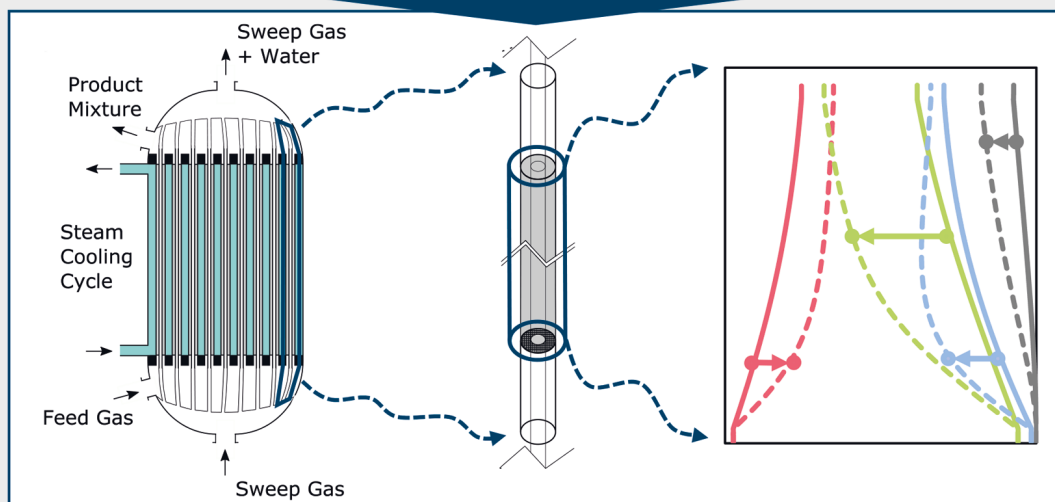
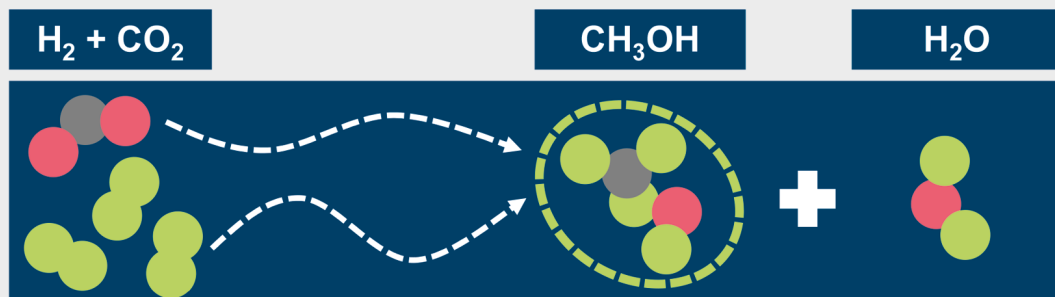




Evaluation von Reaktorkonzepten für die CO_2 -basierte Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid mithilfe von CFD-Simulationen

Stefan Weiske

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 592

ISBN 978-3-95806-661-8

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14)

Evaluation von Reaktorkonzepten für die CO₂-basierte Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid mithilfe von CFD-Simulationen

Stefan Weiske

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 592

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-661-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2022

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 592

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2022)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-661-8

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

The abatement of the anthropogenic climate change and dependency on fossile energy carriers are two of the greatest challenges, which mankind has to overcome in the current century. The approach of utilization of as much as possible renewable sources for a sustainable energy supply holds many challenges for the established supply structures as well. Especially the temporal and local balance of renewable energies seems to be an important obstacle in the terms of the energy transition. Synthetic fuels can contribute to this balance by providing renewable energies to the transport sector via the concept of sector coupling.

Methanol prevails to be in a key role, whether utilized as an alternative fuel or as base chemical for the production of advanced alternative fuels. The topic of this PhD-thesis is to analyze different pathways for the renewable production of methanol. The focus of this analysis is set to the developed reactor concepts. A study of potential reactors evaluates the different concepts from a point of view of the synthesis process. In this study CFD-models will be developed to perform detailed analyses with changing boundary conditions.

The CFD-models of the reactors have to combine different aspects in the modeling process. In terms of modeling the reaction kinetics of the CO₂-based methanol synthesis three Langmuir-Hinshelwood models are selected: Graaf [1], Bussche and Froment [2] and by Seidel et al. [3]. The mass transport is modeled by the concept of catalyst efficiencies. The model by Graaf [1] is selected to be used in further studies, because it shows the best agreement with the experimental data from an industrial reactor and the prediction of the chosen reference case seems to be the most reasonable. The frame of this potential study includes simulations of quasi-isothermal tube reactors like the Lurgi-type reactor, the Mitsubishi-Superconverter und an innovative membrane reactor. The quench reactor is integrated in this study as well. Tailormade optimization strategies are applied to the diverse reactor concepts, which show the intrinsic advantages of the reactor concepts to optimize the production of methanol. Furthermore, fluid dynamic analyses are used to determine the potential of application of fluidized bed and slurry bubble coloumn reactors in methanol synthesis processes. In the end the membrane reactor shows the greatest potential to overcome the challenges of CO₂-based methanol synthesis by an in-situ capture of water.

Kurzfassung

Die Bekämpfung des anthropogenen Klimawandels und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern sind zwei der größten Herausforderungen, die die Menschheit im laufenden Jahrhundert lösen muss. Der Ansatz, möglichst viele erneuerbare Quellen für Bereitstellung von nachhaltiger Energie in diversen Sektoren zu nutzen, birgt dementsprechend viele weitere Herausforderungen für die etablierten Versorgungssysteme. Besonders der zeitliche und regionale Ausgleich von erneuerbaren Energien erscheint als Hürde im Prozess der Energiewende. Synthetische Kraftstoffe können einen Beitrag für diesen Ausgleich leisten, indem durch Sektorkopplung erneuerbare Energie dem Transportsektor zur Verfügung gestellt werden kann.

Methanol gilt als mögliche Schlüsselchemikalie der Zukunft, welche sowohl als alternativer Kraftstoff als auch als Rohstoff für die Produktion von fortgeschrittenen, alternativen Kraftstoffen eingesetzt werden kann. Aufgabe dieser Dissertation ist es nachhaltige Produktionspfade für die Herstellung von Methanol zu analysieren. Wesentlicher Gegenstand dieser Produktionspfade sind die eingesetzten chemischen Reaktoren. Eine Potenzialstudie dieser Reaktoren bewertet die Konzepte aus reaktionstechnischer Sicht. Für die Erstellung dieser Studie werden CFD-Modelle der Reaktoren entwickelt und, eine detaillierte Analyse bezüglich wechselnder Randbedingungen durchgeführt.

Die CFD-Modelle der Reaktoren müssen dementsprechend unterschiedlichste Aspekte in der Modellierung vereinen. Für die Modellierung der Kinetik der CO₂-basierten Methanolsynthese werden die drei unterschiedlichen Langmuir-Hinshelwood-Modelle nach Graaf [1], Bussche und Froment [2] und Seidel et al. [3] untersucht. Die Modellierung des Stofftransports wird über das Konzept der Katalysatorwirkungsgrade angenähert. Durch den Abgleich mit Daten eines kommerziell betriebenen Reaktors und dem Vergleich der Vorhersagen für den ausgewählten Betriebsfall wird das Modell nach Graaf [1] für die weiteren Analysen ausgesucht. Der Umfang der Potenzialstudie der Reaktoren umfasst klassische quasi-isotherme Rohrreaktoren wie der Lurgireaktor, den Mitsubishi-Superconverter und als Vertreter innovativer Reaktorkonzepte einen Membranreaktor. Der Quenchreaktor wird ebenfalls in den Rahmen der Studie integriert. Es werden auf die Reaktorkonzepte maßgeschneiderte Simulationsstudien durchgeführt, welche die intrinsischen Vorteile der Konzepte nutzt um auf diesen Weg die Produktion von Methanol zu optimieren. Des Weiteren folgen strömungsmechanische Analysen zu Wirbelschichtreaktoren und Blasensäulenreaktoren, welche darauf schließen lassen, dass diese Reaktorkonzepte ebenfalls für die Synthese von Methanol genutzt werden können. Letztlich zeigt der Membranreaktor durch die integrierte in-situ Wasserabscheidung die größten Potenziale, um die Herausforderungen der CO₂-basierten Methanolsynthese zu meistern.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Kurzfassung	iii
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund und Motivation	1
1.1.1 Methanol als Teil eines erneuerbaren Energiesystems	3
1.1.2 Methanol als alternativer Kraftstoff	5
1.2 Forschungsfrage und Zielsetzung	5
1.3 Methodisches Vorgehen	8
1.4 Gliederung der Arbeit	8
2 Grundlagen der Reaktionstechnik	11
2.1 Beschreibung chemischer Reaktionen	11
2.1.1 Kinetische Beschreibung von Reaktionen	13
2.1.2 Chemisches Gleichgewicht	14
2.2 Beschreibung der Mechanismen der heterogenen Katalyse	16
2.2.1 Stofftransport am Katalysatorpartikel	17
2.2.1.1 Diffusiver Stofftransport	18
2.2.1.2 Interne Stofftransportlimitierung	19
2.2.1.3 Externe Stofftransportlimitierung	20
2.2.2 Oberflächenreaktionen	21
2.2.2.1 Adsorptionsprozesse	21
2.2.2.2 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen	22
2.3 Thermodynamische Beschreibung von Zustandsgrößen	23
2.3.1 Zustandsgleichungen für reale Gase	23
2.3.1.1 Van-der-Waals-Gleichung	24
2.3.1.2 Soave-Redlich-Kwong-Gleichung	24
2.3.2 Bestimmung von Stoffeigenschaften in Mischungen	25
2.4 Strömung durch poröse Medien	26
2.5 Grundlagen der strömungsdynamischen Simulation	27
2.5.1 Erhaltungsgleichungen	27
2.5.1.1 Massenerhaltung	28
2.5.1.2 Impulserhaltung	28
2.5.1.3 Energieerhaltung	29

2.5.2	Turbulenz	29
2.5.2.1	Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichung	30
2.5.2.2	Boussinesq-Hypothese	30
2.5.2.3	Zwei-Gleichung-Turbulenz-Modelle	30
2.5.3	Mehrphasenströmungen	31
2.5.3.1	Mehrphasenströmungen in Blasensäulen	32
2.5.3.2	Mehrphasenströmungen in CFD Simulationen	36
2.5.3.3	Zweiphasenströmungen in Wirbelschichten	38
2.5.4	Numerik der CFD-Simulationen	39
2.5.4.1	Grundlagen zur Erzeugung von Rechengittern	39
2.5.4.2	Methode der finiten Volumen	40
2.5.4.3	SIMPLE-Algorithmus	42
3	Literaturanalyse in den Themenfeldern dieser Arbeit und deren systematische Bewertung	45
3.1	Stand der Technik der Methanolproduktion	45
3.1.1	Entwicklung der Methanolproduktion	46
3.1.2	Methanolmarktanalyse	46
3.1.3	Katalysatoreinsatz in der Methanolproduktion	48
3.1.4	Methanolproduktion auf Basis von Kohlendioxid	49
3.1.5	Konventionell eingesetzte Reaktorkonzepte für die Methanolproduktion	51
3.1.5.1	Quasi-adiabatische Reaktorkonzepte	51
3.1.5.2	Quasi-isotherme Reaktorkonzepte	53
3.2	Gegenwärtige Forschung im Themengebiet der Methanolproduktion . .	57
3.2.1	Forschungsprojekte für nachhaltige Kraftstoffproduktion	57
3.2.2	Innovationen für konventionelle Prozesse und Reaktoren	59
3.2.2.1	Simulation und Optimierung von quasi-adiabatischen Reaktoren	59
3.2.2.2	Simulation und Optimierung von quasi-isothermen Reaktoren	60
3.2.3	Innovative Reaktorkonzepte für die Methanolproduktion	61
3.2.3.1	In-situ-Reaktorkonzepte	61
3.2.3.2	Mikro-Reaktorkonzepte	64
3.2.3.3	Mehrphasen-Reaktorkonzepte	65
3.3	Simulation von chemischen Reaktoren	67
3.3.1	Reaktionstechnik der Methanolsynthese	68
3.3.1.1	Gleichgewichtsmodell	68
3.3.1.2	Reaktionskinetische Modelle der Methanolsynthese . .	70
3.3.1.3	Modellierung von Stofftransportlimitierungen	73
3.4	Prozessanalyse der Methanolproduktion	74
3.4.1	Bereitstellung von erneuerbarem Wasserstoff	75
3.4.2	Bereitstellung von erneuerbarem Kohlendioxid	77
3.4.2.1	Quellen für Kohlendioxid	77

3.4.2.2	Abscheidetechniken für Kohlendioxid	79
3.4.3	Literatur zur Prozessanalyse der CO ₂ -basierten Methanolsynthese	81
3.5	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse aus der Literaturstudie	83
4	Prozessanalysen für die Entwicklung von Reaktorkonzepten	85
4.1	Systementwurf für CO ₂ -basierte Methanolproduktionsanlagen	85
4.2	Prozesssimulationen zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid	86
4.2.1	Modellentwicklung der absorptionsbasierten CO ₂ -Abtrennung	86
4.2.2	Transfer des PCC-Verfahrens auf industrielle Rauchgase	88
4.3	Prozesssimulationen zur Methanolsynthese	90
4.3.1	Modellentwicklung Methanolsynthese	90
4.3.2	Prozessanalyse der CO ₂ -basierten Methanolsynthese	94
4.4	Analyse des Produktionssystems	98
5	Reaktormodellierung für die Synthese von Methanol	101
5.1	Reaktormodelle für die CO ₂ -basierte Methanolsynthese	103
5.1.1	Modell des Quenchreaktortyps	104
5.1.2	Modell des Lurgireaktortyps	107
5.1.3	Modell des Mitsubishi-Superconverter-Reaktortyps	107
5.1.4	Modell des Membranreaktortyps	109
5.1.5	Modell des Wirbelschichtreaktortyps	112
5.1.6	Modelle für die Analyse des Blasensäulenreaktortyps	114
5.2	Modellierung der Reaktionskinetik der Methanolsynthese	116
5.2.1	Strömungsdynamische Modellierung von Festbettkatalysatoren	117
5.2.2	Modelle für den Stofftransport in Festbettkatalysatoren	118
5.2.2.1	Modellierung von chemischen Gleichgewichten	119
5.2.2.2	Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade	120
6	Analyse der Reaktorkonzepte	123
6.1	Validierung der Modellierungsansätze	123
6.1.1	Evaluierung reaktionskinetischer Modelle	124
6.1.1.1	Analyse der Stofftransportlimitierungen im erneuerbaren Betriebsfall	130
6.1.2	Analyse zur Netzunabhängigkeit der CFD-Modelle	132
6.1.2.1	Netzunabhängigkeitsstudie des Lurgireaktors	132
6.1.2.2	Netzunabhängigkeitsstudie des Blasensäulenreaktors	133
6.2	Simulationen der Reaktorkonzepte	134
6.2.1	Tubulare Reaktorkonzepte	135
6.2.1.1	Sensitivitätsstudien zum Lurgireaktor	135
6.2.1.2	Analyse der internen Frischgasvorwärmung im Mitsubishi Superconverter	145
6.2.1.3	Analyse des Membranreaktorkonzepts	147
6.2.2	Adiabate Reaktorkonzepte	153
6.2.2.1	Simulation der Basisfälle des Quenchreaktors	153

6.2.2.2	Optimierungsstrategien für den Quenchreaktor	156
6.2.3	Mehrphasenreaktoren	160
6.2.3.1	Strömungsdynamische Analyse von Wirbelschichtreaktoren	161
6.2.3.2	Strömungsdynamische Analyse von Blasensäulenreaktoren	169
6.3	Bewertung der Leistungspotenziale der verschiedenen Reaktorkonzepte	179
6.3.1	Reaktionstechnischer Vergleich der Reaktorkonzepte	179
6.3.2	Vergleich der Leistungsdichten der Reaktorkonzepte	184
7	Bewertung der Modellierungs- und Analyseergebnisse	189
7.1	Evaluation der CFD-Modelle	189
7.1.1	CFD-Modelle der Festbettreaktoren	190
7.1.2	CFD-Modell des Wirbelschichtreaktors	191
7.1.3	CFD-Modell des Blasensäulenreaktors	191
7.2	Evaluation der CO ₂ -basierten Methanolproduktion	192
7.2.1	Evaluation der CO ₂ -basierten Methanolsynthese	192
7.2.2	Evaluation des Produktionssystems	193
7.3	Evaluation der Reaktorkonzepte	194
7.3.1	Bewertung der Leistungspotenziale der Reaktorkonzepte	194
7.3.2	Integrale Betrachtung der Analyseergebnisse	195
8	Zusammenfassung der Arbeit	199
A	Anhang zu Kapitel 1: Einleitung	203
A.1	Motivation	203
A.1.1	Übersicht alternativer Kraftstoffe	203
A.1.2	Methanol als alternativer Kraftstoff	205
A.1.2.1	Beimischung von Methanol	208
A.1.2.2	Umweltauswirkungen von Methanol	209
A.1.2.3	Handhabung von Methanol	210
A.1.3	Weiterführende Einsatzgebiete von Methanol	210
A.2	Studentische Arbeiten und Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation	211
B	Anhang zu Kapitel 2: Grundlagen	213
B.1	Grundlagen der Reaktionstechnik	213
B.1.1	Kinetische Beschreibung von Reaktionen	213
B.1.2	Chemisches Gleichgewicht	213
B.1.3	Stofftransport am Katalysatorpartikel	215
B.1.4	Bestimmung von Stoffeigenschaften in Mischungen	216
B.1.5	Stofftransportmechanismen in Mehrphasenströmungen	217
B.2	Grundlagen der strömungsdynamischen Simulation	218
B.2.1	Turbulenz	218

B.3	Phasenwechselwirkungen in Wirbelschichten	220
B.3.1	Widerstandsmodellierung in Wirbelschichten	223
B.3.1.1	Modell nach Gidaspow et al.	223
B.3.1.2	Modell nach Syamlal et al.	224
B.3.2	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von Wirbelschichten	225
B.3.3	Partikeleigenschaften	226
C	Anhang zu Kapitel 3: Literatur	229
C.1	Katalysatorstechnologie	231
C.1.1	Reaktionsmechanismus am Katalysator	231
C.1.2	Katalysatordeaktivierung	233
C.1.3	Charakterisierung von Reaktoren und alternativen Reaktorkonzepten	236
C.2	Kinetische Modellierung der Methanolsynthese	240
C.2.1	Kinetisches Modell nach Graaf	241
C.2.2	Kinetisches Modell nach Bussche und Froment	242
C.2.3	Kinetisches Modell nach Seidel	243
C.2.4	Strömungsdynamische Modellierung von Mehrphasenströmungen	244
C.2.4.1	Zwischenphasenkräfte	244
C.2.4.2	Turbulenz	248
C.2.5	Prozessanalyse der Methanolproduktion	251
C.2.5.1	Erneuerbare Wasserstoffbereitstellung	251
C.2.5.2	Erneuerbare Kohlenstoffdioxidbereitstellung	252
D	Anhang zu Kapitel 4: Systemauslegung	259
D.1	Prozessmodellierung der CO ₂ -Abscheidung	259
D.2	Prozessmodellierung der Methanolsynthese	260
E	Anhang zu Kapitel 5: Reaktormodellierung	265
E.1	Erweiterte Information zur Auslegung von Reaktoren	265
E.2	Numerik der CFD-Simulationen	267
E.2.1	Rechengitter der Reaktoren	269
E.2.2	Diskretisierungsmethoden und Relaxationsstrategien	270
E.3	User Defined Functions	271
E.3.1	Quenchfunktion	272
E.3.2	Membranfunktion	277
E.3.3	Kinetisches Modell nach Graaf	280
E.3.4	Kinetisches Modell nach Bussche und Froment	283
E.3.5	Kinetisches Modell nach Seidel	288
E.3.6	Stofftransportlimitierungen	290
E.3.7	Chemisches Gleichgewichts	292
E.3.8	Interner Katalysatorwirkungsgrad	298
E.3.9	Externer Katalysatorwirkungsgrad	301

F Anhang zu Kapitel 6: Analyse	303
F.1 Erweiterte Simulationsergebnisse der Festbettreaktoren	303
F.2 Erweiterte Simulationsergebnisse der Mehrphasenreaktoren	306
F.2.1 Wirbelschichtreaktor	306
F.2.2 Blasensäulenreaktor	306
F.3 Analyse der Reaktorkonzepte	310
Literaturverzeichnis	315
Tabellenverzeichnis	351
Abbildungsverzeichnis	358
Abkürzungsverzeichnis	359
Abkürzungen	359
Chemische Elemente und Moleküle	361
Indizierung	362
Maßeinheiten	362
Griechische Formelzeichen	362
Lateinische Formelzeichen	364
Dimensionslose Kennzahlen	365
Physikalische Konstanten	365
Anerkennung	367
Danksagung	369

1. Einleitung

Der Einstieg in diese Arbeit erfolgt durch die Beschreibung der übergeordneten Thematik der Energieforschung und des Strukturwandels in der deutschen Energieversorgung vor dem Hintergrund des anthropogenen Klimawandels. Ziel ist es die vorliegende Arbeit in diesen Hintergrund einzufügen. Für dieses Ziel wird der allgemeine Rahmen der Energiewende bis auf das Prinzip der Sektorkopplung durch das Power-to-Fuel-Konzept (PtF) herunter gebrochen. In das PtF-Konzept wird die erneuerbare Produktion von Methanol auf Basis von Wasserstoff und Kohlendioxid eingeordnet. Da sich die Betrachtungen innerhalb dieser Arbeit auf dieses sogenannte „**grüne Methanol**“ [4] fokussieren, werden die Eigenschaften von Methanol innerhalb eines erneuerbaren Energiesystems und vor dem Hintergrund der motorischen Verbrennung analysiert.

Aufbauend auf diesem Hintergrund werden die zentralen Forschungsfragen bezüglich der Reaktorentwicklung für die CO₂-basierte Methanolsynthese abgeleitet. Im Anschluss an die Definition der Forschungsfragen stellt die Methodik dieser Arbeit den Weg vor, wie im Rahmen dieser Arbeit eine Antwort auf die definierten Forschungsfragen gefunden werden soll. Die entwickelte Methodik kann daraufhin in eine strukturelle Gliederung dieser Arbeit überführt werden, sodass am Ende dieses Kapitels eine übergeordnete Einleitung in die wichtigsten Aspekte dieser Arbeit erfolgt ist.

1.1. Hintergrund und Motivation

Wie oben beschrieben, wird für die Darstellung des Hintergrunds und der Motivation dieser Arbeit ein Verfahren gewählt, das ausgehend von einem allgemeinen Betrachtungspunkt wie z. B. dem anthropogenen Klimawandel zu einem sehr speziellen Anwendungsfall wie der Produktion vom synthetischen Kraftstoff Methanol führt.

Der Kampf gegen den anthropogenen Klimawandel gilt gegenwärtig als eine der größten Herausforderungen der Menschheit. Dieser Kampf ist stark mit den Zielsetzungen zur Einhaltung eines globalen Temperaturanstieges verknüpft. In diesem Kontext wird oft über das 2 °C-Ziel im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter diskutiert, wobei die Handlungsempfehlung des IPCC-Sonderberichtes ein 1,5 °C-Ziel in den Vordergrund stellt [5]. Das 2 °C-Ziel wurde im Pariser Klimaschutzabkommen von über 195 Nationen ratifiziert und gilt als bindendes Klimaszutzziel für alle beteiligten Nationen [6].

Der Grund für den Anstieg der globalen Erdtemperatur liegt in dem rasanten Anstieg der Emissionen klimawirksamer Gase (sogenannte Treibhausgase, THG) in den

letzten Jahrzehnten [7, S.16]. Vor allem Kohlendioxid trägt mit der im Vergleich zu anderen Treibhausgasen höchsten Verweilzeit in der Atmosphäre - mit einem Anteil von ca. 60 % - zu den Auswirkungen des Klimawandels bei [8]. Mitchell führt in seinem Review [9] die Mechanismen des „**Treibhausgaseffektes**“ aus, welche grundsätzlich auf der wellenlängenabhängigen Absorption und Reflexion von Licht in der Atmosphäre durch verschiedene Moleküle basieren. Steigen die Anteile dieser klimawirksamen Gase in der Erdatmosphäre, so steigt auch die mittlere Erdtemperatur aufgrund des Treibhauseffektes an. Der Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre wird von der sogenannten Keeling-Kurve dargestellt [10]. Gegenwärtig liegt der Wert der CO₂-Konzentration bei 414,83 ppm (Stand Mai 2019) [10]. Dem anthropogenen Klimawandel entgegenzuwirken bedeutet vor allem die Emission von klimawirksamen Gasen zu reduzieren.

Die Antwort auf diese Herausforderung in Deutschland ist der sogenannte Prozess der „**Energiewende**“, welcher im Nationalen Energie und Klimaplan (NECP) festgehalten und in eine europäische Energiestrategie eingeordnet wird [11, S.3]. Die Energiewende beschreibt einen tiefgreifenden Strukturwandel in möglichst vielen Sektoren, der darauf abzielt, emissionsbehaftete Energieversorgungen durch nachhaltige Ansätze und Technologien zu ersetzen [12, S.120]. Die Integration von erneuerbaren Energien in das Energiesystem (hier vorwiegend Stromnetz) ist dabei eine zentrale Herausforderung der Energiewende, welche durch die Elektrolisetechnologie bei der Transformation und der Integration von erneuerbaren Energien unterstützt werden kann [13].

Ein vielversprechendes Konzept zur Integration von erneuerbaren Energien ist das Prinzip der Sektorkopplung [14]. Nach diesem Konzept werden verschiedene Sektoren über das Energiesystem miteinander verbunden. Diesem Konzept folgend können z. B. die Energieerzeugung und der Transportsektor über die Herstellung von alternativen Kraftstoffen auf Basis von erneuerbaren Energien miteinander verbunden werden und so Synergien und letztlich THG-Emissionen reduziert werden [15]. Auf diese Weise entstehen Prozess- und Wirkketten, welche verschiedene Sektoren miteinander verbinden. In einer vom Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI) durchgeführten Studie [16, S.190] zu den Entwicklungspfaden von Klimaschutzmaßnahmen wurde deutlich aufgezeigt, dass für die Erfüllung der Klimaschutzziele in 2050 nahezu alle möglichen Maßnahmen zur Reduktion von THG-Emissionen ergriffen werden müssen. An dieser Stelle wird deutlich gezeigt, dass in einem solchen Szenario ein Bedarf an nachhaltigen und flüssigen Kraftstoffen (*engl. Power-to-Liquid*, PtL) besteht. Übergeordnet werden auf die beschriebene Weise hergestellte PtL-Kraftstoffe und gasförmige Kraftstoffe wie Wasserstoff und Methan (*engl. Power-to-Gas*, PtG) durch den Begriff **Power-to-Fuel-Konzept (PtF)** [17] beschrieben. Ziel ist es, alternative Kraftstoffe für den Transportsektor bereitzustellen, die neben der Elektromobilität mittels Batterien (*engl. battery electric vehicle*, BEV) und Brennstoffzellen (*engl. fuel cell electric vehicle*, FCEV) den Antrieb durch konventionelle Verbrennungskraftmaschinen (VKM) in die Transformation im Rahmen der Energiewende einbinden. Der Einsatz von fossilen Kraftstoffen kann so durch alternative und nachhaltige Kraftstoffe substituiert werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Möglichkeit der Nutzbarmachung

(*engl. utilization*) von CO_2 aus Rauchgasen und der Umgebungsluft. Die Umwandlung von CO_2 -Emissionen in synthetische Kraftstoffe ermöglicht eine Reduktion der totalen Emission durch die Mehrfachnutzung des Rohstoffes und wirkt auf diese Weise dem anthropogenen Klimawandel entgegen. Otto et al. [18] führen aus, dass gerade Methanol hier ein besonders hohes Bindungspotenzial für CO_2 darstellt und dass die Mehrfachnutzung von CO_2 das Potenzial besitzt, den Kohlenstoffkreislauf zu schließen. Eine von Lehtveer et al. [19] durchgeführte Studie zeigt zudem, dass durch den Ausschluss von CCS-Technologien - wie es in Deutschland der Fall ist - PtL-Verfahren in Zukunft notwendig werden.

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Kraftstoffe werden an dieser Stelle nicht diskutiert. Aktuell in der Forschung stehende Kraftstoffe werden nach Einsatzbereichen und Eigenschaften im Anhang in Kapitel A.1.1 vorgestellt. An dieser Stelle soll vermerkt sein, dass Methanol aus vielerlei Gründen eine vielversprechende Kraftstoff- und Energiespeicheralternative darstellt [20, S.265]. Folglich wird in den beiden folgenden Unterkapiteln 1.1.1 und 1.1.2 auf die Rolle von grünem Methanol in einem erneuerbaren Energiesystem eingegangen. Insbesondere wird im Anschluss an das übergeordnete Energiesystem die Rolle von grünem Methanol als alternativer Kraftstoff und dessen Eigenschaften beschrieben.

1.1.1. Methanol als Teil eines erneuerbaren Energiesystems

Methanol ist eine sehr vielseitige Basischemikalie, welche breite Anwendungsbereiche in der chemischen Industrie, als Energiespeicher für die Energieversorgung und als Kraftstoff für den Verkehr von Waren und Personen besitzt [21]. Aus diesem breiten Anwendungsportfolio erwächst die Rolle von grünem Methanol in einem erneuerbaren Energiesystem der Zukunft. Die verschiedenen Anwendungs- und Industriebereiche können über die gemeinsame Plattform Methanol miteinander vernetzt werden, was bereits früh von Olah in der Vision der **Methanolwirtschaft** (*engl. methanol economy*) zusammengeführt wurde [22] und vor dem Hintergrund der Sektorkopplung und der Energiewende neue Bedeutung erlangt. Koytsoumpa et al. [23] fokussieren sich in ihrer Systemanalyse auf die Verwertung von CO_2 und sprechen in diesem Zusammenhang von der CO_2 -Wirtschaft (*CO_2 economy*), welche über das Produkt Methanol an die Vision von Olah gekoppelt ist.

Kernelement für die Produktion von grünem Methanol ist die nachhaltige Herstellung von Methanol aus Wasserstoff und Kohlendioxid. Decker et al. [24] zeigen verschiedene Möglichkeiten der Integration von Power-to-Fuel-Anlagen in ein Energiesystem auf, wovon aber lediglich der Entwurf „Stand-alone“, d.h. direkte Kopplung zwischen PtF-Anlage und EE-Anlage als sinnvoll erachtet wird. Übertragen auf das Konzept der Methanolwirtschaft kann eine mögliche Versorgungsstruktur für Deutschland abgeleitet werden. Dieser Produktionskettenentwurf ist auf der rechten Seite der Abbildung 1.1 dargestellt.

Das Grundprinzip der beschriebenen Versorgungskette besteht darin, dass in Vorzugsregionen mit besonders guten Standortbedingungen für die Erzeugung von erneuerbarem Strom, Methanol besonders kosteneffizient und nachhaltig hergestellt werden

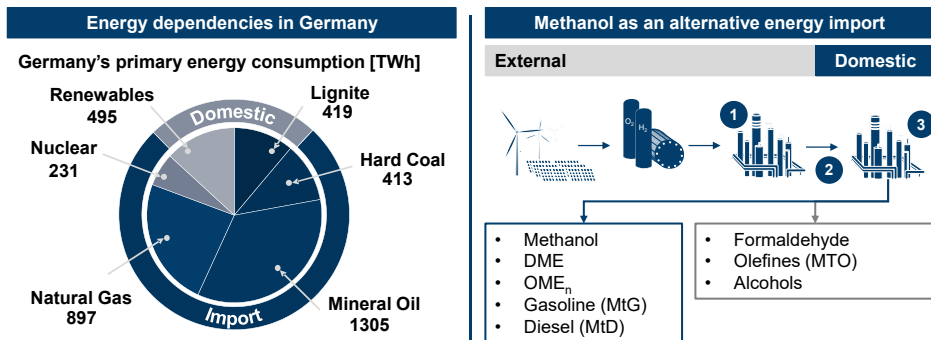


Abb. 1.1.: Motivation zum Aufbau einer Methanolversorgungskette, Daten zum Primärenergieverbrauch aus Energiedaten - Gesamtausgabe [25]

kann. Vorzugsregionen für die Bereitstellung von Methanol könnten dann Regionen mit hohem Windpotenzial wie z. B. Patagonien (Argentinien) [26], Neuseeland oder der Nordsee [27, S.649] oder mit hoher solarer Einstrahlung wie z. B. Wüstenregionen (Arizona/USA; Sahara, Saudi Arabien, Australien) [28] sein. Artz et al. [29] zeigen in ihrer detaillierten Metastudie zu Analyseergebnissen von Life-Cycle-Analysen der CO₂-basierten Methanolproduktion, dass der wesentliche Einfluss auf die Bilanzierung der Prozesse auf unterschiedliche Randbedingungen, und hier im Wesentlichen den verwendeten Strommix zurückzuführen sind. Sternberg et al. [30] vergleichen verschiedene Energiespeicherungspfade und zeigen so, dass Emissionsreduktionen mittels CO₂-basierten Kraftstoffen möglich sind, wobei andere Alternativen wie Power-to-Heat in ihrem Vergleich größere Potenziale aufweisen. Daher sind auch Regionen mit besonders hohem erneuerbaren Anteilen in der Elektrizitätsversorgung denkbare Alternativen; ein Beispiel wäre in Europa Norwegen, wo große Anteile (ca. 66 %, Stand 2018) der Primärenergieversorgung durch Wasserkraft versorgt werden [31, S.9].

In dem beschriebenen Referenzszenario (vgl. Abbildung 1.1, rechts) wird Methanol an verschiedenen Standorten auf der Welt produziert und als Energieträger und Basischemikalie nach Deutschland importiert. Die Notwendigkeit von Energieimporten nach Deutschland wird durch die linke Seite der Abbildung 1.1 deutlich. Derzeit (Stand 2018) werden nahezu 75 % des Primärenergieverbrauches durch Energieimporte (Mineralöl, Erdgas, nukleares Brennmaterial, Steinkohle) gedeckt. Lediglich 25 % des Primärenergieverbrauches wird durch inländische Gewinnung durch erneuerbare Energien und Braunkohle gedeckt. Durch die Entscheidung, Kohle zukünftig nicht mehr als Energieträger für die Stromerzeugung in Deutschland zu nutzen (2038) [32], wird die inländische Energiegewinnung auf die Nutzung von Erneuerbaren Energien reduziert. Abbildung 1.1 führt das Konzept von Methanol als Basischemikalie und Kraftstoffalternative zusammen, da verschiedenste Produkte und Kraftstoffe auf der Verstofflichung von Methanol beruhen. Im Anhang dieser Arbeit ist vertiefend eine Übersicht über alternative Kraftstoffe, die teilweise auf Methanol basieren, aufgeführt

(siehe Tabelle A.1). Die Verarbeitungsmöglichkeiten reichen dabei von Ethern wie Dimethylether (DME) und OME_{3-5} über höhere Alkohole und bis zur Herstellung von synthetischem Benzin (MtG) [33] und Diesel (MtD) [34]. Zusätzlich kann Methanol genutzt werden, um weitere wichtige chemische Erzeugnisse wie Formaldehyd (FA) und verschiedene Olefine (MtO) herzustellen [35], [36]. Aufgrund der vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten ist Methanol schon heute eine der am häufigsten verwendeten Chemikalien der Welt. Nach Angaben des Methanol Institutes [37] und Kajaste et al. [38] beträgt die weltweite Methanolproduktion 2018 zwischen 95 und 110 Mio. $\text{t}_{\text{Methanol}}$ pro Jahr.

Aus diesem Grund wird im nachfolgendem Abschnitt die Rolle von Methanol als alternativer Kraftstoff detailliert analysiert.

1.1.2. Methanol als alternativer Kraftstoff

Es kann also auf Basis der in den voranstehenden Kapiteln beschriebenen Zusammenhängen geschlussfolgert werden, dass im Zuge der Energiewende und dem Kampf gegen den anthropogenen Klimawandel eine nachhaltige Kraftstoffproduktion z. B. über Methanol eine Schlüsselrolle einnehmen kann. Methanol selbst bietet hervorragende Eigenschaften für die motorische Verbrennung. Eine detaillierte Diskussion relevanter Aspekte für Methanol als alternativer Kraftstoff ist dieser Arbeit angehangen (siehe Kapitel A.1.2 im Anhang).

1.2. Forschungsfrage und Zielsetzung

Im Folgenden soll nun sowohl die zentrale Forschungsfrage dieser Arbeit definiert und erläutert als auch, in Verbindung mit dieser Forschungsfrage, eine Zielsetzung für diese Arbeit abgeleitet werden. Wie bereits in den voranstehenden Abschnitten beschrieben, gibt es sehr viele verschiedene Arten Methanol herzustellen und weiterzuverarbeiten (vgl. Tabelle A.1 im Anhang). In dieser Arbeit soll der chemisch-katalytische Herstellungsprozess genau analysiert werden.

Die Methanolherstellung auf Basis von fossilen Energieträgern, meist Erdgas oder Kohle [39], [40], ist ein seit Jahrzehnten kommerziell genutztes Verfahren. Im Folgenden werden die Betriebsparameter dieser konventionellen mit den Parametern der CO_2 -basierten Syntheseroute verglichen. Der eingesetzte fossile Energieträger wird beim konventionellen Verfahren zunächst in ein wasserstoffreiches Brenngas umgewandelt. Dieser technischer Prozess wird als Reformierung bezeichnet. Auf diese Weise kann für den Prozess ein Eingangsstrom mit sehr hoher Wasserstoffkonzentration (ca. 80 %) im Vergleich zu den Anteilen von Kohlendioxid (ca. 5 %) und Kohlenmonoxid (ca. 3 %) bereitgestellt werden [41]. Abbildung 1.2 stellt die beiden Produktionsketten und die jeweiligen Feedzusammensetzungen der Synthesereaktoren vergleichend gegenüber.

Die Zusammensetzung für den erneuerbaren Fall bezieht sich auf das Ergebnis einer repräsentativen Prozesssimulation aus Kapitel 4. Es ist zu erkennen, dass die Zusam-

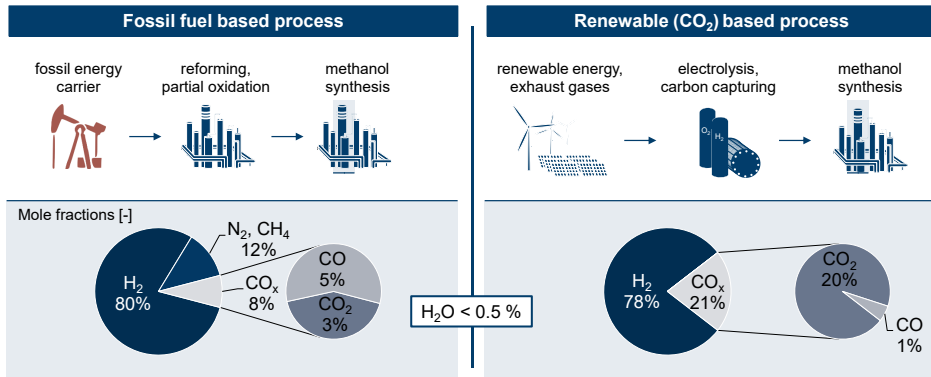


Abb. 1.2.: Vergleich der Feedstromzusammensetzungen der konventionellen und der CO₂ basierten Methanolsynthese, eigene Darstellung aus Daten von Samimi et al. [41], Bozzano et al. [40] eigenen Prozesssimulationen und Prozessketten nach Olah [20]

mensetzung für den CO₂-basierten Produktionsweg deutlich höhere Kohlenstoffanteile aufweist und dass der CO₂-Anteil im Vergleich zum CO-Anteil dominierend ist. Diese unterschiedlichen Verhältnisse besitzen großen Einfluss auf die Reaktionstechnik des Syntheseprozesses. Zur Veranschaulichung sind die CO₂- und CO-Hydrierung sowie die reverse-Wassergas-Shift (rWGS) Reaktionen im folgenden Schema (Gleichungen 1.1 bis 1.3) zusammengefasst [20, S.265] und [1, S.22].



