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität in J/(kg·K) und  $\dot{m}$  der Massenstrom. Insgesamt sind mehrere Wärmetauscher im System nötig. Zwei Wärmetauscher sind vor der RSOC; einer auf der Gasseite und einer auf der Luftseite. Das Gasgemisch und die Luft müssen auf die Betriebstemperatur der Zelle erwärmt werden. Da die Temperatur des RSOC die des Methanisierungsreaktors übersteigt, muss in einem weiteren

Wärmetauscher die Temperatur des Gasgemisches vor dem Reaktoreintritt gesenkt werden. Ein weiterer Wärmetauscher dient zur Kühlung des Reaktors bei isothermen Betrieb. Um den Druck des Gasgemisches nach der RSOC auf den Reaktordruck zu erhöhen ist zwischen den Komponenten noch ein Kompressor nötig. Für die Kostenabschätzung nach der Kostenfunktion muss die Kompressorleistung berechnet werden.

Die Leistungen für die Kompressoren berechnen sich wie folgt: [216]

$$P = c_p \cdot \dot{m} \cdot T_1 \cdot \left( \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right) / \eta_{is} \quad \text{Gl. 5.7}$$

$\kappa$  ist der Isentropenexponent mit einem typischen Wert von 1.4.  $\eta_{is}$  ist der isentrope Wirkungsgrad und wurde mit 0.75 angenommen. [216]  $p_1$  und  $T_1$  sind der Druck bzw. die Temperatur vor dem Kompressor und  $p_2$  der Druck nach dem Kompressor. Ein weiterer Kompressor ist für die Luftseite nötig. Nach dem Reaktor wird in einem Expander der Druck wieder auf 1 bar gesenkt.

Die berechneten geometrischen Werte, Leistungen und Durchflüsse wurden schließlich in die Kostenfunktionen der Tabellen 5-3 und 5-4 eingesetzt und die Investitionskosten für die drei Systeme berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5-7 zu sehen. Zuerst sind die Investitionskosten aller Komponenten aufgelistet und zu den Gesamtinvestitionskosten summiert. Die aufgerundeten Investitionskosten für ein 1kW-System liegen bei 4500 €, für das 100 kW-System bei 200 000 € und im Millionenbereich mit 1.7 M€ für das MW-System. Für die dynamische Kostenrechnung wurden die Investitionskosten mit der Annuitätenmethode in jährliche Zahlungen umgerechnet. Die Aufteilung der Gesamtinvestitionskosten auf die Kosten der Komponenten ist für 1 kW- und 1.5 MW-Systeme in den Abbildungen 5-3 bzw. 5-4 zu sehen. Für die 1 kW-Anwendung machen die Wärmetauscher ein Drittel der Gesamtkosten aus. Ungefähr ein Viertel der Gesamtkosten beträgt der Luftkompressor. Der Reaktor macht nur 8 % der Kosten aus und das RSOC-System 11 %. Beim 1.5 MW System beträgt der größte Anteil für den Stromumwandler 39 %, gefolgt vom RSOC-Stack mit 24 %. Im Vergleich zur 1 kW-Anwendung macht der Wärmetauscher nur 6 % der Gesamtkosten aus. Der Reaktor und der dafür notwendige Katalysator machen 24 % der Investitionskosten aus. Dieser Unterschied bei den Anteilen erfolgt aufgrund verschiedener Skalierungsfaktoren für die Kostenfunktionen verschiedener Komponenten. Die Genauigkeit der Kostenfunktionen sinkt mit steigender Abweichung von der Bezugsgröße. Insbesondere die Kosten des Stromumwandlers beim 1.5 MW System werden bei dieser Ansatzweise überschätzt. Laut Wendel ist für die Kostenschätzung mit den Kostenfunktionen ein Fehler im Bereich von 30 % vorhanden. Eine Nutzungsdauer von fünf Jahren wurde für die Berechnung der Annuitäten angenommen, was typischen Lebensdauern für RSOC-Systeme und Katalysatoren entspricht. [189, 201]

## 5 Techno-ökonomische Analyse

Tabelle 5-7: Kosten und Erlöse

Kosten [€]	1 kW	100 kW	1.5 MW
RSOC Stack	473.1714	47317.14	394309.5
Balance of Stack	29.77623	2977.623	24813.53
Wärmetauscher	1514.978	24004.15	102619.7
Gaskompressor	20.75313	1334.516	11814.85
Luftkompressor	1099.014	18248.32	80006.93
Stromumwandler	584.6969	58448.03	654048.4
Reaktor	370.8494	16204.59	118175.5
Katalysator	206.629	25845.77	261363.1
Expander	175.0481	2770.092	11852.74
<b>Summe</b>	4474.916	197150.2	1659004
<b>Annuität (5 Jahre)</b>	1034	45537	383187
<b>Betriebskosten</b>	787	78720	878980
<b>Gesamtkosten</b>	1821	124257	1262167
<b>Erlöse</b>	876	88768	981700
<b>Gesamt</b>	-945	-35489	-280467

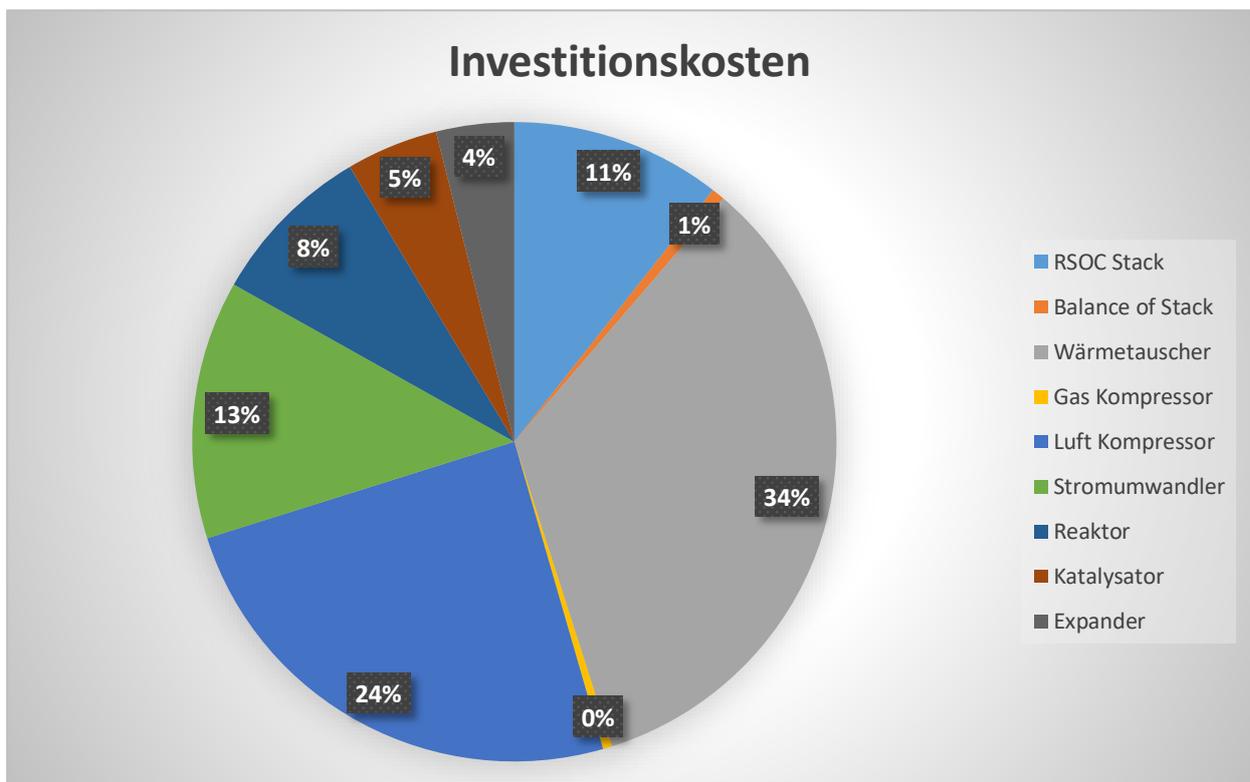


Abbildung 5-3: Einteilung der Investitionskosten für das 1 kW-System

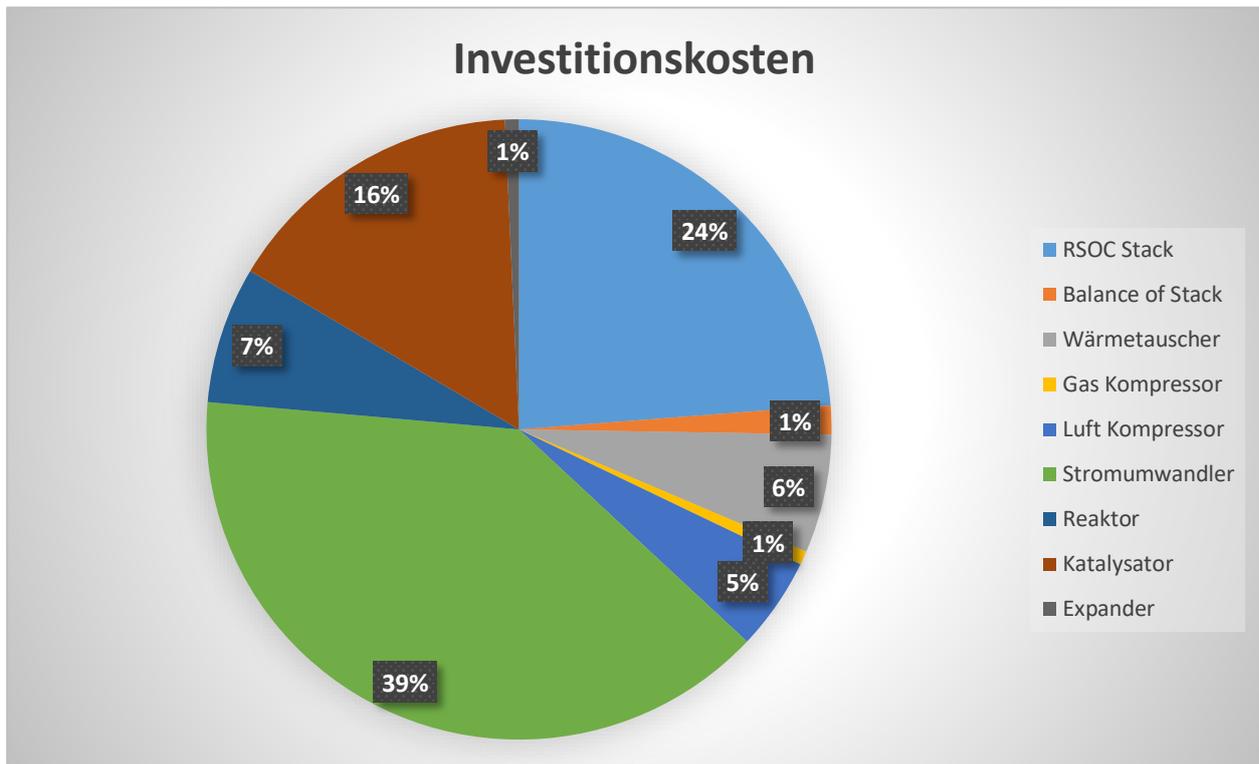


Abbildung 5-4: Einteilung der Investitionskosten für das 1.5 MW-System

Zu den Betriebskosten zählen die Strompreise und die Preise für Gase und für den Wasserdampf. Zusätzlich wurde noch ein Anteil für variable Kosten (z.B. Wartungsarbeiten etc.) dazugezählt. Die Summe der Betriebs- und Investitionskosten ist für alle drei Systeme größer als die Erlöse, deswegen hat das Gesamtsystem einen jährlichen monetären Verlust. Die jährlichen Verluste für das 1 kW-System betragen 945 €, die für das 100 kW-System 35 500 € und die bei der MW-Anwendung 280 000 €. Die Erlöse decken zwar die laufenden Betriebskosten, aber die Annuitäten der Investitionskosten sind zu hoch. Neben der Senkung der Investitionskosten können die Annuitäten auch durch längere Nutzungsdauern gesenkt werden. Die Nutzungsdauern sind besonders bei RSOC-Systemen und Katalysatoren im Methanisierungsreaktor infolge zeitlicher Degradation begrenzt. Die Lebensdauern der Stacks und Katalysatoren können in Zukunft durch bessere Methoden zur Vermeidung von Degradationserscheinungen sowie durch Regenerationsverfahren zur Minderung schon bestehender Degradation wesentlich verlängert werden. Die jährlichen Annuitäten der Investitionskosten als Funktion der Lebensdauer sind in Abbildung 5-5 zu sehen. Die Kosten sinken exponentiell mit der Lebensdauer. Eine fünfjährige Nutzungsdauer wurde in dieser Arbeit angenommen. Es ist zu sehen, dass in diesem Bereich die Steigerung der Lebensdauern einen großen Einfluss auf die Annuitäten und den Verlust haben. Schon eine Steigerung auf eine zehnjährige Lebensdauer, was laut Expertenstudien in den nächsten Jahren erreichbar ist [201], bewirkt eine hohe Absenkung der Verluste. Laut Simulation ist das in dieser Arbeit betrachtete

System erst bei einer Lebensdauer von 27 Jahren profitabel. Aber durch die Weiterentwicklung bestehender und die Entwicklung neuer Technologien,

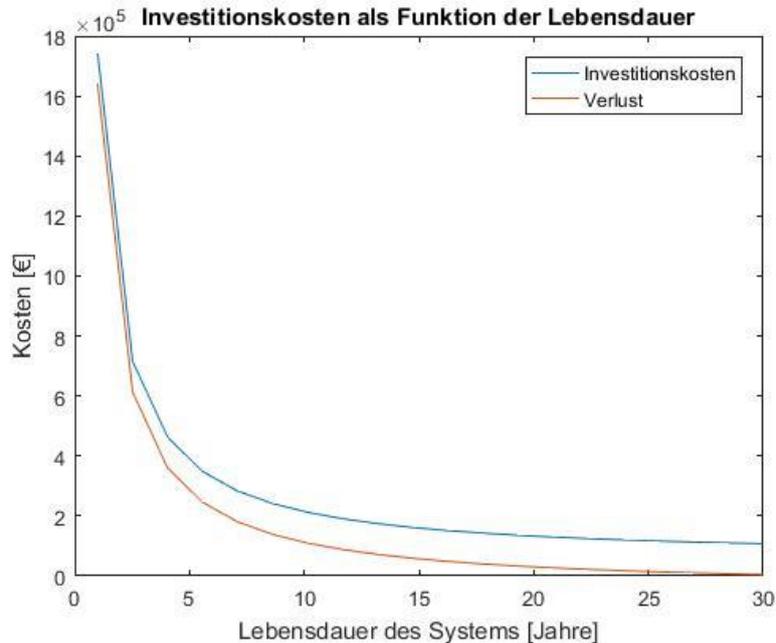


Abbildung 5-5: Investitionskosten als Funktion der Lebensdauer

können neben der Steigerung der Lebensdauer auch die Herstellkosten der Komponenten gesenkt werden. Die Prognosen seitens der Experten lehnen sich auch Richtung starker Verringerung der Investitionskosten für RSOC Stacks in der nahen Zukunft. [201] O. Schmidt et al. [201] haben in 2017 in einer Studie über den zukünftigen Potenzial und der zukünftigen Kosten für SOEC-Stacks fünf Experten aus der Industrie und fünf Universitätsprofessoren befragt. Eine Verdreifachung der Lebensdauer bezüglich der Betriebsstunden (aus 30 000 auf 100 000 – ein Jahr hat 8760 Stunden) wurde für das Jahr 2030 geschätzt. Eine vierfache Absenkung der Investitionskosten eines SOEC-Stacks wurde geschätzt. [201] Die Abbildung 5-6 zeigt die Verläufe der jährlichen Gesamtkosten, bestehend aus den Annuitäten der Investitionskosten und den Betriebskosten, und der Erlöse bezogen auf die Leistung. Die leistungsbezogenen Gesamtkosten und die Erlöse sinken mit steigender Systemleistung. Da die Steigung der Gesamtkosten höher als die der Erlöse ist, sinken auch die leistungsbezogenen Verluste. So ist bei der 100 kW Anwendung der Verlust 400 €/kW und bei der 1.5 MW Anwendung 200 €/kW. Das Diagramm gibt fälschlicher Weise den Eindruck, dass mit weiterer Steigerung der Systemleistung der Verlauf der Verluste den Nullpunkt erreicht und damit zu Profit wird. Dies ist nicht der Fall, da die Steigung der Kurve der Gesamtkosten mit zunehmender Leistung kleiner wird, sodass ab einer gewissen Leistung die Kosten pro Leistung nahezu konstant werden. [189] Die Steigung der Kurve der Erlöse wird damit steiler als die Steigung der Kosten. Dementsprechend steigen ab dieser Leistung die leistungsbezogenen Verluste wieder an. Damit existiert für die leistungsbezogenen Verluste ein Minimum.

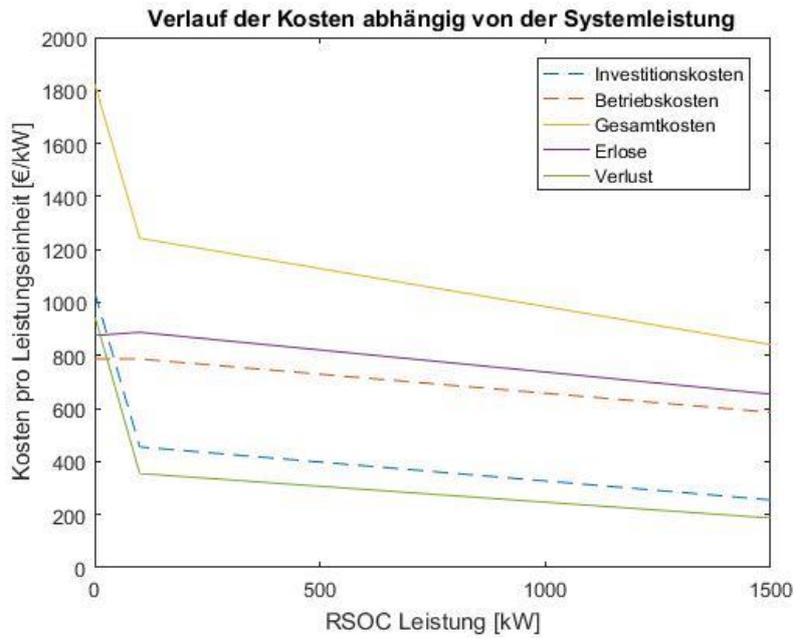


Abbildung 5-6: Jährliche Kosten und Erlöse pro Leistung abhängig von der Systemleistung

Die Betriebskosten können durch die Verwendung von Solar- und Windenergie für die Stromerzeugung anstatt des Stromes aus dem Netz gesenkt werden. Zusätzlich kann die Verlustwärme des SOFC-Systems und des Reaktors aufgrund des hohen Temperaturniveaus zur Heizung genutzt werden. [189]

## 6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden reversible Festoxidbrennstoffzellensysteme mit anschließendem Methanisierungsreaktor untersucht mit dem Ziel, möglichst hohe Methanausbeuten zu erzielen. Dazu wurden Modelle für den Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb, die Reaktionsrate der Methanisierungsreaktion und die Methanisierungsreaktoren entwickelt. Die Modelle wurden in Matlab implementiert und simuliert. Dabei wurden verschiedene Gaszusammensetzungen (bestehend aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  und  $N_2$ ), Temperaturen für das RSOC-System, Reaktortemperaturen und Reaktordrücke verwendet. Die Modelle wurden mithilfe von Referenzfällen mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur validiert. Das Gesamtsystem wurde optimiert um möglichst hohe Methanausbeuten am Reaktorausstritt zu erzielen. Es wurden drei Systeme mit Leistungen im Bereich 1 kW, 100 kW und 1.5 MW untersucht; ebenso wurde eine techno-ökonomische Analyse durchgeführt. Es wurden Kostenfunktionen für die wichtigsten Komponenten des Systems abgeleitet, um die Investitionskosten je nach Systemgröße zu skalieren. Die Simulationsergebnisse werden in weiterer Folge zusammengefasst.

Für die Simulation des Brennstoffzellen- und Elektrolysebetriebs konnten folgende Punkte festgestellt werden:

- Die Modelle beider Betriebsarten liefern vergleichbare Simulationsergebnisse am Zellaustritt mit Ergebnissen aus experimentellen Messungen.
- Das Ausmaß des Temperatureinflusses im Elektrolysebetrieb ist stark abhängig von der Gaszusammensetzung. Der Einfluss ist größer bei Gasen mit ähnlichen Anteilen von  $H_2$  und  $CO$ . Neben der Elektrolyse findet die Wasser-Gas-Shift-Reaktion statt und läuft mit höherer Temperatur in Richtung des Wasserstoffverbrauches und der  $CO$ -Erzeugung.
- Die Modelle sind für verschiedene Leistungsbereiche über eine konstante mittlere Stromdichte leicht skalierbar.

Folgende Schlussfolgerungen konnten für die Simulationsmodelle der Reaktionsraten gezogen werden:

- Momentan gibt es noch keine einheitlichen Reaktionsmechanismen und Modelle für die Methanisierungsreaktion. Die Ansätze für die Modellierung der Reaktionsraten konnten grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: Die erste Gruppe beinhaltet exponentielle Funktionen, die aus einem temperaturabhängigen Arrhenius-Ansatz multipliziert mit den Potenzen der Partialdrücke der Gasanteile zu verschiedenen Exponenten bestehen. Die Exponenten werden mittels Data Fit an Messergebnisse der experimentellen Untersuchungen bestimmt. Diese Modelle sind daher bei Abweichungen von den

Messbedingungen und Messbereichen nicht geeignet. Die zweite Gruppe der Ansätze basiert auf dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für Oberflächenreaktionen und ist komplexer.

- Bei allen Modellen ist ein starker Anstieg der Reaktionsrate mit steigender Temperatur zu beobachten. In der Praxis herrschen jedoch typische Reaktortemperaturen unter 500 °C um die Katalysatordeaktivierung zu vermeiden. Zusätzlich wird bei höheren Temperaturen (>600 °C) der Wasserstoff zusätzlich zur Methanisierung auch bei der WGS-Reaktion verbraucht, was zu niedrigeren Methanausbeuten führt.
- Die Reaktionsraten weisen mit steigendem Druck in kleineren Druckbereichen (1 -5 bar) einen starken Anstieg auf. Mit weiterem zunehmendem Druck wird der Anstieg der Reaktionsrate immer geringer, deswegen lohnt es sich ab Drücken im Bereich 20-25 bar, den Druck nicht weiter zu steigern.
- Die höchsten Reaktionsraten sind bei Gaszusammensetzungen mit den höchsten H<sub>2</sub>-Anteilen und H<sub>2</sub>/CO Verhältnissen im Bereich 3-4. Im Gasgemisch vorhandener Wasserdampf senkt die Reaktionsrate. Bei niedrigen H<sub>2</sub>/CO Verhältnissen ist die Gefahr der Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche vorhanden.
- Die Modelle betrachten nicht andere parallel ablaufende Reaktionen wie die WGS-Reaktion oder die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen.
- Bei Gasen, die CO und CO<sub>2</sub> enthalten, dominiert die CO-Methanisierung.
- Die Reaktionsraten steigen mit zunehmendem Nickelanteil in Ni-basierten Katalysatoren, da dadurch die Anzahl freier Reaktionsstellen gesteigert wird.