Der große Unterschied in der nachhaltigen Synthese von Methanol, ausgehend von CO₂ und H₂, gegenüber der konventionellen Synthese von Methanol ist die gesteigerte Bildung von Produktwasser. Die Synthese von Methanol führt auf Basis von CO₂ zwangsläufig zu einer unimolekularen Bildung von Wasser. Das Produktwasser wird entweder über die Hydrierung von CO₂ oder dem Umweg der rWGS-Reaktion gebildet. Bei der konventionellen Prozessführung fällt hingegen nur ein sehr geringer Anteil an Produktwasser an, da die Bildung über CO ohne die Bildung von Wasser abläuft. Das Produktwasser hemmt zusätzlich zu der ohnehin trägeren Bildungsreaktion über CO₂ das Reaktionssystem. Im Vergleich zeigt sich die CO₂-basierte Synthese um einen Faktor von 3 bis 10 weniger produktiv als die konventionelle Synthese. [42, S.78] Aus diesen beiden Gründen ist die Verfahrensführung für die Produktion von grünem Methanol nicht als trivial einzuschätzen, wie das hohe Technology-Readiness-Level

(TRL) der konventionellen Synthese vermuten lässt (TRL>9). Hier knüpft die vorliegende Arbeit an, welche das Ziel hat, Erzeugungstechnologien für die nachhaltige Produktion von Methanol zu bewerten. An diesen zentralen Fokus der Arbeit schließen sich verschiedene Forschungsfragen und Zielsetzungen an, welche in der folgenden Auflistung zusammengefasst werden.

Forschungsfragen und Zielsetzungen dieser Arbeit

- Die Herausforderungen bei der Nutzung von CO₂ als Edukt in der Synthese von Methanol (gehemmte Reaktionskinetik im Vergleich mit CO-basierter Synthese) wurden kurz in diesem Kapitel beschrieben. Nähere Ausführungen folgen in den Kapiteln 2 und 3. Die Frage, die sich an diesen Aspekt anknüpft lautet wie folgt:

Wie können die Herausforderungen der CO₂-basierten Methanolproduktion durch technische Lösungen überwunden werden?

- Die Literaturanalyse (Kapitel 3) dieser Arbeit zeigt, dass Veröffentlichungen mit dem Fokus auf der Reaktorentwicklung zumeist nur beschränkt die einzelnen Reaktoren und Produktionssysteme abbilden. Eine detaillierte Analyse über die Auswirkungen von verschiedenen Reaktorkonzepten zur Methanolsynthese fehlt bzw. ist häufig nicht vergleichbar. Hier soll ein solcher konsistenter Vergleich ausgearbeitet werden. Die Detaillierungsstufe der Reaktormodelle ist dabei höher zu wählen als die häufig in der Literatur beschriebenen mathematischen, 1-dimensionalen Reaktormodelle. Es stellt sich also eine weitere Forschungsfrage:

Inwiefern sind einzelne Reaktorkonzepte für die nachhaltige, auf CO₂-basierte Produktion von Methanol geeignet?

- Die Entwicklung der Reaktormodelle soll zudem einen breiten Bereich von heterogen, katalysierten Reaktoren bis hin zu Mehrphasenapparaten umspannen. Gerade im Bereich der Mehrphasenmodellierung bestehen große Lücken. Es ist darauf zu achten, dass die entwickelten Modelle eine Transfermöglichkeit bieten auch ggf. andere Synthesereaktionen beschreiben zu können. An dieser Stelle kann auch das anvisierte Produkt Methanol als eine Art Einstieg in die Modellierung von Kraftstoffsynthesen verstanden werden. Dieses Zielprodukt soll nach Möglichkeit in weiteren Arbeiten substituiert werden, sodass mit einer Transferleistung die hier ausgearbeiteten Modelle auch für alternative Kraftstoffsynthesen eingesetzt werden können. Hier steht die folgende Frage im Vordergrund:

Wie können die teilweise sehr anspruchsvollen Reaktorkonzepte durch Strömungssimulationen abgebildet werden?

- Durch die Simulationsmodelle soll auf diesem Weg eine Bewertungsmöglichkeit für die Potenziale einzelner Technologien geschaffen werden. Diese Bewertungsgrundlagen sollen im Anschluss an diese Arbeit als Grundlage für eine zukünftig experimentell ausgerichtete Reaktorentwicklung genutzt werden können.

1.3. Methodisches Vorgehen

Um die in Kapitel 1.2 definierten Fragen beantworten zu können, wird im Folgenden eine Methodik für diese Arbeit entwickelt, welche den strukturellen Aufbau und die Ausarbeitung von Arbeitspaketen ermöglicht. Eine grafische Darstellung der entwickelten Methodik ist in Abbildung 1.3 zu finden.

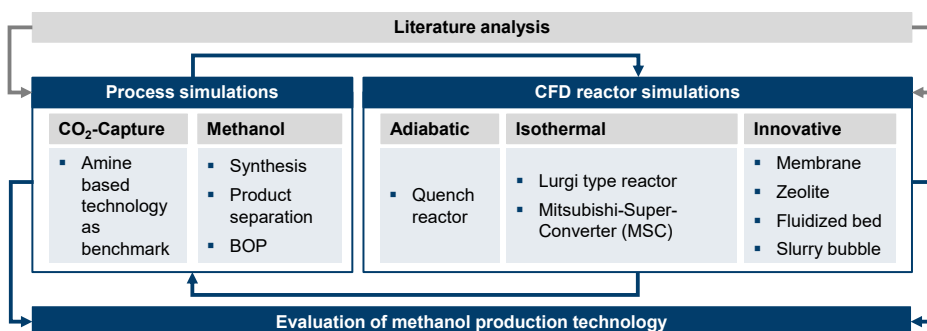


Abb. 1.3.: Methodik zur Analyse und Bewertung von Methanolproduktionstechnologien und -verfahren

Die zentrale Aufgabe dieser Arbeit ist die Bewertung von Erzeugungstechnologien für die Methanolsynthese. Dabei liegt der Fokus auf der Reaktorentwicklung mittels strömungsdynamischer Modellierung mit Hilfe der Software ANSYS Fluent (Version 19.1). Ziel ist es eine breite Modellbibliothek aufzubauen, die es ermöglicht, verschiedene Reaktorkonzepte miteinander zu vergleichen. Dabei besitzen die Reaktorkonzepte teilweise großen Einfluss auf den gesamten Syntheseprozess, sodass dieser durch Prozesssimulationen mit ASPEN Plus abgebildet werden muss. Erst durch die Prozesssimulationen sind die Effekte der einzelnen Reaktorkonzepte zu beurteilen. Ebenfalls können auf diese Weise Zusatzbelastungen durch weitere Komponenten oder Ströme korrekt wiedergegeben werden. An die Prozesssimulation zur Methanolsynthese knüpft die Prozesssimulation der CO₂-Abscheidung an, die in Zusammennahme mit der Elektrolyse die Produktionskette vervollständigt. Auf eine detaillierte Simulation zur Elektrolyse kann in diesem Fall verzichtet werden, denn die Elektrolyse stellt in der Bilanzierung der Prozesse lediglich eine Blackbox dar. Für die Randbedingungen der Analysen in dieser Arbeit ist eine detailliert ausgeführte Literaturliteraturanalyse und Datensammlung unerlässlich und steht den operativen Arbeitspaketen dieser Arbeit voran.

1.4. Gliederung der Arbeit

Die Methodik dieser Arbeit gibt den strukturellen Rahmen dieser Schriftfassung vor und so folgt die Gliederung dieser Arbeit den für die Beantwortung der definierten

Forschungsfragen notwendigen Arbeitspaketen. Zu den einzelnen Kapiteln sind Inhaltsangaben nachstehend in den Fließtext eingebettet.

- Kapitel 1: Die Einleitung ordnet den Inhalt dieser Arbeit in den Kontext der Energiewende ein. Der Ansatz der Sektorkopplung wird somit durch die Anwendung auf die Herstellung von CO₂-basierten Methanol verfolgt und führt über die im Gegensatz zur konventionellen Methanolsynthese veränderten Rahmenbedingungen zu den Forschungsfragen dieser Arbeit. An die definierten Forschungsfragen knüpft die Methodik sowie die Gliederung dieser Arbeit an, welche ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben werden.
- Kapitel 2: Für die Modellierung von chemischen Reaktoren ist es von besonderer Bedeutung die notwendigen reaktionstechnischen Grundlagen zu beschreiben. In Kapitel 2 werden die auftretenden Mechanismen von chemischen Reaktionen und vor allem der heterogenen Katalyse und der thermodynamischen Beschreibung von Zustandsgrößen erläutert. Das Modellierungswerkzeug dieser Arbeit sind CFD-Simulationen und deren Grundlagen - und hier explizit die Solver-Theorie - werden ebenfalls in diesem Kapitel dargestellt.
- Kapitel 3: Die Literaturanalyse liefert die notwendige Basis für die in dieser Arbeit ausgeführten Analysen. Aus diesem Grund müssen alle Themenfelder dieser Analysen durch eine Literaturstudie abgedeckt werden. Erstes großes Themenfeld in dieser Arbeit ist der Stand der Technik der Methanolproduktion. Der Stand der Technik wird durch Beschreibungen zur aktuellen Marktlage, eingesetzten Katalysatoren, sowie Reaktorkonzepten dargelegt. Mit dieser Analyse verbunden sind die Ausführungen zu aktuellen Forschungsprojekten, die Optimierung konventioneller Reaktorkonzepte und die Entwicklung von innovativen Reaktorkonzepten. Für die CFD-Modellierung werden in Kapitel verschiedene Ansätze für die Beschreibung von kinetisch bestimmten Reaktionen und Mehrphasenströmungen herausgearbeitet. Abschließend werden Elektrolyse- und CO₂-Abscheidetechnologien für die Charakterisierung der gesamten Prozesskette evaluiert.
- Kapitel 4: In Kapitel 4 werden Prozesssimulationen zur Abtrennung von CO₂ aus industriellen Rauchgasen mit Prozesssimulationen zur CO₂-basierten Methanolsynthese kombiniert, um eine Evaluierung der gesamten Prozesskette in Abhängigkeit der eingesetzten Technologien und Randbedingungen zu entwickeln. Somit liefert die Bewertung des Produktionssystems den übergeordneten Rahmen für die Bewertung der Leistungspotenziale der Reaktorkonzepte.

- Kapitel 5: Die Erkenntnisse aus den Grundlagen und der Literaturstudie fließen in Kapitel 5 für die Entwicklung von Reaktormodellen für die CO₂-basierte Kraftstoffsynthese von Methanol zusammen. Besondere Aufmerksamkeit wird darauf verwendet die entwickelten Wechselwirkungen zwischen den eigenen Modellierungsansätzen und den von ANSYS Fluent zur Verfügung gestellten Lösungsalgorithmen für CFD-Simulationen deutlich kenntlich zu machen.
- Kapitel 6: Das Kapitel 6 beinhaltet die Analyse der ausgewählten Reaktorkonzepte für die CO₂-basierte Methanolsynthese. Zunächst werden die in Kapitel 5 beschriebenen Modellierungsansätze unter der Berücksichtigung der Daten aus der Literaturstudie validiert. Mit diesen validierten Simulationsmodellen werden anschließend Analysen zu den Potenzialen der einzelnen Reaktorkonzepte durchgeführt. Besonderheiten der Reaktorkonzepte werden dabei für Optimierungsmaßnahmen herangezogen, sodass eine Charaktisierung der Reaktorkonzepte auf Basis des zugrundeliegenden Konzepts erfolgt. Abschließend werden die bestimmten Leistungsgrößen der Reaktoren mit deren konstruktiven Auslegungen über die Bestimmung von Leistungsdichten zusammengeführt um ein Maß für die Produktivität der Reaktorkonzepte anzugeben.
- Kapitel 7: Nachdem alle Analysen beschrieben und ausgewertet sind, folgt in Kapitel 7 die Evaluation der Simulationsergebnisse. Die Diskussion der Analyse bezieht die Qualität der Modellierungen, die Leistungspotenziale der Reaktoren und Ergebnisse der Prozesssimulationen mit ein. Auf diese wird der beschriebene integrale Ansatz der Prozess- und Reaktorentwicklung zusammengeführt und die Effekte verbesserter Reaktoren auf das Produktionssystem gezeigt.
- Kapitel 8: Das letzte Kapitel dieser Arbeit führt die Erkenntnisse aus allen Kapiteln für eine abschließende Schlussfolgerung zusammen. Auf Basis dieses Berichtes werden mögliche, weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen.

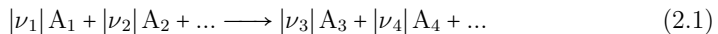
Teile dieser Dissertation beruhen auf den Arbeiten einzelner Studenten, welche durch den Autor dieser Dissertation in der Ausarbeitung ihrer Abschluss- und Studienarbeiten betreut wurden. Die inhaltliche Gestaltung der studentischen Arbeiten ist in den Rahmen dieser Dissertation integriert und somit gilt der inhaltliche Rahmen der Dissertation als Leitlinie für die studentischen Arbeiten. Im Anhang werden die einzelnen studentischen Arbeiten und deren Verfasser zentral für diese Arbeit in Tabelle A.3 aufgeführt und referenziert. Wichtig sind die eingearbeiteten Verweise, welche den Einfluss der Arbeiten auf die in dieser Arbeit ausgearbeiteten Kapitel deutlich macht. Nachfolgend werden diese Quellen innerhalb der Dissertationsschrift nicht erneut genannt.

2. Grundlagen der Reaktionstechnik

In diesem Kaptiel werden die ingenieurstechnischen Grundlagen für die Bearbeitung der beschriebenen Forschungsfrage erläutert. Insbesondere werden die notwendigen Theorien und Modelle für die Auslegung von chemischen Reaktoren, sowie deren strömungsdynamische Beschreibung, beleuchtet. Dieses Kapitel besitzt eine besondere Bedeutung für die Arbeit, da die Modellentwicklung auf den hier beschriebenen theoretischen Grundlagen zur Reaktionsbeschreibung und der CFD-Simulationen beruht.

2.1. Beschreibung chemischer Reaktionen

Elementarer Bestandteil der Reaktorentwicklung ist die geeignete Beschreibung von den im Reaktor ablaufenden chemischen Reaktionen. Eine chemische Reaktion definiert die Umwandlung von Molekülen durch einen Prozessschritt. Die gesamte an der Reaktion beteiligte Masse sowie die Anzahl an Atomen bleiben während der Reaktion erhalten (Massenerhaltungsgesetz, Gleichung 2.1).



$\nu_1, \dots, \nu_4$ - Stöchiometrische Koeffizienten der Spezies $A_1, \dots, A_4$

Die stöchiometrischen Koeffizienten geben an, wie groß die an der Reaktion beteiligte Stoffmenge der einzelnen Spezies sind. Per Definition besitzen die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte positive und die entsprechenden Koeffizienten der Produkte negative Vorzeichen. Die Bilanzierung der allgemeinen Schreibweise von Reaktionsgleichungen wird durch unterschiedliche Pfeile geschlossen. Hier indiziert der einfach ausgeführte Pfeil irreversible Reaktionen ohne Rückreaktionen. Im Gegensatz dazu beschreibt der Doppelpfeil Gleichgewichtsreaktionen, wo sowohl vorwärts- als auch rückwärtsgerichtete Reaktionen auftreten. Es muss an dieser Stelle eine klare Unterscheidung zwischen der Brutto-Bilanzgleichung für chemische Reaktionen und der Beschreibung von Elementarreaktionen getroffen werden. Beide Formen werden grundsätzlich auf dieselbe formale Art beschrieben, geben aber unterschiedliche Vorgänge wider. Elementarreaktionen beschreiben die wirklich am Katalysator ablaufenden Prozesse, während Brutto-Bilanzgleichungen eine auf die wesentlichen Bestandteile reduzierte Zusammenfassung von vielen möglichen Elementarreaktionen darstellen. [43, S.5 ff.]

Da alle Änderungen der Stoffzusammensetzungen über die stöchiometrischen Koeffizienten ausgedrückt werden können, ist die Einführung der Reaktionslaufzahl ε_j für

die Bilanzierung von Umsätzen durch die einzelnen Reaktionen ein häufig gewähltes Mittel (siehe Gleichung 2.2).

$$\varepsilon_j = \frac{\Delta n_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{n_{i,j,\alpha} - n_{i,j}}{\nu_{i,j}} \quad (2.2)$$

ε_j - Reaktionslaufzahl für die Änderung von $\Delta n_{i,j}$
 $n_{i,j,\alpha}$ - Anzahl der Moleküle von Spezies i vor der Reaktion j

In dieser Arbeit werden noch weitere wichtige Bilanzierungsgrößen für chemische Reaktionen verwendet und daher eingeführt und definiert. Diese weiteren wichtigen Bilanzierungsgrößen sind u. a. der chemische Umsatz einer ausgewählten Spezies ζ_i , die Selektivität der Umwandlung von einem Edukt in das gewünschte Produkt $\sigma_{i,k}$ und die Ausbeute einer Reaktion $\eta_{i,k}$ [44, S.19 f.].

$$\zeta_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} = \frac{\Delta n_i}{n_{i,0}} \quad (2.3)$$

$$\sigma_{i,k} = \frac{n_{i,0} - n_{i,k}}{n_{i,0} - n_i} = \frac{\Delta n_{i,k}}{\Delta n_i} \quad (2.4)$$

$$\eta_{i,k} = \frac{n_{i,0} - n_{i,k}}{n_{i,0}} = \frac{\Delta n_{i,k}}{n_{i,0}} = \zeta_i \sigma_i \quad (2.5)$$

Die Definition des Umsatzes erfolgt in Gleichung 2.3. Der chemische Umsatz gibt das Verhältnis zwischen der gesamten Menge an Molekülen einer Spezies an, die während einer Reaktion umgewandelt wird und der ursprünglich vorhandenen Menge an. Im Gegensatz dazu ist die Selektivität (Gleichung 2.4) ein Maß für die Umwandlung der Edukte in das gewünschte Zielprodukt der Reaktion. Mit steigender Selektivität einer Reaktion nimmt die Produktion von Nebenprodukten ab. Selektivität und Umsatz werden von der Kennzahl der Ausbeute multiplikativ zusammengefasst (Gleichung 2.5). [45, S.4-31] [46, S.25 ff.] Als letzte Bilanzierungsgröße soll an dieser Stelle die Raumzeitausbeute *STY* (*engl. space time yield*, *STY*) definiert werden (Gleichung 2.6). Die Raumzeitausbeute *STY* beschreibt die Bildungsmenge eines gewünschten Produktes Δn_p durch die mittlere Reaktionszeit der Edukte in der Reaktionszone τ_{pfr} (Gleichung 2.7) und verbindet somit allgemeine Bilanzierungsgrößen mit den im tatsächlichen Reaktor ablaufenden Reaktionen.

$$STY = \frac{\Delta n_p}{t_R V_R} \quad (2.6)$$

$$\tau_{pfr} = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (2.7)$$

V_R - Reaktorvolumen $\dot{V}$ - Eingangsvolumenstrom in den Reaktor

Die Begriffe Vorwärts- und Rückwärtsreaktion sind bereits definiert. Finden ausschließlich vorwärtsgerichtete Reaktionen in einem System statt, so sinkt die Reaktionsrate mit fortschreitender Reaktion ab, bis sie nach einer infinitesimalen Reaktionszeit den Wert 0 erreicht. In diesem Fall besteht das beschriebene System nur aus den Produkten der Reaktion. Laufen im System allerdings auch rückwärtsgerichtete Reaktionen ab, so erreicht das System nach einer infinitesimalen Zeit seine Gleichgewichtslage, d.h. Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen laufen mit derselben Geschwindigkeit ab und es finden keine Änderungen in der molekularen Zusammensetzung des beschriebenen Systems statt. Diese Veranschaulichung zeigt deutlich das Konzept der Reaktionsraten, welches die Änderung der Stoffmenge in einem bestimmten Volumen durch die Reaktion beschreibt. [47] Gleichung 2.8 beschreibt dabei die sogenannte volumetrische Reaktionsrate.

$$r_{i,j} = \frac{1}{V_R} \frac{dn_{i,j}}{dt} \quad (2.8)$$

2.1.1. Kinetische Beschreibung von Reaktionen

An die in Abschnitt 2.1 definierte volumetrische Reaktionsrate schließt sich die Beschreibung von chemischen Reaktionen durch kinetische Modelle an. Kinetische Modelle werden eingeführt, um Aussagen über die tatsächlich auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu treffen. Damit sind diese kinetischen Modelle von besonderer Bedeutung für die Entwicklung von Reaktoren. In Analogie zur Reaktionslaufzahl kann ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit von Einzelreaktionen durch die Kopplung mit den entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten ausgedrückt werden (siehe Gleichung 2.9).

$$r_j = \frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} \quad (2.9)$$

Die beschriebenen Reaktionsraten sind dabei abhängig vom Zustand des Systems. Verschiedene Zustandsgrößen wie z. B. Druck, Temperatur und Zusammensetzung besitzen spezifische Einflüsse auf die Enthalpie des Systems. In den meisten chemischen Reaktoren können weitere äußere Krafteinwirkungen wie z. B. elektro-magnetische Anregungen vernachlässigt werden, sodass die Reaktionsrate, wie in der folgenden Gleichung 2.10 dargestellt werden kann.

$$r_j = k_{j,T}(T, p) \prod_i c_i^{\gamma_i} \quad (2.10)$$

$k_{j,T}$ - Temperaturkonstante der Reaktion c_i - Molare Konzentration der
Komponente i γ_i - Reaktionsordnung

Die Einbeziehung der Konzentration ist für Gasphasenreaktionen eher unüblich, denn hier findet häufig eine Anpassung der Beziehungen durch den Ausdruck der Fugazität f_i statt. Die Ordnung der Reaktionen stimmt für Elementarreaktionen mit den stöchiometrischen Koeffizienten überein. Im Allgemeinen bilden chemische Prozesse

ein komplexes System, bestehend aus Elementarreaktionen, wobei die stöchiometrischen Koeffizienten nicht mit der Reaktionsordnung übereinstimmen, sondern durch Verhältnisse dargestellt werden können. Den differentiellen Ansatz die Reaktionsraten über Exponentialfunktionen darzustellen ist im Anhang dieser Arbeit dargestellt (Gleichung B.1 und B.2). Auf Basis von Gleichung B.1 kann der sogenannte Arrheniusansatz für die Reaktionsrate abgeleitet werden, welcher in der folgenden Gleichung 2.11 dargestellt ist.

$$k_j(T) = k_\infty \exp^{-\frac{E_{a,j}}{R_g T}} \quad (2.11)$$

k_∞ - Kollisions- oder Frequenzfaktor

Der Frequenzfaktor stellt an dieser Stelle eine numerische Größe für die Anpassung der Arrhenius-Gleichung dar, welcher als semi-physikalische Größe interpretiert die Aussage wiedergibt, dass alle Moleküle, die eine um die Aktivierungsenergie erhöhten Energiezustand bezogen auf das restliche System aufweisen, bei einer Kollision eine Reaktion eingehen. Durch die Korrelation der Temperatur im Exponenten der Exponential-Funktion des Arrheniusansatzes (Gleichung 2.11) steigt die Reaktionsrate mit zunehmender Temperatur an. Ein gegenläufiges Verhalten zeigt sich bei der Druckabhängigkeit, wodurch die Einflussnahme auf eine Brownsche Bewegung der Moleküle deutlich wird. Die so definierten Reaktionsraten für die vorwärts- und rückwärtsgerichteten Reaktionensraten r_j^- und r_j^+ können durch Addition zur effektiven Reaktionsrate (Gleichung 2.12) zusammengefasst werden. [47]

$$r_j = r_j^+ - r_j^- \quad (2.12)$$

2.1.2. Chemisches Gleichgewicht

Die Zusammensetzung eines Systems in der Gleichgewichtslage kann über thermodynamische Beziehungen abgeleitet werden, da die Gleichgewichtslage eines Systems durch die Nullstellenlage der Gibbsenthalpie beschrieben wird (siehe Gleichung 2.13).

$$\left(\frac{dG}{d\varepsilon} \right)_{T,p=const.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \leq 0 \quad (2.13)$$

Eine Herleitung der Gibbs-Enthalpie auf Basis der ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik ist im Anhang B zu finden. Letztlich hängt die Gleichgewichtslage nur vom chemischen Potenzial ab. Das chemische Potenzial wird in Gleichung 2.14 durch das ideale Gasgesetz und einer Druckkorrektur wie folgt ausgedrückt. [48]

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_{i,0} + R_g T \sum_{i=1}^N \nu_i \ln \frac{f_i}{f_{i,0}} = \Delta_R G_0 + \sum_{i=1}^N \nu_i \ln \frac{f_i}{f_{i,0}} \quad (2.14)$$

f_i - Fugazitäten der einzelnen Spezies

Der in den Gleichungen 2.13 und 2.14 dargestellte Zusammenhang kann durch Gleichung 2.15 in den folgenden Ausdruck der reaktionsbedingten Temperaturkonstanten in Abhängigkeit der Fugazitäten überführt werden. In dieser Gleichung ist die Differenz der freien Gibbsenergien eingeführt, deren Betrag chemische Reaktionen in exotherme ($\Delta_R G_0 > 0$) oder endotherme ($\Delta_R G_0 < 0$) einteilt. [47], [48]

$$K_f(T) = \prod_{i=1}^N \left(\frac{f_i}{p_0} \right) = e^{-\frac{\Delta_R G_0}{R_g T}} \quad (2.15)$$

$K_f(T)$ - Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante

Die hier beschriebenen Fugazitäten sind letztlich Hilfsgrößen, um dem realen Gasverhalten Rechnung zu tragen, d.h. die Fugazitäten sind über den Fugazitätskoeffizient an die Partialdrücke der einzelnen Stoffe gekoppelt (Gleichung 2.16).

$$f_i = p_i = x_i p \quad (2.16)$$

Durch die Einführung der Gleichung 2.16 mit der Annahme, dass die Koeffizienten ungefähr 1 betragen (ideales Gasverhalten), kann die zuvor beschriebene Gleichung 2.15 in der folgenden Form vereinfacht werden.

$$K_f(T) = \underbrace{\left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum_{i=0}^N \nu_i}}_{K_p} \underbrace{\prod_{i=0}^N (x_i)^{\nu_i}}_{K_x} \quad (2.17)$$

Gleichung 2.17 wird in die beiden Bereiche K_p und K_x eingeteilt. K_p kann wie eine druckabhängige Gleichgewichtskonstante und K_x wie eine von der Zusammensetzung abhängige Gleichgewichtskonstante verstanden werden. Gleichung 2.16 beschreibt in mathematischer Form das Prinzip von Le Châtelier, welches besagt, dass jede Änderung in Druck, Temperatur oder Zusammensetzung Auswirkungen auf die Reaktionsführung besitzt, welche der Änderung entgegen wirkt. Veranschaulicht bedeutet das Prinzip von Le Châtelier, dass, wenn z. B. der Druck im System konstant gehalten, aber die Temperatur erhöht wird, sich als Folge die Zusammensetzung in Richtung der Reaktionsseite mit der geringeren Stoffmenge verschiebt. [47] Abschließend ist zu erwähnen, dass die beiden Reaktionsraten über die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der Reaktion nach Gleichung 2.18 verknüpft sind.

$$K_f(T) = \frac{k^+(T)}{k^-(T)} \quad (2.18)$$

Reaktionsmodelle, welche auf der Berechnung der Gleichgewichtslage basieren, ermöglichen lediglich eine Abschätzung des möglichen Potenzials der chemischen Umwandlung. Durch diese Modelle findet nur eine Betrachtung des initialen sowie des gleichgewichtsbasierenden Zustandes statt. Eine detaillierte Auslegung von verschiedenen Reaktoren kann mit Hilfe von diesen Modellen nur eingeschränkt erfolgen, da

Informationen über die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor nicht berücksichtigt werden. Diese tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten sind allerdings nicht nur von thermodynamischen Größen abhängig, sondern im Wesentlichen auch durch Limitierungen im Stofftransport gekennzeichnet. Aus diesem Grund müssen die Stofftransportmechanismen am Katalysator näher betrachtet werden.

2.2. Beschreibung der Mechanismen der heterogenen Katalyse

An die Schlussfolgerung zum chemischen Gleichgewicht (siehe Kapitel 2.1.2) knüpfen die folgenden Beschreibungen zu den wesentlichen Mechanismen der heterogenen Katalyse an. Im späteren Verlauf dieses Kapitels werden dieselben Mechanismen nochmals vor dem Hintergrund von Mehrphasenreaktionen erweitert betrachtet. Eine heterogene Katalyse liegt vor, wenn die Reaktanten in einer anderen Phase als der Katalysator vorliegen. Ein typisches Beispiel für die heterogene Katalyse ist eine Gasphasenreaktion an einem festen Katalysatormaterial wie z. B. die konventionelle Methanolsynthese. Eine homogene Katalyse liegt vor, wenn die Reaktanten und das Katalysatormaterial in der gleichen Phase vorliegen wie z. B. in einem Suspensionsreaktor.

Im Allgemeinen bilden Katalyseverfahren die Grundlage der modernen, chemischen Verfahrenstechnik, da nahezu alle technisch genutzten Verfahren Katalysatoren für die Prozessführung einsetzen. Häufig sind die gewünschten Synthesewege nur durch den Einsatz von Katalysatoren darstellbar, was die Bedeutung von Katalysatoren in der Verfahrenstechnik hervorhebt [49]. Als Katalysator wird ein Material bezeichnet, was durch die Reaktion in Wechselwirkung mit den Edukten und Produkten steht, aber selber nicht direkt durch die Reaktion verändert oder verbraucht wird [43]. Der Katalysator stellt eine Reaktion durch die Ermöglichung von alternativen Reaktionswegen dar, welche sich oftmals durch eine reduzierte Aktivierungsenergie ΔE_a und verschiedene Zwischenprodukte zeigen. [50], [51] Für die heterogene Katalyse werden zumeist feste Katalysatoren verwendet, welche auf Basis von Edelmetallen aktive Zonen für die gewünschten Reaktionen bereitstellen. Die Leistungsfähigkeit eines Katalysators ist somit von dem Austausch zwischen Reaktanten und aktiver Zone abhängig. Aus diesem Grund ist die Morphologie des Katalysators ein wichtiger Aspekt in dieser Betrachtung. Um also große spezifische Oberflächen für die Reaktionen bereitstellen zu können, sind Katalysatoren oft als poröse Monolithen, Pellets oder Festbetschüttungen ausgeführt (detailliertere Ausführung sind im Kapitel 3 zu finden). Typischerweise findet bei diesen Anordnungen der Hauptteil der Reaktion im Inneren der Katalysatorpartikel statt. Im Inneren der Katalysatorpartikel finden weitere Massentransportmechanismen statt, welche durch die folgenden Abbildung 2.1 dargestellt werden.

Abbildung 2.1 zeigt dabei die typischen sieben Schritte der heterogenen Katalyse. Zunächst müssen die Edukte aus der Gasphase eine diffusive Grenzschicht zum Katalysatorpartikel überwinden (Filmdiffusion). Da die aktiven Zonen innerhalb des

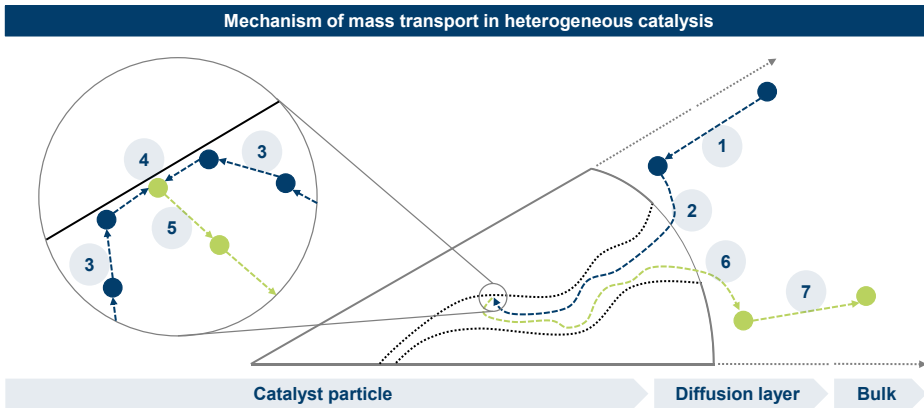


Abb. 2.1.: Stofftransport am Katalysatorpartikel, eigene Darstellung nach den Quellen Fogler [49], Czeslik [52] und Klaewkla [53]

porösen Katalysatorpartikels liegen, kann die Reaktion nicht an der Oberfläche des Katalysatorpartikels ablaufen. Aus diesem Grund muss eine Diffusion durch das Porensystem erfolgen. Wenn die Edukte an der aktiven Zone im Inneren des Katalysatorpartikels angekommen sind, kann die Adsorption an der Oberfläche erfolgen. Sind alle notwendigen Edukte auf einer aktiven Zone adsorbiert, findet die katalysierte Reaktion als Oberflächenreaktion statt. Letztlich ist es an den Produkten, wieder von der Oberfläche zu desorbieren und den Weg aus der Katalysatorpore und erneut durch die diffusive Grenzschicht zu finden. [53] Diese Kurzbeschreibung der Mechanismen am Katalysatorpartikel werden in den folgenden Unterkapiteln noch detaillierter ausgeführt, indem im Abschnitt 2.2.1 der Stofftransport in den einzelnen Schritten und im Abschnitt 2.2.2 die Reaktionsschritte von Oberflächenreaktionen beschrieben werden.

2.2.1. Stofftransport am Katalysatorpartikel

In Abhängigkeit von den gegebenen Bedingungen einer Reaktion und den Eigenschaften des eingesetzten Katalysatormaterials laufen die in Abbildung 2.1 gezeigten Prozessschritte mit teilweise sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Im Folgenden wird der Fall betrachtet, indem der Stofftransport langsam im Vergleich zur Oberflächenreaktion abläuft, d.h. der diffusive Massentransport durch die Grenzschicht als auch durch die Pore des Katalysatorpartikels sind die limitierenden Größen. Für diesen Betrachtungsfall ist im Anhang das entsprechende Konzentrationsprofil als Erweiterung von Abbildung 2.1 visualisiert (siehe Abbildung B.1).

Das Konzentrationsprofil der betrachteten Spezies nimmt exponentiell vom Eintritt in die Pore des Katalysatorpartikels ab. Diese Abnahme ist auf Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der vorliegenden Konzentration zurückzuführen. Im Ge-

gensatz dazu wird die Konzentration im Gemisch aufgrund von konvektiver Mischung als quasi-homogen angenommen. Zwischen diesen beiden Bereichen bildet sich in der diffusiven Grenzschicht ein linearer Abfall der Konzentration aus. Durch die Haftbedingung an der Wand findet in dieser Schicht kein konvektiver Stofftransport statt und das treibende Potenzialgefälle ist der Konzentrationsunterschied zwischen der Partikeloberfläche (c_s) und der Gemischphase (c_b). [54] Die recht grobe Darstellung der Zusammenhänge wird in den folgenden Unterkapiteln durch detaillierte Beschreibungen und mathematische Beziehungen näher ausgeführt. Die Grundlagen zum Stofftransport sind für die Arbeit wichtig, da der Stofftransport direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

2.2.1.1. Diffusiver Stofftransport

Als Diffusion wird der Stofftransport aufgrund von Konzentrationsunterschieden bezeichnet. Die Stromdichte J_i beschreibt das erste Ficksche Gesetz (Gleichung 2.19) durch Konzentrationsgradienten und eine Proportionalitätskonstante, dem Diffusionskoeffizienten D_{mi} . Das zweite Ficksche Gesetz (Gleichung 2.20) stellt durch den Einsatz der Kontinuitätsgleichung in das erste Ficksche Gesetz die zeitliche Änderung der Konzentration in Verbindung mit der räumlichen Änderung. [55, S.4]

$$J_i = -D_{mi}^e \nabla c_i \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{mi}^e \nabla^2 c_i \quad (2.20)$$

D_{mi}^e - effektiver Diffusionskoeffizient

Es gibt viele verschiedene Treiber für den Stofftransport durch Diffusion. Eine Einteilung in die verschiedenen Regime kann durch die Knudsenzahl erfolgen. [56, S.9]

$$K_n = \lambda / d_{pore} \quad (2.21)$$

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2} p \pi d_{g,i}^2} \quad (2.22)$$

k_b - Boltzmann Konstante λ - Freie Weglänge $d_{g,i}$ - Kinematischer Durchmesser

Wenn die Knudsenzahl größer als 10 ist, ist die sogenannte Knudsendiffusion dominant, d.h. die Moleküle stoßen häufiger mit Hindernissen (z. B. der Reaktorwand) als mit anderen Molekülen zusammen. Von der entgegengesetzten Betrachtungsperspektive kann geschlussfolgert werden, dass dann, wenn die Knudsenzahl weniger als 0,1 beträgt, molekulare Diffusion von Bedeutung ist. [56, S.10] Wenn der Druckgradient einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Diffusion besitzt, kann der effektive Diffusionskoeffizient über die Bestimmung der binären Diffusionskoeffizienten nach der Fuller-Schettler Gleichung (2.24) ausgedrückt werden. [57]

$$\frac{1}{D_{mi}^e} = \frac{1}{D_{ki}^e} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{x_j}{D_{ij}^e} \quad (2.23)$$

$$D_{i,j}^e = \frac{10^{-8} T^{1.75}}{p[(\sum_i v_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum_j v_j)^{\frac{1}{3}}]^2} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \quad (2.24)$$

M_i/j - Molare Massen der Spezies v_i/j - Spezifische atomare Diffusionsvolumen

Für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten können ausgehend von der kinetischen Gastheorie die Knudsendiffusionskoeffizienten nach der folgenden Gleichung 2.25 dargestellt werden. [58, S.421]

$$D_{ki}^e = \frac{d_{pore}}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_i}} \quad (2.25)$$

d_{pore} - Porendurchmesser R_g - Universelle Gaskonstante

Wie bereits in Abbildung B.1 gezeigt, sinkt die Konzentration der Spezies mit zunehmender Laufvariable von der Oberfläche des Katalysatorpartikels zu seinem Kern bzw. entlang der Pore. Da auch die Reaktionsrate von dieser Konzentration abhängig ist, muss dieser Effekt in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Allerdings ist das genaue Konzentrationsprofil innerhalb der Pore unbekannt. An dieser Stelle kann der Effekt des gezeigten Konzentrationsprofils durch das Modell des Katalysatorwirkungsgrades angenähert werden. Für den Bereich innerhalb der Katalysatorpore wird ein interner Katalysatorwirkungsgrad und für den diffusiven Grenzbereich zwischen Katalysatoroberfläche und Gemischphase ein äußerer Katalysatorwirkungsgrad definiert. Die Definitionen erfolgen in den beiden Kapiteln 2.2.1.2 und 2.2.1.3.

2.2.1.2. Interne Stofftransportlimitierung

Lommerts et al. [59] beschreibt die Konzentration einer Spezies im sphärischen Katalysatorpartikel nach der folgenden Differentialgleichung 2.26.

$$D_{i,eff}^e \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dc_i}{dx} \right) + \sum r_i = 0 \quad (2.26)$$

x - Distanz zum Katalysatorkern

$\sum r_i$ - Summe der Reaktionsraten basierend auf dem Volumen des Katalysatorpartikels

Lommerts et al. [59] führt an dieser Stelle die Annahme ein, dass der effektive Diffusionskoeffizient konstant über die gesamte Länge der Pore ist. Des Weiteren kann vereinfachend angenommen werden, dass die Temperatur im gesamten Katalysatorpartikel homogen verteilt ist, sowie dass ein Konzentrationsprofil nur in der vorgegebenen Laufrichtung x existiert. Die Annahme eines sphärischen Katalysatorpartikels

drückt sich in einem festen Verhältnis aus Querschnittsfläche und Volumen aus [60]. Die Definition des internen Katalysatorwirkungsgrades (Gleichung 2.27) beschreibt das Verhältnis aus der gebildeten Stoffmenge mit Bezug auf den Konzentrationsverlauf und der theoretisch im gleichen Volumen gebildeten Stoffmenge auf Basis der Konzentration an der Oberfläche des Katalysatorpartikels [59].

$$\eta_{int,i} = \frac{\int (V_{cat}) (\sum r_i^*) dV}{V_{cat} (\sum r_i^*)_{x=r_p}} = \frac{r_p}{3} \frac{(\dot{N}_i)_{x=r_p}}{(\sum r_i^*)_{x=r_p}} \quad (2.27)$$

Für die Betrachtung von Reaktionen der ersten Ordnung ist die Integration des Thiele-Moduls eine sinnvolle Vereinfachung. Das Thiele-Modul ist eine dimensionslose Kennzahl, welche für die Beschreibung von Reaktionen an Katalysatorpartikeln wie folgt definiert wird (Gleichung 2.28) [60].

$$\phi_M = \frac{r_p}{3} \sqrt{\frac{k_T (K_{eq,c} + 1)}{D_{m,i}^e K_{f,c}}} \quad (2.28)$$

k_T - Temperaturkonstante $K_{eq,c}$ - Gleichgewichtskonstante

Physikalisch interpretiert referenziert das Thiele-Modul das Verhältnis zwischen der Reaktionsrate und dem diffusiven Stofftransport in der Katalysatorpore. Die Definition des internen Katalysatorwirkungsgrades (siehe Gleichung 2.27) ist allein vom Thiele-Modul abhängig und kann wie folgt beschrieben werden (Gleichung 2.29).

$$\eta_{int,i} = \frac{1}{\phi_M} \frac{3\phi_M \coth(3\phi_M) - 1}{3\phi_M} \quad (2.29)$$

2.2.1.3. Externe Stofftransportlimitierung

In der Grenzschicht zwischen Katalysatorpartikel und Gemischphase bildet sich ein Konzentrationsprofil aus, wie es in Abbildung B.1 zu sehen ist. Der diffusive Stofftransport wird durch den Massentransportkoeffizienten β_i ausgedrückt und folgt der Gleichung 2.30. [61, S.212]

$$\dot{N}_i = A_{ext} \beta_i (c_{i,b} - c_{i,s}) \quad (2.30)$$

$$A_{ext} = \frac{6}{d_p \rho_p} \quad (2.31)$$

In Analogie zur Definition des internen Katalysatorwirkungsgrades basiert die Definition des externen Katalysatorwirkungsgrades auf einer Bilanz der Reaktionsraten um das untersuchte Volumen. Letztlich kann der externe Katalysatorwirkungsgrad als das Verhältnis aus der Reaktionsrate mit Oberflächenkonzentration und der Reaktionsrate mit der Konzentration der Gemischphase interpretiert werden (Gleichung 2.32). [62, S.146]

$$\eta_{i,ext} = \frac{(\sum r_i^*)_{r=r_p}}{(\sum r_i^*)_{c=c_b}} = \frac{1}{1 + Da_{II}} \quad (2.32)$$

Gleichung 2.32 zeigt bereits die Umformung der beschriebenen Bilanz mithilfe der zweiten Damköhlerzahl (Gleichung 2.33).

$$Da_{II} = \frac{k_{T,eff}}{A_{ext}\beta_i} \quad (2.33)$$

Die zweite Damköhlerzahl gibt das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und diffusiven Massentransport durch die Grenzschicht wider [61, S.224]. Falls die Damköhlerzahl größer als 1 ist, gilt die Reaktion als schnell verglichen mit dem diffusiven Massentransport. Alternativ kann β_i auch über Korrelationen mit der Sherwoodzahl Sh ermittelt werden (siehe Anhang B.1.3). Interner und externer Wirkungsgrad sind für die Beschreibung der effektiven Reaktionsrate am Katalysatorpartikel nach Gleichung 2.34 multiplikativ verknüpft.

$$\sum r_{i,eff}^* = \frac{\int_{(V_{cat})} (\sum r_i^*) dV}{V_{cat}} = \eta_{i,int} \eta_{i,ext} \sum (r_i^*)_{c=c_b} \quad (2.34)$$

2.2.2. Oberflächenreaktionen

Wie bereits im übergeordneten Kapitel 2.2 mehrfach genannt wurde, laufen die chemischen Reaktionen der heterogenen Katalyse an der Oberfläche der Katalysatoren bzw. innerhalb der Poren der Katalysatorpartikel ab. Um die notwendigen Grundlagen für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch sehr bedeutsam werdenden kinetischen Modelle bereitzustellen, werden in diesem Kapitel 2.2.2 zunächst die ablaufenden Prozesse im Allgemeinen beschrieben, um dann deutlich detaillierte einzelne wirkende Mechanismen vorzustellen.

2.2.2.1. Adsorptionsprozesse

Oberflächenreaktionen werden in verschiedene Gruppen eingeteilt, je nachdem welcher Mechanismus vorliegt. An dieser Stelle wird zwischen Ad- bzw. Desorption auf der Oberfläche, Diffusion von Zwischenprodukten auf der Oberfläche und der eigentlichen Oberflächenreaktion unterschieden. [63, S.363 ff.]



Das durch die Gleichungen 2.35 bis 2.38 dargestellte Reaktionssystem dient als einfaches Beispiel für den Ablauf von Oberflächenreaktionen. Die einzelnen Schritte

sind bereits im Abschnitt 2.2 genannt worden. Wichtig für die weitere Betrachtung ist die Adsorption von Molekülen an der Oberfläche des Katalysators und der mit diesem Prozess einhergehenden Oberflächenbesetzung θ_i . Für reale Reaktionssysteme sind diese Reaktionsschemata deutlich komplexer formuliert und bieten Raum für eine Vielzahl von unterschiedlichen Zwischenprodukten und -schritten. Die Modellierung dieser sehr komplexen Reaktionssysteme ist eine herausfordernde Aufgabe, besonders weil viele Informationen - wie Bindungsenergien, thermodynamischer Daten der Zwischenprodukte - nicht bekannt sind. Eine Möglichkeit diese Informationen abzuschätzen, bieten quantenmechanische Modelle wie die Transition-State Theorie [43, S.107 ff.]. [64] Deutlich mehr Anwendung finden hingegen Modelle, die die unterschiedlichen Prozessschritte nach ihrer Geschwindigkeit einteilen und denjenigen Prozess ermitteln, welcher für die gesamte Prozesskette als geschwindigkeitsbestimmend gilt (engl. rate determining step, RDS)[43, S.133 ff.]. Dieser Ansatz verringert den Umfang des Reaktionssystems und den entsprechenden Variablen deutlich, indem die einzelnen Spezies über die Gleichgewichtskonstanten modelliert werden [65]. Der Ansatz, eine Oberflächenreaktion über RDS zu modellieren, wird als Langmuir-Hinshelwood Ansatz bezeichnet [43, S.107].

2.2.2.2. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen

Der Ansatzpunkt für Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen liegt in der Vereinfachung von komplexen Reaktionssystemen, die alle ablaufenden Oberflächenreaktionen berücksichtigen. Es werden alle Oberflächenreaktionen untersucht, die zum gewünschten Zielprodukt führen, um diese Reaktionen dann auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen und die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zu identifizieren. Diese Reaktion wird im mathematischen Ansatz mithilfe einer Reaktionskinetik dargestellt, während alle anderen Reaktionen über Gleichgewichtskonstante beschrieben werden. In Abschnitt 2.2.2 wurde ein Reaktionsschema für Oberflächenreaktionen eingeführt (Gleichung 2.35 bis 2.38), welches unter der Anwendung einer Langmuir-Hinshelwood-Transformation die folgende Form erhält.

$$K_{ads,A_1} = \frac{\theta_{A_1s}}{f_{A1}\theta_s} \quad (2.39)$$

$$K_{ads,A_2} = \frac{\theta_{A_2s}}{f_{A2}\theta_s} \quad (2.40)$$

$$r_3 = k_3\theta_{A_1s}\theta_{A_2s} - \frac{\theta_{A_3s}}{K_{f,3}\theta_s} \quad (2.41)$$

$$K_{ads,A_3} = \frac{\theta_{A_3s}}{f_{A3}\theta_s} \quad (2.42)$$

$K_{f,n}$ - Gleichgewichtskonstante K_{ads,A_n} - Adsorptionskonstante
 θ_{A_3s} - Oberflächenbesetzung

Gleichungen 2.39 und 2.40 entsprechen der typischen Form von Adsorptionsisothermen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz. Die theoretischen Annahmen für diese

Beschreibungsmethode beruhen auf einer einschichtigen Oberflächenbesetzung auf einer ebenen Fläche mit keiner Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen [66]. Durch das Einsetzen der einzelnen Adsorptionskonstanten in den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz abgeleitet (Gleichung 2.43).

$$r_3 = k_3 K_{ads,A1} K_{ads,A2} f_{A1} f_{A2} \left(1 - \frac{f_{A3}}{K_{f,3} f_{A1} f_{A2}} \right) \theta_s^2 \quad (2.43)$$

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_{ads,A1} f_{A1} + K_{ads,A2} f_{A2} + K_{ads,A3} f_{A3}} \quad (2.44)$$

Der Vorteil dieser Schreibweise liegt darin begründet, dass die ablaufenden Oberflächenreaktionen mithilfe der Größen aus der Gasphase und der Adsorptionskonstanten beschrieben werden können. Reaktionsschritte, die nicht geschwindigkeitsbestimmend sind, werden vereinfacht über die Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt, was zu einer Reduktion in der Anzahl an notwendigen Parametern führt. Für komplexe Reaktionen werden in der Literatur häufig unterschiedliche Reaktionen als geschwindigkeitsbestimmend definiert, sodass für äquivalente Reaktionssysteme teilweise unterschiedliche Formen von Langmuir-Hinshelwood Kinetiken existieren. [1], [66][67, S.52]

2.3. Thermodynamische Beschreibung von Zustandsgrößen

Einen wesentlichen Einfluss auf die Bestimmung von Reaktionsraten nach dem Kapitel 2.1 besitzen die gegenwärtigen intensiven Zustandsgrößen wie Druck und Temperatur und die extensiven Zustandsgrößen wie Stoffmengen oder Entropie [68, S.12]. Daher ist es bedeutsam für die korrekte Beschreibung von chemischen Reaktionen, die entsprechenden Zustandsgrößen ebenfalls korrekt zu beschreiben. In diesem Abschnitt wird die Berechnung von Zustandsgrößen für reale Gase beschrieben, um dann mit der Einführung von Mischungsregeln diesen Abschnitt zu schließen.

2.3.1. Zustandsgleichungen für reale Gase

Im folgenden Abschnitt werden die notwendigen Korrelationen und Modelle zur Beschreibung von Stoffgemischen in verschiedenen thermodynamischen Zuständen vorgestellt. Typischerweise wird Methanol heutzutage industriell im Niederdruckverfahren (engl. low pressure methanol synthesis) mit Betriebsdrücken von 50 bis 100 bar hergestellt [69]. In der Vergangenheit wurde Methanol auch durch Hochdruckverfahren mit Betriebsdrücken zwischen 250 und 350 bar hergestellt. Diese Verfahren sind aber aus ökonomischen Gründen vollständig durch die Niederdruckverfahren ersetzt worden [39]. Aufgrund dieser hohen Drücke ist die Anwendbarkeit von einfachen Zustandsgleichungen wie z. B. des idealen Gasgesetzes eingeschränkt und somit

müssen weitere Zustandsgleichungen wie in diesem Fall die Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung in Betracht gezogen werden.

2.3.1.1. Van-der-Waals-Gleichung

Die Van-der-Waals-Erweiterung des idealen Gasgesetzes (Gleichung 2.45) führt einen abstoßenden und einen anziehenden Term für die Modellierung von zwischenmolekularen Wechselwirkungen bei hohen Drücken ein. [70, S.13]

$$p = \frac{R_g T}{v_n - b} - \frac{a}{v_n^2} \quad (2.45)$$

b - Faktor für die molekulare Abstoßung a - Faktor für die molekulare Anziehung

Die in dieser Erweiterung eingeführten Faktoren können mithilfe der kritischen Größen für Druck und Temperatur der einzelnen Spezies bestimmt werden. Um dem realen Gasverhalten Rechnung zu tragen, wird zusätzlich der Kompressibilitätskoeffizient Z eingeführt.

$$Z = \frac{pv_n}{R_g T} \quad (2.46)$$

Physikalisch interpretiert bedeutet der Kompressibilitätskoeffizient, dass dann, wenn der Betrag von Z größer als 1 ist, die abstoßenden Kräfte dominierend gegenüber den anziehenden Kräften wirken. Ist der Betrag kleiner als 1, dann dominieren die anziehenden Kräfte gegenüber den abstoßenden Kräften. [70, S.15 ff.]

2.3.1.2. Soave-Redlich-Kwong-Gleichung

Die quadratische Zustandsgleichung von Redlich-Kwong [71] bildet die Basis für die von Giorgio Soave entwickelte Zustandsgleichung [72], welche häufig Anwendung findet. Die Soave-Redlich-Kwong (SRK) Zustandsgleichung zeichnet sich durch eine erhöhte Genauigkeit für hohe Drücke und bzgl. Molekülen mit nichtsphärischen Formen aus [73, S.9]. Formell wird die van-der-Waals Gleichung durch eine α -Funktion (Gleichung 2.47) in der Beschreibung der anziehenden Kräfte angepasst (Gleichung 2.48).

$$\alpha = (1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T_{red}}))^2 \quad (2.47)$$

$$p = \frac{R_g T}{v_n - b} - \frac{\alpha a}{v_n(v_n + b)\sqrt{T}} \quad (2.48)$$

ω - azentrischer Faktor

Die reduzierte Temperatur T_{red} ist das Verhältnis aus der vorliegenden Temperatur und der kritischen Temperatur und bildet somit mit den Parametern a , b und ω den Bezug zum kritischen Zustand. Werte für die einzelnen Spezies sind in der Tabelle

B.1 im Anhang zusammengefasst. Für die Bestimmung der Fugazitäten kann nach dem SRK-Modell folgender Zusammenhang abgeleitet werden (Gleichung 2.49) [72].

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{v_n}{R_g T} - \frac{1}{p} \right) dp = Z - 1 - \ln(Z - B_{SRK}) - \frac{A_{SRK}}{B_{SRK}} \ln\left(\frac{Z + B_{SRK}}{Z}\right) \quad (2.49)$$

$$A_{SRK} = \frac{a\alpha p}{R_g^2 T^2} \quad (2.50)$$

$$B_{SRK} = \frac{bp}{R_g T} \quad (2.51)$$

2.3.2. Bestimmung von Stoffeigenschaften in Mischungen

Die in dieser Arbeit betrachteten Synthesen basieren in der Regel nicht auf dem stofflichen Umsatz von Reinstoffen. Das Reaktorfrischgas besteht im Wesentlichen aus Wasserstoff, Kohlendioxid und somit stellt das Frischgas ein Stoffgemisch dar. Gleichzeitig liegen aber auch immer Produkte und Edukte im Reaktionsraum vor, sodass diverse Mischungen beschrieben werden müssen. Mit dem Bezug auf diese diversen Mischungen muss die zuvor eingeführte SRK-Gleichung 2.49 für die vorliegende Arbeit wie folgt angepasst werden.

$$\ln\left(\frac{\bar{f}_i}{px_i}\right) = \int_{\infty}^{v_n} \left(\frac{1}{v_n} - \frac{1}{R_g T} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \right) dv_n - \ln(Z) \quad (2.52)$$

$$= \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B_{SRK}) - \frac{A_{SRK}}{B_{SRK}} \left(2 \frac{\sqrt{a_i}}{\sqrt{a}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln\left(\frac{Z + B_{SRK}}{Z}\right) \quad (2.53)$$

Zusätzlich zu dieser Anpassung der übergeordneten Zustandsgleichung müssen auch die Bestimmungsgleichungen für die Parameter a und b neu definiert werden (Gleichungen 2.54 und 2.56).

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j a_{i,j} \quad (2.54)$$

$$a_{i,j} = (1 - K_{i,j}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.55)$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i \quad (2.56)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Korrekturfaktoren für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen $K_{i,j}$ stammen aus den Arbeiten von Vollbrecht [67] und Soave [72]. Die einzelnen Werte werden in der Tabelle B.2 im Anhang zusammengefasst.

2.4. Strömung durch poröse Medien

Festbettschüttungen in konventionellen Synthesereaktoren können in ihrer Gesamtheit auch als poröse Körper aufgefasst werden. Im Zuge dessen ist die Charakterisierung der Strömungsgrößen durch solche Körper bedeutend für diese Arbeit. Im Allgemeinen werden poröse Medien nach ihren strömungsmechanischen Eigenschaften unterschieden. Freie Strömungskörper wie z. B. offenen Rohren weisen deutlich unterschiedliche Charakteristiken im Vergleich zu Festbettschüttungen auf. Das poröse Material stellt in vielen Fällen einen signifikanten Strömungswiderstand dar, was zu einem erhöhten Druckverlust führt. Dieser Druckverlust wird vom Darcy Gesetz (Gleichung 2.57) wie folgt beschrieben.

$$-\nabla p = \frac{\mu_{mix}}{k_{perm}} \vec{u} \quad (2.57)$$

Der durch Gleichung 2.57 beschriebene Zusammenhang zwischen Druckverlust und Strömungsgeschwindigkeit gilt lediglich für Strömungen im Bereich kleiner Reynoldszahlen ($Re < 10$). In der Literatur wird auf die Ungenauigkeit dieser Formulierung hingewiesen, sodass die Erweiterung zur Forchheimer Gleichung allgemein akzeptiert wird. [74] Die mathematische Form dieser Trägheitserweiterung β_t stellt die folgende Gleichung 2.58 dar. [75]

$$-\nabla p = \underbrace{\frac{\mu}{k_{perm}} \vec{u}}_{\text{Viskositätsverluste}} + \underbrace{\beta_t \rho (\vec{u})^2}_{\text{Trägheitsverluste}} \quad (2.58)$$

k_{perm} - intrinsischer Widerstandskoeffizient

Es ist zu erkennen, dass die viskosen Druckverluste nach dem Ansatz von Darcy linear der Strömungsgeschwindigkeit folgen. Die viskosen Verluste entstehen durch Scherkräfte zwischen verschiedenen Schichten im Fluid, welche unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen. Im Gegensatz dazu stehen die Druckverluste aus dem trägheitsbedingtem Teil der erweiterten Forchheimer Gleichung, welche quadratisch mit der Strömungsgeschwindigkeit zunehmen. Ihren Ursprung finden die trägheitsbedingten Verluste aufgrund von Beschleunigungskräften, welche auf das Fluid wirken. [76] Um die beiden Koeffizienten für den intrinsischen Widerstand k_{perm} und den Trägheitswiderstand β_t zu beschreiben, kann eine Reihe von verschiedenen Korrelationen herangezogen werden. In ihrer Arbeit stellen Moreira et. al [77] die Zuverlässigkeit der von Ergun [78] entwickelten Gleichung für Festbettschüttungen heraus, welche als Startpunkt für noch detailliertere und genauere Beschreibungen dient.

$$k_{perm} = \frac{\epsilon^3 d_p^2}{150(1 - \epsilon)^2} \quad (2.59)$$

$$\beta_t = \frac{1.75(1 - \epsilon)}{\epsilon^3 d_p} \quad (2.60)$$

Die von Ergun hergeleitete Beziehung ist im Allgemeinen gültig für Schüttungen mit verschiedenartigen Körpern wie z. B. Kugeln, Zylinder, Tabletten, Nadeln und zerkleinerte Materialien [79]. In Abhängigkeit von den strukturellen Eigenschaften der genutzten Körper wie z. B. Partikelgröße und -struktur können die empirischen Konstanten variieren [80], [81]. Die gezeigten Größen stimmen allerdings in vielen Fällen sehr gut mit experimentellen Daten überein, sodass diese stets als standardmäßige Parametrisierung aufgefasst werden [82, S.332].

2.5. Grundlagen der strömungsdynamischen Simulation

In diesem Abschnitt sollen mit Bezug auf die Arbeitsfelder dieser Arbeit die Grundlagen von CFD-Simulationen beschrieben werden. Dabei liegt der Fokus auf der Implementierung von sowohl strömungsmechanischen als auch reaktionstechnischen Mechanismen, welche in Reaktoren häufig in gegenseitiger Wechselwirkung stehen. Im Bereich der strömungsmechanischen Mechanismen werden die theoretischen Grundlagen für reynoldsgemittelte CFD Modelle und die Beschreibung von Mehrphasenströmungen (engl. multiphase flow, MPF) abgebildet. Die reaktionstechnischen Mechanismen werden als Verknüpfung in die Darstellungen der Bilanzgrößen mit einbezogen.

Der allgemeine Lösungsansatz der strömungsdynamischen Modellierung liegt in der Unterteilung einer Geometrie in einzelne Rechenbereiche bzw. Kontrollvolumina. Diese einzelnen Rechenbereiche werden Zellen eines Rechengitters genannt und für jede einzelne dieser Zellen werden die implementierten Gleichungen gelöst. Durch diese Einteilung der Geometrie findet eine Vereinfachung statt, die die Komplexität der Geometrie in Rechenaufwand je Rechenzelle verschiebt. Dabei erfolgt die Berechnung der Lösung iterativ, d.h. von einem initialen Zustand wird eine neue Lösung für alle Zellen berechnet. Die gesamte Lösung gilt als konvergiert, wenn die Summen der normierten Änderungen in allen Zellen (Residuen) bestimmte Grenzwerte annehmen. Eine kurze Auflistung der Lösungsalgorithmen von ANSYS Fluent ist im Anhang B.2.1 zu finden. Im späteren Modellbildungsteil dieser Arbeit (Kaptiel 5) werden noch einmal deutlich die Anpassungen an diesen standardmäßigen Algorithmen dargestellt. Es sollen nun im Folgenden alle wichtigen Gleichungen und Größen für die in dieser Arbeit durchgeführten Strömungssimulationen vorgestellt werden.

2.5.1. Erhaltungsgleichungen

Für die Berechnung der iterativen Lösung des implementierten Simulationsmodells müssen verschiedene Gleichungen auf der Ebene der einzelnen Zellen des Rechengitters gelöst werden. Beispiele für diese Gleichungen sind z. B. die Massen-, Impuls- und Energieerhaltung. Diese Erhaltungsgrößen werden dabei typischerweise aus der instationären Form der Navier-Stokes-Gleichung abgeleitet (Gleichung 2.61).

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \psi \vec{u} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_\psi = \sigma_\psi^p + \sigma_\psi^f \quad (2.61)$$

ψ - Volumen spezifische Bilanzgröße $\vec{\phi}_\psi$ - Volumen spezifische Flussgröße
 σ_ψ^f - Quellgrößen aus Kräften σ_ψ^p - Quellgrößen aus Produktionen

2.5.1.1. Massenerhaltung

Ausgehend von der allgemeinen, differentiellen Bilanzierung um ein Kontrollvolumen (Gleichung 2.61), kann die Massenbilanzierung abgeleitet werden. Die Masse wird an dieser Stelle durch die Dichte ρ dargestellt. Besonderheit der Massenbilanzierung ist, dass Masse nicht verloren oder zerstört werden kann. Die auf diese Weise hergeleitete Gleichung 2.62 ist die sogenannte Kontinuitätsgleichung [83, S.2].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{u} = S_m \quad (2.62)$$

Diese sehr einfache Schreibweise muss für die Beschreibung von Stofftransport durch Diffusion $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i$, volumenbezogene chemische Reaktionen $\sum_{n=0}^{n=r_i} r_{i,j}^V$ und anderen Quellen bzw. Senken für Massen $S_{m,i}$ erweitert werden (siehe Gleichung 2.63). [83, S.3]

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_i}{\partial t}}_{\text{Fluktuation}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \rho_i \vec{u}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i}_{\text{Diffusion}} = \underbrace{\sum_{n=0}^{n=r_i} r_{i,j}^V}_{\text{Reaktionen}} + \underbrace{S_{m,i}}_{\text{Quellen/Senken}} \quad (2.63)$$

Die Bilanzierung der Massen in Gleichung 2.63 bezieht sich auf jeweils eine Spezies im Kontrollvolumen. [84, S.33]

2.5.1.2. Impulserhaltung

Die allgemeine Impulsbilanz um ein Inertialsystem bilanziert die auf das Strömungsvolumen wirkenden Kräfte mit der zeitlichen und räumlichen Änderung des Impulses. Als wirkende Kräfte können z. B. Druckkräfte in Form eines statischen Druckunterschiedes, volumetrische Kräfte wie die Gravitation oder zusätzliche, spezifische Kräfte im System auftreten. Zusammengefasst werden diese Zusammenhänge durch die folgenden Gleichung 2.64. [84, S.35] [83, S.3]

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t}}_{\text{Fluktuation}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{u} \vec{u}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi}}_{\text{Reibung}} = \underbrace{\rho \vec{f}}_{\text{Gravitation}} + \underbrace{\vec{F}}_{\text{Kräfte}} \quad (2.64)$$

An dieser Stelle wird darauf verzichtet die Impulserhaltung auf reaktionsbehaftete Strömungen mit verschiedenen Spezies anzuwenden. Diese Strömungen können eine ganze Fülle an verschiedenen Wechselwirkungen in die Impulsbilanzierung einbringen. [84, S.36] Häufig wird nur die Impulserhaltung als Navier-Stokes-Gleichung bezeichnet und diese Terminologie wird auch in dieser Arbeit angewendet [83, S.74].

2.5.1.3. Energieerhaltung

Die Integration der Energieerhaltungsgleichung 2.65 ermöglicht die Bestimmung von Temperaturen im Kontrollvolumen und ist für die Beschreibung von chemischen Reaktoren von besonderer Bedeutung. [83, S.15/35]

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho E)}{\partial t}}_{\text{Fluktuation}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \rho E \vec{u}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\vec{\nabla} \left[\vec{\Pi} \cdot \vec{u} + \vec{q} + \sum_{i=0}^{n_c} \vec{J}_i h_i \right]}_{\text{Wärmetransport}} + \underbrace{\rho \varrho}_{\text{Feldefekte}} = \underbrace{\sum_{i=0}^{n_c} \rho_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \sum_{i=0}^{n_c} \varphi_i T_i^V}_{\text{Feldefekte}} + \underbrace{S_h}_{\text{Quellen}} \quad (2.65)$$

Die bilanzierte Flussgröße E stellt die Energie dar, welche durch verschiedene Mechanismen wie Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion im Kontrollvolumen beschrieben wird. Zusätzlich können Quellen und Senken S_h durch Reaktionen auftreten. Die gezeigten Feldefekte sind für die meisten Strömungen nicht von Bedeutung und können vernachlässigt werden.

2.5.2. Turbulenz

Die Charakteristiken einer Strömung sind stark von dem zugrundeliegendem Strömungsregime abhängig. Strömungen werden im Allgemeinen in die zwei Bereiche laminar und **turbulent** eingeteilt. Die Ausbildung der Strömungsregime kann mithilfe der Reynoldszahl Re erfolgen, welche die auf die Strömung wirkenden Trägheits- und Zähigkeitskräfte miteinander in ein Verhältnis setzt (Gleichung 2.66).

$$Re = \frac{u_x \rho d_{tube}}{\eta} \quad (2.66)$$

η - dynamische Viskosität

Für niedrige Reynoldszahlen sind die Zähigkeitskräfte dominierend gegenüber den Trägheitskräften. Dieses Verhältnis kehrt sich um, sobald die Reynoldszahl über einen kritischen Wert steigt. Für Rohre liegt der Übergangsbereich von laminarer zur turbulenten Strömung zwischen den Werten für die Reynoldszahl von $2100 < Re < 3000$ [76, S.136]. Die Profile der mittleren, axialen Strömungsgeschwindigkeit unterscheiden sich ebenfalls deutlich je nach Strömungsregime. Im Anhang B.2 wird der Wechsel von parabolischer Ausrichtung zu einem homogenen Strömungsprofil mit hohen Gradienten in Wandnähe im turbulenten Strömungsregime gezeigt. In turbulenten Strömungen fluktuiert die Strömungsgeschwindigkeit. Diese chaotische Schwankung gilt nicht nur für die Strömungsgeschwindigkeit sondern auch für andere Größen wie z. B. den Druck. Ein elementarer Ansatzpunkt für CFD-Berechnungen ist die Unterteilung der betrachteten Größen in eine Mittelungsgröße und eine Schwankungsgröße wie sie in Abbildung B.3 durch $\overline{v_{ax}}$ und v'_{ax} eingetragen sind.

2.5.2.1. Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichung

Die zuvor beschriebene Aufteilung der Größen der Navier-Stokes-Gleichung in eine gemittelte und eine fluktuierende Größe wird in diesem Kontext als Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichung (engl. reynolds-averaged Navier Stokes, RANS) bezeichnet. Den formalen Zusammenhang zeigt Gleichung 2.67. [85, S.40]

$$\psi = \psi' + \overline{\psi} \quad (2.67)$$

Wird diese Aufteilung auch auf die Impulserhaltung (Gleichung 2.64) angewendet, bilden die beiden Fluktuationsgrößen der Geschwindigkeiten den sogenannten reynoldsen Spannungstensor $\tau_{i,j}$.

$$\tau_{i,j} = -\rho \overline{u'_i u'_j} \quad (2.68)$$

Insgesamt liegen in diesem Gleichungssystem 10 Unbekannte vor, die durch weitere Gleichungen, Vereinfachungen und Randbedingungen geschlossen werden müssen. [86, S.116] Die Schließung ist für diese Arbeit von Bedeutung, da durch die verschiedenen Ansätze teilweise sehr unterschiedliche Charakteristiken der Strömungen (nicht) abgebildet werden. Diese Fragestellung ist eng mit der Methodik der CFD-Simulationen verbunden und wird im Laufe dieser Arbeit vor dem Hintergrund von Mehrphasenströmungen diskutiert (Kapitel 3.3).

2.5.2.2. Boussinesq-Hypothese

Für die Turbulenzbetrachtung durch reynolds-gemittelte-Navier-Stokes-Gleichungen (RANS) ist es notwendig, den Reynoldsen Spannungstensor $\tau_{i,j}$ durch geeignete Modelle zu schließen. Ein häufig gewählter Ansatz ist die Boussinesq-Hypothese, wodurch der Spannungstensor mit den mittleren Geschwindigkeitsgradienten gekoppelt wird. [83, S.42]

$$-\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{i,j} \quad (2.69)$$

μ_t - turbulente Viskosität $\delta_{i,j}$ - Kronecker Delta
 k - turbulente kinetische Energie (TKE)

Die turbulente kinetische Energie stellt als Modellierungsgröße die Abhängigkeiten aus dem reynoldsen Spannungstensor dar. [87, S.256] In dieser Formulierung (Gleichung 2.69) ist jedoch noch die turbulente Viskosität μ_t unbekannt und daher wird mindestens noch eine weitere Gleichung für die Schließung des Gleichungssystems benötigt (z. B. Spalart-Allmaras-Algorithmus). [83, S.42]

2.5.2.3. Zwei-Gleichung-Turbulenz-Modelle

Für die Schließung der RANS werden in der Literatur viele verschiedene Modelle diskutiert. In dieser Arbeit werden vorwiegend Abwandlungen vom k- ϵ Modell

und k - ω Modell verwendet. Alternativen sind im Anhang B zu diesem Kapitel aufgelistet. Im Folgenden beziehen sich die Ausführungen auf das sogenannte realizable k - ϵ Modell.

Der Ansatzpunkt für die zwei Gleichungsmodelle ist die mathematische Verknüpfung der Transportgleichungen der turbulenten kinetischen Energie k und turbulenten Dissipationsrate ϵ mit der turbulenten Viskosität μ_t . [83, S.39]

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu_{mix} + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \epsilon u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu_{mix} + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S \epsilon - \rho C_2 \frac{\epsilon^2}{k + \sqrt{\nu_k \epsilon}} + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} C_{3\epsilon} G_b + S_\epsilon \quad (2.71)$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (2.72)$$

σ_k/σ_ϵ - Prandtlzahl G_k/G_b - Spezifische Quellterme für k und ϵ $C_{1\epsilon}/C_2$ -
Empirische Konstanten $C_1/C_\mu/C_{3\epsilon}$ - Abhängige Variablen von k und ϵ

Anwendung findet das beschriebene k - ϵ -Modell aufgrund seiner Robustheit, Wirtschaftlichkeit und angemessener Genauigkeit in einem weiten Bereich für technische Anwendungen. Der große Vorteil des k - ϵ -Modells liegt letztlich in der physikalischen Kohärenz der reynoldsschen Spannungen in den simulierten turbulenten Strömungen (realizable). [83, S.51]

An dieser Stelle sind die theoretischen Grundlagen für die Beschreibung von turbulenten Strömungen abgeschlossen. Das aufgezeigte Gleichungssystem der Navier-Stokes-Gleichungen wird durch die Einführung der Boussinesq-Hypothese und die Erweiterung durch zwei weitere Transportgleichungen für die turbulente kinetische Energie und die Dissipationsrate geschlossen. Im restlichen Teil dieses Grundlagenkapitels soll auf die Numerik von CFD Simulationen eingegangen sowie Mehrphasenströmungen charakterisiert werden.

2.5.3. Mehrphasenströmungen

Für die Simulationen von klassischen Gasphasenreaktionen am festen Katalysator (heterogene Katalyse) können pseudo-homogene Modelle gewählt werden, welche die Reaktionen nur mit der Gasphase und einem porösen Medium beschreiben können. Im Rahmen dieser Arbeit werden allerdings auch Simulationen von Synthesereaktoren durchgeführt, welche durch diese simplen Modelle nicht beschrieben werden können. Als Beispiele gelten hierfür der Blasensäulenreaktor (SBCR) und der Wirbelschichtreaktor (FLBR). Insbesondere beim Blasensäulenreaktor kommt es durch den Einsatz einer flüssigen, einer festen und gasförmigen Phase zu komplexen Wechselwirkungen. Es sollen nun durch die Beschreibung der Strömungsmechanismen der Blasensäule die Grundlagen für die Beschreibung von Mehrphasenströmungen gelegt werden.

2.5.3.1. Mehrphasenströmungen in Blasensäulen

Blasensäulen sind technische Apparate, welche durch das Vorhandensein von dispergierten Gasblasen in einer Flüssigphase charakterisiert werden. Zusätzlich zu der Gas- und Flüssigphase kann die Zugabe einer Feststoffphase in Form von z. B. Katalysatorpartikeln erfolgen. Der Katalysator kann ebenfalls homogen in der flüssigen Phase gelöst bzw. verteilt sein. Aus diesem Grund eignen sich Blasensäulen sowohl für den zweiphasigen als auch dreiphasigen Betrieb [88]. Das Strömungsverhalten in Blasensäulen ist dabei von vielen verschiedenen Größen, welche sowohl konstruktiv-, medien- als auch operativbedingt sein können, abhängig. Für einen detaillierten Überblick zu den Einflussfaktoren auf Strömungen in Blasensäulen werden in Tabelle B.4 verschiedene Einflussparameter zusammengestellt. Eine detaillierte Diskussion der einzelnen Einflussgrößen sprengt den Rahmen dieser Arbeit und daher soll im Folgenden nur auf die wesentlichen Punkte eingegangen werden. Der wohl wichtigste Aspekt in der Beschreibung von Mehrphasenströmungen in Blasensäulen ist wohl die korrekte Erfassung des Strömungszustandes. Zur Charakterisierung des Strömungszustandes zählt sowohl das radiale Geschwindigkeitsprofil in der Blasensäule als auch die Art der ausgebildeten Strömung. Typischerweise ist das Strömungsverhalten von industriellen Blasensäulen durch eine turbulente Zirkulationsströmung zu beschreiben. Aufsteigende Gasblasen führen in ihrer Schleppe Flüssigkeit in axialer Richtung mit [89]. Im wandnahen Bereich kehrt sich die Strömungsrichtung um und es bildet sich eine Rückströmung aus. Dieses typische Geschwindigkeitsprofil der axialen Flüssigkeitgeschwindigkeit $v_{L,ax}$ einer solchen Strömung ist in Abbildung B.4 im Anhang dargestellt. Die axiale Flüssigkeitgeschwindigkeit wird also vorwiegend durch die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase und somit durch den Gasvolumenstrom gekennzeichnet. In Abhängigkeit des Reaktordurchmessers und der Gasgeschwindigkeit stellen sich im Reaktor verschiedene Strömungsregime ein, die deutlich unterschiedliche Strömungscharakteristiken aufweisen. Einen Überblick über die Einteilung und die Ausbildung der einzelnen Strömungsregime gibt Abbildung 2.2.

Das homogene Strömungsregime (engl. homogeneous bubbly flow, HO) ist nach dieser Einteilung im Bereich von Leerrohrgeschwindigkeiten von bis zu $0,05 \text{ m/s}$ bei fast allen Durchmessern gegenwärtig. Das homogene Strömungsregime zeichnet sich durch eine sehr uniforme Verteilung der Gasblasen und deren Größe ($1\text{--}7 \text{ mm}$) aus. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Blasen treten nur sehr beschränkt auf, sodass Blasenkoaleszenz und Blasenzerfall kaum auftreten. [90]

Steigt die Leerrohrgeschwindigkeit über den genannten Wert, durchläuft das Strömungsverhalten einen Übergangsbereich, welcher zu zwei unterschiedlichen turbulenten Strömungsregimen überleitet. Im Bereich kleiner Durchmesser (hier bis zu $0,1 \text{ m}$) führt die Erhöhung der Gasleerrohrgeschwindigkeit zu der Ausbildung einer Kolbenströmung (engl. slug flow). Besonderheit dieses Strömungsregimes ist die Ausbildung von großen Gasblasen, welche den gesamten Querschnitt überspannen und schnell aufsteigen. In technischen Apparaten ist dieser Strömungszustand aufgrund seiner schlechten Durchmischung und niedrigen Phasengrenzflächen eher unerwünscht [89]. Beim Betrieb von Blasensäulen mit deutlich größeren Durchmessern (Durchmesser

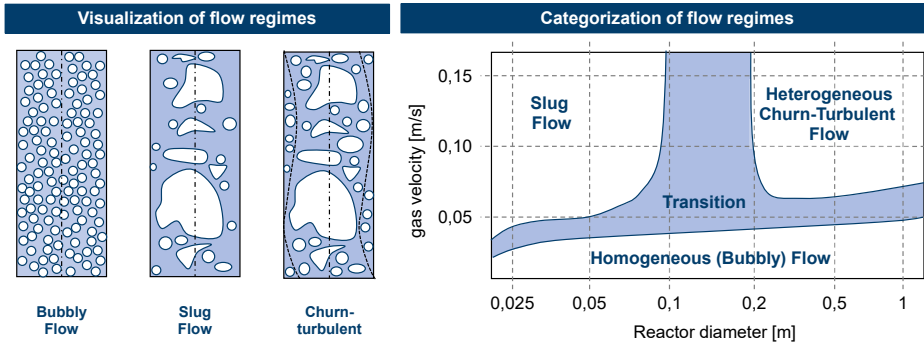


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung der Strömungszustände in Blasensäulen, eigene Darstellung nach Shah et al. [88], Bubbly Flow = homogenes Strömungsregime, Slug flow = Kolbenströmung, churn-turbulent = heterogenes Strömungsregime

von ca. 0,25 m) entsteht eine alternative, turbulente Strömungsform, welche als heterogenes Strömungsregime bezeichnet (engl. heterogeneous churn-turbulent flow, HE) wird. Dieser Strömungszustand wird häufig in technischen Apparaten genutzt, da aufgrund der hohen Turbulenz eine hervorragende Durchmischung der einzelnen Phasen stattfindet [89]. In diesem Strömungsregime bilden sich sowohl kleinere als auch größere Gasblasen aus, welche vorwiegend durch die Wechselwirkungen der Blasenkoaleszenz und Blasenzerfall Veränderungen unterliegen.

Letztlich unterliegt die ausgebildete Strömung nicht nur Randbedingungen aus der betrieblichen Seite, sondern auch wie bereits erwähnt zeigt konstruktiven Einflüssen (detailliert aufgeführt in Tabelle B.4). Gerade die Auswahl einer geeigneten Art des Begasers ist für die Blasenbildung und -ausbreitung von besonderer Bedeutung. Im industriellen Einsatz sind hier bevorzugt Spinnen- und Ringbegaser, welche einen vergleichsweise niedrigen Druckverlust ermöglichen. [91] Von Bedeutung für die quantitative Beschreibung von Blasensäulen ist der Anteil der Gasphase, welche in der Flüssigkeit bzw. Suspension des Reaktors gelöst ist. Dieser Gasphasenanteil (engl. *gas-hold-up*) ist wie folgt definiert.

$$\alpha_G = \frac{V_G}{V_G + V_L + V_S} \quad (2.73)$$

V_I - Volumenanteile der Gasphase, Flüssigphase und Suspension

Für Oberflächenreaktionen ist die Größe der Phasengrenzfläche bzw. Kontaktfläche zwischen den Edukten und dem Katalysator besonders wichtig. Die Phasengrenzfläche der Gasphase kann mit der folgenden Gleichung 2.74 abgeschätzt werden. Für diese Abschätzung wird die Blasengrößenverteilung durch die Einführung des Sauter-

Durchmessers¹ (Gleichung 2.75) auf eine repräsentative Blasengröße reduziert.

$$\alpha = \frac{A\alpha_G}{V_G} = \frac{6\alpha_G}{d_s} \quad (2.74)$$

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2.75)$$

n_i - Anzahl der Blasen einer bestimmten Größe d_i - Blasendurchmesser

Die Ausbildung der Blasen in Form und Größe in einer Blasensäule ist auch von den wirkenden Kräften abhängig. Diese Kräfte sollen nun im Folgenden kurz in ihrer physikalischen Bedeutung erklärt werden, bevor im Kapitel 3 die verschiedenen Modellierungsansätze und Kraftkorrelationen genauer betrachtet werden. Insgesamt werden typischerweise fünf verschiedene Kräfte für die Beschreibung von Wechselwirkungen in Blasensäulen betrachtet. Diese Kräfte werden für das auf die Blase wirkende Moment, wie in Gleichung 2.76 gezeigt, addiert.

$$\vec{M}_I = \vec{F}_D + \vec{F}_{VM} + \vec{F}_L + \vec{F}_{TD} + \vec{F}_{WL} \quad (2.76)$$

Zur Veranschaulichung der Wirkweise der in Gleichung 2.76 gezeigten Kräfte, sind diese Kräfte zum Teil in Abbildung 2.3 dargestellt.