Folgendes konnte bei der Simulation der Reaktoren festgestellt werden:

- 1-D-Modelle für einen Festbett- und einen Wirbelschichtreaktor wurden aufgestellt und simuliert. Die Simulationsergebnisse am Austritt des Reaktors sind vergleichbar mit jenen aus der Realität. Beim Modell für den Festbettreaktor findet die Reaktion sprunghaft sofort nach dem Reaktoreinlass statt. Im adiabaten Fall ist auch ein starker Temperaturanstieg aufgrund der exothermen Natur der Reaktion zu sehen. Beim Wirbelschichtreaktor findet die Reaktion langsamer über die Reaktorlänge statt.
- Beim adiabaten Festbettreaktor wurden verschiedene Betriebstemperaturen verglichen. Obwohl die Reaktionsrate für die Methanisierung mit der Temperatur steigt, wurde die höchste Methanausbeute nicht bei der höchsten Temperatur sondern im Bereich 300 °C erzielt. Der Grund dafür ist, dass bei höheren Temperaturen durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion H<sub>2</sub> verbraucht wird. Beim Wirbelschichtreaktor ist mit steigender Temperatur ein kleiner Anstieg im erzeugten CH<sub>4</sub> zu sehen.
- Im Vergleich zwischen isothermem und adiabatem Reaktor ist zu beobachten, dass im ersten Fall das CO<sub>2</sub> im Gasgemisch nicht für die Methanisierung verbraucht wird,

deswegen sind auch kleinere Methananteile im Produktgas vorhanden. Das gleiche Ergebnis wie bei isothermem Betrieb erfolgt auch bei der Simulation des adiabaten Reaktors ohne Berücksichtigung der WGS-Reaktion. Daraus lässt sich schließen, dass im isothermen Fall die typischen Betriebstemperaturen zu niedrig sind, um  $\text{CO}_2$  in CO durch die WGS-Reaktion umzuwandeln.

- Das Modell für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung kann auch als lineare Kombination der CO-Methanisierung und WGS-Reaktion modelliert werden.
- Die Modelle von Zhang, Klose und Kopyscinski in Kombination mit der WGS-Reaktion liefern die besten Ergebnisse bei der Simulation der Reaktoren.
- Die Modelle beider Reaktoren können unter Annahme einer konstanten Raumgeschwindigkeit im Reaktor für verschiedene Volumenströme bzw. Leistungen skaliert werden.
- Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen der Methanisierung und der WGS-Reaktion und deren Temperaturabhängigkeit ist es schwer, generelle Aussagen über die optimalen Gaszusammensetzungen für die maximale Methanausbeute zu treffen.
- Um den Temperaturanstieg im Festbettreaktor zu mindern, gibt es neben der Kühlung noch die Möglichkeit, Inertgas (Stickstoff, Argon) zum Gasgemisch hinzuzufügen. Der Nachteil sind die höheren Druckverluste infolge des größeren Volumenstromes.
- Die Höhe der Rate hatte nur Einfluss auf die Stelle des Reaktors, wo der sprunghafte Anstieg der  $\text{CH}_4$ -Konzentration liegt. Die eigentlichen Gasanteile waren bei verschiedenen Raten am Reaktoraustritt gleich. Für die Zwecke dieser Arbeit waren nur die Austrittsgaszusammensetzungen relevant, aber bei genaueren Betrachtungen und der Reaktorauslegung ist es wichtig die genaue Stelle zu kennen, da dort auch die Temperatur stark ansteigt und lokale Hotspots entstehen.

Bei der Simulation des Gesamtsystems wurde folgendes festgestellt:

- Das Modell des Gesamtsystems ist für verschiedene Leistungsbereiche skalierbar.
- Nach dem SOFC-Betrieb lohnt es sich bei hohen Brennstoffausnutzungen den Methanisierungsreaktor aufgrund der niedrigen  $\text{H}_2$ - und CO-Anteile nicht zu betreiben.
- Es werden Wirkungsgrade des RSOC-Systems im Bereich 67 % erzielt. Der Wirkungsgrad des Methanisierungsreaktors liegt bei 80 %.
- Die höchste Methanausbeute wurde bei Gaszusammensetzungen vor der Elektrolyse mit  $\text{H}_2$ :CO Verhältnissen zwischen 3 und 4 erzielt.
- Die optimalen Temperaturen aus der Simulation waren bei 350 °C. Die Reaktordrücke für den Festbettreaktor sind optimal zwischen 20 und 30 bar. Bei den Wirbelschichtreaktor waren schon bei 10 bar gute Methanausbeuten erzielt. Sowohl die simulierte Reaktortemperatur als auch der Reaktordruck befinden sich im technisch erzielbaren

Bereich. Es wurden schon Pilotkraftwerke in sowohl kW- als auch MW-Bereich bei diesen Betriebsbedingungen in Betrieb genommen.

- Bei Großanwendungen ist aufgrund des besseren Wärmemanagements bei stark exothermen Reaktionen der Wirbelschichtreaktor zu bevorzugen.

Die techno-ökonomische Analyse des Gesamtsystems lieferte folgende Ergebnisse:

- Die Investitionskosten für die Komponenten sind neben der Größenordnung auch stark von den Produktionsmengen und der Verfügbarkeit am Markt abhängig. Meistens können nur grobe Bereiche für die Preise herangenommen werden. Für die Skalierung der Preise für verschiedene Größen müssen Kostenfunktionen abgeleitet werden. Typische Abweichungen im Bereich +/- 30 % gegenüber der Realität sind zu erwarten. Zusätzlich wird bei den Preisen oft nicht genau angegeben, welche Komponenten inkludiert sind (z.B. Leitungen, Ventile, Sensorik etc.).
- Die Investitionskosten werden für die dynamische Kostenrechnung in Annuitäten umgerechnet. Die Nutzungsdauer ist zurzeit seitens der Lebensdauer der RSOC Stacks limitiert. Die Kosten liegen im Bereich 1.7 M€ für das MW-System und 4500 € für das 1 kW-System. Die Aufteilung der Kosten auf die Komponenten ist abhängig von der Systemgröße: So fällt bei 1 kW der größte Anteil auf die Wärmetauscher und bei 1.5 MW auf den Stromumwandler.
- In allen drei simulierten Fällen decken die Erlöse die laufenden Betriebskosten, aber nicht die Annuitäten der Investitionskosten. Um Gewinn zu machen, müssten in Zukunft die Investitionskosten gesenkt und die Nutzungsdauern verlängert werden. Besonders die RSOC-Systeme haben in dieser Hinsicht laut Experten Studie von O. Schmidt et al [201] viel Potenzial.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Modelle für erste Betrachtungen des Gesamtsystems ausreichend sind. Die wesentlichen Einflüsse wie Gaszusammensetzung, Betriebstemperaturen und Drücke können vom Modell gut abgebildet werden. Für weitere Betrachtungen müssten die Modelle auf 2- oder 3-D erweitert werden, um lokale Konzentrations-, Temperatur- und Druckverteilungen zu untersuchen. Bei der Simulation des Gesamtmodells wurden in dieser Arbeit nur der RSOC Stack und der Reaktor betrachtet. Für weitere Betrachtungen in Richtung Prozessoptimierung müssten noch Systemschaltungen mit Berücksichtigung sämtlicher Wärmetauscher, Kompressoren und Expander entwickelt und optimiert werden. Für die Simulation längerer Betriebszeiten müsste noch ein Degradationsmodell für die RSOC und den Reaktor entwickelt werden, um die zeitliche Verschlechterung der Performance zu untersuchen und abzubilden.

## 7 SYMBOLVERZEICHNIS

## Symbole

$\varepsilon$	-	Bed Voidage
$\varepsilon_{mf}$	-	Bed Voidage bei minimaler Fluidisierungsbedingung
$\rho_G$	$\frac{kg}{m^3}$	Gasdichte
$\rho_P$	$\frac{kg}{m^3}$	Katalysatordichte
$\eta$	-	Wirkungsgrad
$\eta_m$	$Pa \cdot s$	Dynamische Viskosität des Gasgemisches
$\nu_{st,i}$	$mol$	Stöchiometrischer Koeffizient der i-ten Gaskomponente
$\varphi_P$	-	Rundheitsfaktor für Katalysatorpartikel
$\omega_{cat}$	$\frac{kg}{m}$	Katalysatormasse über die Reaktorlänge
$A$	$m^2$	Aktive Fläche der Brennstoff-/Elektrolysezelle, Querschnittsfläche des Reaktors
$a$	$\frac{1}{m}$	Spezifische Querschnittsfläche
$C$	€	Kosten
$C_{G,i}$	$\frac{mol}{m^3 \cdot s}$	Konzentration der i-ten Gaskomponente
$C_P$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Molare spezifische Wärmekapazität
$D$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient
$d$	$m$	Reaktordurchmesser
$d_B$	$m$	Blasendurchmesser
$d_P$	$m$	Durchmesser der Katalysatorpartikel
$E_a$	$J$	Aktivierungsenergie
$F$	$\frac{A \cdot s}{mol}$	Faraday'sche Konstante
$\Delta_R G$	$\frac{J}{mol}$	Molare freie Reaktionsenthalpie, Gibbs'sche Enthalpie
$H_U$	$\frac{J}{mol}$	Molarer Heizwert
$\Delta_R H^0$	$\frac{J}{mol}$	Molare Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_B H$	$\frac{J}{mol}$	Molare Bildungsenthalpie
$\Delta_R H$	$\frac{J}{mol}$	Molare Reaktionsenthalpie

## 7 Symbolverzeichnis

---

$I_e$	$A$	Elektrischer Strom
$i_e$	$\frac{A}{cm^2}$	Elektrische Stromdichte
$i$	-	Zinssatz
$K_{eq}$	-	Gleichgewichtskonstante
$K_{G,i}$	$\frac{m}{s}$	Massentransferskoeffizient der i-ten Gaskomponente
$K_i$	-	Adsorptionskonstante der Species i
$k_i$	-	Gleichgewichtskonstante der Teilreaktion i
$L$	$m$	Reaktorlänge
$M$	$\frac{kg}{mol}$	Molmasse
$\dot{N}$	$\frac{mol}{s}$	Molenstrom
$\dot{N}_{vc}$	$\frac{mol}{s}$	Molarer Verlust
$n_i$	$\frac{mol}{s}$	Molenstrom der i-ten Gaskomponente
$\Delta n_O$	$\frac{mol}{s}$	Molenstrom abgegebener Sauerstoff Atome
$P_{el}$	$W$	Elektrische Leistung
$p$	$bar$	Druck
$p_i$	$bar$	Partialdruck der i-ten Gaskomponente
$\dot{Q}$	$W$	Wärmeleistung
$R, R_m$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Gaskonstante
$r_{CH_4}$	$\frac{mol}{kg \cdot s}$	Reaktionsrate der Methanisierungsreaktion
$r_{WGS}$	$\frac{mol}{kg \cdot s}$	Reaktionsrate der Wasser-Gas-Shift-Reaktion
$S$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Molare Entropie
$T$	$^{\circ}C, K$	Temperatur
$\Delta T_{log}$	$K$	Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
$t$	$s$	Zeit
$U$	$\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Wärmeübergangskoeffizient, Wärmedurchgangskoeffizient
$U_{cell}$	$V$	Betriebsspannung
$U_N$	$V$	Nernst-Spannung
$u$	$\frac{m}{s}$	Gasgeschwindigkeit
$u_{mf}$	$\frac{m}{s}$	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit
$\dot{V}$	$\frac{m^3}{s}$	Gasvolumenstrom
$x$	$m$	Koordinate in Längsrichtung des Reaktors

$x_i$	-	Molanteil der i-ten Gaskomponente
$y_i$	-	Molanteil der i-ten Gaskomponente
$z_e$	-	Ladungszahl

## Abkürzungen

RSOC	Reversible solid oxide cell
SOEC	Solid oxide electrolysis cell
SOFC	Solid oxide fuel cell
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisen-Oxid
LSM	Lanthan-Strontium-Mangan-Oxid
WGS	Wasser-Gas-Shift
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid

## 8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer SOFC [Abb 2-1].....	4
Abbildung 2-2: Stapel mehrerer miteinander verbundener SOFCs [Abb 2-2].....	5
Abbildung 2-3: Mikrostruktur der Querschnittsfläche einer SOFC [218].....	7
Abbildung 2-4: Leitfähigkeit im Verhältnis von Temperatur [218].....	8
Abbildung 2-5: Tubulare SOFC [Abb 2-5].....	9
Abbildung 2-6: Monolithische Bauform, wo die Stoffe quer zueinander fließen [218].....	9
Abbildung 2-7: Planare SOFC [218].....	10
Abbildung 2-8: Funktionsweise der SOFC: a) Elektronenfluss b) die Reaktion an der Dreiphasengrenze (TPB-Three Phase Boundary) [92].....	11
Abbildung 2-9: Externes Reformieren [218].....	12
Abbildung 2-10: Internes Reformieren [218].....	12
Abbildung 2-11: Verlauf der Nernst-Spannungen für CO, H <sub>2</sub> und Methan bei verschiedenen Drücken über die Zelltemperatur [241].....	16
Abbildung 2-12: Zeitverlauf der Konzentrationen bei Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung [Abb 2-12].....	20
Abbildung 2-13: Senkung der Aktivierungsenergie durch einen Katalysator [Abb 2-13].....	22
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Mechanismus der heterogenen Katalyse [246].....	24
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung des Mechanismus der heterogenen Katalyse [Abb 2-15].....	24
Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Katalysatoroberfläche [Abb 2-16].....	25
Abbildung 2-17: Verläufe der idealen und tatsächlichen Spannung über die Stromdichte.....	25
Abbildung 2-18: Degradationserscheinungen sichtbar durch das Elektronenmikroskop [69].....	28
Abbildung 2-19: Gleichgewichtszusammensetzung über die Temperatur.....	29
Abbildung 2-20: Dreiecksdiagramm für Kohlenstoffablagerungen [Abb 2-20].....	30
Abbildung 2-21: Schematische Darstellung der Elektrolyse [82].....	31
Abbildung 2-22: U-i-Kennlinie im SOEC- und SOFC-Betrieb [Abb 2-22].....	32
Abbildung 2-23: Funktionsweise eines RSOC Stacks [189].....	33
Abbildung 2-24: Bereiche der Netto-Wärmeerzeugung [189].....	33
Abbildung 2-25: Reaktionsenthalpie (links) und Gleichgewichtskonstante (rechts) für die Methanisierung (dunkle Kurve) und Wasser-Gas-Shift-Reaktion (helle Kurve) [34].....	35
Abbildung 2-26: Gleichgewichtszusammensetzung bei verschiedenen Drücken und Temperaturen [34].....	35
Abbildung 2-27: Reaktionsmechanismus für die Methanisierung [34].....	36
Abbildung 2-28: Optimaler Temperaturbereich, Konversionsrate und Selektivität für.....	37
Abbildung 2-29: Bewertung der technischen und ökonomischen Performance der.....	38
Abbildung 2-30: Reaktorkonzepte [199].....	38
Abbildung 2-31: Typischer Festbettreaktor [Abb 2-31].....	39
Abbildung 2-32: Verschiedene Auslegungsformen (links) und Temperaturverlauf bei mehrstufigem Reaktor (rechts) [Abb 2-32].....	40
Abbildung 2-33: Schema eines Wirbelbett-Reaktors [Abb 2-33].....	40
Abbildung 2-34: Verlauf der Betthöhe und des Druckverlustes über die Geschwindigkeit.....	41
Abbildung 2-35: Schema eines strukturierten Reaktors [177].....	42
Abbildung 2-36: Monolithische Trägerstrukturen [177].....	43
Abbildung 2-37: Wärmetransport beim Festbettreaktor (links) und strukturierten Reactor(rechts).....	43
Abbildung 2-38: Schema eines Gesamtsystems aus RSOC und Methanisierungsreaktor.....	44
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der drei Reaktionen: (I) CO-Methanisierung, (II) Wasser-Gas-Shift, (III) CO <sub>2</sub> -Methanisierung [50].....	59
Abbildung 3-2: Schema eines 1-D-Modells mit axialer Diffusion [34].....	72
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des 2-Phasen-Modells [34].....	75
Abbildung 3-4: Darstellung der Massenerhaltung [34].....	75
Abbildung 3-5: Klassifizierung nach Geldart [34].....	77

Abbildung 3-6: Blasenentwicklung nach Werther [34].....	77
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Gesamtsystems .....	80
Abbildung 4-1: Vergleich Simulation und Messung für den ersten Stack .....	84
Abbildung 4-2: Vergleich Simulation und Messung für den zweiten Stack .....	84
Abbildung 4-3: Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Stromdichten .....	86
Abbildung 4-4: Anteile der Gaskomponenten bei verschiedenen Anfangsgaszusammensetzungen.....	87
Abbildung 4-5: Verlauf der Nernst-Spannung .....	88
Abbildung 4-6 Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen bei a) 0 A/cm <sup>2</sup> (obere Reihe), b) 0.3 A/cm <sup>2</sup> (untere Reihe).....	89
Abbildung 4-7: Ergebnisse der Simulation mit den IEA-Parametern .....	92
Abbildung 4-8: Ergebnisse des 1D-Modells von Xu und Braun [84].....	92
Abbildung 4-9: Gasanteile als Funktion von der Stromdichte für verschiedene Gaszusammensetzungen.....	93
Abbildung 4-10: Verläufe der Nernst-Spannung .....	94
Abbildung 4-11 Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen .....	95
Abbildung 4-12: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links oben und unten) und Drücken (rechts).....	98
Abbildung 4-13: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	99
Abbildung 4-14 Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	100
Abbildung 4-15: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	101
Abbildung 4-16: Reaktionsraten bei verschiedenen Drücken.....	102
Abbildung 4-17: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	103
Abbildung 4-18: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	105
Abbildung 4-19: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	106
Abbildung 4-20: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	108
Abbildung 4-21: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	109
Abbildung 4-22: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	110
Abbildung 4-23: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen.....	111
Abbildung 4-24: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	114
Abbildung 4-25: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	115
Abbildung 4-26: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	116
Abbildung 4-27: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	117
Abbildung 4-28: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	119
Abbildung 4-29: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	120
Abbildung 4-30: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	121
Abbildung 4-31: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	123
Abbildung 4-32: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	124

Abbildung 4-33: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	125
Abbildung 4-34: Reaktionsraten der Methanisierung (links) und WGS-Reaktion (rechts) bei verschiedenen Drücken .....	127
Abbildung 4-35: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	128
Abbildung 4-36: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) für die Methanisierung (oben) und WGS-Reaktion (unten) .....	130
Abbildung 4-37a: Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen (links) und Drücken (rechts) .....	132
Abbildung 4-38: Vergleich verschiedener Modelle im Bereich bis 400 °C (oben) und 600 °C(unten) .....	134
Abbildung 4-39: Vergleich verschiedener Modelle für die CO <sub>2</sub> -Methanisierung .....	135
Abbildung 4-40: Vergleich der Modelle von Schoubye .....	137
Abbildung 4-41: Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge .....	139
Abbildung 4-42: Temperatur (oben) und Druck (unten) über die Länge des Reaktors .....	140
Abbildung 4-43: Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge für die Ansätze von Zhang (oben), Klose (mitte) und Kopyscinski (unten) mit und ohne WGS-Reaktion.....	144
Abbildung 4-44: Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge für die zwei Ansätze von Rönsch mit und ohne WGS-Reaktion .....	145
Abbildung 4-45: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei isothermen Betrieb .....	146
Abbildung 4-46: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei verschiedenen Temperaturen.....	147
Abbildung 4-47: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei verschiedenen Durchmessern und Volumenströmen .....	149
Abbildung 4-48: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge bei verschiedenen Eintrittsgaszusammensetzungen .....	149
Abbildung 4-49: Verlauf der Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge für das CO <sub>2</sub> -Modell von Chiang und Hopper(links) im Vergleich zum CO-Modell in Kombination mit dem WGS-Modell von Zhang(rechts) .....	151
Abbildung 4-50: Messergebnisse (Symbole) und Simulationsergebnisse (Kurve) von Kopyscinski [34] .....	153
Abbildung 4-51: Verlauf der trockenen Gaszusammensetzungen für die Validierung .....	153
Abbildung 4-52: Methanausbeute und Gaszusammensetzung über die Reaktorlänge .....	154
Abbildung 4-53: Verlauf der Gaszusammensetzungen für verschiedene Modelle.....	154
Abbildung 4-54: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei Änderung des Diffusionskoeffizienten .....	155
Abbildung 4-55: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen .....	156
Abbildung 4-56: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Drücken .....	156
Abbildung 4-57: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Durchmessern.....	157
Abbildung 4-58: Verlauf der Gaszusammensetzungen für andere Eintrittsgaszusammensetzungen .....	158
Abbildung 4-59: Verlauf der Gaszusammensetzungen bei der CO <sub>2</sub> -Methanisierung.....	158
Abbildung 5-1: Sankey-Diagramm für ein System mit Elektrolyse und Methanisierung [199]..	165
Abbildung 5-2: Investitionskosten für die Methanisierung als Funktion der Anlagenleistung in Form chemischer Energie des Ergases. Die blau Kurve zeigt die chemische Methanisierung. [223].....	168
Abbildung 5-3: Einteilung der Investitionskosten für das 1 kW-System.....	173
Abbildung 5-4: Einteilung der Investitionskosten für das 1.5 MW-System.....	174
Abbildung 5-5: Investitionskosten als Funktion der Lebensdauer.....	175
Abbildung 5-6: Jährliche Kosten und Erlöse pro Leistung abhängig von der Systemleistung..	176

## 9 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Standardreaktionsenthalpien, Entropien und Gibbs'sche Enthalpien für verschiedene Brenngase für die SOFC [215] .....	16
Tabelle 3-1: Ein-/Ausgangsgrößen und Modellparameter für das SOEC-Modell.....	50
Tabelle 3-2: Ein-/Ausgangsgrößen für das SOFC-Modell .....	52
Tabelle 3-3: Sämtliche Modelle für die Methanisierung.....	54
Tabelle 3-4: Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen [42].....	55
Tabelle 3-5: Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [47] .....	56
Tabelle 3-6: Modellkonstanten [48].....	57
Tabelle 3-7: Gleichgewichtskonstanten, Adsorptionskonstanten, Aktivierungsenergie und Enthalpie [46] .....	59
Tabelle 3-8: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen [50] .....	61
Tabelle 3-9: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [34].....	63
Tabelle 3-10: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [40]..	65
Tabelle 3-11: Kinetische Parameter als Funktion der Temperatur [26].....	65
Tabelle 3-12: Kinetische Parameter als Funktion der Temperatur [27].....	66
Tabelle 3-13: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [38]...	67
Tabelle 3-14: Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur [29] .....	67
Tabelle 3-15: Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [29] .....	67
Tabelle 3-16: Katalysatoren [29].....	68
Tabelle 3-17: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten [31] .....	68
Tabelle 3-18: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [39]...	70
Tabelle 3-19: Gleichgewichts- und Adsorptionskonstanten als Funktion der Temperatur [39, 40, 52].....	71
Tabelle 3-20: Parameter.....	74
Tabelle 3-21: Parameter für die Berechnung der Viskosität abhängig von der Temperatur [34]	79
Tabelle 3-22: Parameter.....	79
Tabelle 4-1: Parameter für die Validierung nach IEA .....	91
Tabelle 4-2: Modellparameter und Betriebsbedingungen des ADAM I Projektes .....	139
Tabelle 4-3: Vergleich Messung und Simulation .....	140
Tabelle 4-4: Vergleich Messung und Simulation .....	141
Tabelle 4-5: Vergleich mit und ohne WGS-Reaktion.....	141
Tabelle 4-6: Ergebnisse der Simulation für einige Modelle .....	142
Tabelle 4-7: Ergebnisse der Simulation für einige Modelle .....	142
Tabelle 4-8: Vergleich adiabater und isothermer Betrieb .....	146
Tabelle 4-9: Simulationsergebnisse für verschiedene Temperaturen.....	147
Tabelle 4-10: Simulationsergebnisse bei Zugabe von inertem N <sub>2</sub> .....	148
Tabelle 4-11: Simulationsergebnisse für verschiedene Durchmesser und Volumenströme ....	148
Tabelle 4-12: Parameter und Betriebsbedingungen für die CO <sub>2</sub> -Methanisierung .....	150
Tabelle 4-13: Parameter und Betriebsbedingungen für die Validierung .....	152
Tabelle 4-14: Ergebnisse der Simulation des Festbettreaktors .....	161
Tabelle 4-15: Ergebnisse der Simulation des Wirbelschichtreaktors.....	161
Tabelle 5-1: Auslegungsziele bezüglich Leistung und Kosten für eine Klein- und Großanwendung [189].....	164
Tabelle 5-2: Kosten einiger für ein RSOC-System nach Wendel für ein 250 MW System [189] .....	166
Tabelle 5-3: Kostenfunktionen für das SOFC-System [188].....	167
Tabelle 5-4: Kostenfunktionen für Reaktoren.....	167
Tabelle 5-5: Betriebskosten .....	169
Tabelle 5-6: Leistungen und Wirkungsgrade .....	171
Tabelle 5-7: Kosten und Erlöse .....	173

**10 LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] M. Linder *et al.*, "A model-based approach for current voltage analyses to quantify degradation and fuel distribution in solid oxide fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 288, pp. 409–418, 2015.
- [2] V. Zaccaria, D. Tucker, and A. Traverso, "A distributed real-time model of degradation in a solid oxide fuel cell, part I: Model characterization," *J. Power Sources*, vol. 311, pp. 175–181, 2016.
- [3] L. Z. Bian, Z. Y. Chen, L. J. Wang, F. S. Li, and K. C. Chou, "Electrochemical performance and carbon deposition of anode-supported solid oxide fuel cell exposed to H<sub>2</sub> and CO fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 20, pp. 14246–14252, 2017.
- [4] V. Subotić, C. Schluckner, J. Mathe, J. Rechberger, H. Schroettner, and C. Hochenauer, "Anode regeneration following carbon depositions in an industrial-sized anode supported solid oxide fuel cell operating on synthetic diesel reformat," *J. Power Sources*, vol. 295, no. x, pp. 55–66, 2015.
- [5] K. Park, S. Yu, J. Bae, H. Kim, and Y. Ko, "Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 16, pp. 8670–8677, 2010.
- [6] V. Zaccaria, D. Tucker, and A. Traverso, "A distributed real-time model of degradation in a solid oxide fuel cell, part II: Analysis of fuel cell performance and potential failures," *J. Power Sources*, vol. 327, pp. 736–742, 2016.
- [7] A. V. Virkar, "A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 713–724, 2007.
- [8] Y. Wang, F. Yoshida, M. Kawase, and T. Watanabe, "Performance and effective kinetic models of methane steam reforming over Ni/YSZ anode of planar SOFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 3885–3893, 2009.
- [9] H. Xu and Z. Dang, "Lattice Boltzmann modeling of carbon deposition in porous anode of a solid oxide fuel cell with internal reforming," *Appl. Energy*, vol. 178, pp. 294–307, 2016.
- [10] H. Sumi *et al.*, "Effect of carbon deposition by carbon monoxide disproportionation on electrochemical characteristics at low temperature operation for solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 10, pp. 4451–4457, 2011.
- [11] V. Subotić, C. Schluckner, and C. Hochenauer, "An experimental and numerical study of performance of large planar ESC-SOFCs and experimental investigation of carbon depositions," *J. Energy Inst.*, vol. 89, no. 1, pp. 121–137, 2016.
- [12] H. Aslannejad, L. Barelli, A. Babaie, and S. Bozorgmehri, "Effect of air addition to methane on performance stability and coking over NiO-YSZ anodes of SOFC," *Appl. Energy*, vol. 177, pp. 179–186, 2016.
- [13] E. M. Ryan, W. Xu, X. Sun, and M. A. Khaleel, "A damage model for degradation in the electrodes of solid oxide fuel cells: Modeling the effects of sulfur and antimony in the anode," *J. Power Sources*, vol. 210, pp. 233–242, 2012.
- [14] V. Subotić *et al.*, "In-situ electrochemical characterization methods for industrial-sized planar solid oxide fuel cells Part I: Methodology, qualification and detection of carbon deposition," *Electrochim. Acta*, vol. 207, pp. 224–236, 2016.
- [15] V. Yurkiv, "Reformat-operated SOFC anode performance and degradation considering solid carbon formation: A modeling and simulation study," *Electrochim. Acta*, vol. 143, pp. 114–128, 2014.
- [16] B. Stoeckl, V. Subotić, M. Preininger, H. Schroettner, and C. Hochenauer, *SOFC operation with carbon oxides: Experimental analysis of performance and degradation*. Elsevier Ltd, 2018.
- [17] B. Stoeckl, V. Subotić, D. Reichholf, H. Schroettner, and C. Hochenauer, "Extensive analysis of large planar SOFC: Operation with humidified methane and carbon monoxide to examine carbon deposition based degradation," *Electrochim. Acta*, vol.

- 256, pp. 325–336, 2017.
- [18] V. Subotić, C. Schluckner, H. Schroettner, and C. Hochenauer, “Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes,” *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 378–386, 2016.
- [19] R. S. Gemmen, M. C. Williams, and K. Gerdes, “Degradation measurement and analysis for cells and stacks,” *J. Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 251–259, 2008.
- [20] J. Kuhn and O. Kesler, “Carbon deposition thresholds on nickel-based solid oxide fuel cell anodes I. Fuel utilization,” *J. Power Sources*, vol. 277, 2015.
- [21] D. Yan *et al.*, “Degradation analysis and durability improvement for SOFC 1-cell stack,” *Appl. Energy*, vol. 175, 2016.
- [22] C. Schluckner, V. Subotić, V. Lawlor, and C. Hochenauer, “CFD-simulation of effective carbon gasification strategies from high temperature SOFC Ni–YSZ cermet anodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 7, 2017.
- [23] J. Stevenson, G. Maupin, P. Singh, and T. Cruse, “Performance Degradation of SOFC Degradation in SOFC,” *SECA CTP Rev. Meet.*, 2005.
- [24] M. Andersson, J. Yuan, and B. Sundén, “SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants,” *J. Power Sources*, vol. 232, pp. 42–54, 2013.
- [25] M. S. Khan, S. B. Lee, R. H. Song, J. W. Lee, T. H. Lim, and S. J. Park, “Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 35–48, 2016.
- [26] R.Z.C. van Meerten, J.G. Vollenbroek, *et al.*, “The Kinetics and Mechanism of the Methanation of Carbon Monoxide on a Nickel-Silica Catalyst,” *Applied Catalysis*, vol. 3, pp. 29–56, 1982.
- [27] E. L. Sgruher, C. H. Bartholomew, “Kinetics of Carbon Monoxide Methanation on Nickel Monolithic Catalysis,” *Applied Catalysis*, vol. 2, pp. 239–256, 1982.
- [28] J. Sehested, S. Dahl, J. Jacobsen, and J. R. Rostrup-Nielsen, “Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H<sub>2</sub> / CO Ratios †,” *J. Phys. Chem*, pp. 2432–2438, 2005.
- [29] P. Schoubye, “Methanation of CO on Some Nickel catalysts,” *J. Catal.*, vol. 246, pp. 238–246, 1969.
- [30] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, F. Vogel, S. M. A. Biollaz, A. Wokaun, “Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation,” *J. Catal.*, vol. 271, no. 2, pp. 262–279, 2010.
- [31] T. Kai, S. Furusaki, “Methanation of Carbon Monoxide by a Fluidized Catalyst Bed,” *Journal of chemical engineering of Japan*, vol. 17, no. 3, 1984.
- [32] R. E. Hayes, *et al.*, “A Study of the Nickel-Catalyzed Methanation Reaction,” *J. Catal.*, vol. 326, pp. 312–326, 1985.
- [33] A. L. Hausberger, C. B. Knight, K. Atwood, “Development of Methanation Catalysts for the Synthetic Natural Gas Processes,” 1975.
- [34] J. Kopyscinski, “Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects,” Doctoral Thesis at ETH Zürich, 2010.
- [35] Yu-Wen Chen, “Effect of pore diffusion on the rate of methanation reaction in a heterogeneous catalyst,” *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol. 8, no. 3, pp. 299–304, 1985.
- [36] W. W. Akers, D. P. Camp, “Kinetics of the Methane-steam Reaction,” *A.I.Ch.E. Journal*, vol. 1, no. 4, pp. 471–475.
- [37] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, W. A. de Jong, “Kinetics of the Methanation of CO and on a Nickel Catalyst,” *J. Catal.*, vol. 28, pp. 391–402, 1973.
- [38] H. Inoue and M. Funakoshi, “Kinetics of Methanation of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide,” *Journal of chemical engineering of Japan*, vol. 17, no. 6, 1984.
- [39] J. Zhang, N. Fatah, S. Capela, Y. Kara, O. Guerrini, and A. Y. Khodakov, “Kinetic

- investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas," *Fuel*, vol. 111, pp. 845–854, 2013.
- [40] J. Klose and M. Baerns, "Kinetics of the Methanation of Carbon Monoxide on an Alumina-Supported Nickel Catalyst," *J. Catal.*, vol. 85, pp. 105–116, 1984.
- [41] S. Van Ho and P. Harriott, "The kinetics of methanation on nickel catalysts," *J. Catal.*, vol. 64, pp. 272–283, 1980.
- [42] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Group VIII Metals: II. Kinetics and Mechanism of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Nickel," *J. Catal.*, vol. 77, pp. 460–472, 1982.
- [43] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Group VIII Metals: I. Specific Activity of Ni/SiO<sub>2</sub>," *J. Catal.*, vol. 68, pp. 67–76, 1981.
- [44] V. M. Vlasenko, G. E. Yuzefovich, "Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Oxides of Carbon to Methane," *Russian Chemical Reviews*, vol. 38(9), 1969.
- [45] L. Luyten, J. C. Jungers, "La cinétique de la synthèse catalytique du méthane sur le nickel," *Bull. SOC. Chim. Belg.*, vol. 54, pp. 303–318, 8 fig., 1945.
- [46] T. Kai, T. Takahashi, "Kinetics of the Methanation of Carbon Dioxide over a Supported Ni-LaO<sub>3</sub> Catalyst," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 66, 1988.
- [47] J. N. Dew, R. R. White, and C. Sliepcevich, "Hydrogenation of Carbon Dioxide on Nickel-Kieselguhr Catalyst," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 42, no. 1, pp. 140–146, 1955.
- [48] J. H. Chiang, J. R. Hopper, "Kinetics of the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Supported Nickel," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, pp. 225–228, 1983.
- [49] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, "The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption on Alumina- and Silica-Supported Nickel," *J. Catal.*, vol. 65, pp. 390–401, 1980.
- [50] J. Xu, G. F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics," *AIChE Journal*, vol. 35, no. 1, pp. 88–96, 1989.
- [51] A. L. Lee, H. L. Feldkirchner, D. G. Tajbl, "Methanation for Coal Hydrogasification," Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois.
- [52] S. Rönsch, J. Köchermann, J. Schneider, S. Matthischke, and E. Jena, "Global Reaction Kinetics of CO and CO<sub>2</sub> Methanation for Dynamic Process Modeling," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 2, pp. 208–218, 2016.
- [53] Brooks, K. P., Hu, J., Zhu, H., & Kee, R. J., "Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 62(4), pp. 1161–1170, 2017.
- [54] Duyar, M. S., Ramachandran, A., Wang, C., & Farrauto, R. J., "Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and implications for renewable energy storage applications," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 12, pp. 27–33, 2015.
- [55] Lunde, P. J., & Kester, F. L., "Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 13(1), pp. 27–33, 1974.
- [56] J. Xu, G. F. Froment, "Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulations," *AIChE Journal*, vol. 35, no. 1, pp. 97–103, 1989.
- [57] K. Khorsand, M. A. Marvast, N. Pooladian, M. Kakavand, "Modelling and Simulation of Methanation Catalytic Reactor in Ammonia Unit," *Petroleum and Coal*, vol. 49, no. 1, pp. 46–53, 2013.
- [58] E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, and P. Leone, "Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part II — Economic analysis," *J. Energy Storage*, vol. 2, pp. 64–79, 2015.
- [59] D. Schlereth, "Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide," Dissertation an TU München, 2015.
- [60] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, "Recent Advances in Methanation Catalysts for the Production of Synthetic," *RSC Adv.*, vol. 5, no. February, pp. 22759–22776, 2015.
- [61] P. Garbis, C. Kern, A. Jess, "Kinetics and Reactor Design Aspects of Selective