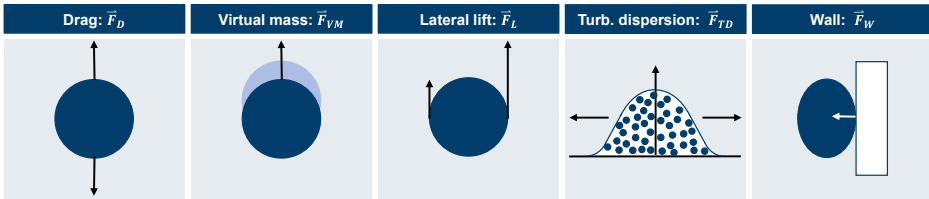


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung der Wirkungsweise verschiedener Zwischenphasenkräfte, eigene Darstellung nach Marschall [92, S.2133]

Dominierend ist in jedem Fall die **Widerstandskraft** $\vec{F}_D$. Die Widerstandskraft $\vec{F}_D$ stellt die auf die betrachtete Gasblase wirkende Kraft dar, wenn die betrachtete Gasblase in Blasensäule mit einer von der flüssigen Phase unterschiedlichen Geschwindigkeit aufsteigt. Der in vielen Quellen [93], [94] [83, S.544 ff.] gewählte mathematische Ausdruck für die Widerstandskraft $\vec{F}_D$ ist in Gleichung 2.77 angegeben.

$$\vec{F}_D = \frac{3}{4d_b} C_d \rho_l \alpha_l \alpha_g |\vec{u}_g - \vec{u}_l| (\vec{u}_g - \vec{u}_l) \quad (2.77)$$

¹Eine alternative Formulierung auf Basis von Partikeleigenschaften ist im Anhang durch Gleichung B.43 beigelegt

u_i - Geschwindigkeit der Gas -bzw. Flüssigphase ρ_l - Dichte der Flüssigphase
 α_i - volumetrischer Anteil der Gas -bzw. Flüssigphase

Der Widerstandsbeiwert C_d besitzt einen signifikanten Einfluss auf die Widerstandskraft [95, S.96 ff.] und wird daher oft in der Literatur für detaillierte Anpassung verwendet. Eine genaue Ausarbeitung der einzelnen Korrelationen wird im Kapitel 3 gezeigt.

Die **virtuelle Massenkraft** $\vec{F}_{VM}$ berücksichtigt die von einer Gasblase in ihrer Blasenschlepp axial beschleunigte Flüssigkeit. Im Fall von ausgebildeten, stationären Strömungen ist der Einfluss der virtuellen Massenkraft $\vec{F}_{VM}$ vernachlässigbar klein. [96] Allerdings gewinnt die virtuelle Massenkraft $\vec{F}_{VM}$ in Strömungen mit instationärem Charakter, wie sie im heteroogenem Strömungsregime ausgebildet werden, an Bedeutung. Der Ausdruck der virtuellen Massenkraft ist in Gleichung 2.78 gegeben [83, S.561].

$$\vec{F}_{VM,l} = C_{VM}\rho_l\alpha_g\left(\frac{D_g\vec{u}_g}{dt} - \frac{D_l\vec{u}_l}{dt}\right) \quad (2.78)$$

Der in Gleichung 2.78 eingeführte Widerstandskoeffizient C_{VM} nimmt typischerweise Werte zwischen 0,25 und 0,5 ein. Eine ausführliche Diskussion über die Wahl dieses Wertes ist bei Sokolichin [97] und Tabib et al. [98] zu finden.

Die **laterale Auftriebskraft** $\vec{F}_l$ wirkt auf die radiale Position der Blasen in der Säule. Großblasen sammeln sich in regulären Blasensäulen im Zentrum, wo hingegen kleine Blasen in die Randbereiche verdrängt werden. Diese laterale Verschiebung der Blasen ist auf eine Scherströmung mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsanteilen an den Seiten der Blasen zurückzuführen (siehe Abbildung 2.3). Die Einführung dieser Kraft ist in der Literatur teilweise sehr umstritten. McClure et al. [99] erkennen hierdurch keine merkbare Verbesserung der Simulationsergebnisse. Sokolichin geht in seiner Arbeit noch weiter und urteilt, dass es keinen eindeutigen experimentellen oder numerischen Beweis für die Existenz dieser Kraft gäbe, aber diese doch einen entscheidenden Einfluss auf das Simulationsergebnis besitze [97]. Eine tiefere Diskussion wird in Kapitel 3 erfolgen, sodass hier lediglich die typische Formulierung der lateralen Auftriebskraft $\vec{F}_l$, wie sie bei Sokolichin [97], Krause [100] oder im Theory Guide von ANSYS Fluent [83, S.553] zu finden ist, angegeben wird (Gleichung 2.79).

$$\vec{F}_{L,l} = C_L\rho_l\alpha_g(\vec{u}_g - \vec{u}_l) \times (\nabla - \vec{u}_l) \quad (2.79)$$

Die **turbulente Dispersionskraft** $\vec{F}_{TD}$ beschreibt nach Krause [100] die turbulente Fluktuation der kontinuierlichen Phase in einem mehrphasigen System. Burns et al. [101] und Besagni et al. [102] wählen für die turbulente Dispersionskraft $\vec{F}_{TD}$ den folgenden, in Gleichung 2.80 dargestellten, Zusammenhang [83, S.558].

$$\vec{F}_{TD,l} = \frac{3}{4}C_{TD}\alpha_g(1 - \alpha_g)\frac{C_d}{d_b}|\vec{u}_g - \vec{u}_l|\frac{\mu_{l,turb}}{\sigma_{TD}}\left(\frac{\nabla\alpha_g}{\alpha_g} - \frac{\nabla\alpha_l}{\alpha_l}\right) \quad (2.80)$$

Die **Wandkraft** $\vec{F}_{WL}$ beschreibt die Abstoßung der Blasen in der unmittelbaren Nähe zur Wand, welche durch die Oberflächenspannung der einzelnen Blasen hervorgerufen wird [100]. Das von Antal et al. [103] entwickelte Modell definiert die Wandkraft $\vec{F}_{WL}$ mit Hilfe der Gleichung 2.81 [83, S.556].

$$\vec{F}_{WL,l} = C_{WL} \rho_l \alpha_g |(\vec{u}_l - \vec{u}_g)|^2 \vec{n}_w \quad (2.81)$$

Die bis hierhin gezeigten Betrachtungen zur Ausbildung von Mehrphasenströmungen, insbesondere der Blasenbildung, zielen darauf ab, die Grundlagen für die Beschreibung von Reaktionen in einem solchen System zu ermöglichen. Die integrale Modellierung von Stofftransport und kinetischer Reaktionen in Mehrphasensystem wird in dieser Arbeit nicht erreicht. Die Grundlagen für eine solche Modellierung bildet die Zwei-Film-Theorie, welche im Anhang und in Kapitel B.1.5 beschrieben werden.

2.5.3.2. Mehrphasenströmungen in CFD Simulationen

Die detaillierten physikalischen und chemischen Grundlagen aus Kapitel 2.5.3 sollen nun durch die Beschreibung von Modellierungsansätzen für strömungsdynamische Simulationen erweitert werden. Diese Grundlagen stellen einen zentralen Aspekt in dieser Arbeit dar, da die gezeigten Mehrphasenmodelle in den Simulationen zum Wirbelschichtreaktor und zum Blasensäulenreaktor verwendet werden. Für die Beschreibung von Mehrphasenströmungen wird eine ganze Bandbreite an verschiedenen Modellierungsansätzen in CFD Simulationen eingesetzt. Diese verschiedenen Ansätze bieten maßgeschneiderte Lösungen für spezielle Anwendungen und besitzen daher im Allgemeinen einen eher eingeschränkten Anwendungsbereich. Die Maßstabsvergrößerung (*engl. scale-up*) ist eine besondere Herausforderung für die CFD-basierte Auslegung von Reaktoren und ist auch heute noch nicht gänzlich gelöst [104].

Die anspruchsvollste Art eine Mehrphasenströmung zu modellieren ist die sogenannte **Direkte-Numerische-Simulation (DNS)**. Bei DNS-Simulationen werden nicht, wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, die gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen gelöst, sondern es findet eine numerische Approximation statt. Aus diesem Grund sind DNS-Simulationen sehr aufwändig im Bezug auf Rechenkapazitäten und Rechenzeiten. Die Anwendungen von DNS-Simulationen liegen daher in der Betrachtung von Rechendomänen, die deutlich geringere Skalen (Kolmogorov-Länge [105]) als industrielle, chemische Reaktoren. Daher bieten sich diese Simulationen auch nicht für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen an.

Eine weitere sehr häufig eingesetzte Methode ist der Ansatz nach **Euler-Lagrange**. Dieser Ansatz teilt die strömungsdynamischen Betrachtungen der einzelnen Phasen formal durch unterschiedliche mathematische Bilanzierungen auf. Die Betrachtungsweise nach Euler-Lagrange, in der eine Phase kontinuierlich über die gesamte Rechendomäne betrachtet wird, steht dem Lagrangeansatz, welcher eine diskrete Phase auf einzelne Massenpunkte reduziert und die Bewegungen in der Rechendomäne nachverfolgt, gegenüber. [106] Das Euler-Lagrange-Modell wird häufig für die Einspritzung

von Flüssigkeiten und deren Zerstäubung bzw. Verdampfung verwendet [107]. Dieser Ansatz ist auf Strömungen mit einem relativ geringen Phasenanteil der diskreten Phase von ca. 10 - 12 % anwendbar [108, S.1231]. Da in Blasensäulen deutlich höhere Volumenanteile der dispergierten Gasphase von über 30 % auftreten können (siehe Gemello et al. [109]), ist das DPM-Modell für die beschriebene Zielanwendung ebenfalls nicht geeignet.

Der letzte, typisch zur Verfügung stehende Mehrphasenmodellansatz ist der **Euler-Euler**-Ansatz. Unter Euler-Euler-Ansatz werden alle Mehrphasenmodelle vereinigt, die nach der eulerischen Betrachtungsweise für ein ortsfestes Volumen alle Phasen bilanzieren. Grundsätzlich interpretiert der Euler-Euler-Ansatz die auftretenden Phasen als interpenetrierende Kontinua und mittelt die auftretenden Größen für jeden Rechenbereich. Durch diese Mittelung gehen im Allgemeinen Informationen (z. B. über einzelne Blasen) verloren, welche durch Erweiterung teilweise zurückgewonnen werden können. [110] Nach dieser Erweiterung kann eine weitere Unterscheidung der einzelnen Euler-Euler-Modelle erfolgen. Nach Giedecke [111, S.116 ff.] stellt hier auch das Volume-Of-Fluid-Modell (VOF) [112] eine Variante des Euler-Euler-Modellen dar, wobei es sich um eine DNS-Simulation handelt, welche scharfe Phasengrenzen auflöst. Rebay [113] unterteilt die Euler-Euler-Modelle nach VOF-Modell, Euler-Euler-Modell und Mixture-Modell. Beim Mixture-Modell handelt es sich um eine vereinfachte Form des Euler-Euler-Modells. Für die Modellierung von Blasensäulen wird das Euler-Euler-Modell sehr häufig genutzt, wobei nach Ziegenhein [114] die Integration von Zwischenphasenkräften in der Modellierung eine Herausforderung darstellt. Die Grundlagen der einzelnen Zwischenphasenkräfte wurden in diesem Kapitel bereits vorgestellt, aber erst im Literaturkapitel dieser Arbeit soll an den von Ziegenhein ausgearbeiteten Schlussfolgerungen angeknüpft werden. Abschließend soll an dieser Stelle die Charakteristik der Euler-Euler-Modelle anhand von Abbildung 2.4 herausgearbeitet werden.

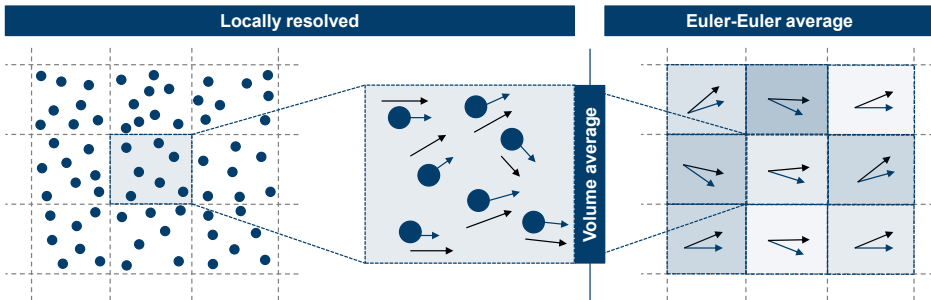


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung der volumetrischen Mittelung nach dem Euler-Euler-Modell, eigene Darstellung nach Marshall et al. [92, S.2132]

Es ist zu erkennen, wie die Informationen zu den Oberflächencharakteristika durch die volumetrische Mittelung des Euler-Euler-Verfahrens verloren gehen. Des Weiteren

ist die Größe des finiten Volumens (Rechenzelle) von Bedeutung. Die genaue Abmessung der Zellgröße ist im Euler-Euler-Modell nicht festgelegt [115], es wird aber empfohlen eine Größe zu wählen, die mindestens 50 % größer ist als die Blasengrößen. Bei unstimmiger Zellgröße können durch die Mittelung unphysikalische Ergebnisse erzielt werden.

2.5.3.3. Zweiphasenströmungen in Wirbelschichten

In Analogie zur Beschreibung unterschiedlicher Strömungsregime in der Blasensäule, sind die verschiedenen Strömungsformen in Wirbelschichten in Abhängigkeit der wirkenden Strömungsgeschwindigkeiten im Anhang in Abbildung B.5 zusammengefasst. Auch für die Modellierung der Wirbelschicht wird auf das den beschriebenen Euler-Euler-Ansatz zurückgegriffen. Hier wird die Gasphase als auch die granulare (feste) Phase als kontinuierlich betrachtet. Die Kontinuität der granularen Phase entsteht durch das Clustern von vielen einzelnen Partikel, welche sich in der Masse wie eine kontinuierliche Phase (bulk) verhalten. Der gezeigte Ansatz wird häufig in der Modellierung von Mehrphasensystem verwendet und stellt einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand dar [116]. In den Mehrphasensystemen ist der Austausch von Impuls und Energie über die Phasengrenzen sehr wichtig. Dieser Austausch wird grundsätzlich durch die Wechselwirkungen der Phasen aufgrund von verschiedenen Kraftansätzen ausgeübt. Das Euler-Euler Verfahren kann an dieser Stelle nur eine Mittelung dieser Bilanzierung durchführen. Für eine scharf aufgelöste Wechselwirkung müssen andere Ansätze wie z. B. das Euler-Lagrange Verfahren genutzt werden [117, S.344-349]. Abbildung 2.5 zeigt typische Entscheidungskriterien für unterschiedliche Kopplungsarten der verschiedenen Phasen.

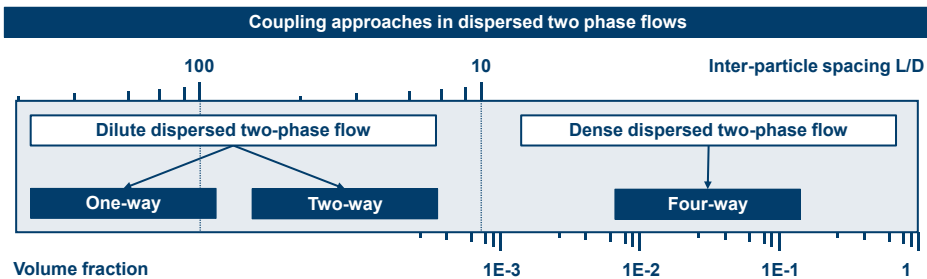


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten in Abhängigkeit der Partikelabstände und Volumenanteilen, eigene Darstellung nach Sommerfeld [117, S.332]

In dichten Strömungen wie der homogenen, fluidisierten Wirbelschicht müssen mehrfache Kopplungsbeziehungen zwischen den Phasen betrachtet werden. Partikelkollisionen, Reibung zwischen den Partikeln (innerhalb der granularen Phasen) als auch mit dem strömenden Medium sind in dieser Form von Bedeutung [117, S.330-336].

Aus diesem Grund werden im Anhang diese Kopplungsbeziehungen und Modellierungsansätze in ihren Grundlagen beschrieben (siehe Kapitel B.3).

2.5.4. Numerik der CFD-Simulationen

Der allgemeine Lösungsansatz für strömungsdynamische Simulationen wurde bereits in der Einleitung zum Kapitel 2.5 detailliert beschrieben. An dieser Stelle wird nochmal detaillierter auf die entscheidenden Einflussgrößen aus dem Betrachtungswinkel der Numerik eingegangen. Wichtige Teilaspekte sind hier die Netzerstellung, die Finite-Volumen-Methode, die Diskretisierung und der von ANSYS Fluent bereitgestellte Lösungsalgorithmus (*Semi-implicit Method for Pressure Linked Equations*, SIMPLE).

2.5.4.1. Grundlagen zur Erzeugung von Rechengittern

Im Allgemeinen können Rechengitter in die Formen strukturiert und unstrukturiert eingeteilt werden. Strukturiert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass alle Zellen im Rechengitter dieselbe Anzahl an Kontaktflächen bzw. -linien zu den benachbarten Zellen aufweisen. Auf diese Weise werden nur Zellen von einem bestimmten Typen im Rechengitter verwendet. Diese Typen von Zellen variieren nach Art des Modells für unterschiedliche Dimensionen. So werden in einem zweidimensionalen Rechengitter vorwiegend quadratische bzw. dreiecksförmige Zellen verwendet. In einem dreidimensionalen Rechengitter hingegen werden vorwiegend hexagonale und tetraedale Gitterstrukturen eingesetzt. Es ist ebenfalls möglich - und in vielen Fällen auch sinnvoll - Rechengitter mit unterschiedlichen Typen von Zellen auszustatten, um die Besonderheiten der einzelnen Zellen auszunutzen [118]. In diesen Fällen stimmen häufig die Knotenpunkte der einzelnen auf den Grenzflächen zwischen den verschiedenen Zelltypen nicht mehr überein, sodass diese Grenzfläche durch ein Interface dargestellt werden muss. Dieses Interface ermöglicht durch einen weiteren Zwischenschritt die Berechnung der Werte auf den virtuellen Knotenpunkten, indem eine Interpolation der Knotenwerte durchgeführt wird. Eine schematische Darstellung zu den beschriebenen Zusammenhängen liefert die Abbildung 2.6.

Die Qualität eines Rechengitters ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie z. B. der Schiefeckgrad, orthogonale Qualität und Längenverhältnisse (Aspect-Ratio). Der **Schiefeckgrad** einer Zelle ist ein Maß für die Abweichung einer standardmäßigen, gleichseitigen Ausrichtung einer Zelle. In Abbildung 2.6 ist exemplarisch diese Abweichung von der quadratischen bzw. dreieckigen Zellform visualisiert. Die in ANSYS Fluent bestimmten Schiefeckgrade können dabei den Bezug zu den Seitenlängen oder Winkeln der Zellen aufweisen. In beiden Fällen ist der Definitionsbereich des Schiefeckgrades von 0 bis 1. Ein Schiefeckgrad von 0 stellt dabei eine gleichseitige Form dar. Ein Schiefeckgrad von 1 eine maximal verformte Zelle, wobei ein maximaler Wert von 0,98 für die einzelne Zelle aus Konvergenzgründen unbedingt eingehalten werden sollte [108, S.1666]. Für die Gesamtheit aller Zellen im Rechengitter gilt ein Grenzwert von ca. 0,5 als gültiges Qualitätsmaß.

Type	2D	Skewness	Interface
Quadratic or hexagonal			Konformal
Triangular or tetrahedral			Non-konformal

Abb. 2.6.: Visualisierung verschiedener Rechengitter, eigene Darstellung nach Ferziger und Perić [119, S.34 ff.] und Krupp [120, S.129]

In Analogie zum Schiefegrad beschreibt das **Aspect-Ratio** die Seitenverhältnisse von längster zur kürzesten Seite einer Zelle. Im Gegensatz zum Schiefegrad können für das Aspect-Ratio keine allgemein gültigen Grenzwerte angesetzt werden. Ein gleichseitiges Zellelement besitzt aber ein Aspect-Ratio von 1.

Als Abschluss der Qualitätskriterien dient die **orthogonale Qualität**. Die orthogonale Qualität eines Rechengitters wird über die Abweichung der Normalvektoren der Zellseiten zweier benachbarter Zellen ausgedrückt. Die Bestimmungsregel für das beschriebene Kriterium ist in Gleichung 2.82 angegeben. [108, S.129 ff.]

$$\text{Orthogonal Quality} = \max \left[1 - \frac{\vec{A}_i \cdot \vec{f}_i}{|\vec{A}_i| |\vec{f}_i|}, 1 - \frac{\vec{A}_i \cdot \vec{c}_i}{|\vec{A}_i| |\vec{c}_i|} \right] \quad (2.82)$$

Im Gegensatz zum Schiefegrad, steht eine orthogonale Qualität von 1 für eine sehr hohe und eine orthogonale Qualität von 0 sehr niedrige Qualität des Rechengitters [108, S.131].

2.5.4.2. Methode der finiten Volumen

Die beschriebene Erstellung eines Rechengitters führt die Unterteilung der Rechendomäne in einzelne Zellen ein. Diese einzelnen Zellen stellen im dreidimensionalen Raum ein finites (bestimmtes) Volumen dar. Aus diesem Grund wird bei der Lösung von strömungsmechanischen Problemen im dreidimensionalen Raum die **Finite-Volumen-Methode** verwendet. Der erste Schritt für die Lösung der in diesem Grundlagenkapitel beschriebenen Differentialgleichungen ist die Integration über das gesamte Zellvolumen, wie es durch Gleichung 2.83 gezeigt wird.

$$\int_V \frac{\partial \psi}{\partial t} dV + \int_A \vec{\nabla} \cdot \psi \vec{u} dA + \int_A \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_\psi dA = \int_V \sigma_\psi^p dV + \int_V \sigma_\psi^f dV \quad (2.83)$$

In Gleichung 2.83 wird zwischen Flussgrößen unterschieden, welche über die Grenzflächen der Rechenzellen integriert und den statischen Größen, welche über das gesamte Zellvolumen bestimmt werden müssen (indiziert durch A für Flächen und V für Volumen). Für die Integration wird in einem ersten Schritt angenommen, dass die hier gezeigte allgemeine Dichtegröße ψ einen mittleren Wert in der gesamten Zelle annimmt. Der konvektive und diffusive Stofftransport wird dabei durch die Summe der Stoffströme und durch die Grenzflächen der Zelle bestimmt, wobei auch hier im ersten Schritt eine Näherung durch mittlere Werte erfolgt. Diese Annäherung ist in Gleichung 2.84 dargestellt. [121, S.661]

$$\underbrace{\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} V}_{\text{Instationarität}} + \underbrace{\sum_{f=0}^{f_A} \bar{\psi}_f \bar{u}_f A_f}_{\text{konvektiver Fluss}} + \underbrace{\sum_{f=0}^{f_A} k_{diff} \nabla \bar{\psi}_f A_f}_{\text{diffusiver Fluss}} = \bar{\sigma}_\psi^p + \bar{\sigma}_\psi^f \quad (2.84)$$

$$\bar{\psi} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \psi d\Omega \quad (2.85)$$

Diese Bestimmungsgleichung für mittlere Zellwerte ist gültig sowohl für Flächen als auch Volumen. [119, S.270 ff.] [122] Für die Lösung nach der Finiten-Volumen-Methode müssen also von den eingeführten mittleren Größen die drei tatsächlichen Werte der Dichtegröße ψ zurückgewonnen werden. Diese drei Größen sind die zeitliche Änderung, die orts aufgelöste Änderung an den Grenzflächen und der tatsächliche Wert von ψ an den Grenzflächen.

Für die Lösung des vorliegenden Diskretisierungsproblems und der **konvektiven Flussterme** können verschiedene Schematas angewendet werden. Das einfachste Schema ist das sogenannte First-Order-Upwind-Schema. In diesem Schema wird die Dichtegröße ψ mit dem gleichen Wert wie im Mittelpunkt der gegen die Strömungsrichtung benachbarten Zellen eingeführt. [121, S.663 ff.] Dieses einfachste Diskretisierungsschema besitzt deutliche Nachteile was die Genauigkeit angeht, besonders wenn die Strömung nicht orthogonal zu den Grenzflächen der Rechenzellen gerichtet ist. Eine deutlich bessere Alternative ist in vielen Fällen das Second-Order-Upwind-Schema, welches zusätzlich zu den Zellwerten auch die orts aufgelösten Gradienten verwendet (siehe Gleichung 2.86). [108, S.1535 ff.]

$$\bar{\psi}_f = \bar{\psi} + \vec{\nabla} \bar{\psi} \vec{r}_{dis} \quad (2.86)$$

Die Vorteile des Second-Order-Upwind-Schemas liegen nicht nur in einer verbesserten Genauigkeit, sondern auch in der Stabilität des Konvergenzverhaltens. Der in Gleichung 2.86 eingeführte Gradient der mittleren Dichtegröße $\bar{\psi}$ wird auf dieselbe Art aufgelöst wie die Terme für den **diffusiven Fluss**. Hierbei ist zu beachten, dass auch für die Bestimmung der Gradienten verschiedene Formen des Green-Gauss-Theorems (Zell- und Knoten-basierend) angewendet werden können. Die typische Schreibweise für den Gradienten aus dem klassischen Green-Gauss-Theorem folgt der Gleichung 2.87. [121, S.671]

$$(\nabla \bar{\psi})_{c0} = \frac{1}{|V|} \sum_{f=0}^{F_A} \bar{\psi}_f \vec{A}_f \quad (2.87)$$

$\vec{A}_f$ - Normalenvektor der Fläche

Die Mittelung erfolgt in diesem Schritt mit Bezug auf das gesamte Zellvolumen. Die beiden unterschiedlichen Formen des Green-Gauss-Theorems beziehen sich entweder auf die Werte im Zellmittelpunkt benachbarter Zellen oder auf die Wert auf den Knotenpunkten. Eine Alternative zum Green-Gauss-Theorem stellt die Methode der kleinsten Quadrate (engl. Least Squares Cell based) dar. Diese Methode ist eine lineare Interpolation zwischen den Zellmittelpunkten. [121, S.673] Alternative Diskretisierungsschemata zum First-Order und Second-Order-Upwind-Schema sind in der Software ANSYS Fluent verfügbar und können je nach Art der Simulation auch sinnvoll sein. Ein kurzer Überblick über verwendbare Diskretisierungsschematas ist im Anhang E.2.2 zu finden.

Abschließend muss nun noch die Diskretisierung des **instationären Terms** aus Gleichung 2.84 aufgelöst werden, falls die Simulation nicht stationär ausgeführt wird. Der Ansatzpunkt für die zeitliche Diskretisierung ist ebenfalls eine Taylorreihenentwicklung, bei der der folgende Zeitschritt über den vorherigen Zeitschritt (siehe Gleichung 2.88) angenähert wird [123, S.20].

$$\bar{\psi}(t_{n+1}) = \bar{\psi}(t_n) + \left(\frac{\partial \bar{\psi}(t)}{\partial t} \right)_{t=t_n} \Delta t + \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}(t)}{\partial t^2} \right)_{t=t_n} \frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (2.88)$$

In Abhängigkeit vom gewählten Diskretisierungsschema (First-Order oder Second-Order-Upwind) folgen unterschiedliche Formulierungen für zeitliche Diskretisierung (siehe Gleichung 2.89 und 2.90). [121, S.669]

$$\left(\frac{\partial \bar{\psi}(t)}{\partial t} \right)_{t=t_n} = \frac{\bar{\psi}(t_{n+1}) - \bar{\psi}(t_n)}{\Delta t} \quad (2.89)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{\psi}(t)}{\partial t} \right)_{t=t_n} = \frac{3\bar{\psi}(t_{n+1}) - 4\bar{\psi}(t_n) + \bar{\psi}(t_{n-1}))}{2\Delta t} \quad (2.90)$$

2.5.4.3. SIMPLE-Algorithmus

Die Software ANSYS Fluent bietet auch für den Lösungsalgorithmus der Strömungssimulation viele verschiedene Varianten an. Grundlegend wird zwischen dichte- und druckbasierende (engl. density und pressure-based) Algorithmen unterschieden.

Die unterschiedlichen Arten von Lösungsarlgorithmen sind historisch gewachsen und der Einsatz von dichtebasierenden Lösungsalgorithmen erzielt Vorteile, falls sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Überschallbereich auftreten. Im Gegensatz dazu stehen die druckbasierten Lösungsalgorithmen, welche für im Vergleich langsam

strömende Fluide entwickelt wurden. Mittlerweile können beide Arten durch Weiterentwicklungen in breiten Anwendungsgebieten eingesetzt werden. [121, S.654 ff.] Gegenstand dieser Arbeit sind die häufig eingesetzten druckbasierenden Algorithmen. Die druckbasierenden Algorithmen können des Weiteren in segregierte und gekoppelte Algorithmen unterschieden werden. Diese Unterscheidung macht deutlich, dass im Falle des segregierten Solvers keine gleichzeitigen Rechenoperationen ablaufen. Die genaue Kenntnis vom verwendeten Lösungsalgorithmus ist wichtig für diese Arbeit, da durch die einzelnen Schritte Schnittstellen geschaffen werden, durch die auf den Lösungsprozess eingegriffen werden kann. Diese Schnittstellen werden von in dieser Arbeit entwickelten Modellen über User-Defined-Function (UDFs) genutzt (mehr dazu im Kapitel 5). Grundsätzlich werden die Simulationen in dieser Arbeit aus den oben beschriebenen Grund mit Hilfe des sogenannten **Pressure-based-SIMPLE**-Algorithmus² ausgeführt, welcher ein segregierter Algorithmus ist. Das Fließbild des SIMPLE-Algorithmus in Abbildung 2.7 veranschaulicht die Segregation der einzelnen Prozessschritte für die Erstellung einer Lösung der Strömungssimulation.

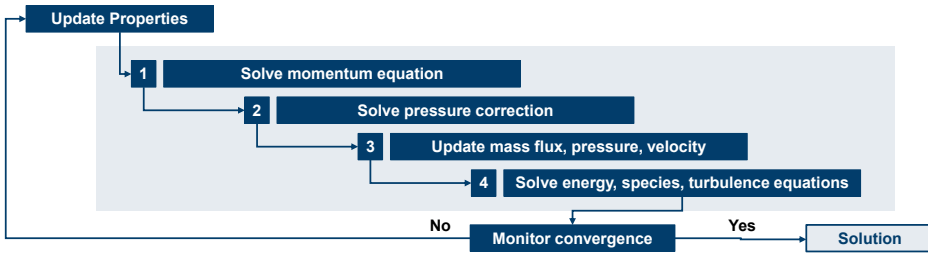


Abb. 2.7.: Druckbasierter SIMPLE Algorithmus zur Lösung von Strömungssimulationen, eigene Darstellung nach [121, S.679 ff.]

Der erste Schritt im SIMPLE-Algorithmus ist die Aktualisierung der Eigenschaften der einzelnen Rechenzellen aus dem vorherigen Iterationsschritt. Hier werden Eigenschaften wie Viskosität, spezifische Wärme oder die turbulente Viskosität erneuert. Mit den erneuerten Größen können anschließend die Impulsgleichungen in x-, y- und z-Richtung gelöst werden (vgl. Gleichung 2.64), um die Geschwindigkeitsvektoren u_x , u_y und u_z zu bestimmen. Alle segregierten Solver in ANSYS Fluent lösen das Strömungsfeld durch eine Druck-Geschwindigkeitskopplung, bei der zunächst die Druckverteilung abgeschätzt wird. Um unphysikalischen Ergebnissen vorzubeugen, findet im Anschluss an diese Druck-Geschwindigkeitskopplung eine Korrektur statt, indem die Abweichung zur diskreten Kontinuitätsgleichung referenziert wird. Die Korrektur führt zu neuen Werten für die Massenströme, Druckverteilung und Geschwindigkeiten. Mit diesen neuen Werten können dann alle anderen offenen Größen wie z. B. Energieerhaltung (Gleichung 2.65), Stofftransport (Spezies) und Turbulenz (Gleichung 2.70 und

²Die Verwendung des moderneren Coupled-Solver ist mit den entwickelten UDFs ebenfalls möglich. Der Coupled-Solver bietet deutlich bessere Konvergenzeigenschaften bezüglich Rechengeschwindigkeit und Stabilität

2.71) bestimmt werden.[121, S.670 ff.] Am Ende eines jeden Iterationsschrittes muss die neue Lösung mit der vorherigen verglichen werden und die relative Abweichung zwischen den beiden Lösungen kann in Form von Residuen bilanziert werden. Eine Simulation gilt dann als konvergiert, wenn alle zuvor definierten Konvergenzkriterien eingehalten werden. Werden diese nicht nach einem Iterationsschritt eingehalten, so muss die Berechnung fortgesetzt werden. Im Anhang E.4 dieser Arbeit sind nähere Details zu der Definition und Wahl der Konvergenzkriterien angegeben.

Über Relaxationsfaktoren (*engl. under-relaxation factors*) kann gegebenenfalls auf die Lösungsermittlung eingewirkt werden. Diese Faktoren beschreiben den Anteil der von dem Gradienten einer Dichtegröße auf den vorherigen Wert angerechnet wird (Gleichung 2.91). [121, S.596]

$$\bar{\psi}_{new} = \bar{\psi}_{old} + \alpha_{rel} \Delta \bar{\psi} \quad (2.91)$$

Diese Relaxationsfaktoren werden für alle wichtigen Größen der CFD-Berechnung eingeführt und wirken entscheidend durch ihre dämpfenden Eigenschaften auf das Konvergenzverhalten ein. Eine Auswahl an verschiedenen Relaxationsfaktoren ist im Anhang E.8 gegeben.

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen zu Theorien und Modellen zur Beschreibung von chemischen Reaktionen gelegt. Dabei wurden sowohl allgemeine Grundlagen zur Beschreibung von chemischen Reaktionen als auch sehr detaillierte Mechanismen der heterogenen Katalyse vorgestellt. An diese Ausführungen knüpft die thermodynamische Beschreibung von Zustandsgrößen und Mischungsregeln, sodass die heterogene Katalyse vollständig beschrieben ist. Der Aufbau von CFD-Simulation zeigt die für den Transfer chemischer Reaktionen in eine strömungsdynamische Simulation notwendigen Gleichungen bzw. Gleichungssysteme. Darin enthalten sind ebenfalls die strömungsmechanischen Grundlagen zu Mehrphasenströmungen, welche für den Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktor von Bedeutung sind. An dieser Stelle sollen alle für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen gelegt sein. Mit diesem Zwischenergebnis kann mit der Literaturanalyse zu den einzelnen Themenfeldern dieser Arbeit fortgefahren werden.

3. Literaturanalyse in den Themenfeldern dieser Arbeit und deren systematische Bewertung

Die Literaturanalyse ist im Rahmen dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, da die Ergebnisse aus sowohl Prozess- als auch Strömungssimulationen mit Ergebnissen aus der in diesem Kapitel ausgearbeiteten Literaturanalyse verglichen und validiert werden müssen. Genauso stammen viele eingesetzte Modelle (z. B. kinetische Modelle für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten) aus externen Veröffentlichungen. Nicht zuletzt müssen ebenso wie Modelle und Ergebnisse auch Randbedingungen definiert werden, welche durch die Literaturanalyse eine argumentative Stütze erhalten. Die beschriebenen Aspekte zeigen deutlich, dass an jeder Stelle dieser Dissertation die Arbeit mit geeigneten Quellen besonders wichtig ist. Die Arbeitsfelder dieser Dissertation gliedern sich also auch in die Literaturanalyse ein, sodass zunächst der Stand der Technik der Methanolproduktion dargestellt wird. Aufbauend auf dem Stand der Technik werden Perspektiven für eine zukünftige Entwicklung der Methanolproduktion aufgezeigt, welche als Gegenstände für Analysen in dieser Arbeit herangezogen werden. Nachdem die technische Seite der Literaturanalyse abgeschlossen ist, kann auf die verwendeten Methoden eingegangen werden, welche sich an dieser Stelle in wissenschaftliche Arbeiten zu den Themen strömungsdynamische Simulation und Prozesssimulation unterteilt.

3.1. Stand der Technik der Methanolproduktion

Die Literaturanalyse zur Methanolproduktion ist grundsätzlich in zwei Bereiche eingeteilt. Zunächst soll der aktuelle Stand der Technik zu diesem Thema dargestellt werden. An den Stand der Technik knüpft der zweite Teil dieses Kapitels mit einer Übersicht an aktuellen Forschungsschwerpunkten an. Für die beschriebene Analyse müssen die folgenden Aspekte berücksichtigt werden.

- die historische Entwicklung der Methanolproduktion als Ausgangspunkt für die Analyse der aktuellen Marktsituation.
- Konventionell eingesetzte Reaktorkonzepte und Katalysatoren als Grundlage für die Modellierung der Methanolproduktion in dieser Arbeit.

- Übersicht über laufende Forschungsarbeiten zu Reaktorkonzepten, Prozessvarianten und deren Anwendung von Methanol.

3.1.1. Entwicklung der Methanolproduktion

Sheldon [124] führt in seinem historischen Rückblick die Entwicklung der Methanolproduktion von den Anfängen bis ins 21. Jahrhundert aus. Der Rückblick beginnt mit frühen Versuchen im antiken Ägypten und führt über verschiedene Zwischenschritte zur Erprobung von z. B. Destillationsschritten und weiter zum Patent von George Patart, welches einen Prozess beschreibt, der unter Hochdruck und Katalysatormischungen aus Kupfer, Nickel und Eisen Methanol herstellt. Die erste industrielle Produktion von Methanol wird der Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF) in Deutschland 1923 zugeschrieben. Der BASF-Prozess wandelte bei 300 bar und 300-400 °C Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Methanol um. Über mehrere Jahrzehnte fanden verschiedenste Entwicklungen rund um das Themengebiet der Katalysatoren statt. Im Jahre 1963 verwirklichte Imperial Chemical Industries (ICI, heute Johnson Matthey plc.) einen Niederdruck-Methanol-Prozess, welcher noch heute die führende Prozessroute für die Herstellung von Methanol ist. Die Betriebsdrücke wurden auf 30-120 bar und die Betriebstemperaturen auf 200-300 °C gesenkt. In den 80er Jahren wurden vermehrt Methanolanlagen mit nachgeschaltetem MtG-Prozess für die inländische Produktion von Kraftstoffen wie z. B. in Neuseeland (Mmotunui) aufgebaut. Aufgrund von wirtschaftlichen Rahmenbedingungen wurden diese Anlagen allerdings nie dauerhaft betrieben. Ein Anstieg der Produktivität der Anlagen bis zu 5400 MTPD¹ in Trinidad (2004) ist auf die Fortschritte im Bereich der Katalysatorforschung sowohl für die Methanolsynthese als auch für die Dampfreformierung zurückzuführen. Im Zuge eines gestiegenen Bewusstseins für Umwelteinflüsse erlangte die Verstofflichung von CO₂ Bedeutung und so wurde 2012 die George Olah Plant in Island von Carbon Recycling International in Betrieb genommen. [124] Weiteres zu dieser expliziten Pilotanlage ist in Kapitel 3.1.4 zu finden.