- Methanation of CO over a Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Rich Gases," *Energies*, vol. 12, pp. 469, 2019.
- [62] Y. Amenomiya, "Active Sites of Solid Acidic Catalysts: II. Water-Gas Conversion on Alumina and Some Other Catalysts," *J. Catal.*, vol. 55, pp. 205–212, 1978.
- [63] Y. Amenomiya, "Active Sites of Solid Acidic Catalysts: III. Infrared Study of the Water Gas Conversion Reaction on Alumina," *J. Catal.*, vol. 57, pp. 64–71, 1979.
- [64] A. Erdöhelyi, M. Pasztor, F. Solymosi, "Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Supported Palladium," *J. Catal.*, vol. 98, pp. 166–177, 1986.
- [65] T. Ogawa, M. Takeuchi, and Y. Kajikawa, "Analysis of Trends and Emerging Technologies in Water Electrolysis Research Based on a Computational Method: A Comparison with Fuel Cell Research," *Sustainability*, vol. 10, 2018.
- [66] P. Di Giorgio and U. Desideri, "Potential of reversible solid oxide cells as electricity storage system," *Energies*, vol. 9, no. 8, 2016.
- [67] R. van de Krol, "Principles of Photoelectrochemical Cells," *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Electronic Materials: Science & Technology 102, 2012.
- [68] V. Subotić, B. Stöckl, M. Preininger, C. Hochenauer, "Hochtemperaturbrennstoffzellen- und Elektrolysezellen für die Flexibilisierung des Zukünftigen Energiebedarfs," *15. Symposium Energieinnovation, TU Graz*, 2018.
- [69] V. Subotić, "Gaswendungen- und Brennstoffzellentechnik," Vorlesungsfolien, TU Graz, 2018.
- [70] S. Dalgaard, M. Bjerg, and D. Version, "Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8), pp. 482-489, 2012.
- [71] M. Mogensen, "Introduction to fuel cells: Fundamentals of electrochemical kinetics, thermodynamics and solid state chemistry ( II ) for the experienced," TU Denmark, 2010.
- [72] K. S. Joya, Y. F. Joya, and K. Ocakoglu, "Katalytische Wasserspaltung und Solarbrennstoffzellen: künstliche Blätter auf dem Vormarsch," *Angew. Chem.*, vol. 125, pp. 10618-10630, 2013.
- [73] S. van Nielen, "Master of Science Thesis: Techno-economic Assessment of Solid Oxide Fuel Cells and Fuel-assisted Electrolysis Cells in Future Energy Systems," TU Delft, 2016.
- [74] S. Elangovan and P. Singh, "Materials and System Issues with Reversible SOFC," *Ceramatec*, Presented at: Reversible Fuel Cells Workshop, Arlington 2011.
- [75] R. Lascorz, "Model for the Electrolysis of Water and its use for Optimization," *Georgia Journal of Science*, vol. 74, no. 2, 2016.
- [77] M. S. Sohal, A. V. Virkar, S. N. Rashkeev, M. V Glazoff, "Modeling Degradation in Solid Oxide Electrolysis Cells," Idaho National Laboratory, 2010.
- [78] M. Ni, "Modeling of a Solid Oxide Electrolysis Cell for Carbon Dioxide Electrolysis," The Hong Kong Polytechnic University.
- [79] P. Di Giorgio and U. Desideri, "Potential of reversible solid oxide cells as electricity storage system," *Energies*, vol. 9, no. 8, 2016.
- [80] N. Q. Minh, M. B. Mogensen, "Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production," *The Electrochemical Society Interface*, pp. 55–62, 2013.
- [81] Q. Li, Y. Zheng, W. Guan, L. Jin, C. Xu, and W. G. Wang, "Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 21, pp. 10833–10842, 2014.
- [82] C. S. Stempien J, Sun Q, "Solid Oxide Electrolyzer Cell Modelling: A Review," *J. Power Technol.*, vol. 93, no. 4, pp. 216–246, 2013.
- [83] W. Schnurnberger, "Wasserspaltung mit Strom und Wärme," *FVS Themen*, pp. 50–59, 2004.
- [84] H. Xu, Z. Dang, and B. Bai, "Analysis of a 1 kW residential combined heating and power system based on solid oxide fuel cell," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, no. 1, pp. 1101–1110, 2013.
- [85] M. Homel, T. M. Gür, J. Ho, and A. V Virkar, "Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 6367–6372, 2010.

- [86] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, "Electrochemical Oxidation of H<sub>2</sub> and CO in a H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub> System at the Interface of a Ni-YSZ Cermet Electrode and YSZ Electrolyte," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 5, pp. 1630–1635, 2000.
- [87] R. J. Braun, S. A. Klein, and D. T. Reindl, "Evaluation of system configurations for solid oxide fuel cell-based micro-combined heat and power generators in residential applications," *Journal of Power Sources*, 2005.
- [88] U. G. Bossel, "Final Report on SOFC Data: Facts and Figures," International Energy Agency, Programme of R, D & D on Advanced Fuel Cells, Annex II: Modelling and Simulation of Advanced SOFC, 1992.
- [89] W. Yao, "Hydrogen and Carbon Monoxide Electrochemical Oxidation Reaction Kinetics on Solid Oxide Fuel Cell Anodes by," Dissertation at University of Waterloo, Ontario Canada, 2013.
- [90] E. Achenbach and E. Riensche, "Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 52, pp. 283–288, 1994.
- [91] T. Tanim, D. J. Bayless, and J. P. Trembly, "Modeling of a 5 kW e tubular solid oxide fuel cell based system operating on desulfurized JP-8 fuel for auxiliary and mobile power applications," *J. Power Sources*, vol. 221, pp. 387–396, 2013.
- [92] A. Utz, "The Electrochemical Oxidation of H<sub>2</sub> and CO at Patterned Ni Anodes of SOFCs," Karlsruhe Institut für Technologie, 2011.
- [93] R. J. Braun, "Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Distributed Generation," Solar Energy Laboratory, University of Wisconsin-Madison, 2001.
- [94] R. J. Braun, "Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-scale Stationary Applications," University of Wisconsin-Madison, 2002.
- [95] M. Andersson, J. Yuan, and B. Sundén, "SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants," *J. Power Sources*, vol. 232, pp. 42–54, 2013.
- [96] J. S. O. Brien and J. B. Giorgi, "Solid oxide fuel cell with NiCo – YSZ cermet anode for oxidation of CO / H<sub>2</sub> fuel mixtures," *J. Power Sources*, vol. 200, pp. 14–20, 2012.
- [97] G. Hawkes, J. O. Brien, and R. Jones, "3D CFD Model of High Temperature H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>," Idaho National Laboratory, ANS Summer Meeting, 2007.
- [98] G. L. Hawkes, J. S. Herring, and J. J. Hartvigsen, "High-Temperature Co-electrolysis of Carbon Dioxide and Steam for the Production of Syngas; Equilibrium Model and Single-Cell Tests," Idaho National Laboratory, 2016.
- [99] C. Stoots, J. O. Brien, and J. Hartvigsen, "Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 4208–4215, 2009.
- [100] C. M. Stoots, J. E. O. Brien, J. S. Herring, and J. J. Hartvigsen, "Syngas Production via High-Temperature Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 6, 2009.
- [101] M. S. Duyar, "A Study of Catalytic Carbon Dioxide Methanation Leading to the Development of Dual Function Materials for Carbon Capture and Utilization," Dissertation at Columbia University, 2015.
- [102] H. H. Gierlich, M. Fremery, and A. Skov, "Deactivation Phenomena of a Ni-based Catalyst for High Temperature Methanation," Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- [103] P. Biegger, F. Kirchbacher, A. R. Medved, M. Miltner, M. Lehner, and M. Harasek, "Development of Honeycomb Methanation Catalyst and Its Application in Power to Gas Systems," *Energies*, vol. 11, 2018.
- [104] C. Aline *et al.*, "Methane dry reforming using Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, pp. 3688–3695, 2016.
- [105] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, "A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11557–11565, 2014.

- [106] M. D. Schlesinger, J. J. Demeter, and M. Greyson, "Catalyst for Producing Methane Hydrogen and Carbon," *Industrial and engineering Chemistry*, vol. 48, no. 1, pp. 68–70, 1956.
- [107] K. E. Woodcock, V. L. Hill, "Chapter 4: Coal Gasification for SNG Product," *Energy, The International Journal*, pp. 663–687, 1984.
- [108] D. M. Bierschenk, J. R. Wilson, and S. A. Barnett, "High efficiency electrical energy storage using a methane–oxygen solid oxide cell," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 944–951, 2011.
- [109] B. Höhle, R. Menzer, J. Range, "High Temperature Methanation in the Long-Distance Nuclear energy Transport system," *Applied Catalysis*, vol. 1, pp. 125–139, 1981.
- [110] K. H. Eisenlohr, F. W. Möller, M. Dry, "Influence of certain parameters on methanation of coal gas to SNG."
- [111] S. Heyne, M. C. Seemann, and S. Harvey, "Integration study for alternative methanation technologies for the production of synthetic natural gas from gasified biomass," Chalmers University of Technology, 2009.
- [112] International Energy Agency (IEA) Advanced Fuel Cells, "Implementing Agreement: Annual report," 2011.
- [113] G. Müller-syring, et al., "Management Summary: Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung , Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz," Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, 2013.
- [114] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, and S. M. A. Biollaz, "Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I — Experimental investigation of hydrodynamics , mass transfer effects , and carbon deposition," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 5, pp. 924–934, 2011.
- [115] H. Harms, B. Höhle, A. Skov "Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase beim Energie-Transport," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 52, no. 6, pp. 504-515, 1980.
- [116] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, and S. M. A. Biollaz, "Production of synthetic natural gas ( SNG ) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009," *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1763–1783, 2010.
- [117] M. Sudiro, A. Bertucco, "Synthetic Natural Gas ( SNG ) from coal and biomass : a survey of existing process technologies , open issues and perspectives," University of Padova.
- [118] U.S. Department of Energy: Office of Fossil Energy, "Practical Experience Gained During the First Twenty Years of Operation of the Great Plains Gasification Plant and Implications for Future Projects," April 2006.
- [119] N. Herzog, M. Schreiber, C. Egbers, and H. Joachim, "A comparative study of different CFD-codes for numerical simulation of gas – solid fluidized bed hydrodynamics," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 39, pp. 41–46, 2012.
- [120] N. Mostoufi, H. Cui, J. Chaouki, "A Comparison of Two- and Single-Phase Models for Fluidized-Bed Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 5526–5532, 2001.
- [121] M. S. Al-Agha and P. Szentannai, "An Efficient Model for Predicting the Segregation Profile of Binary Fluidized Beds," *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 63, no. 1, pp. 147–159, 2019.
- [122] V. Tomašić, Z. Gomzi and S. Zrnčević, "Analysis and Modeling of a Monolithic Reactor," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 59–65, 2006.
- [123] H. S. Fogler, "Diffusion and Reaction 12," Elements of Chemical Reaction Engineering, Fourth Edition, 2006.
- [124] A. Maycock, "Minimum Fluidizing Velocities for Various Bed Packings.," Powerpoint Presentation.URL:  
<https://www.che.utah.edu/~ring/ChE%204903%20Projects%20lab/Lab%20Oral%20Presentations%20F%202006/Andrew%20Maycock%20Presentation.ppt> (04.09.2019).
- [125] S. Rönsch, "Anlagenbilanzierung in der Energietechnik: Grundlagen, Gleichungen und Modelle für die Ingenieurpraxis," Springer, 2015.
- [126] Autoclave Engineers, "Catalytic Reactor Selection Guide," URL:  
[http://www.autoclaveengineers.com/products/catalytic\\_reactors/toc\\_catalytic\\_reactors.html](http://www.autoclaveengineers.com/products/catalytic_reactors/toc_catalytic_reactors.html) (04.09.2019).