3.1.2. Methanolmarktanalyse

Die Methanolproduktion, ausgehend von Synthesegas, ist eine bereits seit Jahrzehnten angewendete und kommerzialisierte Technologie (TRL>9). Dieser Status ist für die Herstellung eines Produktes, welches weltweit in vielfältigen Prozessen und Anwendungen eingesetzt wird, auch nötig. Dennoch unterliegt die Methanolwirtschaft einem stetigen Veränderungsprozess in Abhängigkeit des weltweiten Angebots und der weltweiten Nachfrage. Die vielfältigen Einsatzgebiete sowie die kummulierte, weltweite Nachfrage nach Methanol ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

So stieg zwischen 2013 und 2018 der globale Bedarf an Methanol um ca. 42,5 % erheblich. In Deutschland stieg die inländische Produktion von Methanol im gleichen Zeitraum um ca. 17,3 % [126, S.15]. Diese Entwicklung zeigt bereits, dass Methanol im

¹ engl. metric tons per day

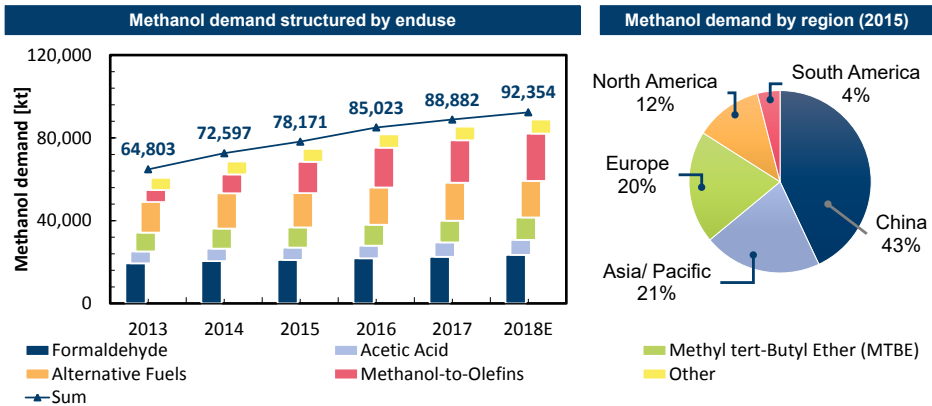


Abb. 3.1.: Darstellung der Entwicklung des nach Endverbrauch aufgeschlüsseltem weltweiten Methanolbedarfs sowie der regionalen Herstellung von 2015, Daten stammen aus Angaben des Methanolinstituts [37] und Statista [125]

weltweiten Handel eine gestiegene Bedeutung zukommt. Die wichtigsten Einsatzgebiete für Methanol sind aktuell (Stand 2018E²) die Formaldehydsynthese (ca. 25,4 %), der Einsatz als Kraftstoff bzw. -blend (ca. 19,1 %) und die Veredlung zu Olefinen über MtO-Prozesse (ca. 24,8 %) [37]. Bertau [39] gibt in seinem Rückblick in den Verteilungen teilweise stark abweichende Anteile aus. Dies zeigt die Unsicherheiten der Marktdaten und diese sollen an dieser Stelle nur einen groben Eindruck vermitteln, ohne weitere Verwendung in dieser Arbeit zu finden. Neben der kummulierten Nachfrage ist sicherlich auch die regionale Nachfrage von Bedeutung. Für das Jahr 2015 ist China mit einem Anteil von ca. 43 % weltweit größter Nutzer von Methanol. Die restlichen Staaten in Asien und Europa besitzen jeweils Marktanteile von ca. 20 %. Das restliche Methanol wird in Nord- und Lateinamerika verarbeitet. Es wird dabei eine Kapazitätsauslastung (Verhältnis von Nachfrage und Produktionskapazität) von ca. 66,4 % angenommen. Diese Auslastung zeigt zum einen, dass gegenwärtig noch ausreichend Erzeugungskapazitäten zur Deckung der Nachfrage zur Verfügung stehen, aber bei einem weiteren Anstieg aufgrund von neuen Einsatzfeldern für Methanol (vergleiche Kapitel 1.1.1) neue Kapazitäten geschaffen werden müssen. Ein Umstieg auf CO₂-basierte Methanolproduktion führt in diesem Szenario zwangsläufig auch zu einer verminderten Produktivität und somit einem verringerten Angebot. Angebot und Nachfrage definieren ebenfalls den Marktpreis für Methanol, welcher auf dem europäischen Markt in den letzten fünf Jahren stets knapp unter 400 €/t_{Methanol} (siehe Abbildung C.1 [127] im Anhang) beträgt.

Stand der Technik ist die Herstellung von Methanol aus Synthesegas (vorwiegend H₂ und CO). Das Synthesegas wird entweder aus Methan über die Dampfreformierung [40] oder in China über Gasifizierungs-Verfahren aus Kohle gewonnen [39]. Der

²Daten sind extrapoliert

Anteil an CO ist auf diesen Wegen deutlich höher als im CO₂-basierten Verfahren [128]. Diese verschiedenen Zusammensetzungen der Eingangströme für die Synthese besitzen einen starken Einfluss auf den Umsatz und auf die Kohlenstoffumwandlung. Aus diesem Grund wird häufig das molare Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff und den Kohlenstoffträgern in der folgenden Form angegeben [42, S.61].

$$dS_{\text{stoich}} = \frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \quad (3.1)$$

Typische Werte für die konventionelle Methanolsynthese sind 2,8 und 3, wobei ein Wert von 2 die stöchiometrischen Verhältnisse widerspiegelt. Durch die Zugabe von Wasserstoff und Kohlenstoffträgern (CO und CO₂) kann dieses Verhältnis an die Gegebenheiten des Zielprozesses angepasst werden. So finden sich Werte für das H₂/C-Verhältnis von 3:1 bis 10:1 in der Literatur. [41]. In ihrem Review gehen Abatzoglou et al. [129] auf die verschiedenen Wege, Synthesegas herzustellen, ein. Verbreitete Verfahren sind hier die klassische Dampfreformierung (*engl. steam reforming*, SR), die Trockenreformierung (*engl. dry reforming*, DR), die autotherme Reformierung (*engl. autothermal reforming*, ATR) und die partielle Oxidation (*engl. partial oxidation*, POX). Dazu kommen noch Gasifizierungsverfahren (*engl. gasification*) von Feststoffen wie z. B. Kohle. In dieser Arbeit dienen diese Verfahren bzw. das zuvor beschriebene Mischungsverhältnis nur als Referenz für den Validierungsfall der Modellierung, da ansonsten die Randbedingungen aus dem CO₂-basierten Verfahren im Vordergrund stehen (vergleiche Abbildung 1.2). Wesentlich für die Charakterisierung der Reaktoren ist der eingesetzte Katalysator, welcher enormen Einfluss auf den Umsatz, die Selektivität und die Bildung von Nebenprodukten besitzt. Aus diesem Grund sollen im folgenden Kapitel die wichtigsten Informationen für dieses Kernelement der Reaktionstechnik im Bezug auf die Methanolsynthese zusammengetragen werden.

3.1.3. Katalysatoreinsatz in der Methanolproduktion

Katalysatoren für die Methanolproduktion weisen in der Regel vorwiegend Kupfer (*engl. copper*, Cu) als Hauptkomponente auf. Katalysatoren, die auf alternativen Materialien basieren, sind in der Regel nicht so selektiv oder aktiv wie die Cu-basierten Katalysatoren [130]. Eine Ausnahme stellt in diesem Zusammenhang der von Kong et al. [131] entwickelte Katalysator dar, welcher über eine spezielle Anordnung aus Kohlenstoffnanoröhren (*engl. carbon nanotubes*, CNT) als Trägerstruktur für einen Pd-Ga₂O₃-Katalysator als aktive Phase verfügt. Im Anhang dieser Arbeit ist in Tabelle C.2 ein Überblick über die Zusammensetzungen kommerzieller Katalysatoren nach Herstellern gegeben. Die genauen Zusammensetzungen sind in den meisten Fällen nicht bekannt, aber es ist durchaus zu erkennen, dass im Mittel eine einheitliche Größenverteilung zwischen Kupfer (ca. 57 Gew.-%), Zink (ca. 25 Gew.-%) und Aluminium (ca. 13,1 Gew.-%) eingehalten wird. Die aktiven Zentren dieser Katalysatoren sind allerdings nicht die elementaren Metalle, sondern in den meisten Fällen Oxidverbindungen. Im Fall der Methanolsynthese ergibt sich eine Verteilung von 20-80 Gew.-% CuO, 15-50 Gew.-% ZnO und 4-30 Gew.-% Al₂O₃ [40]. In der Literatur

Tab. 3.1.: Übersicht über wissenschaftliche Veröffentlichung zur Methanolsynthese durch die Hydrierung von CO_2 , eigene Darstellung auf Basis von Otto [133, S.109]

Autor	p bar	T °C	Katalysator	Nebenprodukte ppm
-	-	-	-	-
Doss et al. [134]	69	240	Cu/ZnO/ Al_2O_3	höhere Alkohole (50)
Pontzen et al. [132]	80	250	Cu/ZnO/ Al_2O_3	Ester, Ethanol, höhere Alkohole (390)
Toyir et al. [135]	70	250	Cu/ZnO/ ZrO_2 / Al_2O_3 / SiO_2	Methylformat (460), höhere Alkohole (70)

sind zu dem Thema der Cu-basierten Katalysatoren unterschiedliche Standpunkte zu finden. Wesentliche Aspekte - wie die aktiven Zentren, Zwischenprodukte, Präparationsmethodik, mechanische Stabilität, Katalysatorform und -deaktivierung - werden im Anhang näher betrachtet und diskutiert (Kapitel C.1.1 bis C.1.2).

3.1.4. Methanolproduktion auf Basis von Kohlendioxid

Mit dem Wissen um den Einfluss der Katalysatoreigenschaften auf die Synthese von Methanol kann eine noch spezifischere Untersuchung für die Hydrierung von CO_2 durchgeführt werden. Diese Untersuchung stellt in einem ersten Schritt Ergebnisse aus experimentellen Analysen der Wissenschaft zusammen und gibt in einem zweiten Schritt einen Überblick über kommerzielle Anwendungen.

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen zu experimentellen Untersuchungen der CO_2 -Hydrierung mit Angabe der Nebenprodukte in der Literatur [132]. Tabelle 3.1 führt dabei verschiedene Aspekte der verfügbaren Quellen zusammen.

Es werden verschiedene Betriebsbedingungen, Katalysatoren (z. B. mit und ohne Dotierung mit den auftretenden Nebenprodukten) verglichen. Die konkrete Bildung der Nebenprodukte ist im Anhang dieser Arbeit durch die angegebenen Reaktionsgleichungen ausreichend beschrieben (C.1-C.8). In einer Pilotanlage haben Pontzen et. [132] gezeigt, dass im Vergleich zur konventionellen Synthese aus Synthesegas die Menge an Nebenprodukten weniger als ein Viertel des Referenzwertes beträgt. Dies hat Vorteile für die Aufbereitung des Rohmethanols (vergleiche Kapitel 4). Dieser Punkt wird im Hinblick auf die Produktaufbereitung im Rahmen der Prozesssimulation im Verlauf dieser Arbeit noch wichtig, gerade wenn für die Regulierung der Methanolqualität die IMPCA-Norm (*engl. International Methanol Producers and Consumers Association*, IMPCA) [136] herangezogen wird (siehe Tabelle C.1 im Anhang). Abschließend kann geschlussfolgert werden, dass auch bei der CO_2 -basierten Synthese Nebenprodukte auftreten. Diese Nebenprodukte haben allerdings viel geringere Stoffmengenanteile als bei der CO-basierten Synthese. Die angegebenen Anteile liegen dabei in einem Bereich von 50 - 500 ppm und es sind vorwiegend höhere Alkohole und Formate zu finden.

Im Anschluss an diese wissenschaftlichen Untersuchungen folgt eine Darstellung der kommerziellen Anwendungen der Hydrierung von CO_2 für die Methanolsynthese. Die einzigen existierenden kommerziellen Anwendungen der CO_2 -basierten Methanolsynthese sind laut Ott et al. [137, S.13] die Anlagen der Mitsui Chemical Inc. und Carbon Recycling International (CRI)³. Weitere kommerzielle Anlagen konnten in dieser Recherche nicht identifiziert werden, sodass die Gültigkeit dieser Aussage weiterhin besteht.

- **Mitsui Chemical Inc.** hat einen Prozess für die Hydrierung von CO_2 zu Methanol entwickelt und für diesen Prozess ein Patent angemeldet [138]. Die in Osaka aufgebaute Anlage ist seit 2009 in Betrieb. Mitsui's Green House Gases-to-Chemical Resources (GTR) technology [139, S.9 f.] wurde dafür konzipiert, erneuerbares Methanol für die Olefinproduktion bereitzustellen. Laut Miranda et al. [140, S. 284] ist dieser Prozess bereits über 3000 h erprobt. Die Pilotanlage besitzt eine Kapazität von ca. 100 t/a [141].
- **Carbon Recycling International (CRI)** erprobt in Island seit einigen Jahren eine Methanolsynthese-Anlage (George-Olah Plant [142]), die auch die Reaktortechnologie für das Me CO_2 -Projekt bereitstellte [143]. Das mithilfe von Geothermie und geologischen CO_2 synthetisierte Methanol wird in Grindavik (Island) unter dem Produktnamen „Vulcanol“ verkauft. Die von CRI betriebene Pilotanlage besitzt im Vergleich zur Mitsui Anlage eine deutlich erhöhte Kapazität von ca. 5 Mt/a [141]. Zu dem verwendeten Reaktor ist nur wenig bekannt. Marlin et al. [142] diskutieren kurz die Vor- und Nachteile verschiedener Reaktorkonzepte und schlussfolgern, dass ein klassischer quasi-isothermer, dampfgekühlter Rohrreaktor sinnvoll ist.

Perez et al. [141] schließen aufgrund der Erprobung dieser Anlagen, dass die Methanolsynthese auf Basis von CO_2 ein TRL-Level von 6-7 besitzt. Diese Einschätzung belegen auch diverse Forschungsprojekte zum Thema CO_2 -basierte Methanolproduktion. Ein kurzer Einblick in diese Projekte erfolgt in Kapitel 3.2. Eine andere Sichtweise wird von Haag et al. [4] und Koytsoumpa et al. [144] vertreten, da die CO_2 -basierte Methanolsynthese mit konventioneller Technik im quasi-isothermen Reaktor kommerziell in verschiedenen Skalen angeboten werden kann und somit das TRL-Level 9 beträgt. Schemme [145, S.50] zeigt ebenfalls ein diverses Bild bei der Einstufung des TRL-Levels und schlussfolgert ein TRL-Level von 8. An dieser Stelle bleibt festzuhalten, dass die Einstufung des TRL-Levels nach einzelnen Quellen variiert. Im Systemverbund mit der CO_2 -Abtrennung sollte das geschätzte TRL-Level allerdings im Bereich von 6-7 angesiedelt sein, da selbst bei konventionellen Abscheidetechnologien - wie der Adsorption mit Monoethanolamin (MEA) - große Forschungsfragen - wie z. B. zum Alterungsverhalten - weiterhin bestehen [146]. Heuser [147] diskutiert zudem die Nutzung von Methanol in Fahrzeugen wie PKW, LKW und Schiffen und

³Diese Aussage stammt aus dem Jahr 2012 und es wurden keine weiteren Anlagen gefunden, sodass die Aussage immernoch Gültigkeit besitzt.

stuft somit die gesamte Versorgungskette für das Jahr 2019 mit einem TRL von 2-4 bzw. 5-7 ein.

3.1.5. Konventionell eingesetzte Reaktorkonzepte für die Methanolproduktion

Mit dem Blick auf die Reaktionsenthalpien der Gleichung 1.1 und 1.2 kann geschlossen werden, dass sowohl die Methanolsynthese auf Basis von CO_2 oder von CO durch exotherme Reaktionen gekennzeichnet ist. Für Reaktoren, in denen exotherme Reaktionen ablaufen, gilt es für einen verlässlichen Betrieb geeignete Strategien für die Kontrolle der Betriebstemperaturen zu finden. Im Falle der Methanolsynthese ist es zudem eine Herausforderung, einen möglichst optimalen Betriebspunkt zu finden, der auf der einen Seite hohe Reaktionsraten, welche mit erhöhten Temperaturen steigen und auf der anderen Seite eine möglichst hohe Umwandlung im Gleichgewicht, welche durch niedrige Temperaturen gefördert wird, miteinander verbindet (vergleiche Kapitel 2.1.2). Bei konventionellen Reaktorkonzepten kann eine Einteilung durch das verwendete Kühlkonzept der Reaktoren erfolgen. Typischerweise werden Methanolreaktoren in die beiden Kategorien quasi-adiabatisch und quasi-isotherm eingeteilt. Diese beiden Reaktorkonzepte werden in dieser Arbeit tiefgreifend analysiert und somit ist die Erhebung des Stands der Technik auch von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit.

3.1.5.1. Quasi-adiabatische Reaktorkonzepte

Quasi-adiabatische Reaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass diese Reaktoren nicht aktiv gekühlt werden. Diese Reaktoren sind aufgrund ihrer hervorragenden Isolierung als adiabatisch gegenüber ihrer Umwelt anzusehen. Dadurch, dass keine Wärme über die äußere Hülle des Reaktors abgegeben werden kann, ist die Temperaturkontrolle der Methanolsynthese eine besondere Herausforderung, da so zwangsläufig die Temperatur infolge der exothermen Reaktionen steigt. Das Reaktorkonzept basiert darauf, dass die Reaktion in verschiedenen Stufen bzw. Katalysatorbetten abläuft, wobei das Produktgas zwischen jeder Stufe mit kaltem Frischgas gemischt und somit auch gekühlt wird. Erweiterte Konzepte beziehen auch aktive Zwischenkühlung mit ein.

Mit ca. 61 % der weltweiten, installierten Produktionskapazität (Stand 2009) sind die Quenchverfahren die am weitesten verbreitete Synthesetechnologie für Methanol, gefolgt von isothermen Verfahren mit Lurgireaktoren folgen mit 27 % [20, S.237]. Als klassischer Vertreter dieser Reaktorkonzepte gilt der **ICI-Quenchreaktor (QR)**. Dieser Reaktor besteht aus bis zu fünf Katalysatorbetten, welche durch Gasverteilungsstrukturen durchzogen sind [40]. Die Gasverteilung findet durch ein Rohrsystem mit rautenförmigen Verteilerknoten statt. Der Großteil des Eingangsstroms in den Reaktor wird an der Oberseite eingeleitet und mit den einzelnen Quenchströmen in den einzelnen Stufen vermischt. Durch diese Prozessführung wird erreicht,

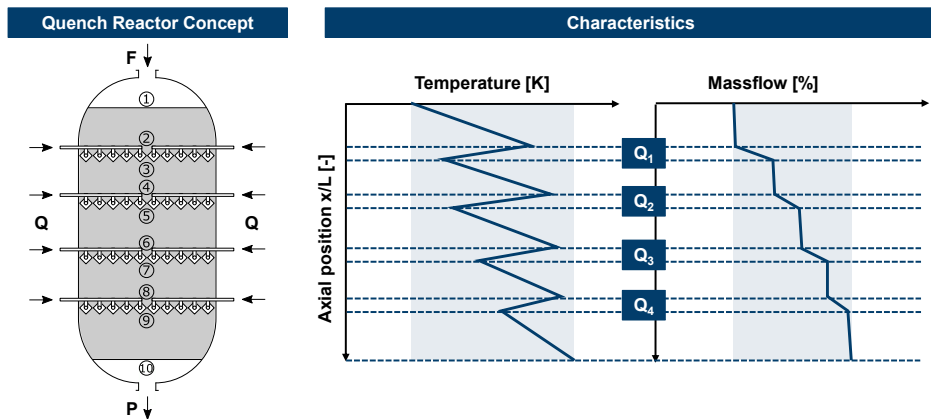


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung eines Quenchreaktors mit zugehörigem Reaktionsprofil, eigene Darstellung zusammengeführt aus Bozzano [40], Kung [148, S.64] und Alarifi et al. [149]

dass sowohl die Temperatur als auch der Umsatz mit dem Durchströmen der einzelnen Katalysatorbetten steigt. Durch das Mischen mit kalten Quenchströmen wird die Temperatur nach jedem Katalysatorbett wieder gesenkt. Der Verlauf der Umwandlung im Quenchreaktor wird im dem nachgezeichneten Diagramm (Abbildung 3.2) in Anlehnung an Kung festgehalten. [148, S.64] Hohe Temperaturen sind in diesem Zusammenhang für die Umwandlung von Vorteil, da so durch eine schnelle Reaktionskinetik eine Umwandlung bis nahe an die Gleichgewichtsgrenze erfolgen kann. Allerdings ist diese Gleichgewichtslage zu niedrigeren Umsätzen aufgrund der erhöhten Temperaturen verschoben. Weitere Nachteile dieses Reaktorkonzeptes sind die Ausbildungen von sowohl Hot- als auch Coldspots. Durch inhomogene Mischung bzw. Strömungsverhältnisse weist dieser Reaktor Unterschiede in der Zusammensetzung auf, was entweder zu erhöhten oder verminderten Temperaturen führen kann. Diese Temperaturunterschiede können dann ebenfalls Einflüsse auf das Degradationsverhalten des Katalysators besitzen. [40] Der Quenchreaktor von Johnson Matthey gilt in diesem Zusammenhang als sehr simpler Vertreter der adiabatischen Reaktoren. Im Laufe der Jahre haben verschiedene Unternehmen Abwandlungen und Verbesserungen für diesen Reaktor entwickelt und im Betrieb von Methanolanlagen eingesetzt. Die weiterentwickelten Reaktorkonzepte sind schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

Eine deutliche Verbesserung der Quenchreaktortechnologie wurde in den 1990er von Casale SA. (Schweiz) mit dem sogenannten **ARC-Reaktor** (*engl. advanced reactor concept*, ARC) entwickelt [124]. Der Reaktor besitzt durchgehende Verteilerstrukturen, welche von den Katalysatorbetten getrennt sind. Leitbleche zwischen den Quenchströmen und der Reaktorströmung sorgen für eine turbulente Durchmischung [149]. Die verbesserte Strömungsführung und Gemischbildung führen zu einem deutlichen Anstieg der Produktivität des Reaktors auf ca. 5000 t/d [150].

Im Gegensatz zum ARC-Reaktor und zum ICI-Quenchreaktor setzt der von Kellog, Brown & Root entwickelte Reaktor auf ein sphärisches Design, bei dem die Frischgasströme radial in Reaktor eingeleitet werden und mehrere Stufen durchlaufen. Durch das optimierte **KSR-Reaktorkonzept** ist es möglich, die Wandstärken um etwa die Hälfte zu reduzieren, was die Investitionskosten in diese Technologie senkt. Zusätzlich bietet dieser Reaktor im Vergleich zum klassischen Quenchreaktor einen niedrigeren Druckverlust. [40] In Abbildung 3.3 ist aus Übersichtsgründen lediglich eine von mehreren Stufen des Reaktorkonzepts dargestellt.

Das dänische Unternehmen Haldor Topsøe überführt in ihrem Konzept des **CMD-Reaktors** (*engl. collect-mix-distribute*, CMD) die Vorteile der axialen und radialen Anordnung der Quenchstufen zusammen. In diesem Reaktorkonzept sind die Katalysatorbetten in koaxial angeordneten Zylindern in den Reaktor eingebracht. Der entscheidende Faktor für den Betrieb des CMD-Reaktors ist eine homogene Gasverteilung in axialer Richtung. Der CMD-Reaktor wird vorwiegend bei der Überarbeitung von Bestandsanlagen eingesetzt. [151]

Als letzter adiabatischer Reaktor wird an dieser Stelle der von der Toyo Engineering Corporation entwickelte **MRF-Z[®]-Reaktor** (*engl. multi-stage radial flow*, MRF) vorgestellt. Der MRF-Z[®]-Reaktor stellt eine Erweiterung des CMD-Reaktors dar, welche aktive Kühlmöglichkeiten bietet. Aus diesem Grund ist dieses Reaktorkonzept ein Hybrid aus Quenchreaktor und quasi-isothermer Reaktionsführung. Durch die aktive Kühlung werden insgesamt mildere Reaktionsbedingungen geschaffen, wodurch die Lebensdauer der Katalysatoren steigt. Der durch diese Kühlung zur Verfügung gestellte Dampf kann für die Reformierung von Erdgas (konventioneller Produktionspfad) genutzt werden. [152] Im Bezug auf diese Arbeit sind aber auch andere Einsatzmöglichkeiten (z. B. die Kopplung mit der CO₂-Abscheideeinheit) möglich.

Die Vor- und Nachteile der gezeigten Reaktorkonzepte sind im Anhang dieser Arbeit (Tabelle C.3) zusammengefasst.

3.1.5.2. Quasi-isotherme Reaktorkonzepte

Die zweite große Gruppe von kommerziellen Methanolreaktoren sind die quasi-isothermen Reaktoren. Charakteristisch für diese Reaktorkonzepte ist eine homogene Temperaturverteilung im Katalysatorbett. Um ein solches homogenes Temperaturprofil bereitstellen zu können, werden die meisten quasi-isothermen Reaktoren aktiv mit Wasserdampf gekühlt. Durch dieses Kühlkonzept entsteht eine Kopplung zwischen der Wandtemperatur des Reaktors und dem Systemdruck der Kühlung bzw. des Wasserdampfes. [154]

Von allen quasi-isothermen Reaktorkonzepten ist der **Lurgi-Reaktor** (*Lurgi-type reactor*, LR) der am häufigsten eingesetzte Reaktor [20, S.246]. Um ein einheitliches Temperaturprofil entlang des Reaktors zu realisieren, darf der Wärmetransport aus dem Katalysator keine zu großen Widerstände in radialer Richtung aufweisen. Im Umkehrschluss bedeutet dieses Verhalten, dass in radialer Richtung geringe Distanzen zur Kühlung eingehalten werden müssen. Aus diesem Grund ist dieses Reaktorkonzept auf dem Verbund von mehreren tausend Einzelrohren aufgebaut. Der kommerzielle Re-

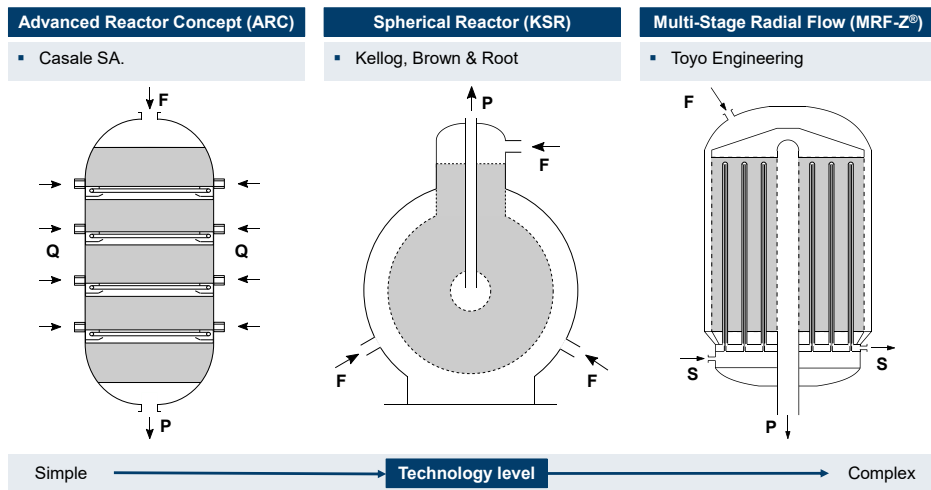


Abb. 3.3.: Reaktorkonzepte für die Methanolsynthese in verschiedenen adiabatischen Reaktoren, eigene Darstellung nach Alarifi et al. [149], Rahimpour et al. [153] und Toyo Engineering Corporation [152]

aktor in Shiraz (Iran), welcher von Suzana et al. [155] modelliert wird, besitzt über 5000 Einzelrohre. Die Festbettanordnung wird durch eine Trägerstruktur in die Rohre eingebracht. Typische Prozesstemperaturen sind 230 °C bis 265 °C. Der Betriebsdruck kann dabei zwischen 50 und 100 bar variieren. [40] Der Druck auf der Dampfseite ist dabei von der Grädigkeit des Wärmeübergangs und den treibenden Temperaturdifferenzen im Reaktor abhängig. Im Allgemeinen variiert der Dampfdruck in Abhängigkeit von den beschriebenen Temperaturen zwischen 40 und 50 bar. Eine detaillierte Darstellung der Dampfdruckkurve von Wasser und den entsprechenden Druckniveaus ist im Anhang dieser Arbeit zu finden (siehe Abbildung D.6). Bozzano et al. [40] geben an, dass durch die Verwendung von flüssigem Wasser (druckaufgeladen) im Vergleich zu Wasserdampf die Kühlleistung und damit auch die Temperaturverteilung im Reaktor verbessert werden kann. Eine detaillierte Studie zu diesem Thema wurde von Samimi et al. [156] erarbeitet. Der typische Aufbau eines Lurgireaktors ist auf der linken Seite von Abbildung 3.4 dargestellt.

Durch die isotherme Prozessführung des Lurgireaktors ist es möglich, die Temperatur optimal an die Reaktionsbedingungen anzupassen. Somit kann einen Trade-off zwischen hohen Reaktionsraten und hoher Umwandlung im Gleichgewicht gefunden werden (vergleiche adiabatische Konzepte in Kapitel 3.1.5.1). Diese Prozessführung besitzt zusätzlich noch weitere, positive Auswirkungen auf z. B. die Bildung von Nebenprodukten, Wärmeintegration, Betriebskosten und die Katalysatorlebenszeit. Im Sinne der Auslegung der Reaktoren ist ein homogenes Temperaturprofil ebenfalls von Vorteil, da auf diese Weise mechanische Spannung durch Temperaturgradienten vermieden werden können. [40] Im Vergleich zu den adiabatischen Reaktorkonzepten

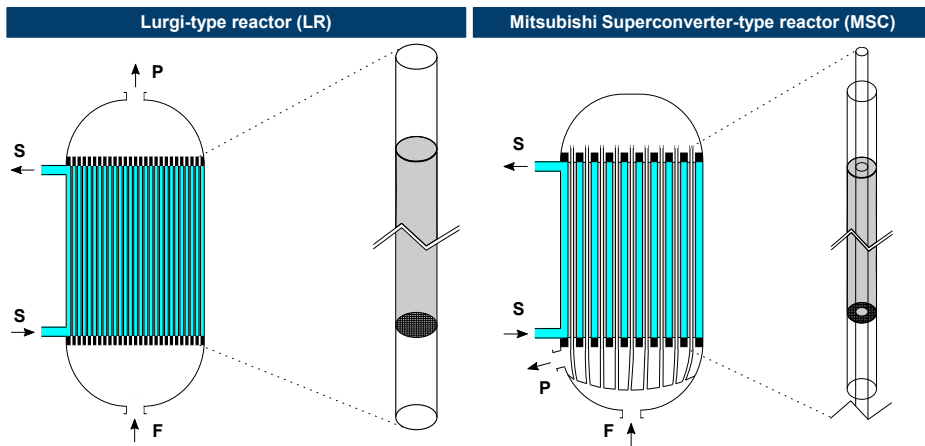


Abb. 3.4.: Quasi-isotherme Reaktorkonzepte, eigene Darstellung nach Air Liquide [157, S.7] und Alarifi et al. [158]

besitzten die isothermen Reaktorkonzepte eine geringere Leistungsdichte, weil durch die aktive Kühlung viel vom Reaktorvolumen nicht für die Synthese von Methanol verwendet werden kann. Aus diesem Grund sind die typischen Produktivitäten dieser Reaktoren auch deutlich niedriger als die der Quenchreaktoren. Ein einzelner Lurgireaktor kann in etwa 1200 bis 1400 t/d Methanol produzieren [154]. Daraus kann geschlossen werden, dass für den Betrieb einer großen Methanolsyntheseanlage mehrere Reaktoren parallel betrieben werden müssen, was wiederum zu erhöhten Investitionskosten führt.

Der in Abbildung 3.4 dargestellte Lurgireaktor ist wohl der simplest Vertreter seiner Art. Auch im Bereich der quasi-isothermen Reaktorkonzepte bestehen unterschiedliche Entwicklungen von verschiedenen Herstellern. So hat z. B. Air Liquid einen Prozess entwickelt, indem der Lurgireaktor in zwei Stufen eingeteilt wird, um letztlich in der ersten Stufe das Frischgas vorzuwärmen. In diesem Zusammenhang wird der erste Reaktor konventionell mit Wasserdampf gekühlt, während der zweite Reaktor mit kaltem Frischgas gekühlt wird. [157, S.7] [154] Eine Simulationsstudie zu diesem gekoppelten Reaktorsystem ist von Bayat et al. [159] erarbeitet worden. Diese Studie zeigt allerdings nur eine leichte Verbesserung der Umsätze in der gekoppelten Anordnung im Vergleich zu einfachen Reaktoren. Der Mehraufwand für die Installation eines zweiten Reaktors ist an dieser Stelle zu hinterfragen.

Für die Lösung dieses Problems schlägt Mitsubishi Heavy Industries (MHI) die Integration der Vorwärmung in den Synthesereaktor vor. Dieses Reaktorkonzept wird als **Mitsubishi Superconverter** (MSC) bezeichnet und ist ebenfalls auf der rechten Seite in Abbildung 3.4 dargestellt [158]. Der Aufbau des Mitsubishi-Superconverters gliedert sich in die Doppelrohranordnung für die Vorwärmung des Frischgases und den Katalysator sowie den Dampfraum für die Kühlung. Das Frischgas wird an der

Unterseite des Reaktors eingeleitet und durchströmt die äußere Hülle der Doppelrohre. Beim Durchströmen findet die Wärmeübertragung zwischen reagiertem Produktstrom und dem Frischgas statt. An der Oberseite des Reaktors wird das Frischgas dann umgeleitet und fließt durch das innere Rohr, welches mit dem Festbettkatalysator gefüllt ist. Die Kühlung des Reaktors ist weiterhin notwendig, da nur ein begrenzter Teil der Reaktionswärme für die Vorwärmung genutzt werden kann. Der Auslass des Reaktors befindet sich wie der Einlass an der Unterseite. Die Doppelrohranordnung des Mitsubishi-Superconverter ist größer als die simple Struktur des Lurgireaktors und dadurch ist die Produktionskapazität des Mitsubishi-Superconverter geringer als beim Lurgireaktor. Die erste kommerzielle Produktionsanlage mit diesem Reaktortyp erzielte eine Leistung von 520 t/d. [40], [158]

In Analogie zu den quasi-adiabatischen Reaktoren werden im Folgenden auch die Weiterentwicklungen im Bereich der quasi-isothermen Reaktoren gezeigt. Die beiden wichtigsten Vertreter hier werden in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

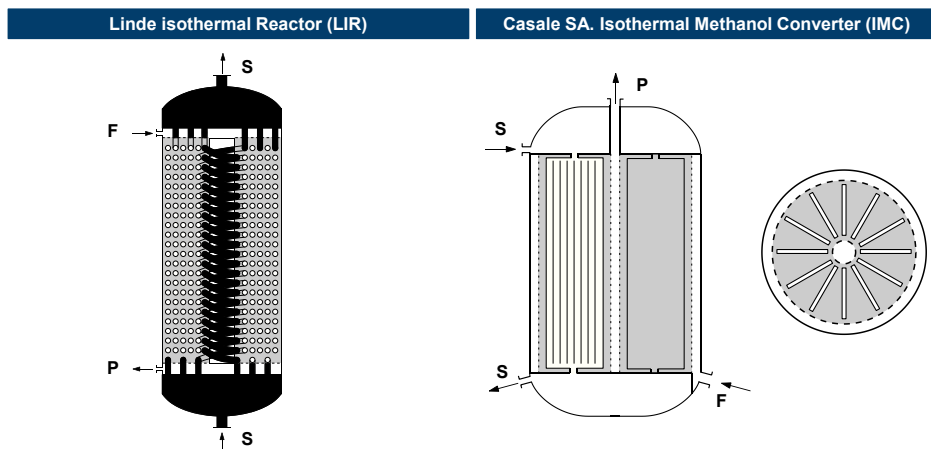


Abb. 3.5.: Weiterführende Entwicklungen im Themenfeld der quasi-isothermen Reaktorkonzepte, eigene Darstellung nach Linde-Gruppe [160, S.11] und Kung et al. [148]

Die Linde-Gruppe wandelt in ihrem Reaktorkonzept den in Abbildung 3.4 gezeigten Lurgireaktor ab, indem nicht eine parallele, sondern eine wendelförmig ineinander verschränkte (*engl. helically*) Rohranordnung genutzt wird. Dieser Reaktortyp wird als MT-shift oder **Linde isothermal reactor** (LIR) im Produktportfolio der Linde Gruppe bezeichnet. Das LIR-Konzept ermöglicht eine sehr enge Temperaturführung, wodurch ein breiter Anwendungsbereich besteht. So wird dieser Reaktor u. a. für die Reformierung, die Methanolsynthese und die Schwefelrückgewinnung (Linde CLINSULF®) eingesetzt. [160, S.11] Durch die Windungen des Dampftraumes wird ein hervorragender Wärmeübergang erzielt, welcher eine gesteigerte Produktivität

bewirkt und mechanischen Belastungen aufgrund von Druck- und Temperaturgradienten entgegenwirkt. Die Produktionskapazität wird von Bozzano et al. [40] mit 4000 t/d angegeben.

Casale SA. versucht, die Reaktionswärme durch den Einsatz von radial angeordneten Kühlpanelen (Plattenwärmeübertrager) abzuführen. Das Reaktorkonzept wird als **Isothermal Methanol Converter** (IMC) bezeichnet. [40] Die Dichte der eingebrachten Platten ist bezogen auf die Oberfläche des Katalysators sehr eng, so dass dieser Reaktor hervorragende Wärmetransporteigenschaften besitzt. Aus diesem Grund kann der IMC auch für Produktionsanlagen, welche auf Gasifizierungsprozessen beruhen, eingesetzt werden. [161] Letztlich wird auch durch dieses Reaktorkonzept der reduzierte Druckverlust aufgrund der radialen Strömungsführung mit den axialen Wärmeleitmechanismen verknüpft (vgl. MRF-Z[®]-Reaktor, Kapitel 3.1.5.1). Eine Zusammenfassung der Reaktoreigenschaften ist auch für die quasi-isothermen Reaktorkonzepte im Anhang (Tabelle C.4) zu finden.

3.2. Gegenwärtige Forschung im Themengebiet der Methanolproduktion

Die gegenwärtige Forschungsarbeiten im Rahmen der nachhaltigen Methanol- und Kraftstoffproduktion werden in diesem Abschnitt genau analysiert. Zu Beginn vermitteln Forschungsprojekte aus dem PtF-Bereich einen Einstieg in die Forschung und zeigen über die gegebenen Anwendungsbereiche Aufschluss über mögliche Einsatzbereiche und Systemauslegungen von PtF-Technologien. Als Verbindung zum Stand der Technik werden anschließend Wege herausgearbeitet konventionelle Reaktoren für die CO₂-basierte Methanolsynthese zu optimieren. Diese Darstellung geben somit einen ersten Anhaltspunkt über auszuführende Simulationsstudien. Dieser Bezug zur Ausgestaltung dieser Arbeit setzt sich mit der Analyse von innovativen Reaktorkonzepten fort. Ziel ist es letztlich geeignete Reaktorkonzepte für die detaillierte, simulative Analyse in dieser Arbeit auszuwählen.

3.2.1. Forschungsprojekte für nachhaltige Kraftstoffproduktion

Die nachfolgenden Ausführungen knüpfen an den beschriebenen Stand der Technik an. Die Ausführungen zeigen im Gegensatz zu Veröffentlichungen im Bereich der Reaktionstechnik und der Pilotanlagen eine Übersicht über gegenwärtige Forschungsprojekte im Bereich der nachhaltigen Kraftstoffsynthese, insbesondere von Methanol. Die gezeigte Aufstellung erhebt dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die geführten Projekte werden nach ihrer thematischen Ausrichtung und Schnittstellen zu dieser Arbeit ausgewählt.

Inhaltlich besitzt das sogenannte **MefCO₂**-Projekt (*engl. methanol fuel from CO₂*) große Nähe zu den in dieser Arbeit ausgelegten Prozessen und Reaktoren. Das MefCO₂-Projekt verbindet die CO₂-Abscheidung aus industriellen Quellen, in diesem

Fall das Braunkohlekraftwerk Niederaußem, mit der Methanolsynthese. Am Kraftwerk wurde eine Syntheseanlage mit einem Synthesereaktor von CRI aufgebaut. Dieser Reaktor ist nach Herstellerangaben für den dynamischen Betrieb in einem solchen Verbundsystem ausgelegt. [162] Eine Kostenanalyse von Stefansson [143] zeigt die Kosteneffizienz des aufgebauten Systems im Vergleich zu anderen alternativen Kraftstoffen wie z. B. synthetischen Diesel, Ethanol, FT-Diesel oder biologischem Diesel (Algen). Der kalkulierte Kostenvorteil in den Produktgestehungskosten liegt in diesem Fall zwischen ca. 20 % - 30 % und 160 % im Fall der algenbasierten Produktion von Diesel. Im Rahmen des **MefCO₂**-Projektes sind sowohl simulative Arbeiten über die Beschreibung von chemischen Reaktionen [163], [164], CFD-Simulationen von Katalysatorbetten [165] als auch vollständige Reaktorsimulationen mit Abgleich zu experimentellen Daten [166] erstellt worden.

Ebenfalls am Standort Niederaußem wird im Rahmen des **ALIGN CCUS**-Projektes (*engl. Accelerating Low carbon Industrial Growth through CCUS*) an einer Demonstrationsanlage für die direkte Synthese von DME aus CO₂ gearbeitet. Das CO₂ stammt in diesem Projekt ebenfalls aus der Abscheideanlage am Kraftwerk Niederaußem [167]. DME kann aus Methanol hergestellt werden (vgl. Abbildung 1.1). Bei der direkten Synthese von DME läuft auch immer gleichzeitig die Synthese von Methanol ab. Auf diese Weise sind diese beiden Prozesse mit einander verbunden.