- [127] J. Y. Lim, J. McGregor, A. J. Sederman, J. S. Dennis, "Kinetic studies of the methanation of CO over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using a batch reactor," *Chemical Engineering Science*, 2016.
- [128] L. R. Glicksman, "Scaling Relationships for Fluidized Beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 39, no. 9, pp. 1373–1379, 1984.
- [129] H. Cui, N. Mostoufi, J. Chaouki, "Characterization of Dynamic Gas-Solid Distribution In Fluidized Beds," *Chem. E. J.*, vol. 79, pp. 133-143, 2000.
- [130] R. K. Herz, "Chemical Reaction Engineering." URL: <http://reactorlab.net/resources/cre-notes/> (04.08.2019).
- [131] J. Werther, "Modelling and Scale-Up of Industrial Fluidized Bed Reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 35, no. 1, pp. 372–379, 1980.
- [132] W. Guo, W. Xiao, and M. Luo, "Comparison among monolithic and randomly packed reactors for the methanol-to-propylene process," *Chem. Eng. J.*, 2012.
- [133] A. Mofidi, S. A. Roshan, "Comparison of Fixed and Fluidized Beds Adsorber with Economic , Engineering and Environmental," *International Journal of Occupational Hygiene*, vol. 6, no. 4, pp. 165-174, 2016.
- [134] T. G. Smith and J. J. Carberry, "Design and Optimatation of a Tube-Wall Reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 30, pp. 221–227, 1975.
- [135] V. V. Kelkar and K. M. Ng, "Development of Fluidized Catalytic Reactors : Screening and Scale-Up," *AIChE Journal*, vol. 48, no. 7, 2002.
- [136] O. Levenspiel, "Difficulties in Trying To Model and Scale-Up the Bubbling Fluidized Bed ( BFB ) Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 273–277, 2008.
- [137] S. P. Sit, J. R. Grace, "Effect of Bubble Interaction on Interphase Mass Transfer in Gas Fluidized Beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 36, pp. 327–335, 1981.
- [138] B. A. Badday, A. V. S. S. K. S. Gupta, A. A. Beddai, and M. T. Naik, "Experimental Study on the Bed Voidage and Minimum Fluidization Velocity of Gas-Solid Fluidization under Different Conditions," *International Journal of Mechanical Engineering*, vol. 2, no. 7, pp. 22–26, 2014.
- [139] M. J. Quina, A. C. Almeida-Costa, and R. M. Quinta-Ferreira, "Fixed-Bed Reactor Modeling and Simulation with e- Learning Tools," ICEE 2007.
- [140] G. Eigenberger, "*Fixed-Bed Reactors*," Institut für Chemische Verfahrenstechnik, TU Stuttgart, 1992.
- [141] R. S. Subramanian, "Flow through Packed and Fluidized Beds," Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University.
- [142] "Fluidization: A Unit Operation in Chemical Engineering," Unit Operations Laboratory Department of Chemical Engineering, University of Florida.
- [143] S. Zimmermann, F. Taghipour, "CFD Modelling of the Hydrodynamics and Reaction Kinetics of FCC Fluidized-Bed Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 26, pp. 9818–9827, 2005.
- [144] B. R. Jafari, R. Sotudeh-Gharebagh, and N. Mostoufi, "Modular Simulation of Fluidized Bed Reactors," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 123–129, 2004.
- [145] R. Warnecke, "Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier," *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, pp. 489-497, 2000.
- [146] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert, "Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor," *Catalysis Today*, vol. 110, pp. 132–139, 2005.
- [147] J. Werther, "Scale-Up Modelling for Fluidized Bed Reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 47, no. 9-11, pp. 2457–2462, 1992.
- [148] C. A. L. C. Corporation, "Intercompany Memorandum," pp. 34–37.
- [149] F. Simard, A. Mahay, G. Jean, H. de Lasa, "Kinetic Modelling of the Catalytic Conversion of Synthesis Gas into Liquid Hydrocarbons," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 69, 1991.
- [150] B. Glover, "Light Olefin Technologies," UOP LLC, 2007.
- [151] A. A. Iordanidis, "Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors," Dissertation, University of Twente, 2002.
- [152] S. Maroufi, B. Khoshandam, and R. V. Kumar, "Mathematical Modelling of Fluidized-Bed

- Reactors for Non-Catalytic Gas – Solid Reactions,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 88, 2010.
- [153] A. Bellagi, H. Hammer, “Mathematische Modellierung eines Wirbelschichtreaktors für die Methanisierung von Kohlenmonoxid,” *Chem.-Ing.-Tech.*, vol. 56, no. 1, pp. 60–62, 1984.
- [154] K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, and R. J. Kee, “Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 1161–1170, 2007.
- [155] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, “Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system,” *Sustainability and Society*, 2014.
- [156] M. Baerns, “Micro-Structured Reactors and Catalysis,” Fritz-Haber-Institute, 2006.
- [157] H. Hannoun, J. R. Regalbuto, “Mixing Characteristics of a Micro-Berty Catalytic Reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 1288–1292, 1992.
- [158] A. Cano, “Model-based design, scale-up, and operational optimization of fixed bed catalytic reactors and processes,” 11th Topsoe Catalysis Forum, Denmark 2013.
- [159] E. Yasari, M. Shahrokhi, and H. Abedini, “Modeling, Simulation and Control of a Tubular Fixed-bed Dimethyl Ether Reactor,” *Chem. Biochem. Eng. J.*, vol. 24, no. 4, pp. 415–423, 2010.
- [160] G. J. Heynderickx, F. Froment, P. S. Broutin, C. R. Busson, and J. E. Weill, “Modeling and Simulation of a Honeycomb Reactor for High-Severity Thermal Cracking,” *AIChE Journal*, vol. 37, no. 9, pp. 1354–1364, 1991.
- [161] X. Cheng, “Modelling and Simulation of a Novel Internal Circulating Fluidized Bed Reactor for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides,” Dissertation at The University of British Columbia, 2013.
- [162] R. A. Sanchez, J. Solsvik and H. A. Jakobsen, “Modeling and simulation of cold flow fluidized bed reactors,” *Energy Procedia*, vol. 26, pp. 22–30, 2012.
- [163] N. Rajan *et al.*, “Modeling of fixed bed methanation reactor for syngas production: Operating window and performance characteristics,” *Fuel*, vol. 107, pp. 254–260, 2013.
- [164] R. Kaatz, “Modellierung des Reaktors zum Aufschluss eines Mehrkomponentenverbundes,” FH Brandenburg, 2015.
- [165] T. Salmi and A. Akademi, “Modelling of Catalytic Packed-Bed Reactors: Comparison of Different Diffusion Models,” *Computers chem. Engng.*, vol. 15, no. 10, pp. 715–727, 1991.
- [166] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. D. Wilde, “Chemical Reactor Analysis and Design,” Wiley, 2011.
- [167] M. Alba, *et al.*, “Numerical Study of a Bubbling Fluidized Bed Using a Combined CFD-DEM Code,” 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Brazil, December 2015.
- [168] L. Chen, Q. Jiang, Z. Song, D. Posarac, “Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 34, no. 5, pp. 817–822, 2011.
- [169] C. C. Xu, J. Zhu, “Prediction of the Minimum Fluidization Velocity for Fine Particles of Various Degrees of Cohesiveness,” *Chem. Eng. Comm.*, vol. 196, pp. 499–517, 2009.
- [170] A. Rosen, “Reactor Design,” 2014.
- [171] F. Glicksman, “Scaling relationships for fluidized beds,” *Che. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1419–1421, 1988.
- [172] A. Anantharaman, R. A. Cocco, and J. W. Chew, “Evaluation of correlations for minimum fluidization velocity (U<sub>mf</sub>) in gas-solid fluidization,” *Powder Technology*, 2017.
- [173] S. Z. Abbas, V. Dupont, and T. Mahmud, “Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in an adiabatic packed bed reactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 2889–2903, 2017.
- [174] M. Karimi-Golpayegani, A. Akhavan-Abdolahian, N. Mostoufi, R. Sotudeh-Gharebagh, “Simulation of a fluidized-bed steam reformer,” *Industrial Fluidization South Africa*, pp. 323–329, 2005.
- [175] M. Sudiro, A. Bertuccio, G. Groppi, E. Tronconi, “Simulation of a structured catalytic

- reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas,” 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20, 2010.
- [176] A. Cybulski, J. A. Moulijn, “Structured Catalysts and Reactors, 2nd Edition,” Chemical Industries: A Series of Reference Books and Textbooks.
- [177] A. Cybulski and J. A. Moulijn, “Structured Reactors , a Wealth of Opportunities,” 2010.
- [178] C. P. Rodrigues, E. Kraveva, H. Ehrich, and F. B. Noronha, “Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol,” *Catal. Today*, 2016.
- [179] J. A. Moulijn, A. Stankewicz, F. Kapteijn, “The Potential of Structured Reactors in Process Intensification,” Reactor & Catalysis Engineering, DelftChemTech, Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology.
- [180] Z. Liu, B. Chu, X. Zhai, Y. Jin, and Y. Cheng, “Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor,” *Fuel*, vol. 95, pp. 599–605, 2012.
- [181] A. Bellagi and H. Hammer, “Methanisierung von Kohlenmonoxid in der Wirbelschicht,” *Chem.-Ing.-Tech.*, vol. 56, no. 2, pp. 122–123, 1984.
- [182] U. Arena, F. Di Gregorio, G. de Troia, A. Saponaro, “A Techno-Economic Analysis of Fluidized Bed Gasification of a Secondary Recovered Fuel,” Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, 2013.
- [183] M. Götz, “Arbeitspaket 5 : Betrachtungen des Gesamtsystems im Hinblick auf Dynamik und Prozessintegration,” *Energie-Wasser Praxis*, vol. 11, 2014.
- [184] I. C. Martin, “Carbon Dioxide Methanation for Intensified Reactors,” VTT Technical Research Centre of Finland, 2016.
- [185] A. Dutta, J. A. Schaidle, D. Humbird, and F. G. Baddour, “Conceptual Process Design and Techno-Economic Assessment of Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass : A Fixed Bed Reactor Implementation Scenario for Future Feasibility,” *Top. Catal.*, vol. 59, no. 1, pp. 2–18, 2016.
- [186] “Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Volume 1 : Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity,” US Department of Energy, NETL, 2010.
- [187] A. Oluleye, A. A. Ogungbemi, C. O. Anyaeche, “Design and Fabrication of a Low Cost Fluidized Bed,” *Innovative Systems Design and Engineering*, vol. 3, no. 3, 2012.
- [188] C. H. Wendel and R. J. Braun, “Design and techno-economic analysis of high efficiency reversible solid oxide cell systems for distributed energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 172, pp. 118–131, 2016.
- [189] C. H. Wendel, “Design and analysis of reversible solid oxide cell systems for electrical energy storage,” *Docotral Thesis*, Colorado School of Mines, 2015.
- [190] L. Mancuso, S. Cloete, P. Chiesa, and S. Amini, “Economic assessment of packed bed chemical looping combustion and suitable benchmarks,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 64, pp. 223–233, 2017.
- [191] D. Türks, H. Mena, U. Armbruster, and A. Martin, “Methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Structured Fixed-Bed Reactor — A Scale-Up Study,” *Catalysts*, vol. 7, no. 152, 2017.
- [192] B. D. James and D. A. Desantis, “Installation Cost Analysis of Stationary Fuel Cell Systems,” Strategic Analysis Inc., 2015.
- [193] V. Spallina, G. Motamedi, F. Gallucci, and M. Van Sint, “Techno-economic assessment of an integrated high pressure chemical- looping process with packed-bed reactors in large scale hydrogen and methanol production,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 88, pp. 71–84, 2019.
- [194] B. D. James, J. Kalinoski, and K. Baum, “Manufacturing Cost Analysis Of Fuel Cell Systems,” Directed Technologies Inc., 2011.
- [195] B. D. James, A. B. Spisak, and W. G. Colella, “Manufacturing Cost Analysis of Stationary Fuel Cell Systems,” Strategic Analysis Inc., 2012.
- [196] M. Lauer, “Methodology guideline on techno economic,” Generated in the Framework of ThermalNet WP3B Economics, Intelligent Energy Europe.
- [197] S.-G. Kim, “Development and deployment status of stationary fuel cells in Korea,” DEMOSOFC Open Workshop, Fuel Cell Technology Center, POSCO Energy, 2015.