Einen ähnlichen Ansatzpunkt, wie die beiden zuvor beschriebenen Projekte verfolgt das **Carbon2Chem®** Projekt am Hüttenwerk der Thyssenkrupp AG in Duisburg. Im Arbeitspaket L2 [168] wird das Thema nachhaltige Methanolproduktion behandelt. Die Nachhaltigkeit bezieht sich im Projektzusammenhang auf die Nutzung von Hüttengasen als CO₂-Quelle. [169] Für die Bereitstellung des CO₂ wird ebenfalls eine absorptionsbasierte Abscheidetechnologie genutzt und für die experimentellen Untersuchungen der verschiedenen Synthesen sind ein großes Labore am Standort Duisburg geschaffen worden. [169]

Auf die nachhaltige Produktion von Methanol setzt das **C³-Mobility**-Projekt auf und führt mit dem Fokus der Bereitstellung von Methanol-basierten Kraftstoffen Analysen zu sowohl kurzzeitigen als auch langzeitigen Entwicklungen der Mobilität in Deutschland durch. Die in diesem Projekt betrachteten Kraftstoffalternativen sind u. a. synthetisches Benzin (MtG-Route), 2-Butanol, 1-Oktanol, OME und DME. [147] Damit steht der Referenzraum des C³-Mobility-Projektes im Einklang mit der in dieser Arbeit vorgestellten Motivation der Methanolwirtschaft (vgl. Kapitel 1).

Das Projekt **Mena-Fuels** besitzt einen im Vergleich zum C³-Mobility-Projekt sehr ähnlichen systemischen Ansatz, indem aus systemwissenschaftlicher Sicht der Import von Energieträgern und Kraftstoffen aus den nordafrikanischen Staaten analysiert werden soll. Besonderheit ist hier der Einbezug und die Versorgung der heimischen Märkte sowie ein Handelsmodell zwischen verschiedenen Stakeholdern. [170]

Als letztes Forschungsprojekt soll das **Kopernikus**-Projekt mit dem Themenfeld Power-to-X genannt sein. Der Systementwurf ähnelt den zuvor gezeigten Projekten sehr, wobei innerhalb dieses sehr breit aufgestellten Projektes sehr viele unterschiedliche Routen für alternative Kraftstoffe betrachtet werden. Eine dieser Routen sieht CO₂ nur als Rohstoff für die Synthesen, welcher mithilfe der rWGS-Reaktion oder

Co-Elektrolyse in ein klassisches Synthesegas umgewandelt werden kann (Forschungscluster A3). [171], [172] Dieser Ansatz setzt auf die Anwendung von bestehenden Technologien, so z. B. der konventionellen Methanolsynthese und steht somit als Gegenentwurf zur direkten Kraftstoffsynthese aus CO_2 und H_2 in dieser Arbeit.

3.2.2. Innovationen für konventionelle Prozesse und Reaktoren

An dieser Stelle soll tiefer in die aktuellen Entwicklungen um die verschiedenen Reaktorkonzepte eingegangen werden. Hierfür werden Technologien und Ansätze zusammengetragen, um die beschriebenen Reaktorkonzepte zu verbessern oder auf neue Einsatzgebieten umzurüsten, so z. B. Umstieg von konventioneller auf CO_2 -basierter Methanolsynthese. Die Struktur der vorherigen Abschnitt findet auch an dieser Stelle Anwendung und somit wird zwischen quasi-adiabatischen und quasi-isothermen Reaktorkonzepten unterschieden.

3.2.2.1. Simulation und Optimierung von quasi-adiabatischen Reaktoren

Die meisten Veröffentlichungen zur Optimierung von adiabatischen Reaktoren nutzen den Johnson Matthey Quenchreaktor als Basis ihrer Optimierungsmaßnahmen. Smith et al. [150] vergleichen beispielsweise in ihrer experimentellen Arbeit einen fünf-stufigen Quenchreaktor mit einem radialen drei-stufigen Quenchreaktor. Als Ergebnisse wurden festgehalten, dass beide Reaktorkonzepte zufriedenstellende Produktivitäten von ca. 1200 t/d und 2750 t/d bereitstellen können, aber auch, dass die gezeigte Erhöhung der Produktivität mit einer deutlich gestiegenen Komplexität erreicht wird. Stoica et al. [173] unternehmen den Versuch, durch einen genetischen Algorithmus (*engl. genetic algorithm*) einen vierstufigen Quenchreaktor zu optimieren. Als Optimierungstechnologie wird eine Zwischenstufenkühlung untersucht, wobei letztlich in Abhängigkeit von den gesetzten Randbedingungen unterschiedliche Ergebnisse und Optimierungsvarianten erarbeitet werden. Es wird impliziert, dass durch die Zwischenstufenkühlung der Umsatz um bis zu 18 % erhöht werden kann. Einen ähnlichen Ansatzpunkt für die Optimierung des Quenchreaktors wählen Alarifi et al. [149]. In ihrer Simulationsstudie zum Quenchreaktor wird in den Zwischenstufen mit kaltem CO_2 gequencht. Auf diese Weise kann der Umsatz eines ARC-Reaktors um ca. 3 % gesteigert werden. Dieser Betrieb zeigt also eine Mischung aus konventioneller und CO_2 -basierter Methanolsynthese. Maréchal et al. [174] erarbeiten eine Methodik zur Optimierung von Prozessen und Reaktoren und wenden diese auf die Methanolsynthese an. Sie zeigen, dass vier unterschiedliche Konfigurationen des Johnson Matthey Reaktors durchschnittlich hohe Energieeffizienzen aufweisen und dass letztlich die Nutzung der Prozesswärme der einzelnen Quenchstufen für die Dampferzeugung zu einer Effizienz von ca. 93,1 % führt. Hartig und Keil [154] erarbeiten einen Modellierungsansatz für sphärische Quenchreaktoren und zeigen, dass durch diese konzeptionelle Änderung im Vergleich zu tubularen Reaktoren deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden können. Der von Hartig und Keil [154] beschriebene Referenzreaktor misst 6 m im Durchmesser und stellt in einer Kaskade von drei baugleichen Reakto-

ren eine Produktionskapazität von ca. 10.000 t/d zur Verfügung, was ca. 7 tubularen Reaktoren entspricht.

3.2.2.2. Simulation und Optimierung von quasi-isothermen Reaktoren

Aufgrund der beschriebenen Vorteile von quasi-isothermen Reaktoren (vgl. Kapitel 3.1.5.2) sind diese Reaktoren für moderne Produktionsanlagen bevorzugt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass auch gerade für diese Reaktoren eine Fülle an wissenschaftlichen Untersuchungen und Veröffentlichungen zur Verfügung steht. In diesen Untersuchungen stellt die Optimierung der Betriebsbedingungen einen sehr wichtigen Gegenstand dar. So analysiert z. B. Suzana et al. [155] einen kommerziellen und kontinuierlich betriebenen Synthesereaktor mithilfe einer eindimensionalen Matlab-Programmierung. Es werden die Einflüsse der Frischgastemperatur, der Kühlmitteltemperatur und der Raumeschwindigkeiten untersucht. Mrvakili et al. [175] bilden in einer CFD-Studie die Auswirkungen von Ungleichverteilungen in einem Lurgireaktor ab und zeigen, dass die Gaszufuhr in den realen Reaktoren eine zentrale Position einnimmt.

Es werden auch verschiedene Ansätze für Modellierung der Reaktionen in der Literatur vorgeschlagen. Klare Unterscheidungen liegen zwischen pseudo-homogener und klassisch-heterogener Modellierung vor. Rezaie et al. [176] zeigen dabei, dass die auf Korrelationen basierende pseudo-homogene Modellierung die gleiche Genauigkeit wie eine umfassende heterogene Modellierung erreichen kann.

Im Bezug auf die CO₂-basierte Methanolproduktion nutzen einige Veröffentlichungen die entwickelten Modelle auch für den Einsatz von erneuerbarem Frischgas. An dieser Stelle bieten sich u. a. gekoppelte Reaktoren an. So werden auch zahlreiche Studien zur CO₂-basierten Methanolproduktion mit diesen Reaktorkonzepten erarbeitet. Askari et al. [177] verwenden einen genetischen Algorithmus, um optimale Betriebsbedingungen für ein gekoppeltes Reaktorsystem aus zwei Methanolreaktoren (vgl. Air Liquide Technologie, Kapitel 3.1.5.2) zu bestimmen. Durch die Optimierung wird gezeigt, dass unter Einbeziehung der Katalysatordeaktivierung während der Betriebszeit eine Steigerung der Produktivität aufgrund von verbesserten Temperaturprofilen von 5,8 % erreicht werden kann. Diese gekoppelten Reaktorsysteme können u. a. auch mit einem dritten gas -oder flüssigkeitsgekühlten Reaktor erweitert werden [178]. Samimi et al. [41] führen dieses Konzept weiter und testen simulativ einen Aufbau von drei gekoppelten Reaktoren. Besonderheit dieser Simulation ist, dass die Abfuhr des Produktwassers aus dem System sowohl mithilfe von Flüssigkeitsabscheidern zwischen den Reaktoren als auch mit H-SOD-Membranen (*engl. hydroxy sodalite*) erfolgt. Auf diese Weise kann die Produktionsrate von Methanol zwischen 50 und 103 % gesteigert werden, wobei die Anordnung ohne Membran die höchste Produktionsrate aufweist. An dieser Stelle stehen die klassischen quasi-isothermen Reaktorkonzepte im Vordergrund. Für weitere Arbeiten zu in-situ Reaktorkonzepten wird auf das Kapitel 3.2.3.1 verwiesen.

Auch das Mitsubishi-Superconverterkonzept wird in der Literatur beschrieben und optimiert. Alarifi et al. [158] zeigen durch ihre Simulationsstudie, dass durch das

verbesserte Temperaturprofil im Reaktor eine Steigerung der Produktionsrate von 3 % möglich ist. Die bis hierhin beschriebenen Reaktormodelle sind vorwiegend als 1-dimensionale, mathematische Simulations- bzw. Optimierungsprobleme definiert und ausgeführt. Vollwertige CFD-Simulationen von den beschriebenen Reaktorkonzepten sind in der Literatur unterbesetzt und werden im Kapitel 3.3 näher vorgestellt.

3.2.3. Innovative Reaktorkonzepte für die Methanolproduktion

Im Anschluss an die zuvor ausgeführte Literaturstudie findet in diesem Abschnitt eine Analyse zu vorwiegend als innovativ zu bezeichnenden Reaktorkonzepten für die Methanolsynthese statt. Die in Tabelle 3.2 gezeigten Reaktorkonzepte untergliedern diese Literaturanalyse in drei Teile.

Tab. 3.2.: Übersicht über die in dieser Arbeit analysierten innovativen Reaktorkonzepte, eigene Darstellung

In-situ operation	Multiphase flow	Alternative
▪ Membrane reactor (MR) ▪ Adsorption enhanced reactor (AER)	▪ Slurry-Bubble-Column Reactor (SBCR) ▪ Fluidized bed reactor (FBR) ▪ Jet-Loop reactor (JLR)	▪ Bioreactors ▪ Photocatalytic reactors ▪ Plasma reactors ▪ Condensation reactors ▪ Micro reactors

Zunächst wird auf Technologien eingegangen, die in konventionellen Reaktorkonzepten integrierbar sind, so z. B. in-situ-Operationen mittels Adsorptionstechniken und Membranen. Zusammen mit in-situ-Operationen stehen Mehrphasenreaktoren im Fokus dieser Arbeit und werden im zweiten Teil dieses Abschnitts ausgeführt. Als letztes findet eine Betrachtung von alternativen Reaktorkonzepten statt, welche teilweise als hochgradig experimentell einzustufen sind. Zusätzlich werden Mikroreaktorkonzepte betrachtet, welche eine innovative Form von klassischen Festbettreaktoren mit hervorragenden Stoff- und Wärmetransporteigenschaften darstellen.

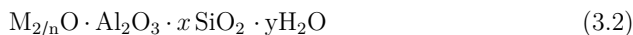
3.2.3.1. In-situ-Reaktorkonzepte

Wie in Kapitel 1.2 herausgearbeitet, ist die Bildung von Wasser als Produkt der CO₂-basierten Methanolsynthese ein entscheidender Faktor für Limitierung im Umsatz und der Produktivität der Reaktoren. Ein Weg, dieses Hindernis zu überwinden, ist die Abtrennung von Wasser aus dem Reaktionsraum. Mit dem abgeführten Produktwasser geht eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes (vgl. Kapitel 2.1.2) einher. Das chemische Gleichgewicht wird also in Richtung der Produkte verschoben und es kann deutlich mehr Methanol gebildet werden. Ein solcher Optimierungsansatz für Methanolreaktoren kann durch verschiedene Techniken verfolgt werden. In dieser Arbeit wird auf die adsorptive Abtrennung von Wasser und der Einsatz von Membranen

mit selektiver Permeabilität (*engl. perm-selective*) eingegangen. Bozzano et al. [40] stellen fest, dass aktuell (Stand 2016) kein Membranreaktor im kommerziellen Betrieb befindlich ist. Somit bestehen diese Reaktoren zur Zeit nur als Forschungsobjekt für die Intensivierung von chemischen Prozessen. Im Rahmen der Methanolsynthese sind generell zwei Arten der Prozessintensivierung durch **Membranen** vorstellbar. Mit Betrachtung des chemischen Gleichgewichts bestehen die Möglichkeiten sowohl auf die Eduktseite als auch auf die Produktseite einzuwirken. Eine alternative und an die Fähigkeiten der Pd-Ag-Membranen angepasste Einsatzmöglichkeit der beschriebenen Konzepte ist z. B. die Dampfreformierung von Methanol [179].

Im Fall der Eduktseite kann durch eine Pd-Ag-Membran Wasserstoff geleitet werden. Rahimpour und Elekaei [180] zeigen in ihrer Simulationsstudie die positiven Effekte der in-situ-Wasserstoffbereitstellung auf die Methanolproduktion und Katalysatordeaktivierung. Mendes et al. [181] zeigen, dass durch den Einsatz von Membranen auch Umsätze weit oberhalb des im konventionellen Reaktor herrschenden Gleichgewichtszustandes möglich sind. Gleichzeitig arbeiten Mendes et al. [181] auch die Herausforderungen der Pd-basierenden Membrantechnologie heraus. Das Hauptproblem ist die Vergiftung durch die Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen bei niedrigen Temperaturen. Aus diesem Grund sollte die Betriebstemperatur 250 °C überschreiten, was wiederum außerhalb der optimalen Betriebstemperatur der Methanolsynthese liegt und Effekte wie z. B. das thermische Sintern der Katalysatoren fördert. Zusätzlich kann bei vielen Membranen eine Versprödung (*engl. embrittlement*) durch den Kontakt mit Wasserstoff festgestellt werden. Zusammengefasst sprechen also sowohl das Alterungsverhalten als auch die hohen Kosten (vor allem für das Pd, siehe Anhang Abbildung C.2) gegen den Einsatz der Pd-basierten Membranen. [182] Im Bezug auf die Methanolsynthese kann ein großer Einfluss der erweiterten Wasserstoffbereitstellung ausgeschlossen werden, da Wasserstoff im Frischgas mit teilweise sehr großem Überschuss (4:1) vorhanden ist (vgl. Abbildung 1.2). Bayat et al. [183] kombinieren den Einsatz einer Pd-Ag-Membran mit zusätzlicher Wasserabscheidung für die Methanolsynthese und zeigen so, dass die Synthese durch beide Effekte stark verbessert werden kann.

Im Gegensatz zu den Pd-Ag-Membranen sind Membranen mit Permeabilität für Wasser als deutlich geeigneter für den Einsatz in der Methanolsynthese zu bewerten. Die selektive Permeabilität wird im Allgemeinen durch den Einsatz von porösen Strukturen wie Zeolithen erzeugt. Zeolithe folgen dabei einer kristallinen Oberflächenstruktur und besitzen eine variierende Zusammensetzung wie in Formel 3.2 gezeigt wird [184].



$\text{M}_{2/n}\text{O}$ - Alkali- oder Erdalkimetalloxid

Durch die Moleküle Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumoxid (SiO_2) kann das Wasser in der Membran gebunden werden. Dabei wird eine poröse Ringstruktur mit Porengrößen zwischen 0,1 und 1 nm ausgebildet. Die Abmessungen der Poren sind abhängig von den gebundenen Sauerstoffatomen und können z. B. durch Ionenaustausch

eingestellt werden [184]. Die anziehende Wirkung der Membran auf Wasser (*engl. hydrophilicity*) wird durch das Verhältnis von Si/Al bestimmt und fällt mit steigendem Si/Al-Verhältnis ab [185]. Ein Wassermolekül besitzt eine spezifische Größe von 0,265 nm. Mit einer auf diese Molekülgröße eingestellten Porengröße können größere Moleküle wie z. B. Methanol zurückgehalten werden. Die Membran wirkt in diesem Fall wie ein Molekularsieb, wobei auch andere Transportmechanismen wie z. B. Knudsen und Lösungsdiffusion genutzt werden können [186]. Davis et al. [187] führen einen Review zur Herstellung von Zeolithen und Molekularsieben durch und schlussfolgern aufgrund der maßgenauen Herstellungsmöglichkeiten (< 1 Ångström) eine geeignete Anpassung an unterschiedlichste Anwendungsfälle. Im Fall der Methanolsynthese sind alle Bestandteile der Frisch- und Produktgase, abgesehen vom Wasserstoff (0.289 nm), bedeutend größer als Wasser, sodass diese vom Molekularsieb zurückgehalten werden können. Ein Verlust von Wasserstoff mittels Permeation durch die Membran kann also auf diesem Weg nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die erfolgreiche experimentelle Implementierung dieses Molekularsiebeffektes in der Methanolsynthese wurde von Sea et al. [188] nachgewiesen. Zeolithmembranen besitzen im Allgemeinen deutlich bessere Eigenschaften, was z. B. die thermische Stabilität und Selektivität betrifft, als z. B. amorphe, mikrostrukturierte oder Polymermembranen [185]. Aus diesem Grund konzentriert sich diese Arbeit auf den Einsatz von zeolithischen Membranen.

Nach diesen grundsätzlichen und vorwiegend theoretischen Überlegungen muss nun auf das konzeptionelle Design der Membranreaktoren eingegangen werden. In den Arbeiten von Farsi et al. [189] und Sea et al. [188] werden in Anlehnung an das Mitsubishi-Superconverterkonzept Doppelrohre für die Verbindung zwischen Katalysatorraum, Membran und Spühlraum (*engl. sweep*) genutzt. Die äußere Hülle der Doppelrohre ist in diesem Fall die klassische Reaktorwand, welche von außen mit Wasserdampf gekühlt wird. Die innere Hülle wird durch die perm-selektive Membran repräsentiert. Auf diese Weise findet der Stofftransport zwischen den beiden Gasräumen aufgrund des treibenden Potenzialunterschieds in den Partialdrücken statt. Es ist offensichtlich, dass die Stofftransporteigenschaften der Membranen einen großen Einfluss auf die Leistungseigenschaften der Reaktoren besitzen. Aus diesem Grund haben Rhode et al. [185] eine umfangreiche Literaturstudie zum Einsatz von perm-selektiven Membranen in Fischer-Tropsch-Synthesen erarbeitet. Da sowohl der anvisierte Temperatur- als auch Druckbereich mit den Bedingungen der CO₂-basierten Methanolsynthese übereinstimmen, ist die Annahme der Übertragbarkeit gerechtfertigt. Rohde et al. [185] grenzen die erreichbaren Flusseigenschaften von aktuellen Membranen (SoA) mit 10^{-7} bis 10^{-6} mol/(sm²Pa) zusammen. Für die Selektivitäten der Membranen (SoA) wird ein Fenster von 10 bis 1000 mol_{H₂O}/mol_{H₂} beschrieben.

Mit den beschriebenen Leistungscharakteristiken der Membranen ist es möglich Membranreaktoren simulativ zu beschreiben und auszulegen. Farsi et al. [189] haben durch ihre Simulationsstudie zum Membranreaktor festgestellt, dass die Produktivität eines konventionellen quasi-isothermen Reaktors um bis zu 7 % durch den Einsatz einer perm-selektiven Membran zur Wasserabscheidung gesteigert werden kann. Iliuta et al. [190] zeigen, dass insbesondere für die Synthese von DME der Einsatz einer wasserabscheidende Membran erhebliche Vorteile mit sich bringt. Gerade wenn das

Frischgas vorwiegend aus CO_2 und nicht CO besteht, zeigen sich die Vorteile sehr deutlich. In ihrer numerischen Analyse erreichen Iliuta et al. [190] Steigerungsraten in der DME-Ausbeute von über 300 %. Die Leistungseigenschaften der Membranen sind ebenfalls von den vorherrschenden Betriebsbedingungen abhängig. So untersuchen Gorbe et al. [191] den Einfluss von Temperatur und Druck auf die Permeation der Membran. Die durchgeführten Experimente zeigen Intervalle für die Selektivität von 6 bis 300 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{H}_2}$ bzw. 20 und 900 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ sowie für die Flussdichten von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/(\text{sm}^2 \text{Pa})$.

Gorbe et al. [191] stellen des Weiteren fest, dass die Permeation von CO_2 und H_2 durch die Membran mit geringen Mengen an Wasser verhindert werden kann. Obwohl Sea et al [188] sehr schlechte Werte für die Selektivität der Membranen annehmen (1,5 -2,5 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{H}_2}$), erreichen sie in ihrer Simulation eine Erhöhung der Methanolausbeute von 50 %. Galluci et al. [192] haben einen Reaktor mit zeolithischer Membran experimentell untersucht. In ihrer Arbeit wenden ebenfalls Stoffwerte und Eigenschaften der Membran mit der Literatur abgeglichen. So kann eine kritische Temperatur für den Betrieb der Membranen unterhalb von 240 °C identifiziert werden. Es wird gezeigt, dass der Umsatz von CO_2 mit steigender Temperatur zunimmt, aber die Selektivität im Bezug auf die Methanolsynthese im gleichem Regime abnimmt. Dieses Verhalten impliziert, dass eine optimale Temperatur für die Synthese von Methanol in Abhängigkeit der Membraneigenschaften gefunden werden kann. Trab et al. [193] zeigen, dass der Einsatz einer NaA-Membran die Umsätze in traditionellen Reaktoren deutlich verbessert. Es ist möglich mit sehr niedrigen Drücken gute Ergebnisse zu erzielen. In den beschriebenen Experimenten werden Selektivitäten von bis zu 100 % bei Temperaturen von weniger als 220 °C erreicht. Die Membrantechnologie kann also folglich eingesetzt werden, um die Reaktionsbedingungen zu einem milderen Umfeld zu verschieben. Dalena et al. [194] zeigen in ihrem Review, dass große Anstrengungen unternommen werden, um Membranreaktoren für die Bereitstellung von Synthesegas aus Methanol einzusetzen. Dieser Umkehrprozess ist allerdings nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Im Gegensatz zur Medienabtrennung mittels Membran, kann eine solche Produktseparation auch über sorptive Mechanismen im Katalysatorbett erfolgen. Die häufigste Form in diesem Zusammenhang ist die Adsorption von Wasser. Hierfür muss das Adsorptionsmittel zusammen mit dem Katalysator in das Festbett des Reaktors integriert werden. Die in-situ-Wasserabfuhr aus einem Methanolreaktor wurde bereits von Bayat et al. [195] simulativ erprobt. Die Schlussfolgerung zeigt klar, dass eine geeignete und selektive Wasseradsorption die Synthese von Methanol deutlich fördern kann.

3.2.3.2. Mikro-Reaktorkonzepte

Eine besondere Ausführung von klassischen Festbettreaktoren sind sogenannte Mikroreaktoren. Mikroreaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass die Reaktionsführung in kleinskalige Dimensionen überführt werden. Durch die kurzen Distanzen zwischen z. B. Katalysatorbett und Reaktorwand können sehr gute Wärmetransporteigenschaften

ten geschaffen werden, welche zusammen mit der geringen Trägheit der Reaktoren zu hervorragenden Lastwechselfähigkeiten führen. Aktuell werden Mikroreaktoren vor allem im Bereich der Synthesegasproduktion eingesetzt, um eine stoffliche Nutzung von Abgasen z. B. aus Chemieanlagen zu ermöglichen. Ohne Einsatz von Mikroreaktoren müssten diese Stoffströme in den meisten Fällen abgefackelt werden werden. [196]

Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wird an dem Einsatz von Mikroreaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese geforscht [197]. Eine Kommerzialisierung erfolgt über die Ausgründung INERATEC GmbH, die in diesem Bereich auch ein Patent zum Aufbau von Mikroreaktoren für heterogene und exotherme Katalyse angemeldet hat [198]. Im Gegensatz zur Kraftstoffsynthese sind auch die Umkehrprozesse durch Mikroreaktoren darstellbar. Hier zeigen Arzamendi et al. [199], dass ein solches Konzept auch für die Refomierung von Methanol einsetzbar ist.

Montebelli et al. [200] schlussfolgern, dass Mikroreaktorsysteme vielversprechend für kleinskalige Applikationen im Bereich Power-to-Liquid (PtL) sind. Palma [201, S.47 f.] sieht in Mikroreaktoren einen wesentlicher Bestandteil der zukünftigen Innovationen. Zusammengenommen sind dies gute Gründe für die Analyse eines Mikroreaktorssystems für die Methanolsynthese. Zum Zeitpunkt dieser Literaturanalyse wurde allerdings keine Anwendung von Mikroreaktoren für die Methanolsynthese gefunden. Die recherchierten Anwendungsbereiche sind nahezu vollständig auf oxidative Reaktionen wie z. B. die Reformierung [202] und die Fischer-Tropsch Synthese [197], [198], [203] beschränkt. Aus diesen Quellen werden Designgrößen [204] und Randbedingungen für die in Kapitel 6.3.2 ausgeführte Analyse gewonnen.

3.2.3.3. Mehrphasen-Reaktorkonzepte

Im Vergleich zur klassischen heterogenen Katalyse kann eine Prozessintensivierung durch den Einsatz von Mehrphasenströmungen in Synthesereaktoren erfolgen. Die Mehrphasenströmungen können dabei unterschiedlichste Vorteile wie z. B. besonders gute Wärme- oder Stofftransporteigenschaften, sowie Adsorption oder Produktseparation miteinander verbinden. Aus diesen Gründen sollten diese durchaus innovativen Reaktorkonzepte in den Rahmen dieser Arbeit integriert werden. Es werden dabei die Fokuspunkte auf Prozesse mit Wirbelschichten und Prozessen in der Flüssigphase gelegt.

Wirbelschicht-Reaktorkonzepte

Das Grundprinzip von Wirbelschichtreaktoren wurde bereits in Kapitel 2 erklärt. An dieser Stelle ist es nun wichtig, Veröffentlichungen im Bezug auf die Methanolsynthese auszuwerten. So zeigen Wagialla et al. [205] durch theoretische Berechnungen zum Wirbelschichtreaktor, dass ein solcher Reaktor bis zu 30 % mehr Kohlenstoffumsatz (hier vorwiegend CO) im Vergleich zu einem mehrstufigen adiabatischen Reaktor leisten kann. Letztlich wird somit auch die Produktionsrate um ca. 50 % erhöht und so das Potenzial der Technologie für die Intensivierung der Methanolproduktion zeigt. Deutlich detaillierter fällt die Simulationsstudie von Rahimpour et al. [180] aus. Hier

wird ein Wirbelschichtreaktor in ein gekoppeltes Festbettreaktorsystem integriert. Die Simulationsergebnisse zeigen deutlich verbesserte Produktivitäten im Vergleich zum klassischen Lurgireaktorkonzept. Der MtG- bzw. MtO-Prozess ist über die Nutzung von Methanol mit der Methanolsynthese verbunden. In diesem Bereich wurden bereits große Pilotanlagen in Deutschland und Neuseeland in der Vergangenheit mit Wirbelschichtreaktoren erprobt [206]. Letztlich kann aus dieser Literaturstudie geschlossen werden, dass der Wirbelschichtreaktor Potenziale zur Verbesserung der Methanolsynthese aufweist und dass durch die technische Erprobung in technisch verwandten Pilotanlagen die Einsatzfähigkeit gezeigt wurde. Aus diesen Gründen sollte der Wirbelschichtreaktor als innovatives Reaktorkonzept in dieser Arbeit analysiert werden.

Flüssigphasen-Reaktorkonzepte

Häufig verwendete Reaktorkonzepte für Flüssigphasen-Reaktionen sind u. a. Blasensäulen, Umlaufreaktoren oder reaktive Destillationskolonnen. An dieser Stelle wird der Fokus auf die in dieser Arbeit behandelte Blasensäule gesetzt. Der **Blasensäulenreaktor** ist ein gut bekanntes Reaktorkonzept. Eine Übersicht über die allgemeinen Vor- und Nachteile ist im Anhang (Tabelle C.5) aufgeführt. Im Allgemeinen können Synthesen in Blasensäulen nach dem verwendeten Wirkprinzip in zwei Kategorien eingeteilt werden.

- Das erste Prinzip schließt die homogene Katalyse ein, d.h. der Katalysator liegt in der flüssigen Phase vor und ist homogen im gesamten Reaktor verteilt.
- Das zweite Prinzip sieht die flüssige Phase des Reaktors lediglich als ein Trägerfluid für einen verbesserten Wärmetransport. Hier ist das Fluid inert in der Betrachtung der Reaktionen. Eine Abwandlung von diesem Konzept liegt vor, wenn das anvisierte Produkt durch das Trägerfluid absorbiert werden kann. In diesem Fall wird ähnlich wie bei den Membranreaktoren das chemische Gleichgewicht verschoben. Zusätzlich findet in diesem Fall eine Funktionsintegration der Produktaufbereitung statt, da die beladene Flüssigkeit leicht aus dem Reaktor abgezogen werden kann.

Für die Methanolsynthese ist das zweite Prinzip von Bedeutung. Durch die gasförmigen Edukte, das flüssige Wärmeträgerfluid und den festen Katalysator bildet die Synthese ein 3-phases System.

Der Einsatz von Blasensäulenreaktoren für die Methanolsynthese besitzt allerdings keine industrielle Bedeutung [20, S.237]. Dennoch finden in diesem Bereich immer wieder Entwicklungsversuche statt. So hat z. B. die Eastman Chemical Company im Jahr 1997 eine erste Pilotanlage für einen Flüssigphasen-Methanolprozess mit einer Kapazität von ca. 260 t_{Methanol}/d errichtet [207]. Durch Spuren von Schwefel und Arsen zeigte die Forschungsanlage hohe Deaktivierungsraten des Katalysators. Es konnte gezeigt werden, dass der Flüssigphasen-Prozess insgesamt energieeffizienter betrieben werden kann als der konventionelle Gasphasen-Prozess. Diese Bilanzierung unterstützen die Ergebnisse von Khadzhev et al. [208], welche einen relativen, energetischen Vorteil durch das Flüssigphasenkonzept von 11,6 %-pkt. bestimmen.

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) fördert bis Ende 2019 das sogenannte Verbundprojekt OptiMeOH, in dem es darum geht eine innovative Prozesskette, ausgehend von Biomasse, für die Synthese von Chemikalien zu analysieren [209]. Im Arbeitspaket AP 4 wird die Synthese von Methanol in einer Blasensäule untersucht. Wichtige Untersuchungsgrößen sind in diesem Zusammenhang die Auswahl geeigneter Medienpaarungen zwischen Trägerfluid, Katalysator und Synthesegas. [210] Die Stabilität der Komponenten wurden bereits in früheren Arbeiten als die Schwachstelle der 3-Phasen-Prozessführung ausgemacht. Cybulski zeigt, dass die Alterung des Katalysators in diesem System hohe Geschwindigkeiten aufweisen kann und der Katalysator nach ca. 6 Monaten ca. 30 % seiner Aktivität verlieren kann [211]. Das Problem der Katalysatordeaktivierung scheint auch mit innovativen Katalysatoren wie ultrafeinen bzw. Nano-Katalysatoren nicht behoben zu sein [212]. Ivantsov et al. [212] beobachteten in Experimenten Cu-Kristallwachstum und in Folge dessen eine Deaktivierung des Katalysators. Thermisches Sintern kann in diesem Zusammenhang aufgrund der deutlich besseren Temperaturverteilung durch die flüssige Phase als Grund für die Alterung ausgeschlossen werden [207], [211]. Neben den klassischen Blasensäulen können auch noch weitere Reaktoren ein Mehrphasensystem vereinigen. Ein Rieselbettreaktor (*engl. trickle-bed reactor*) wurde z. B. von Cybulski et al. [213] ausgelegt, welcher im Vergleich zu konventionellen Reaktoren vergleichbare Leistungen erbringt. In einer mathematischen Simulationsstudie zeigen Wang et al. [214], dass ein solcher Rieselbettreaktor eine höhere Leistungsfähigkeit aufweisen kann als ein vergleichbarer Blasensäulenreaktor. Gamwo et al. [215] zeigen in ihrer CFD-Studie, dass auch die Platzierung der Wärmetauscher Einfluss auf die Reaktionsführung in einem Blasensäulenreaktor haben kann.

Zusätzlich zu den bis hierhin beschriebenen Reaktorkonzepten, lassen sich in der Literatur viele weitere unkonventionellere Reaktorkonzepte mit den verschiedensten Ansätzen zur Verbesserung der Methanolsynthese finden. Diese teilweise experimentellen Reaktorkonzepte werden nicht in diese Arbeit integriert und werden daher zur Vervollständigung im Anhang erläutert; siehe Kapitel C.1.3.

3.3. Simulation von chemischen Reaktoren

Die bis zu diesem Punkt durchgeführte Literaturanalyse war stets auf die technischen Anwendungen der verschiedenen Reaktorkonzepte für die konventionelle als auch CO₂-basierte Methanolsynthese fokussiert. Nun ist es notwendig, diese Hintergründe vor dem Aspekt der Methodik dieser Arbeit und damit auch mit dem Tool der strömungsdynamischen Modellierung zu betrachten. Für die Modellierung von Synthesereaktoren muss im Folgenden näher auf die reaktionskinetischen Modelle mit den beschriebenen Stofftransportlimitierungen eingegangen werden. Auf der anderen Seite wurde bereits im Kapitel 2.5.3 auf die Uneinigkeit der Forschung in Bezug auf bestimmte Korrelationen in Mehrphasenströmungen hingewiesen. Die Diskussion der Modellierungsansätze für Mehrphasenströmungen ist im Anhang als Erweiterung dieser Arbeit aufgeführt (siehe Kapitel C.2.4).

3.3.1. Reaktionstechnik der Methanolsynthese

Die Literaturanalyse zur Reaktionstechnik der Methanolsynthese ist in die drei wesentlichen Unterkapitel Gleichgewichtsmodellierung, kinetische Beschreibung der Methanolsynthese und Modellierung von Stofftransportlimitierungen eingeteilt. Die Interaktionen zwischen diesen Modellierungsansätzen sind entscheidend für eine erfolgreiche Abbildung der Methanolsynthese. Obwohl, wie unten beschrieben, die genauen elementaren Mechanismen der Methanolsynthese nicht vollständig geklärt sind, ist es dennoch möglich über vereinfachte Modelle (*engl. lumped*) hervorragende Ergebnisse in der Simulation von Synthesereaktoren zu erzielen. Die Struktur dieser Modelle stellt eine Verknüpfung der gleichgewichtsbasierten und der kinetischen Modellierung dar. Diese beiden wesentlichen Bestandteile werden nun analysiert.

3.3.1.1. Gleichgewichtsmodell

In dieser Arbeit finden zwei verschiedene Modellierungen des chemischen Gleichgewichtes statt. Zum einen wird in den Prozesssimulationen zur CO₂-basierten Methanolsynthese mit dem Reaktormodell R-Gibbs gearbeitet. Zum anderen wird das Gleichgewichtsmodell nach Graaf [1] für die CFD-Simulationen der Reaktorkonzepte genutzt. Der grundlegende Unterschied zwischen diesen beiden Modellen liegt darin begründet, dass das R-Gibbs-Modell von Aspen Plus lediglich das Minimum der freien Gibbsenthalpie in Abhängigkeit der anwesenden Spezies bestimmt und so ein rein thermodynamisches Modell darstellt, welches z. B. ebenfalls von den verwendeten Zustandsgleichungen (in diesem Fall SRK) abhängt.

Das **Gleichgewichtsmodell nach Graaf** [1] stellt einen empirischen Ansatz dar, der auf Basis von experimentellen Untersuchungen bestimmt wurde. Die drei klassischen Reaktionsgleichungen der Methanolsynthese (Gleichung 1.1, 1.2, 1.3) bilden ein Gleichungssystem aus zwei unabhängigen und einer abhängigen Gleichung. Dieses System ist also durch zwei Gleichungen lösbar. Im Jahr 1985 hat Graaf ein empirisches Modell für eine solche reduzierte Beschreibung des Gleichgewichtszustandes publiziert [216]. Das Modell eröffnet die Möglichkeit, zwei Parameter für die Hydrierung von CO und der WGS-Reaktion auf Basis von experimentellen Daten anzupassen. Die von Graaf gefundene Parametrisierung spiegelt die experimentellen Daten hervorragend wider und ist in den Gleichungen 3.3 bis 3.5 dargestellt.

$$\log_{10}(K_{f,CO}) = \frac{5139}{T} - 12.621 \quad (3.3)$$

$$\log_{10}(K_{f,rWGS}) = \frac{-2073}{T} + 2.029 \quad (3.4)$$

$$K_{f,CO_2} = K_{f,CO} K_{f,rWGS} \quad (3.5)$$

Dabei sind die bestimmten Grenzen für die Gültigkeit des Modells mit Temperaturen von 200 bis 270 °C angegeben. Die beschriebenen Konstanten zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Der Verlauf der einzelnen Konstanten über einen größeren

Temperaturbereich ist in Abbildung 3.6 zusammen mit den aus diesen Konstanten bestimmten Gleichgewichtszusammensetzungen dargestellt.

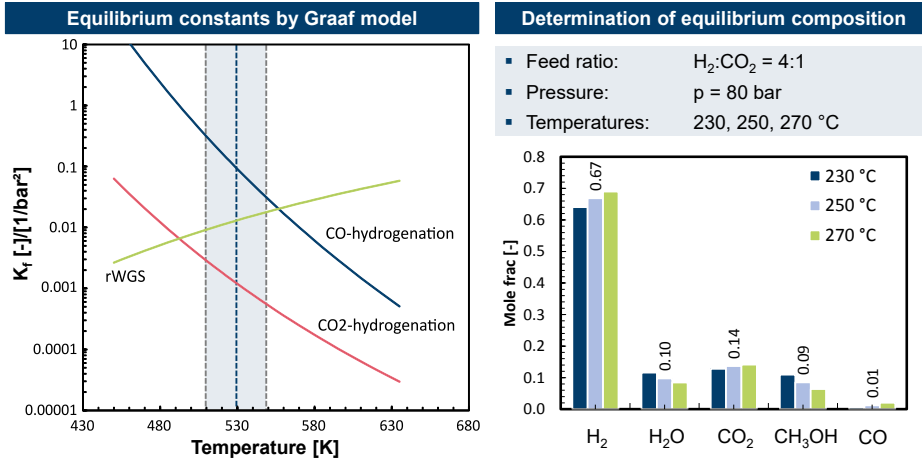


Abb. 3.6.: Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Methanolsynthese nach dem Modell nach Graaf, eigene Darstellung basierend auf Simulationsergebnissen mit dem Gleichgewichtsmodell nach Graaf [1]

Da die Gleichgewichtskonstante der CO_2 -Hydrierung im Modell nach Graaf linear von der Gleichgewichtskonstanten der CO -Hydrierung abhängig ist, ist auch klar, dass beide Konstanten einen einheitlichen Verlauf (in diesem Fall monoton fallend) aufweisen müssen. Dieses Verhalten verdeutlicht, dass die Hydrierungen mit zunehmender Temperatur gehemmt ablaufen. Im Gegensatz dazu läuft die Produktbildung über die WGS-Reaktion bei hohen Temperaturen gefördert ab. Im Zusammenschluss ist dieses Verhalten konsistent mit dem Prinzip von Le Châtelier, da die Hydrierungen exothermer und die WGS-Reaktion endothermer Natur sind. Das Gleichgewichtsmodell nach Graaf ist sehr weit in der Literatur verbreitet. Eine Vielzahl von in dieser Arbeit genutzten Veröffentlichungen [41], [149], [153]–[155], [173], [176], [180], [213], [217], [218] verwenden das beschriebene Modell. Das von Graaf entwickelte Modell wurde 2016 überarbeitet und weist eine sehr hohe Genauigkeit auf. Die überarbeitete Version stellt dabei allerdings nur kleinere Veränderung zur Originalversion dar. [219] Die Unterschiede in den Gleichgewichtszuständen in den für diese Arbeit relevanten Druck- und Temperaturbereichen werden zwischen dem Originalmodell nach Graaf [1], dem überarbeiteten Modell nach Graaf [219] bestimmt. Die höchsten Abweichungen sind im CO -Gehalt mit ca. 2,5 - 2,8 % relativer Abweichung zu erkennen. Alle anderen Spezies weichen deutlich weniger als 1 % von einander ab. Damit ist klar gezeigt, dass die beiden Modelle von Graaf sehr ähnliche Ergebnisse erzielen und somit beide für die Modellierung eingesetzt werden können. Die Daten zu dieser Betrachtung sind im Anhang (Tabelle D.2) zusammen mit den Daten aus den Prozesssimulationen

abgebildet. Mit den in diesem Abschnitt aufgezeigten Zusammenhängen ist deutlich klar, dass die Verwendung des Gleichgewichtsmodells nach Graaf in dieser Arbeit eine gute Wahl darstellt.

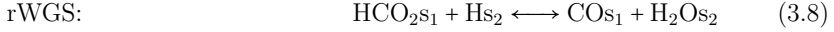
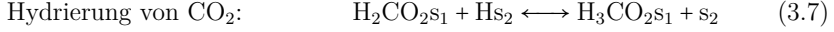
3.3.1.2. Reaktionskinetische Modelle der Methanolsynthese

Um Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit zu tätigen, reicht die Beschreibung mittels gleichgewichtsbasierender Modellierung nicht aus. Für eine derartige Analyse bedarf es kinetischer Modelle. In der Literatur werden unzählige kinetische Modelle für die Methanolsynthese mit kommerziellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator vorgeschlagen. Auch hierfür wurde von Bozzano et al. [40] ein umfassender Überblick erarbeitet. Dieser Überblick ist in erweiterter Form im Anhang (Tabelle C.6) aufgeführt. In dieser Arbeit werden bewusst drei verschiedene Modelle ausgewählt, um die Auswirkungen verschiedener Modellierungsansätze mit unterschiedlichen Mechanismen und Detailierungstiefe zu studieren. Das erste Modell wurde im Zusammenhang mit dem bereits beschriebenen Gleichgewichtsmodell von Graaf entwickelt [1]. Das von Graaf entwickelte Modell stellt dabei auf sehr einfache Art die Kinetik der Methanolsynthese dar. Als zweites Modell geht das Modell von Bussche und Froment mit in den Betrachtungen dieser Arbeit ein [2]. Ein mathematischer Vergleich der kinetischen Modelle nach Graaf und Bussche und Froment für die Modellierung der CO₂-basierten Methanolsynthese wurde bereits von Meyer et al. [220] ausgearbeitet. Ein Unterschied zwischen den Modellen wird vorwiegend bei steigender Konzentration von CO₂ nachgewiesen. Es wird allerdings geschlussfolgert, dass beide Modelle gültig und für die CO₂-basierte Methanolsynthese einsetzbar sind. Als letztes Modell wird das 2018 von Seidel et al. [3] veröffentlichte Modell in die Analysen dieser Arbeit integriert. Nachfolgend werden die Charakteristiken zu diesen verschiedenen Modellen herausgearbeitet.

Das einfache, kinetische **Modell nach Graaf** [221] basiert auf Experimenten mit einem Testreaktor (*engl. spinning basket reactor*). Durch die mechanische Bewegung der Katalysatorbetten werden in dieser Versuchsanordnung annähernd perfekte Mischungsverhältnisse und hohe Stoff- und Wärmetransporteigenschaften erzielt, sodass eine Bestimmung der limitierungsfreien Kinetik möglich ist. Der Testreaktor wurde in den Versuchen bei Temperaturen von 210 bis 245 °C und bei Drücken von 15 bis 50 bar betrieben. [1] Nebenreaktionen und Katalysatordeaktivierung werden in diesem Modell vernachlässigt. Die theoretische Grundlage des kinetischen Modells liegt in der Annahme begründet, dass der Katalysator eine doppelseitige Adsorption bereitstellen kann. Dabei ist die erste Seite aktiv für CO und CO₂, während die zweite Seite Adsorptionskapazitäten für H₂O und H₂ zur Verfügung stellt. Für die drei Reaktionen der Methanolsynthese wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit Elementarreaktionen entwickelt. Die Wahl des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, ist wie in Kapitel 2.2.2.2 gezeigt, von zentraler Bedeutung für diesen Modellierungsansatz. Insgesamt konnte Graaf 48 verschiedene kinetische Modelle mit 12 Triebkraftgruppen (*engl. driving force groups*) identifizieren. All diese möglichen kinetischen Modelle wurden durch eine detaillierte thermodynamische Überprüfung⁴ und dem Vergleich

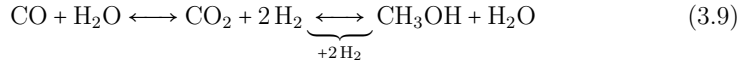
⁴Die thermodynamische Überprüfung schließt die Bestimmung der Temperaturkonstanten,

mit experimentellen Daten verifiziert. Diese Analyse identifiziert die folgenden Schritte (Gleichung 3.6 bis 3.8) als geschwindigkeitsbestimmend (RDS).

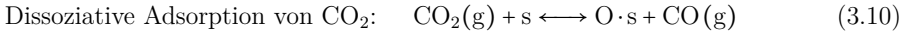


Durch die Verwendung der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung wird dem realen Gasverhalten bei den beschriebenen Drücken Rechnung getragen. Graaf [221] vergleicht das entwickelte Modell mit vier weiteren Modellen und zeigt deutlich, dass das Modell nach Graaf [221] mit Abstand die besten Ergebnisse gerade im Bezug auf die Hydrierung und WGS-Reaktion aufweist. Aus diesen Gründen wird das kinetische Modell nach Graaf sehr häufig in der Literatur verwendet. Das gesamte Modell mit allen Gleichungen und Parametrisierung ist im Anhang aufgeführt (Gleichungen C.9 bis C.20 und Tabelle C.7).

Im Gegensatz zu dem kinetischen Modell nach Graaf [221] haben **Bussche und Froment** [2] in ihr Modell die Umwandlung von CO_2 als Hauptquelle für die Methanolsynthese integriert. In diesem Reaktionsschema sorgt die Wassergasshift-Reaktion für die notwendige Umwandlung von CO und H_2O zu CO_2 und H_2 , welche als Edukte für die Synthese von Methanol dienen. Zusammengefasst werden die Mechanismen durch Gleichung 3.9.



Auf diese Weise wird das Modell zur Reaktionskinetik von Methanol auf 2 Gleichungen reduziert (Bildung von Methanol über CO wird vernachlässigt, vgl. Gleichung 1.1). Als geschwindigkeitsbestimmende (RDS) Schritte wurden von Bussche und Froment [2] die folgenden beiden Oberflächenreaktionen (Gleichung 3.10 und 3.11) identifiziert.



Die vollständige Darstellung der Funktionen für die Bestimmung der Reaktionsraten sowie der dafür notwendigen Parameter sind im Anhang zusammengefasst (Abschnitt C.2.2). Die Autoren weisen in ihrer Arbeit daraufhin, dass die Modellierung über Fugazitäten nicht zwingend notwendig sei, da die auftretenden Kompressibilitätsfaktoren zwischen 0,99 und 1,01 liegen würden. Aus diesem Grund arbeitet das

Aktivierungsenergie, Adsorptionskonstanten (>0), -enthalpien ($\Delta H_{ads,i}^0 < 0$) und -entropien ($0 < -\Delta S_{ads,i}^0 < S_{gas,i}^0$) ein.

Modell von Bussche und Forment [2] auch mit den Partialdrücken anstatt mit Fugazitäten wie bei Graaf [221]. Als Fazit schlussfolgern Bussche und Forment, dass durch die physikalischen Grundlagen ihres Modells auch Extrapolationen außerhalb der getesteten Betriebsbereichen möglich sind, was ein wichtiges Argument für die Anwendung dieses Modells innerhalb dieser Arbeit ist.

Das kinetische **Modell nach Seidel et al.** [3] integriert eine morphologische Veränderung des Katalysators während der Reaktion in die Beschreibung der Methanolsynthese. Für die Entwicklung wurden Versuche in einem Micro-Berty-Reaktor bei Temperaturen von 230 - 260 °C und Drücken von 30 bis 60 bar durchgeführt. Auch das Modell von Seidel et al. folgt wie das Modell von Graaf der Langmuir-Hinshelwood-Systematik. Eine zweite Gemeinsamkeit ist die Vernachlässigung der Nebenprodukte sowie der Katalysatordeaktivierung. Im Gegensatz zu Graaf werden allerdings im Modell von Seidel et al. nicht zwei, sondern drei aktive Zentren angenommen.

- s_1 : Oxidierte Flächenzentren für die Hydrierung von CO
- s_2 : Reduzierte Flächenzentren für die Hydrierung von CO_2
- s_3 : Aktive Zentren für die Zersetzung von H_2

Durch diese Definition ist es möglich, Oberflächenveränderungen in Abhängigkeit von den oxidierenden bzw. reduzierenden Eigenschaften der Reaktanten (Gase) abzuleiten. Hierfür stellen Seidel et al. [3] zwei zusätzliche Oberflächenreaktionen auf, um den Übergang zwischen den oxidierten und reduzierten aktiven Zentren abzubilden (Gleichung 3.12 und 3.13).



Für das Modell wird die Annahme getroffen, dass sich diese beiden Oberflächenreaktionen immer im Gleichgewicht befinden. Auf diese Weise kann in Abhängigkeit von den Gleichgewichtskonstanten dieser beiden Oberflächenreaktionen ($K_{f,s1}$ und $K_{f,s2}$) die Übergangsvariable Φ_{trans} ausgedrückt werden (Gleichung 3.14).

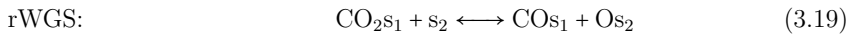
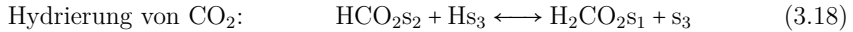
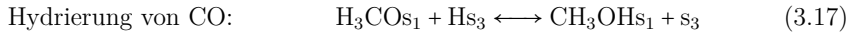
$$\Phi_{trans} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1 - \sqrt{K_{f,s1} K_{f,s2} \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}}}{1 + \sqrt{K_{f,s1} K_{f,s2} \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}}} \right) \quad (3.14)$$

Die Übergangsvariable Φ_{trans} stellt dabei ein Verhältnis aus der Anzahl der reduzierten aktiven Zentren zu der Gesamtheit aller aktiven Zentren dar. Offensichtlich sind diese Oberflächenverhältnisse mit den Partialdrücken p_i der verschiedenen Spezies verbunden. Die tatsächliche Oberflächenbesetzung kann im Anschluss an die Übergangsvariable - ausgehend von der Gesamtheit der aktiven Zentren - nach den Gleichungen 3.15 und 3.16 bestimmt werden.

$$\Theta_{s1}^* = (1 - \Phi_{trans})\Theta_{s1} \quad (3.15)$$

$$\Theta_{s2}^* = \Phi_{trans}\Theta_{s2} \quad (3.16)$$

Als Ausgangspunkt für die Reduzierung des Reaktionsschemata werden alle möglichen Oberflächenreaktionen referenziert. Durch die kombinatorische Vielfalt der durch die erweiterten aktiven Zentren möglichen Oberflächenreaktionen steigt der Parametrisierungsumfang erheblich. Letztlich zeigen Seidel et al. [3], dass verschiedene Parameter nicht mehr eindeutig identifiziert werden können und mehrere Werte definiert werden können. Seidel et al. [3] werten die gegebenen Möglichkeiten aus und definieren schlussendlich die folgenden Reaktionen (Gleichung 3.17 bis 3.19) als geschwindigkeitsbestimmend (RDS).



In Analogie zu den zuvor gezeigten Modellen sind alle für das Modell von Seidel et al. notwendigen Gleichungen und Parameter im Anhang dargestellt (Gleichungen C.27 bis C.38 und Tabelle C.9). Das Modell nach Seidel et al. [3] ist auch dahingehend besonders, da es durch morphologische Veränderung befähigt ist, transiente Übergänge wie z. B. bei wechselnder Frischgaszusammensetzung darzustellen. Die flexible chemische Produktion gilt, wie in Kapitel 3 beschrieben, als wegweisend für zukünftige Innovationen in der chemischen Industrie und für Reaktorkonzepte.

Als Ergebnis zu diesem Abschnitt kann festgehalten werden, dass geeignete reaktionskinetische Ansätze für die Beschreibung der CO₂-basierten Methanolsynthese identifiziert wurden. Die verschiedenen Modelle wurden mit ihren Charakteristiken vorgestellt und detailliert diskutiert. Mit diesen Modellierungsansätzen ist es möglich die CO₂-basierte Methanolsynthese abzubilden. Die Implementierung dieser Modelle in die Software ANSYS Fluent wird in Kapitel 5 behandelt.

3.3.1.3. Modellierung von Stofftransportlimitierungen

Für die vollständige Beschreibung der Mechanismen der heterogenen Katalyse fehlt an dieser Stelle noch eine Diskussion über die Modellierung der Stofftransportlimitierungen um die Katalysatorpartikel (vgl. Kapitel 2.2). Auch für diese Betrachtungen sind in der Literatur verschiedene Lösungsansätze zu finden. In dieser Arbeit wird auf die Verbindung des reaktionskinetischen Modells nach Graaf [1] und der Stofftransportlimitierungen nach Lommerts et al. [59] aufgebaut. In der Arbeit von Lommerts et al. werden verschiedene kommerzielle Cu/ZnO/AL₂O₃-Katalysatoren nach unterschiedlichen Aspekten untersucht. Der Versuchsumfang umfasst dabei verschiedene Partikelgrößen, Temperaturen, Drücke, und Frischgaszusammensetzungen. Für die

Tab. 3.3.: Von Lommerts et al. [59] angewandte Modelle für die Beschreibung von Stofftransportwiderständen

	Modell	Komplexität
1	Dusty gas Modell	Hoch
2	Erweiterte Stefan-Maxwell Gleichungen	
3	Modell für Porendiffusion von Mehrkomponentensystemen mit konvekt. Stofftransport (konst. Diffusionskonstanten)	Mittel
4	Modell für Porendiffusion von Mehrkomponentensystemen ohne konvekt. Stofftransport (konst. Diffusionskonstanten)	
5	Thiele-Modul-Konzept mit linearisierten Kinetiken für Methanol- und Wasserproduktion	Gering

Beschreibung der Transportwiderstände wurden dabei die in Tabelle 3.3 aufgeführten Modelle untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass letztlich alle genannten Modelle in der Lage sind, Katalysatoreffizienzen in Abhängigkeit der Stofftransportlimitierungen am Katalysator zu beschreiben. Aus diesem Grund liegt die Schlussfolgerung nahe, dass in diesem Zusammenhang nicht das komplexeste Modell, sondern das simpelste Modell verwendet werden soll. In dieser Auflistung ist dies das modifizierte Thiele-Modul. Die Simplizität eines Modells ist vor dem Hintergrund der CFD-Simulationen ein wichtiges Argument für die Auswahl des Modells, da die Zahl der Rechenoperationen für ein solches Modell in die ohnehin aufwändige Lösungsbestimmung der CFD-Simulationen eingebettet werden muss. Aufwändige Modelle mit partiellen Differentialgleichungen wirken sich deutlich stärker auf die benötigte Rechenzeit aus als einfachere Modelle.

3.4. Prozessanalyse der Methanolproduktion

In diesem Kapitel werden zunächst die Randbedingungen der Prozessanalyse bezüglich der Rohstoffbereitstellung für die CO₂-basierte Methanolsynthese zusammengetragen. Dabei werden in kurzer Form gängige Technologien für die nachhaltige Bereitstellung von H₂ und CO₂ im Kontext dieser Arbeit bewertet und für die Prozessanalyse ausgewählt. Im Anschluss an die Darstellung der Randbedingungen können wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Prozessanalyse und -simulation der CO₂-basierten Methanolproduktion ausgewertet werden. Ziel dieser Auswertung ist es, eine Grundlage für die eigenen Prozesssimulationen zu schaffen.

3.4.1. Bereitstellung von erneuerbarem Wasserstoff

Grundlegend für alle Systementwürfe im Bereich Power-to-Fuel ist die erneuerbare Bereitstellung von Wasserstoff. Hierfür ist die bereits in Kapitel 1 gezeigte Versorgungskette bestehend aus EE-Erzeugungsanlage und Elektrolyseur grundlegend. Als Erzeugungsanlage kommen dabei im Bezug auf Deutschland vorwiegend Windkraftanlagen und Photovoltaikanlagen in Frage. Windkraftanlagen und Photovoltaikanlagen besitzen zusammengefasst einen Anteil an der Bruttostromerzeugung von erneuerbaren Energieanlagen von ca. 62,5 % in Deutschland (Stand: 2018 [222]). Theoretisch sind für einen solchen Systementwurf auch weitere Quellen für erneuerbare Energien wie z. B. Biomasse oder Geothermie denkbar. Die Erzeugungsanlage besitzt spezifische Einspeisecharakteristiken, welche in einem direkt gekoppelten System an den Elektrolyseur weitergegeben werden (vgl. Decker et al. [24]). Der Elektrolyseur ist in diesem Fall gezwungen die Lastwechsel der Erzeugungsanlage mitzugehen. Die Erzeugungsanlagen sollen allerdings nicht im Fokus dieser Untersuchung stehen. Der Fokus wird klar auf den technischen Randbedingungen der Elektrolyse gelegt, da diese einen maßgeblichen Einfluss auf die Bewertung der gesamten Prozesskette aufweisen. Gegenwärtig sind drei verschiedene Arten der Elektrolysetechnologien verfügbar bzw. werden entwickelt.

- Alkalische Elektrolyse (AEL)
- Polymerelektrolytmembran (PEM)-Elektrolyse
- Hochtemperatur Elektrolyse (HTEL) mittels keramischen Zellen

Eine detaillierte Literaturstudie zu den einzelnen Technologien kann eine gesamte Arbeit füllen, sodass an dieser Stelle mehrere Meta-Studien zu den Leistungscharakteristiken der gezeigten Technologien zusammengefasst und ausgewertet werden. So fasst Milanzi et al. [223] den Stand der Power-to-Gas Technologien im Rahmen des Kopernikusprojektes zusammen. In dieser Studie werden Literaturdaten mit Projektdaten abgeglichen, was ein realistischeres Bild der Leistungsfähigkeiten vermittelt, da die in der Literatur angegebenen Werte oftmals über den in realen Projekten ermittelten Werten liegen. Carmo et al. [224] gibt nicht nur eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik, sondern blickt auch noch auf gegenwärtige Forschungsansätze sowie Modellierungsmöglichkeiten. Beide Meta-Studien referenzieren für den aktuellen Stand der Elektrolysetechnologien die von Smolinka et al. ausgearbeitete NOW-Studie [225] zu dem Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien von 2010. Diese Studie wird von Shandarr et al. [226] auch für aktuelle LCA-Betrachtungen der Elektrolyse genutzt. Aus dieser aktuellen Verwendung in der Literatur kann geschlossen werden, dass, obwohl die Studie bereits 2010 erstellt und 2011 überarbeitet wurde, den aktuellen Stand der Elektrolyse geeignet wiedergibt. 2018 wurde eine weitere Studie von Smolinka et al. [227] veröffentlicht, welche die Entwicklungspotenziale und die Industrialisierung der Elektrolysetechnologien analysiert. Die hier angegebenen Werte für

den Energiebedarf der Technologien setzen konsistent zu der in der zuerst genannten Studie [225] identifizierten unteren Grenze an [227, S.36]. Die maximal möglichen Effizienzen wurden verbessert. Tabelle 3.4 setzt die Ergebnisse⁵ aus den oben genannten Studien zusammen.

Tab. 3.4.: Betriebs- und Leistungsparameter verschiedener Elektrolysetechnologien, Daten aus den referenzierten Veröffentlichungen

	Einheit	AEL	PEM	HTEL	Ref.
Leistungsdaten					
Leistungsklasse	kW _{el}	6.000	4.000	150	[223]
				<100	[15]
Betriebsgrenzen	%	22-45/100-150	0-10/100-200	75/125	[223]
		20-40	0-10	k.A.	[225]
Wirkungsgrad					
HHV (gemittelt)	%	74	67	82	[223]
		62-82	67-82		[225]
LHV	%	63-71	60-68	76-81	[225]
Projekte ⁶	%	68	70	k.A.	[223]

Aus Tabelle 3.4 geht hervor, dass sowohl die alkalische als auch die PEM-Elektrolyse in großen Skalen verfügbar sind (mehrere MW). Die Hochtemperatur-Elektrolyse hingegen ist derzeit auf kleinere Anwendungen beschränkt. Mit der Betrachtung des flexiblen Betriebs des Elektrolyseurs in Verbindung mit einer EE-Anlage zeigt die PEM-Elektrolyse die größte Flexibilität sowohl in Teil- als auch Vollast. Ein wesentlicher Parameter dieser Untersuchung ist der Wirkungsgrad der verschiedenen Technologien. Hier liegen alkalische- und PEM-Elektrolyse auf einem einheitlichen Niveau bis zu ca. 70 % bezogen auf den unteren Heizwert (LHV). Im Gegensatz dazu können durch die HT-Elektrolyse etwas höhere Wirkungsgrade erzielt werden⁷. Eine kurze Darstellung zur Theorie der HT-Elektrolyse ist im Anhang C.2.5.1 zu finden.

In Zusammennahme dieser Aspekte ist die Integration der PEM-Elektrolyse für das anvisierte Produktionssystem zu favorisieren, wobei mit Fortschritt der Technik im Bereich der Hochtemperatur-Elektrolyse diese Technologie zunehmend attraktiv werden kann. Letzlich bleibt der Elektrolysewirkungsgrad ein simpler Parameter in den Analysen dieser Arbeit, welcher als Eingangsparameter den Anlass für eine Sensitivitätsanalyse bietet. Schemme [145, S.276] kommt zu einer ähnlichen Schlussfolgerung, da eben dieser Parameter bedeutenden Einfluss auf die Prozessbewertung ausübt.

⁵Aus den genannten Studien sind ebenfalls ökonomische Größen extrahiert worden. Diese Daten sind im Anhang durch Tabelle C.15 aufbereitet

⁷Voraussetzung für den Betrieb mit erhöhten Stromkennzahlen der HT-Elektrolyse ist die Einkopplung von Wasserdampf auf einem sehr hohen Temperaturniveau (700 - 100 °C) [223]

Die Kosten der einzelnen Technologien sind für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Systeme relevant. Hier besitzt die alkalische Elektrolyse als gut erforschte Technologie ohne Edelmetallkatalysatoren deutliche Vorteile gegenüber den alternativen Technologien. Die Entwicklungsanalyse von Saba et al. [228] zeigt auch, dass für die PEM-Elektrolyse deutliche Kostenregressionen in Zukunft möglich sind. Somit ist die Zukunftsfähigkeit dieser Technologie entscheidend von der Entwicklung der Produktionstechnologie abhängig.

3.4.2. Bereitstellung von erneuerbarem Kohlendioxid

Als zweites Edukt muss für die Methanolsynthese CO_2 bereitgestellt werden. Im Gegensatz zur H_2 -Herstellung besteht in diesem Fall ein deutlich größerer Lösungsraum für technische Anwendungen. Dieser Lösungsraum wird durch die Dimensionen der technischen Verfahren zur CO_2 -Abtrennung und den Quellen für die Gewinnung von CO_2 aufgespannt. Diese beiden Dimensionen müssen für einen geeigneten Systementwurf in Einklang gebracht werden. Aus diesem Grund muss diese Literaturanalyse sowohl die Charakteristiken der einzelnen CO_2 -Quellen als auch der Abtrennverfahren herausarbeiten.

3.4.2.1. Quellen für Kohlendioxid

Mit Hilfe der Thermodynamik können grundlegende Aussagen zur Abtrennung von CO_2 getätigt werden. Eine dieser Aussagen ist, dass die Abtrennung mit sinkendem CO_2 -Gehalt im Trägermedium energetisch intensiver wird [229]. Diese Aussage besitzt großen Einfluss auf die technische Anwendung der CO_2 -Abtrennung, da so verdeutlicht wird, dass die Abtrennung von CO_2 aus der Luft deutlich mehr Energie benötigt als z. B. aus industriellen Rauchgasen, welche einen CO_2 -Gehalt von mehr als 10 % aufweisen können.

Die Frage ist letztlich, aus welchen industriellen Rauchgasen und Prozessen es möglich und technisch sinnvoll ist CO_2 abzutrennen. Um diese Frage zu beantworten, wird an dieser Stelle eine kurze Potenzialstudie zu verschiedenen industriellen Prozessen in Deutschland erarbeitet. Für prozessbedingte CO_2 -Emissionen führt das Umweltbundesamt eine Statistik, nach der der überwiegende Anteil von ca. 88,2 % der prozessbedingten CO_2 -Emissionen in Deutschland von den drei Schlüsselbereichen Zement-, Stahl- und chemische Industrie emittiert werden [230]. Alle weiteren Industrien besitzen in dieser Statistik einen verschwindenden Anteil und kommen zusammengefasst auf ca. 11,8 % der Emissionen. Insgesamt emittierten die ausgewählten Industrien eine CO_2 -Menge von ca. 40.422 kt CO_2 pro Jahr. Diese Menge stellt eine immense Kohlenstoffquelle für die chemische Industrie dar. Alleine die CO_2 -Emissionen aus der Stahlindustrie in Deutschland würden ausreichen, um 6,4 % der weltweiten Methanolproduktion mit Kohlenstoff zu versorgen [37]. Ob diese Rohstoffquellen auch in einem zukünftigen, nachhaltigen Energieszenario zur Verfügung stehen, muss eine Einzelfallanalyse zeigen.

Der größte industrielle Emittent von prozessbedingten CO₂-Emission ist die **Zementindustrie** in Deutschland. Die europäische Zementvereinigung (CEMBUREAU) hat eine Entwicklungsstudie für die Zementindustrie erstellt, aus der hervorgeht, dass durch verschiedenste, innovative Technologien (Verbesserung der Drehöfen, neue Materialien, bessere Transportvorgänge, Dekarbonisierung der elektrischen Energieversorgungen) die Emissionen in Zementwerken im Bezug auf das Referenzjahr 1990 deutlich gesenkt werden können. Allerdings sind sogenannte Durchbruchtechnologien (*engl. breakthrough technologies*) notwendig, um in einen Bereich der Emissionen zu kommen, welcher mit den Klimaschutzzielen für 2050 in Einklang steht. Die Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas der Zementwerke wird als diese Durchbruchtechnologie identifiziert. [231, S.11/43] Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Nutzung von alternativen Kraftstoffen. In diesem Bereich hat bereits ein signifikanter Wechsel stattgefunden und die Zementwerke werden mehr und mehr zu Abfallverbrennungsanlagen in denen Abfälle wie Reifen, Öle, Nahrungsmittel (Fleisch, Fette), Biomasse und Klärrückstände verbrannt werden. Durch diesen diversen Einsatz von Energieträgern sind auch die Emissionen der einzelnen Anlagen schwer einzuschätzen. Die Entwicklung der Energieträger in der Zementindustrie und eine Auswertung zu Schadstoffen in den Rauchgasen ist im Anhang (Abbildung C.6) dargestellt. Im Zementwerk entstehen die intrinsischen CO₂-Emissionen durch den Kalzinierungsprozess im Drehofen (*engl. rotary kiln*) [232, S.59]. Nach dem Drehofen folgen in der Regel die Kalzinierung (auch integriert), die Vorwärmung und die Abgaskonditionierung [233, S.22]. Letztlich sind all diese Prozesse über Wärmeintegration miteinander verknüpft, sodass auch hier die Vorteile der End-of-Pipe-Lösung genutzt werden müssen. Ein Fließbild eines integrierten Zementwerkes mit zugehörigen Gaszusammensetzungen ist dem Anhang (Abbildung C.7) beigefügt.

In einer ähnlichen Größe von über 15.000 kt_{CO₂} prozessbedingter CO₂-Emissionen wird die deutsche **Stahlindustrie** geführt [230]. Hier werden insgesamt noch deutlich größere Emissionen freigesetzt, falls die Energieerzeugung im Hüttenwerk mit bilanziert wird. Im integrierten Hüttenwerk können grundsätzlich verschiedene Rauchgase als CO₂-Quellen untersucht werden. Es bieten sich die Abgase der Kokerei, des Hochofens, des Konverters und des Kraftwerkes an, wobei aufgrund des geringen CO₂-Gehaltes die Nutzung des Kokereigases ausgeschlossen werden kann. In Analogie zur Analyse des Zementwerkes sind auch für das integrierte Hüttenwerk ein Prozessfließbild sowie Rauchgaszusammensetzungen im Anhang zusammengefasst (Abbildungen C.8 und C.9). Besonders attraktiv erscheinen in diesem System die Abgase aus dem Hochofen und dem Kraftwerk. Im Rahmen der Stahlindustrie ist sicherlich wichtig ein Zukunftsszenario zu diskutieren, indem erneuerbare Energie ausreichend zur Verfügung stehen. Eine Unterscheidung der Szenarien kann durch den Beibehalt oder die Veränderung der bestehenden Infrastruktur erfolgen. Für den Fall des Erhalts der Infrastruktur bestehen die gezeigten Potenziale und die Abscheidung von CO₂ ist ähnlich wie im Fall der Zementindustrie eine erforderliche Technologie für die Erreichung von Klimaschutzzielen. Im Gegensatz dazu steht die u. a. von Fishedick et al. [234] analysierte Transformation der Stahlproduktion auf Basis von elektrischen Verfahren wie dem Elektroofen oder der Reduktion mittels Wasserstoff bzw. syntheti-

schem Erdgas [235]. In diesem Szenario stehen die prozessbedingten CO₂-Emissionen der Stahlindustrie nicht für eine Nutzung zur Methanolsynthese oder anderer Kraftstoffalternativen zur Verfügung.

Als Abschluss zu den industriellen Prozessen findet eine Analyse der CO₂-Emissionen in der **chemischen Industrie** statt. Hierfür wird der Bericht der deutschen Emissionshandelsstelle (DEHSt) zu den Treibhausgasemissionen von 2016 herangezogen [236]. Die chemische Industrie ist im Gegensatz zur Zement- und Stahlindustrie deutlich diverser im Produktportfolio aufgestellt. Einteilungen in übergeordnete Produktkategorien sind eher schwierig. Nach der deutschen Emissionsstelle sind verschiedene Basischemikalien zu 46 % der THG-Emissionen der chemischen Industrie zusammengefasst. Zweiter großer Anteilsinhaber ist die Ammoniakherstellung mit ca. 25 % der emittierten THG-Emissionen, gefolgt durch die Wasserstoff bzw. Synthesegaseproduktion (ca. 10 %) und Ruß, Soda und vieles mehr [236, S.64]. Als stellvertretender Prozess in der chemischen Industrie wird an dieser Stelle die Ammoniakproduktion aufgrund der sehr hohen Emissionen ausgewählt. Ammoniak wird typischerweise nach den Grundlagen des Haber-Bosch-Verfahrens synthetisiert [237]. Für die Synthese von Ammoniak wird reiner Wasserstoff und Stickstoff benötigt (vgl. Reaktionsgleichung C.55 im Anhang). Der typische Produktionsweg von Ammoniak führt über die Entschwefelung zur Dampfreformierung von Erdgas (mit Shift-Stufe) und der Bereitstellung von Synthesegas [238]. Dieses Synthesegas wird mittels Aminwäsche oder Druckwechseladsorption (*engl. pressure swing adsorption*, PSA) von CO₂ und CO befreit. Die meisten Autoren, wie auch von der Assen et al. [239], schreiben deswegen den Energiebedarf für die Abtrennung von CO₂ der Ammoniaksynthese zu. Für diesen Fall beläuft sich der Energieaufwand für die Bereitstellung von CO₂ auf 0 bis 0,5 GJ/t_{CO₂}.

3.4.2.2. Abscheidetechniken für Kohlendioxid

Für die Abtrennung von CO₂ aus diversen Quellen bestehen grundlegend drei verschiedenen Verfahren zur Verfügung. CO₂ kann demnach durch das precombustion-Verfahren, das Oxyfuel-Verfahren und das post combustion capture (PCC)-Verfahren [240] abgetrennt und in reiner Form bereitgestellt werden. Die verschiedenen Verfahren besitzen individuelle Vor- und Nachteile, welche diese Verfahren für den Einsatz in einem Systemverbund als geeignet erscheinen lassen oder auch nicht. Wenn das Ziel ist, das CO₂ aus industriellen Rauchgasquellen zu gewinnen, ist meist ein Eingriff in die bestehenden Produktionsprozesse nicht gewünscht oder nicht möglich, sodass vorwiegend End-of-pipe Konzepte attraktiv sind [231, S.43]. Aus diesem entscheidenden Grund findet an dieser Stelle eine Fokussierung auf die PCC-Verfahren statt. Die meisten PCC-Verfahren bestehen aus der CO₂-Abscheideanlage, sowie einer Vorkette, welche das Ziel hat Verunreinigungen und Katalysatorgifte aus den Rauchgasen zu entfernen. Typische Bestandteile einer solchen Vorkette sind Entschwefelungsprozesse [241], Partikelfilter [242] oder Nasswäschen z. B. mit Kalilauge [243, S.31].

Die eigentlichen PCC-Verfahren können wiederum in die Gruppen ab- bzw. adsorptionsbasiert, Membranverfahren, Ammoniakverfahren und Calcium-Looping un-

terschieden werden. Den höchsten technologischen Reifegrad weisen dabei die **absorptionsbasierten Prozesse** auf, welche aus der Gaswäsche gut bekannt sind [244]. Das Grundprinzip der absorptionsbasierten CO₂-Abtrennung basiert auf der reversiblen Absorption von CO₂ durch ein Waschmittel. In der Regel wird das Rauchgas im Gegenstromprinzip in den Absorber eingeleitet. Das Waschmittel, welches in diesem Schritt auch als arme Lösung bezeichnet wird, wird ebenfalls in den Absorber eingeleitet. Treten diese beiden Ströme in Kontakt, findet die selektive Absorption von CO₂ aus dem Rauchgas in das Waschmittel statt. Am Boden des Absorbers kann dann folglich die reiche Lösung (reich an CO₂) abgezogen werden. Diese reiche Lösung wird in den Desorber geleitet. Unter der Zugabe von Wärme desorbiert das im Waschmittel absorbierte CO₂. In diesem Fall kann am Boden der Kolonne die arme Lösung abgezogen und mit dem Transport zum Absorber der Kreisprozess geschlossen werden. Als Kopfprodukt im Desorber wird reines CO₂ aus dem Prozess abgeleitet. Ein Fließbild zur absorptionsbasierten CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen ist im Anhang (siehe Abbildung C.5) gezeichnet.

Die Optimierung dieser Verfahren kann durch die Optimierung der Einzelkomponenten erfolgen. Maßgebliche Verbesserung werden allerdings durch Fortschritte im Bereich der eingesetzten Medien und vor allem bei den Waschmitteln erwartet [245]. Albrecht et al. [246] teilen die TRL-Level der Waschmittel zwischen 4 und 9 ein. Ein TRL von 9 erreicht in diesem Vergleich das konventionelle Waschmittel Monoethanolamin (MEA). Das Hauptproblem dieser erprobten Technologie ist die Degradation des Waschmittels, welche auf unterschiedlichen Pilotanlagen untersucht wird [146]. Eine Diskussion über das TRL fand in Verbindung mit der Methanolsynthese bereits in Kapitel 3.1.4 statt. Vor diesem Hintergrund kann das TRL-Level ebenfalls mit 8 bewertet werden. Vertiefend werden im Anhang (Tabelle C.13) die verschiedenen Waschmittel bezüglich der Absorptionsenthalpien ΔH_{abs} , Absorptionsrate R_{abs} , Regenerierfähigkeit und Degradationsverhalten eingestuft. Fazit an dieser Stelle ist, dass MEA als Referenzwaschmittel den höchsten Entwicklungsstand besitzt und dass die absorptionsbasierte Abscheidung von CO₂ durch neue, innovative Waschmittel verbessert werden kann. Diesem Aspekt folgend zeigen Moser et al. [247] eine deutliche Verbesserung des spezifischen Energieverbrauches der absorptiven Abscheidung von CO₂ durch den Einsatz des neuen Waschmittels Oase blue®. In Europa gibt es mehrere Pilotanlagen, um den Prozess der CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen näher zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse dieser verschiedenen Anlagen zeigen, obwohl im Grunde genommen das gleiche Verfahren mit ähnlichen Waschmitteln verwendet wird, eine breite Spanne an Ergebnissen. So kann z. B. der spezifische Energieverbrauch der CO₂-Abscheidung bilanziert werden. Die veröffentlichten Werte sind in Abbildung 3.7 gegenüber gestellt.

Es ist zu erkennen, dass der spezifische Energiebedarf der Anlagen teilweise stark unterschiedlich anzunehmen ist. Diese Unterschiede können auf viele verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Wesentliche Einflussfaktoren sind an dieser Stelle die Rauchgaszusammensetzung und hier besonders der CO₂-Gehalt. Weitere Einflussgrößen sind die veranschlagte Reinheit, die Betriebsparameter der Anlage bezüglich der Rezirkulationsrate des Lösungsmittels und in den Kolonnen. Dennoch kann ein breiter

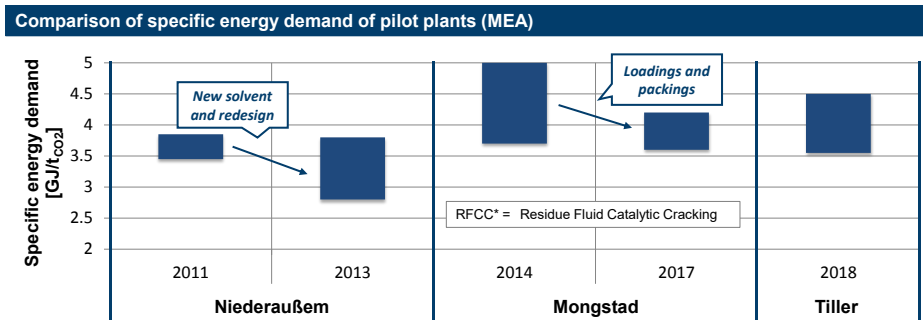


Abb. 3.7.: Vergleich des spezifischen Energiebedarfs für die CO₂-Abtrennung mittels MEA in verschiedenen Pilotanlagen, genutzte Daten entstammen den Veröffentlichungen von Moser et al. [241], [248] (Niederaußem), Birgman et al. [249] und Gjernes et al. [250] (Mongstad), Kvamsdal et al. [251] (Tiller)

Bereich von ca. 2,8 bis 5 MJ/kgCO₂ ausgemacht werden, in dem alle Anlagen betrieben werden können. Als Referenz soll an dieser Stelle die Anlage in Niederaußem dienen, da hier die besten Wirkungsgrade erzielt werden konnten und das Abgas aus dem Kohlekraftwerk eine Ähnlichkeit in der Zusammensetzung zu anderen industriellen Abgasen aufweist. Die Kopplung zwischen Abscheidetechnologie und CO₂-Quelle muss im Einzelfall geprüft werden. Eine detaillierte Darstellung der Kreuzkorrelationen zwischen den Abscheidetechnologien und CO₂-Quellen ist vertiefend im Anhang (Tabelle C.14) und nach der Art der Untersuchung (experimentell, theoretisch) ausgearbeitet. Die Ergebnisse zeigen, dass der Energiebedarf der absorptionsbasierten CO₂-Abscheidung nahezu unabhängig von dem Anwendungsgebiet bei ca. 3 MJ/kgCO₂ liegt, was mit den zuvor erarbeiteten Ergebnissen der Pilotanlagen im Einklang steht. Die Datengrundlage wird für die Membranenprozesse, den chilled ammonia Prozess und den Oxyfuelprozess jeweils geringer. Auch sind ähnliche Spannweiten darstellbar. Als Schlussfolgerung kann dieser Zusammenstellung entnommen werden, dass eine Fallunterscheidung in best- und worstcase in dieser Betrachtung Sinn stiftend ist. Die Spannweite der Ergebnisse und Angaben wird so auf jeweils zwei verschiedene Werte für die jeweiligen Anwendungen reduziert. Letztlich bleibt dieser Energiebedarf, wie auch der Wirkungsgrad der Elektrolyse, ein Eingangsparameter für die Prozessanalyse, welcher für eine weitere Analyse variiert werden muss. Die Variationsgrenzen werden dabei, durch die beschriebene Literaturstudie abgesteckt und auf diesen Ergebnissen können realistische Annahmen getroffen werden.

3.4.3. Literatur zur Prozessanalyse der CO₂-basierten Methanolsynthese

Der letzte Teil der Literaturanalyse beschäftigt sich mit den in der Literatur verfügbaren Prozessanalysen zur Methanolsynthese. Diese Literatursichtung ist besonders

wichtig, um letztlich einen geeigneten eigenen Prozessentwurf für die CO₂-basierte Methanolsynthese zu entwickeln und schließlich auch zu bewerten.

Über die CO₂-basierte Methanolsynthese sind viele Veröffentlichungen geschrieben worden. Diese Arbeit knüpft dabei an die Arbeit von Schemme [145] und somit auch an die Arbeit von Otto [133] an. Schemme [145] ergänzte den von Otto [133] entwickelten Prozess um einen Flashtank im Nachgang der Kolonne mit dem Ziel die CO₂-Ausbeute zu erhöhen. Der Prozessentwurf ist dabei klassisch an den MegaMethanol-Prozess verknüpft. Dieser Prozess besteht letztlich aus den vier Elementen Reaktor, Rezyklierung über zwei Flash-Stufen und einer destillativen Produktaufbereitung [252]. In den Simulationen nach Schemme [145] und Otto [133] ist die Produktaufbereitung durch eine Kolonne angenähert. Im tatsächlichen Methanolprozess erfolgt diese in drei miteinander vorschalteten Kolonnen. Das Prozessfließbild ist im Anhang dieser Arbeit durch Abbildung 4.4 beigefügt.