- [198] G. Benjaminsson, J. Benjaminsson R. B. Rudberg, "Power-to-Gas – A technical review," Svenskt Gastekniskt Center AB, 2013.
- [199] M. Götz, J. Lefebvre *et al.*, "Renewable Power-to-Gas : A technological and economic review," *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371-1390, 2016.
- [200] V. Venkataraman, M. Pérez-fortes, L. Wang, Y. S. Hajimolana *et al.*, "Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications - Review & perspectives," *J. Energy Storage*, vol. 24, 2019.
- [201] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, "Future cost and performance of water electrolysis : An expert elicitation study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 30470–30492, 2017.
- [202] E. Dace, J. Rusanova, J. Gusca and D. Blumberga, "Selecting a Catalyst for Methanation Process : Technical and Economic Performance Based TOPSIS Analysis," Riga Technical University, 2014.
- [203] S. Farsi, M. Belimov, P. Pfeifer, and R. Dittmeyer, "Structural Reactors for CO/CO<sub>2</sub> Methanation," Karlsruhe Institut für Technologie, 2017.
- [204] E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, and P. Leone, "Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I-Energy performance," *J. Energy Storage*, vol. 1, pp. 22-37, 2015.
- [205] M. Gandiglio, D. Drago, and M. Santarelli, "Techno-economic analysis of a Solid Oxide Fuel Cell installation in a biogas plant fed by agricultural residues and comparison with alternative biogas exploitation paths," *Energy Procedia*, vol. 101, pp. 1002–1009, 2016.
- [206] A. A. Trendewicz and R. J. Braun, "Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities," *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 380–393, 2013.
- [207] G. Diglio, D. Hanak, P. Bareschino, E. Mancusi, S. Chimiche, and N. Federico, "Techno-economic analysis of sorption-enhanced steam methane reforming in a fixed bed reactor network integrated with fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 364, no. 1, pp. 41–51, 2017.
- [208] T. Keipi, "Technology Development and Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Thermal Decomposition of Methane," Tampere University of Technology Publication, vol. 1519, 2017.
- [209] M. Andersson, B. Sunden, " Technology review – Solid Oxide Fuel Cell," Energiforsk AB, 2017.
- [210] A. Shirazi, M. Aminyavari, B. Najafi, F. Rinaldi, and M. Razaghi, "Thermal-economic-environmental analysis and multi-objective optimization of an internal-reforming solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, pp. 19111–19124, 2012.
- [211] R. Dietrich, "Aufbau und Erprobung eines propanbetriebenen SOFC-Systems," TU Clausthal, 2013.
- [212] M. S. Sohal, "Degradation in Solid Oxide Cells During High Temperature Electrolysis," Idaho National Laboratory, 2009.
- [213] A. Lanzini, D. Ferrero, D. Papurello, and M. Santarelli, "Reporting Degradation from Different Fuel Contaminants in Ni-anode SOFCs," *Fuel Cells*, 2017.
- [214] V. Spallina, D. Pandolfo, A. Battistella, M. C. Romano, M. V. S. Annaland, and F. Gallucci, "Techno-economic assessment of membrane assisted fluidized bed reactors for pure H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture," *Energy Convers. Manag.*, vol. 120, pp. 257–273, 2016.
- [215] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals, Third Edition," Wiley, 2016.
- [216] M. Klell, M. Lang, "Höhere Thermodynamik," IVT, TU Graz, 2017.
- [217] A. Leonide, "SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy," Karlsruhe Institut für Technologie, 2010
- [218] N. Laosiripojana, W. Wiyaratna, W. Kiatkittipongc, A. Arpornwihanopd, A. Soottitawatd, and S. Assabumrungratd, "Reviews on Solid Oxide Fuel Cell Technology," *Engineering Journal*, vol. 13., no. 1, 2009.

- [219] A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancon, D. Parfitta and J. A. Kilner, "Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, 2011.
- [220] S. C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells: An Overview," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, vol. 49, no.2, 2004.
- [221] N. P. R. Frank, "Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in SOFCs," Dissertation an der TU München, 2009.
- [222] M. Bieber, "Messmethoden zur Untersuchung der Kohlenstoffablagerung an nickelhaltigen SOFC-Anoden beim Betrieb mit Methan," Dissertation an der TU München, 2010.
- [223] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller and M. Koppe, "Power to gas: Technology and Business models," Springer, 2014.
- [224] H. P. Hamers, M. C. Romano, V. Spallina, P. Chiesa, F. Gallucci, and M. V. S. Annaland, "Energy analysis of two stage packed-bed chemical looping combustion configurations for integrated gasification combined cycles," *Energy*, vol. 85, pp. 489–502, 2015.
- [225] M. Gassner, F. Marechal "Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas ( SNG ) from lignocellulosic biomass," *Biomass and Energy*, vol. 33, pp. 1587–1604, 2009.
- [226] C. Mayer et al., "Kurzfassung und wesentliche Ergebnisse, DVGW Forschungs- und Entwicklungsradar," DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, 2015.
- [227] I. P. Gyuk, S. Eckroad, "EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission & Distribution Applications," Electric Power Research Institute Inc., 2003.
- [228] O. S. Buchholtz et al., "Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy. A design study.," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 7993–8009, 2014.
- [229] H. Apfel, M. Rzepka, H. Tu, and U. Stimming, "Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC 's," *J. Power Sources*, vol. 154, pp. 370–378, 2006.
- [230] A. A. Akhil et al., "DOE / EPRI Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA," Sandia National Laboratories, 2015.
- [231] C. A. Schwengber et al., "Methane dry reforming using Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time," *J. of Env. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 3688–3695, 2016.
- [232] <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistryproducts.html?TablePage=16247103> (30. 9. 2019)
- [233] <https://shop.riogeninc.com/product.sc?jsessionid=35C15E8D7D490C72E08F590879F2FB8A.p3plqscsfapp004?productId=6182&categoryId=2> (30. 9. 2019)
- [234] [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/0/04/Natural\\_gas\\_prices%2C\\_second\\_semester\\_of\\_2016-2018\\_%28EUR\\_per\\_kWh%29.png](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/0/04/Natural_gas_prices%2C_second_semester_of_2016-2018_%28EUR_per_kWh%29.png) (30. 9. 2019)
- [235] [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/4/44/Electricity\\_prices%2C\\_second\\_semester\\_of\\_2016-2018\\_%28EUR\\_per\\_kWh%29.png](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/images/4/44/Electricity_prices%2C_second_semester_of_2016-2018_%28EUR_per_kWh%29.png) (30. 9. 2019)
- [236] <https://energypost.eu/renewable-hydrogen-already-cost-competitive-says-new-research/> (2.10.2019)
- [237] <https://puritygas.ca/nitrogen-gas-costs/> (2.10.2019)
- [238] <https://www.pharmacompass.com/price/nitrogen> (2.10.2019)
- [239] J. Thijssen, "The impact of scale-up and production volume on sofc manufacturing cost. Technical report," National Energy Technology Laboratory, 2007.
- [240] R. J. Braun, "Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-scale Stationary Applications," PhD thesis, University of Wisconsin-Madison, 2002.
- [241] W. Winkler, "Thermodynamics. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century," 51–83, 2016.
- [242] <https://www.xe.com/currencyconverter/convert/?Amount=1&From=USD&To=EUR> (10. 10. 2019)

- [243] <http://www.in2013dollars.com/us/inflation/2016?amount=1> (10. 10. 2019)
- [244] <https://www.inflationtool.com/euro/2018-to-present-value?amount=1> (10. 10. 2019)
- [245] Keith J. Laidler and John H. Meiser, "Physical Chemistry," Benjamin/Cummings, 1982.
- [246] <http://vallance.chem.ox.ac.uk/pdfs/KineticsAtSurfaces.pdf> (25. 4. 2019)
- [247] J. Werther, "Hydrodynamics and mass transfer between the bubble and emulsion phases in fluidized beds of sand and cracking catalyst," in Proceeding of the 4th International Conference on Fluidization, Kashikojima, Japan, pp. 93–102, Kashikojima, Japan, 1983.
- [248] K. Hilligardt and J. Werther, "Lokaler Blasengas-Holdup und Expansionsverhalten von Gas/Feststoff-Wirbelschichten," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 57, 1985.
- [249] <https://www.pharmacompass.com/price/carbon-monoxide> (2.10.2019)
- [250] <https://www.portlandgeneral.com//media/public/ourcompany/wholesaleactivities/documentsm-costs.pdf?la=en> (2.10.2019)
- [251] <https://de.scio.pw/Festoxidbrennstoffzelle> (20. 4. 2019)
- [252] M. Thema et al, "Biological CO<sub>2</sub>-Methanation: An Approach to Standardization," *Energies*, vol. 12, 2019.

## 11 BILDERQUELLEN

- [Abb 2-1] [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc\\_types.htm](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.htm) (27.11.2018)
- [Abb 2-2] [https://www.researchgate.net/profile/R\\_Smith4/publication/273878543/figure/fig1/AS:294342318800901@1447188085817/Schematic-illustration-of-SOFC-stack-components-and-interconnect-function-1.png](https://www.researchgate.net/profile/R_Smith4/publication/273878543/figure/fig1/AS:294342318800901@1447188085817/Schematic-illustration-of-SOFC-stack-components-and-interconnect-function-1.png) (1. 12. 2019)
- [Abb 2-5] [https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwi\\_m6qX057IAhVO3KQKHfMkATsQjRx6BAGBEAQ&url=https%3A%2F%2Fcommons.wikimedia.org%2Fwiki%2FFile%3ATubular\\_sofc\\_de\\_edit.png&psig=AOvVa\\_w1zcU3q1nMEcVUGLpowNteH&ust=1571242124925337](https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwi_m6qX057IAhVO3KQKHfMkATsQjRx6BAGBEAQ&url=https%3A%2F%2Fcommons.wikimedia.org%2Fwiki%2FFile%3ATubular_sofc_de_edit.png&psig=AOvVa_w1zcU3q1nMEcVUGLpowNteH&ust=1571242124925337) (27.11.2018)
- [Abb 2-6] <http://academic.hep.com.cn/fie/article/0000/2095-1701/FEP-18010-AAM.shtml> (1. 12. 2019)
- [Abb 2-7] <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/sofc-materials/sofc-substrates?sort=p.price&order=DESC> (1. 12. 2019)
- [Abb 2-12] [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap\\_I/Reak\\_2\\_Ord.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_I/Reak_2_Ord.htm) (30.11.2018)
- [Abb 2-13] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/4/cm/kinetik/bilder/profil2.gif> (25. 4. 2019)
- [Abb 2-14] <http://vallance.chem.ox.ac.uk/pdfs/KineticsAtSurfaces.pdf> (25. 4. 2019)
- [Abb 2-15] <http://vallance.chem.ox.ac.uk/pdfs/KineticsAtSurfaces.pdf> (25. 4. 2019)
- [Abb 2-16] [ftp://ftp.wiley.com/sci\\_tech\\_med/chemical\\_kinetics/chapt12summpt2.pdf](ftp://ftp.wiley.com/sci_tech_med/chemical_kinetics/chapt12summpt2.pdf) (25. 4. 2019)
- [Abb 2-20] [https://www.researchgate.net/profile/Sheng\\_Wang25/publication/271831138/figure/fig1/AS:392039427526657@1470480891039/Ternary-diagram-for-CHO-system-under-30-bar-total-pressure-Carbon-formation-isotherms.png](https://www.researchgate.net/profile/Sheng_Wang25/publication/271831138/figure/fig1/AS:392039427526657@1470480891039/Ternary-diagram-for-CHO-system-under-30-bar-total-pressure-Carbon-formation-isotherms.png) (20. 4. 2019)
- [Abb 2-22] [http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Themenhefte/th2004/th2004\\_03\\_01.pdf](http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Themenhefte/th2004/th2004_03_01.pdf) (1. 5. 2019)
- [Abb 2-31] [https://www.researchgate.net/post/I\\_want\\_a\\_online\\_reference\\_for\\_types\\_of\\_fixed\\_reactor\\_any\\_suffestion](https://www.researchgate.net/post/I_want_a_online_reference_for_types_of_fixed_reactor_any_suffestion) (2. 5. 2019)
- [Abb 2-32] <https://elib.unistuttgart.de/bitstream/11682/1848/1/eig16.pdf> (2. 5. 2019)
- [Abb 2-33] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/91/Fluidized\\_Bed\\_Reactor\\_Graphic.svg/1200px-Fluidized\\_Bed\\_Reactor\\_Graphic.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/91/Fluidized_Bed_Reactor_Graphic.svg/1200px-Fluidized_Bed_Reactor_Graphic.svg.png) (2. 5. 2019)
- [Abb 2-34] <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQeSC8fa4ldvAZvKhKFpbbxMTF4Y5kl3-R0uCd2QiUHerGV51aF5w> (2. 5. 2019)
- [Abb 2-37] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cy/c4cy01406e#!divAbstract> (2. 5. 2019)