Wie bereits zuvor erwähnt, sind für die Methanolproduktion diverse Veröffentlichungen zur Prozessanalyse zugänglich. Alle diese Veröffentlichungen darzustellen und auszuwerten sprengt den Rahmen dieser Arbeit und daher wird sich auf Simulationen beschränkt, welche einen inhaltlichen Bezug zu dieser Arbeit besitzen. So zeigen z. B. Leonzio et al. [253], dass ein Membranreaktor durch eine mehrstufige Reaktorkaskade bestehend aus klassischen Gibbsreaktoren und Wasserabscheidern angenähert werden kann. Die Betriebsparameter der Synthese - und hier vor allem der aufgebrachte Synthesedruck - sind sicherlich von Interesse. Typischerweise liegt dieser Druck zwischen 50 und 100 bar [254][145, S.119][133, S.117]. Belotti et al. [255] zeigen, dass ein hoher System- bzw. Synthesedruck in der ökonomischen Bewertung der Methanolproduktion von Vorteil ist. Die besten Zustände werden bei 140 bar und 573 bzw. 789 Euro/t ausgemacht. Solche Betriebsparameter sind nicht von Otto [133] und Schemme [145] getestet worden, sodass eine Prüfung in dieser Arbeit notwendig ist. Abschließend sollte noch erwähnt sein, dass auch eine direkte Kopplung von CO₂-Abtrennung und Methanolsynthese erforscht wird. Hierzu zeigen Kar et al. [256], dass auch eine direkte katalytische Umsetzung von im Rauchgas gebundenem CO₂ zu Methanol und Formaten möglich ist.

Die Prozessanalyse ist zwangsläufig an die Bestimmung von Kennzahlen für die Bewertung der Prozesse gekoppelt. Eine Wirkungsgraddefinition ist an dieser unumgänglich. Der Wirkungsgrad der gesamten Power-to-Fuel-Erzeugungskette, d.h. von der Erzeugung und Bereitstellung der Edukte (H₂ und CO₂), über die chemische Umwandlung zu Methanol, bis hin zur Produktaufbereitung, wird in Anlehnung an König et al. [257] in der folgenden Leistungsbilanz (Gleichung 3.20) referenziert:

$$\eta_{PtF} = \frac{\overbrace{\dot{m}_P LHV_P}^{\text{Kraftstoffleistung}}}{\underbrace{\frac{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}}{\eta_{el}}}_{\text{Elektrolyseleistung}} + \underbrace{\sum \dot{Q}_i}_{\text{therm. Leistung}} + \underbrace{\sum \dot{P}_u}_{\text{elektr. Leistung}}} \quad (3.20)$$

In der Bilanzierung des PtF-Wirkungsgrades wird somit das Verhältnis von im Kraftstoff (Produkt) gebundener Energie zur Summe der aufgewendeten Energien für

die gesamte Prozesskette gebildet. Weitere Prozessgrößen wie die Effizienz der chemischen Umwandlung, Anlage und Kohlenstoffumsatz sind im Anhang dieser Arbeit angegeben (Kapitel C.2.5).

3.5. Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse aus der Literaturstudie

Aufgrund des Umfanges der Literaturanalyse sollen als Abschluss dieses Kapitels die wichtigsten Erkenntnisse in einer kurzen Form zusammengestellt werden.

- Der Stand der Technik der Methanolsynthese wurde in Kapitel 3.1 dargelegt. Es hat sich gezeigt, dass CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren vorwiegend für die konventionelle Methanolsynthese eingesetzt und auf die CO₂-basierte Methanolsynthese übertragen werden [40]. Im Anschluss an die Charakterisierung der Katalysatoren werden die wichtigsten, gegenwärtig genutzten Reaktorkonzepte sowie deren Optimierungskonzepte identifiziert wurden. Für diese Arbeit bieten diese Ergebnisse die Möglichkeit, geeignete Reaktorkonzepte für eine detaillierte CFD-Studie auszuwählen. Aus dem Kapitel 3.1 gehen unter diesem Blickpunkt der Quenchreaktor (ARC) [124] als Vertreter der quasi-adiabatischen Reaktorkonzepte und der Lurgireaktor (LR) [155] sowie der Mitsubishi-Superconverter (MSC) [158] als Vertreter der quasi-isothermen Reaktorkonzepte hervor.
- In Analogie zum Stand der Technik, fand eine Untersuchung zu aktuellen Forschungsgebieten im Bereich der nachhaltigen Methanolsynthese statt (vgl. Kapitel 3.2). Hier standen ebenfalls mögliche, innovative Reaktorkonzepte im Vordergrund der Analyse. Es hat sich gezeigt, dass vor allem in-situ-Operationen und Reaktoren mit Mehrphasenströmungen große Potenziale aufzeigen und aus diesem Grund näher betrachtet werden sollten. Membranen mit Permeabilität für Wasser (Molekularsiebeffekt) [185] scheinen geeignet zu sein die CO₂-basierte Methanolsynthese nachhaltig zu verbessern [188] und müssen somit in die Analyse dieser Arbeit integriert werden. Im Fall der Mehrphasenströmungen konnte der Blasensäulen- und der Wirbelschichtreaktor ausgewählt werden.
- Im Kapitel 3.3 werden sowohl reaktionskinetische Modelle als auch Modellierungsansätze für Mehrphasenströmungen diskutiert. Für die Beschreibung der Reaktionskinetik wurde das Gleichgewichtsmodell nach Graaf [216], die simple Kinetik nach Graaf [1], das kinetische Modell nach Bussche und Froment [2] sowie die transiente Kinetik nach Seidel et al. [3] ausgewählt, um in dieser Arbeit tiefer analysiert zu werden. Es fand eine umfangreiche Diskussion zu den einzelnen Kraftkorrelationen, Turbulenzmodellen und weiteren Einflussmöglichkeiten auf CFD-Simulationen von Mehrphasenströmungen statt. Alle Einflussmöglichkeiten sind bewertet worden und ein Simulationsplan kann auf dieser Basis im späteren Verlauf dieser Arbeit von den Ergebnissen abgeleitet werden.

- Als letztes wurden die Rahmendaten der Prozessanalyse aus der Literatur zusammengetragen. Wichtigste Bestandteile sind hier die Effizienz der Elektrolyse sowie die spezifische Arbeit für die Abtrennung von CO_2 . Diese Werte werden als Randbedingungen in die Prozessanalyse eingehen und durch eine Fallunterscheidung an die ermittelten Spannweiten der Kennzahlen angepasst werden. Als Basisparametersatz ist der Wirkungsgrad der Elektrolyse mit 70 % [223] und die spezifische Arbeit für die Abtrennung von CO_2 mit 2,8 MJ/kg CO_2 bestimmt [247]. Um den Rahmen dieser Analyse zu schließen ist die Literatur bezüglich der Prozesssimulation zur Methanolsynthese ausgearbeitet worden und auf der Basis der Arbeiten von Otto [133] und Schemme [145] kann eine eigene Prozesssimulation zur CO_2 -basierten Methanolsynthese erstellt werden. Diese Prozesssimulation wird auf die Bestimmung von Randbedingungen für die Reaktorentwicklung ausgelegt.

Die Grundlagen und notwendige Literatur sind im Rahmen der gestellten Forschungsfrage ausreichend genau beschrieben. Diese Analyse bildet die Grundlage für die weitere Arbeit und umfasst alle an diese Arbeit angeschlossenen Themenfelder. Im nächsten Kapitel werden die in diesem Kapitel gewonnen Erkenntnisse für die Prozesssimulation des PtF-Referenzsystems genutzt und in eine technikbasierte Analyse überführt.

4. Prozessanalysen für die Entwicklung von Reaktorkonzepten

Im Kapitel 4 werden zunächst die Randbedingungen des Systementwurfes für eine CO₂-basierte Methanolproduktionsanlage dargelegt, um anschließend die Bereitstellung von CO₂ vor diesem Hintergrund zu analysieren. Dabei sollen Prozesssimulationen zur absorptiven Abtrennung von CO₂ aus industrielle Rauchgase die Einsatzbedingungen näher herausarbeiten, als die durch die Literaturstudie ermittelten Spannweiten. Der Fokus liegt allerdings letztlich auf der Prozessanalyse zur CO₂-basierten Methanolsynthese, welche ebenfalls durch eine Prozesssimulation mit Aspen Plus untersucht wird. In dieser Prozessanalyse sind die Einsatzbedingungen für die Reaktoren für den weiteren Verlauf dieser Arbeit von besonderer Bedeutung. Abschließend wird die aufgebaute Versorgungskette hinsichtlich der Systemeffizienz evaluiert.

4.1. Systementwurf für CO₂-basierte Methanolproduktionsanlagen

Das in Kapitel 1.1.1 referenzierte PtF-system¹ fordert für die zu entwickelnden Reaktorkonzepte maßgebliche Randbedingungen wie Leistungsfähigkeit, Kapazität, Teillastverhalten oder Bauvolumen. Aus diesen vielschichtigen Gründen muss an dieser Stelle eine klare Einteilung möglicher Systementwürfe erfolgen. Daher wird im Folgenden die Unterscheidung zwischen zentralisiertem System und dezentralisiertem System erläutert.

Die Randbedingungen eines **zentralisierten Systems** ergeben sich aus der Kopplung zwischen Syntheseanlage und CO₂-Quelle. In diesem Fall wird angenommen, dass eine große, industrielle Punktquelle die Syntheseanlage mit CO₂ versorgt. Aus diesem Grund liegt die Annahme nahe, dass an diesem Standort eine technische Infrastruktur gegeben ist, die den Austausch von Arbeitsmitteln wie Prozessdampf ermöglicht. Diese Systemanforderung drückt Schemme mit Begriff des Verbundstandortes aus [145, S.74]. Mit dieser Annahme geht einher, dass die Syntheseanlage mit Wasserstoff aus einer Pipeline versorgt werden kann. In dieser Betrachtung muss der Elektrolyseur also nicht zwangsläufig in das Produktionssystem integriert werden. Mit der Kopplung an industrielle Prozesse geht auch die Skalierung der Produktionsanlage einher. Typische in der Literatur vorgeschlagene Größen sind hier bis zu 300 MW_{th}. Diese Produktionskapazität ermöglicht die Nutzung von ökonomischen Kostenreduk-

¹ einzelne Komponenten werden in Kapitel 3.4 diskutiert

tionspotenzialen durch die Prinzipien der wirtschaftlichen Skaleneffekte *engl. economy of scale*. Eine weitere Vergrößerung der Anlagenkapazität zeigt keine weiteren deutlichen Kostenreduktionen [258], [259], da die einzelnen Komponenten nicht beliebig vergrößert werden können und so anstatt einer Maßstabsvergrößerung (*engl. scale-up*) eine Parallelisierung der Produktion erfolgen muss (*engl. numbering-up*). Im Gegensatz zum zentralisierten System sollten **dezentrale Produktionsanlagen** an vielen kleineren Standorten aufgebaut werden. Die Kopplung an kleinere CO₂-Quellen wie z. B. Biogasanlagen erschließt erst durch hohe Stückzahlen systemrelevante Potenziale. Die in diesem Systemverbund geeignete Produktionskapazität liegt zwischen 100 kW_{th} und 1 MW_{th}. Der Austausch von Betriebsmitteln ist in diesem Fall auch nicht ohne die Installationen einer geeigneten Infrastruktur - wie im Fall des Verbundsystems - möglich. In diesem Produktionssystem kann ebenfalls angenommen werden, dass das zur Verfügung stehende Bauvolumen deutlich stärker beschränkt ist als im Fall des zentralisierten Systems. Aus diesem Grund ist die Leistungsdichte der Reaktoren im diesem Systementwurf eine entscheidende Größe für die Bewertung der unterschiedlichen Technologien.

In dieser Arbeit wird versucht auf beide vorliegenden Systementwürfe durch die mehrdimensionale Bewertung der Reaktorkonzepte einzugehen. Im Allgemeinen bietet sich für die Kraftstoffproduktion zentralisierte Systeme an, da die ökonomischen Skaleneffekte auf einen großen Markt angewendet werden können und müssen.

4.2. Prozesssimulationen zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid

In diesem Abschnitt steht die Analyse der CO₂-Bereitstellung im Vordergrund. Die im Literaturteil dieser Arbeit beschriebenen Zusammenhänge sollen durch eigene Prozesssimulationen der CO₂-Abtrennung verifiziert werden, sodass am Ende dieses Kapitels geeignete Rahmendaten für die Analyse des gesamten Produktionssystems erstellt werden können. Um diese Ziele zu erreichen, gliedert sich dieser Abschnitt in zwei Teile, wobei im ersten Teil die Modellentwicklung und Charakterisierung erfolgt. Das in dieser Analyse erzeugte Anlagenkennfeld wird anschließend im zweiten Teil für den Transfer auf industrielle Rauchgase genutzt, um letztlich eine Bewertung dieser CO₂-Quellen auf technischer Basis ausarbeiten zu können.

4.2.1. Modellentwicklung der absorptionsbasierten CO₂-Abtrennung

Bevor die eigentliche Modellentwicklung zur CO₂-Abscheidung erfolgen kann, muss der Referenzrahmen des Modells abgesteckt werden. Um diesen Referenzrahmen zu identifizieren bietet es sich an, die Behandlungsschritte von industriellen Abgasen bis zur absorptiven Aufbereitung durch z. B. die Aminwäsche nachzuvollziehen. Am Standort Niederaußem setzt RWE verschiedene Vorbehandlungsstufen ein, um das

Rauchgas aus dem Braunkohlekraftwerk für die Aminwäsche aufzubereiten [247]. Diese Schritte sind in Abbildung 4.1 in ihrer Prozesskette dargestellt.

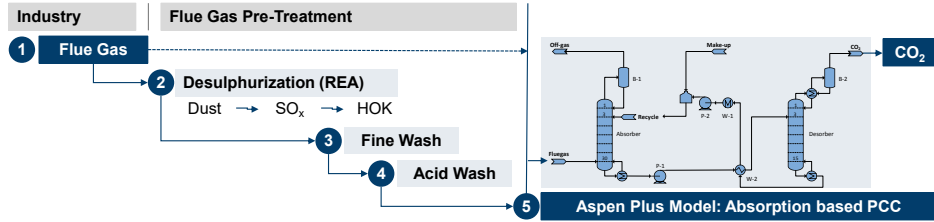
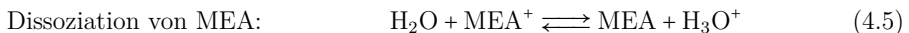
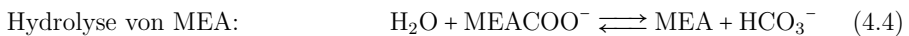
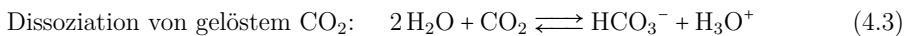
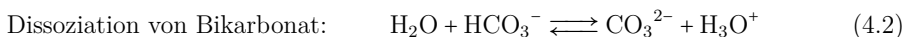
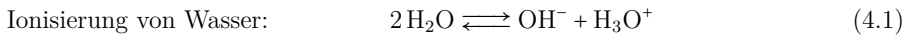


Abb. 4.1.: Einordnung des Aspen Plus Modells in die Nachbehandlung von industriellen Rauchgasen, Rauchgasbehandlungsstufen sind Moser et al. [247] entnommen

Typischer erster Schritt in diesem System ist die Rauchgasentschwefelung. Für die Entschwefelung muss zunächst der Staub aus dem Rauchgas gefiltert werden. An die klassische Entschwefelung schließt sich dann eine Entfernung von Aktivkohleverbindungen wie z. B. Herdenofenkoks (HOK) an. Eine Feinwäsche und eine säure-basierte Wäsche schließen die Vorbehandlung ab. All diese Schritte sind nicht Gegenstand der folgenden Untersuchungen und somit auch nicht der Prozessanalyse. In einer PtF-Anlage müssen diese Schritte allerdings implementiert werden, da sonst eine Schädigung der CO_2 -Abscheideeinheit eintreten kann bzw. wird. Der Fokus liegt an dieser Stelle auf die Analyse der klassischen CO_2 -Abscheidung mittels MEA. Das Prozessfließbild ist in höherer Detaillierungsstufe im Anhang dargestellt; siehe Abbildung D.1.

Das genutzte Aspen-Modell wurde in seinen Grundzügen im Rahmen des ALIGN CCUS Projektes von TNO für die folgende Analyse bereitgestellt. Im Anhang referenziert die Anerkennung (Kapitel F.3) das ALIGN Projekt, die Projektpartner sowie die Fördermittel. Der Modellierungsansatz liegt darin, die Ab- und Desorption von CO_2 in einer wässrigen MEA-Lösung über das Elektrolytmodell von Aspen Plus zu beschreiben (ELECRTL). Hierfür werden die Ionen MEA^+ , H_3O^+ , MEACOO^- , HCO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} als Zwischenprodukte der verschiedenen Reaktionen definiert. Das gesamte Reaktionssystem umfasst die Gleichung 4.1 bis 4.5.



In der Literatur lassen sich noch erweiterte Reaktionssysteme für die Beschreibung des MEA-System finden. So führen Arachchige et al. [260] zwei zusätzliche Reakti-

ongleichungen für die Wechselwirkung des Systems mit Schwefelverbindungen ein. Diese Gleichungen müssen aufgrund des zuvor abgeleiteten Referenzsystems (siehe Abbildung 4.1) nicht in dieser Arbeit betrachtet werden. Dem steht also die Annahme gegenüber, dass das genutzte Rauchgas vollkommen entschwefelt in die CO₂-Abscheideeinheit eingeleitet werden kann. Die Abbildung des Reaktionsmechanismus erfolgt mit Hilfe von gleichgewichtsbasierten Polynomen um die Temperaturabhängigkeit der Ab- bzw. Desorption zu modellieren. Die hierfür notwendigen Konstanten sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt (Tabelle D.1). Die Kernkomponenten Absorber und Desorber dieser Simulation sind als Radfrac-Kolonnen ausgeführt. Auf diese Weise kann eine gezielte Dimensionierung der Kolonnen stattfinden. Als weitere Komponenten sind zwei Pumpen für den Transport der armen bzw. reichen Lösung sowie mehrere Wärmetauscher integriert. Eine Besonderheit stellt die offene Schließung der Rezyklierung dar. Dieser Strom ist über den Auffrischungstank von der Rückführung abgetrennt. Ein Stellvertreterstrom mit gleichen Parametern wird für die Rückführung in den Absorber genutzt. Aufgrund von Konvergenzproblemen bietet sich diese Lösung an.

Zur Validierung des Modells wird die PCC-Pilotanlage am Braunkohlekraftwerk Niederaußem herangezogen. Die Leistungsdaten der MEA-Kampagne werden von Moser et al. [261] in verschiedenen Ausführungen beschrieben. So wird zwischen den Anlagen Konfigurationen mit und ohne Zwischenstufenkühlung (*engl. interstage cooling*, ISC) unterschieden. Unter den gegebenen Randbedingungen erzielt die Pilotanlage spezifische Energiebedarfe für die Regenierung des Waschmittels von 3,59 MJ/kgCO₂ und 3,48 MJ/kgCO₂ (mit ISC). Mit übereinstimmenden Randbedingungen bestimmt das genutzte PCC-Modell einen Energiebedarf von 3,45 MJ/kgCO₂. Die Abweichungen zwischen Modell und Werten der Pilotanlagen betragen somit 0,9 % bzw. 3,9 %. Damit ist die Genauigkeit des PCC-Modells validiert und kann für Projektionen auf andere Randbedingungen und Einsatzgebiete genutzt werden.

4.2.2. Transfer des PCC-Verfahrens auf industrielle Rauchgase

Das zuvor beschriebene Modell soll nun genutzt werden um die CO₂-Abscheidung aus industriellen Quellen zu bewerten. Hierfür müssen grundsätzlich die Randbedingungen des Modells auf die relevanten Bereiche der industriellen Rauchgase übertragen werden. Vorwiegend bedeutet dies, dass der CO₂-Gehalt von knapp 14 % im Fall des Braunkohlekraftwerks auf bis zu 36 % für die Abbildung des Kalzinierungsschrittes im Zementwerk gesteigert werden muss. Die Herausforderung dieser Parametervariation betrifft den Umfang an Anpassungsmöglichkeiten auf der Betriebsseite der CO₂-Abscheidung. Das Modell kann und muss an verschiedenen Stellen manuell auf die veränderten Randbedingungen angepasst werden. So muss die Abscheiderate, die Rezyklulation des Waschmittels und der CO₂-Massenstrom der Anlage geregelt werden. Arachchige et al. [260] zeigen, dass die Beladung des Waschmittels einen direkten Einfluss auf die Dimensionierung der Desorberkolonne besitzt und mit steigender Beladung die Kolonnenhöhe (Stufenanzahl) zunimmt. Moser et al. [241] zeigen einen von der Zirkulationsrate des Waschmittels abhängigen Energiebedarf der CO₂-Wäsche.

Die Umlaufzahl des Waschmittels kann also genutzt werden um eine Optimierung der Anlage vorzunehmen. Aus der Kombination dieser verschiedenen Betriebsparameter ergibt sich ein komplexes Systemverhalten, welches typischerweise mit einer Monte-Carlo-Simulation untersucht werden kann. Dieses Vorgehen ist allerdings aufgrund der manuellen Betriebsweise des Modells (nicht geschlossene Modellierung) nicht möglich. Aus diesem Grund wird der Lösungsraum des Modells durch die Gesamtheit der Simulationsergebnisse in Abbildung 4.2 dargestellt.

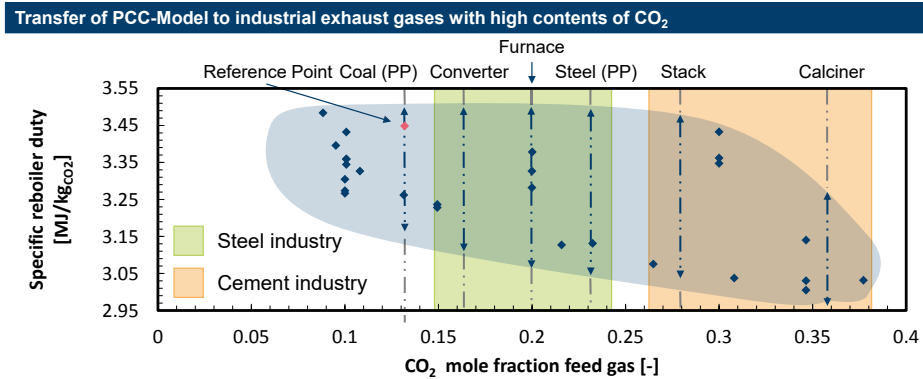


Abb. 4.2.: Analyse der spezifischen Energiebedarfe zur Regenerierung des Waschmittels in Abhängigkeit der Abgaszusammensetzung, Daten der industriellen Prozesse aus CEMCAP-Bericht [233], Ruppert et al. [262], Jakobs et al. [263] und Ho et al. [264]

Es wird deutlich, dass der Lösungsbereich des PCC-Modells in einem relativ engen Intervall zwischen 3 und 3,48 MJ/kg_{CO₂} liegt. Husebye et al. [265] führen in einer sehr ähnlichen Analyse zur aminbasierten CO₂-Abscheidung aus industriellen Rauchgasen einen mit den gezeigten Ergebnissen konsistenten Energiebedarf aus. Der Ergebnisbereich liegt in der Studie von Husebye et al. [265] zwischen 3,3 und 4,3 MJ/kg_{CO₂} bei CO₂-Konzentrationen von 2,5 - 20 % CO₂-Gehalt im Rauchgas. Die ökonomische Analyse der Abtrennung führt letztlich die energetischen Ergebnisse linear fort, sodass deutlich wird, dass Quellen mit besonders hoher CO₂-Konzentration zu bevorzugen sind. Mit dem relativ engen Lösungsbereich des Simulationsmodells zur CO₂-Abtrennung liegen auch die Spannweiten der Projektionen der Energiebedarfe zu den einzelnen, industriellen Rauchgasen in einem engen Intervall. Für die Analyse bedeutet dies, dass auf diese Weise keine großen Unterschiede zwischen den Abgasen identifiziert werden können. Vielmehr wird an dieser Stelle eine allgemeine Spannweite zwischen 3,4 und 3,05 MJ/kg_{CO₂} identifiziert. Diese Spannweite wird vom eingezeichnetem Lösungsbereich auf nahezu alle industriellen Prozesse angewendet. Somit erfolgt die Darstellung der Abtrennung von CO₂ aus industriellen Abgasen in der Systemanalyse des Produktionssystems der CO₂-basierten Methanolsynthese durch diesen beispielhaft ermittelten Parametersatz.

Es wurde bereits im Literaturteil dieser Arbeit angesprochen, dass durch neue, innovative Waschmittel der Energiebedarf der absorptionsbasierten CO_2 -Abscheidung im Bezug auf die Abscheidung mittels MEA reduziert werden kann. Moser et al. [247], [261] zeigen, dass der Einsatz von GUSTAV300 und OASE Blue als Alternativen von MEA den notwendigen Energieeinsatz um bis zu 25 % reduzieren kann. Als spezifischer Energieeinsatz für diese beiden Varianten gilt $2,8 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ als geeigneter Grenzwert. Diese signifikante Verbesserung kann auf die Analyseergebnisse der Prozesssimulation übertragen werden. Würde ein solches Waschmittelgenutzt werden, verschiebt sich das identifizierte Lösungsintervall auf 2,44 bis $2,72 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ für die Abscheidung aus industriellen Abgasen. Für die weitere Systemanalyse wird dieser charakteristische Energiebedarf in mehreren Stufen den einzelnen Technologien und Anwendungen angenähert. Als Referenzwert für die Kopplung aus absorptionsbasierter CO_2 -Abscheidung und industriellen Abgasen wird an dieser Stelle ein Wert von $3 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ als Beispielhaft für die Gesamtheit der analysierten Fälle definiert. Mit diesem Ergebnis wird die Prozessanalyse bezüglich der CO_2 -Abscheidung für diese Arbeit abgeschlossen und es kann mit der Prozessanalyse der CO_2 -basierten Methanolsynthese fortgefahren werden.

4.3. Prozesssimulationen zur Methanolsynthese

Die Prozesssimulationen zur Methanolsynthese sind in zwei Bereiche untergliedert. Zunächst muss das entwickelte Modell validiert werden, d.h. es findet u. a. ein Abgleich des Modellierungsansatzes in Aspen Plus mit dem zuvor beschriebenen Gleichgewichtsmodell nach Graaf [216] statt. Als zweiter Schritt werden die im Literaturkapitel beschriebenen Quellen für einen Vergleich herangezogen. Das Kapitel 4.3.2 überprüft die Prozesssimulationen auf Sensitivitäten bezüglich der Betriebsparameter und bestimmt somit Rahmendaten für die Bewertung der gesamten Produktionskette und der anschließenden Reaktorentwicklung.

4.3.1. Modellentwicklung Methanolsynthese

Die best-practice-Regeln [266, S.7] für die Prozesssimulationen stellen heraus, dass zu Beginn der Prozessentwicklung das Herzstück eines chemischen Prozesses entwickelt werden sollte. In diesem Fall ist das Herzstück des Prozesses der Methanolreaktor. In Kapitel 3.3.1 sind verschiedene Ansätze diskutiert worden, die Methanolsynthese simulativ abzubilden. Die Frage ist, ob eine aufwändige, kinetische Modellierung für den Prozessentwurf notwendig ist. Oftmals sind diese Ansätze mit Konvergenzproblemen konfrontiert. Die beiden Doktorarbeiten von Otto [133] und Schemme [145] arbeiten im Gegensatz mit einem Gleichgewichtsreaktor.

Ein solcher R-Gibbs-Reaktor soll auch der Ausgangspunkt für die Analysen dieser Arbeit sein. Für die Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes ist im Kapitel 3.3.1.1 das Modell nach Graaf [216] vorgestellt worden. Dabei ist das Modell nach Graaf auf Basis von empirischen Daten validiert und das R-Gibbs-Reaktormodell be-

schreibt das chemische Gleichgewicht nur in theoretischer Form. Aus diesem Grund gilt es zu prüfen, in wieweit das R-Gibbs-Modell vom Graaf-Modell abweicht. Um diese Frage zu klären, ist eine Simulationsstudie durchgeführt worden, welche in Abhängigkeit der Betriebstemperatur des Reaktors die Zusammensetzungen nach den verschiedenen Ansätzen bestimmt. Der Betriebsdruck wird in dieser Studie konstant bei 80 bar belassen. Es hat sich gezeigt, dass sowohl das ursprüngliche Modell nach Graaf [216] (1986) als auch das überarbeitete Modell [219] (2016) mit den Ergebnissen der Prozesssimulationen gut übereinstimmen. Die Zusammensetzungen der Hauptbestandteile (H_2 , H_2O , CO_2 und CH_3OH) weichen deutlich weniger als 2 % voneinander ab. Einzig der Stoffmengenanteil von CO wird von der Aspen Simulation nicht so gut dargestellt. Hier liegen die Abweichungen zwischen 6 und 8 %. Diese Abweichungen sind allerdings nicht gravierend, da CO in den betrachteten, erneuerbaren Szenarien lediglich einen Stoffmengenanteil von 0,6 % im Produktgas aufweist. Die vollständigen Daten zu dieser Untersuchung sind im Anhang aufgeführt; siehe Tabelle D.2. Das Ergebnis dieser Analyse ist, dass das R-Gibbs-Reaktormodell eine sehr gute Darstellung des chemischen Gleichgewichts ermöglicht und durch die simple Integration in den Prozesssimulationen auch verwendet werden sollte.

Nachdem nun das Reaktormodell validiert ist, kann eine Parametervariation Aufschluss über die Sensitivitäten der Leistungsgrößen des Reaktors bezogen auf die Betriebsbedingungen liefern. Hierfür wird die Frischgaszusammensetzung in den H_2 : CO_2 -Verhältnissen von 2:1 und 4:1 über einen Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und einen Druckbereich von 20 bis 100 bar variiert. Die Ergebnisse dieser Simulationsstudie sind in Abbildung 4.3 geplottet.

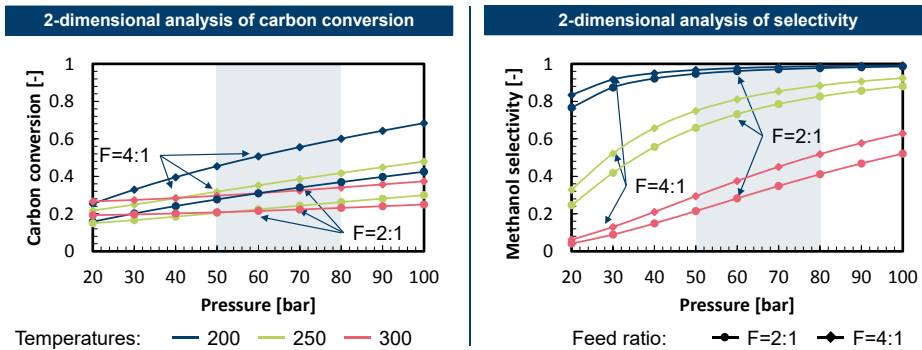


Abb. 4.3.: Thermodynamische Analyse der CO_2 -basierten Methanolsynthese in Abhängigkeit der Frischgaszusammensetzung, des Betriebsdruckes und der Betriebstemperatur

Aus Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass sowohl Temperatur als auch Frischgaszusammensetzung starken Einfluss auf die Umwandlung von CO_2 zu Methanol besitzen. Um die wirkenden Effekte zu zeigen, ist an dieser Stelle bewusst ein sehr großes Temperaturfenster von 200 bis 300 °C gewählt worden. Der Einfluss der Temperatur ist

an den gekoppelten Ergebnissen mit fester Zusammensetzung zu ermitteln. Hier zeigt sich eine Abweichung im CO_2 -Umsatz im beschriebenen Temperaturfenster von bis zu 31 %-pkt. ($F=4:1$). Bei geringerem H_2 -Überschuss sind die Unterschiede mit maximal 17,5 %-pkt. deutlich geringer. Der Einfluss des Betriebsdruckes ist an dieser Stelle linear im Bereich der typischen Synthesedrucke von 50 - 80 bar anzunehmen. Als zweite Größe in dieser Analyse wird die Selektivität der Umwandlung von CO_2 zu Methanol geführt. Hier zeigt sich der Einfluss der Temperatur besonders deutlich. Für die angegebenen niedrigen Referenztemperaturen von 200 °C ist die Selektivität nahezu unabhängig von der Frischgaszusammensetzung. Da schon ab einem Betriebsdruck von 50 bar Selektivitäten mit mehr als 95 % erreicht werden, ist der Druckeinfluss in diesem Bereich auch vernachlässigbar. Anders ist das Systemverhalten bei ansteigender Temperatur. Durch die erhöhten Temperaturen von 250 und 300 °C wird die Selektivität deutlich verringert. Die Spreizung durch die unterschiedlichen Frischgaszusammensetzungen sind nahezu konstant. Für den angesprochenen Analysepunkt von 50 bar können Selektivitäten im Bereich von 80 % für 250 °C und 30 % für 300 °C ausgemacht werden.

Zusammenfassend stehen diese Aussagen im Einklang mit den Prinzipien von Le Chatelier. Zu den vergleichbaren Analysepunkten in der Arbeit von Otto [133] sind Abweichungen bis maximal 1,7 %-pkt. feststellbar. Damit gelten die gezeigten Analysen als mit der Literatur verifiziert. Die Schlussfolgerungen aus dieser kurzen thermodynamischen Analyse sind die klar spezifizierten Abhängigkeiten der Umwandlung. An dieser Stelle ist der Einfluss der Betriebstemperatur besonders stark. Da in dieser Analyse allerdings keine Kinetik implementiert ist, bleibt es abzuwarten, inwieweit ein zufindener Trade-Off zwischen Gleichgewichtslage und Reaktionsgeschwindigkeit die gezeigten Charakteristiken verschiebt. Der Einfluss unterschiedlicher Frischgaszusammensetzungen wurde bestimmt und über einen weiten Betriebsraum analysiert. Im Allgemeinen kann hier festgehalten werden, dass eine Optimierung wohl eher durch geeignete Temperaturen und Drücke erfolgen muss, als durch variierende Frischgaszusammensetzungen, wobei hier gerade bei hohen Drücken Steigerungen um CO_2 -Umsatz erzielt werden könnten. Eine nicht in Abbildung 4.3 aufgeführte Simulationsreihe mit deutlich höherem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 10:1 zeigt, dass dieser Trend auch weiter fortgesetzt werden kann. Allerdings muss an dieser Stelle dann auch ein weitaus größerer Massenstrom an Wasserstoff im Prozess recycelt werden.

Aufbauend auf der Reaktormodellierung kann in Anlehnung an das von Grazia et al. [252] aufgezeigte Fließbild ein Modell für die CO_2 -basierte Methanolsynthese entwickelt werden. Dieses Fließbild vereinigt die Eduktbereitstellung -und kompression mit dem Reaktor und der Produktaufbereitung mittels Flashstufen und Kolonnen.

Das vollständige Prozessfließbild zu dem in dieser Arbeit genutzten Aspen Modell für die CO_2 -basierte Methanolsynthese zeigt Abbildung 4.4.

Alle Annahmen, Randbedingungen und Modelle sind ebenfalls im Anhang D zu finden. Das implementierte Modell adaptiert die grundlegende Verfahrensführung von Schemme [145, S.118]. Das entwickelte Modell erweiterte die Rezyklierungen durch eine zusätzliche Abgasnachbehandlung. Die Abgasnachbehandlung entnimmt kleine Mengen von ca. 0,1 % den Rezyklierströmen und verbrennt die verbleibenden Be-

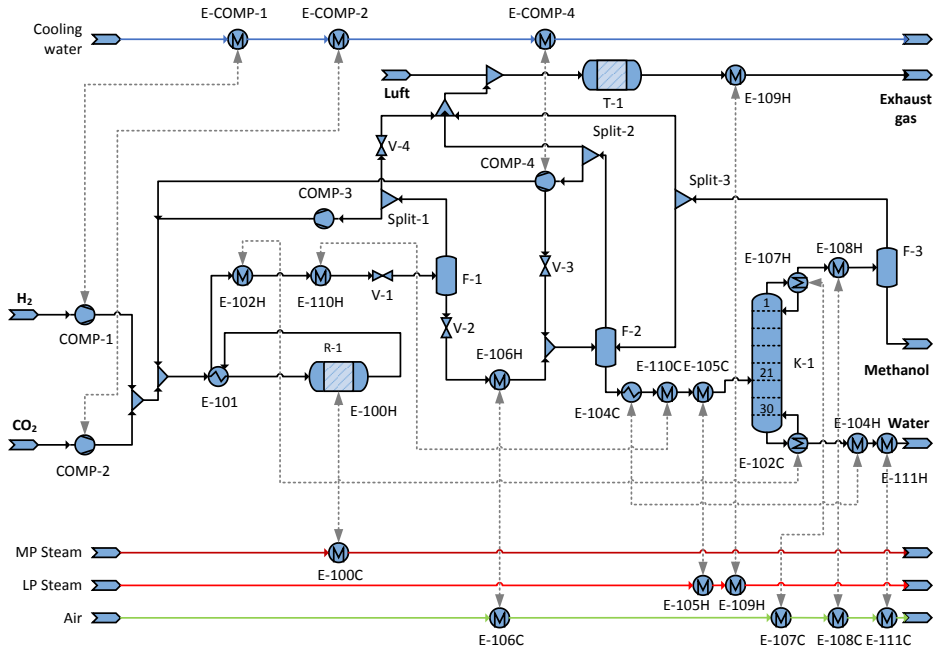


Abb. 4.4.: Fließbild des implementierten Aspen Plus Modells zur CO_2 -basierten Methanolsynthese mit Wärmeintegration; Randbedingungen: $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$, $T_R = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $p_R = 80\text{ bar}$

standteile zentralisiert durch einen Brenner T-1. Auf diese Weise wird verhindert, dass Nebenprodukte durch die Rezyklierungen im Verfahren angereichert werden. Damit stellt diese Erweiterung einen Schritt vom Konzept zur Realisierung einer solchen Anlage dar. Ein weiterer wesentlicher Unterschied betrifft die Auslegung des Produktionssystems. Schemme [145] geht in seiner Prozessanalyse von einem integrierten Verbundstandort aus, welcher durch ein Pipelinesystem mit H_2 und CO_2 versorgt wird. Dadurch werden typischerweise 30 bar als Eingangsdruck für die Edukte definiert. Dieser Arbeit setzt das Produktionssystem anhand der verbundenen Technologien zusammen, was einer direkten Kopplung entspricht. Aus diesem Grund liegt der Eingangsdruck für H_2 bei 10 bar und für CO_2 bei 1,5 bar. Durch diese unterschiedlichen Randbedingungen erhöht sich in dieser Prozessanalyse der Energiebedarf für die Kompression der Edukte erheblich im Vergleich zur Analyse von Schemme [145]. Des Weiteren zeigt Abbildung 4.4 die vorgenommene Wärmeintegration des Prozesses. Die einzelnen Wärmetauscher sind zur besseren Übersichtlichkeit in die kalten (*engl. cold, C*) und heißen (*engl. hot, H*) Seiten der Wärmeübertrager aufgeteilt. Die durch Abbildung 4.4 gezeigte Anordnung ist nur für den gegebenen Betriebspunkt gültig und wurde händisch erstellt. Weitere Details zur Wärmeintegration sind im Anhang D.2

angegeben. Aufgrund der hohen Übereinstimmung zwischen händischer und automatisierter Wärmeintegration durch den Aspen Energy Analyzer von 99,8 % werden für die Auswertung der Prozessanalyse die Ergebnisse des Aspen Energy Analyzers genutzt.

4.3.2. Prozessanalyse der CO₂-basierten Methanolsynthese

Die Prozesssimulationen unterliegen der bereits in Kapitel 3.1.4 beschriebenen IMPCA-Norm für Methanol. Das weltweit gehandelte Methanol muss den geforderten Anforderungen entsprechen und eine niedere Qualität würde zu einem Ausschluss vom Handel führen. Andererseits ist es so, dass verschiedene Nebenprodukte wie H₂O und höhere Alkohole in geringen Mengen akzeptabel oder teilweise sogar förderlich für die motorische Verbrennung sein können. Aus dieser Perspektive betrachtet wäre es sogar möglich eine niedere Qualität zu zulassen. Dennoch wird aus dem oben genannten Grund in dieser Arbeit an der IMPCA-Norm festgehalten. Die konkreten Anforderungen sind im Anhang und in Tabelle C.1 angegeben. Die Arbeiten von Otto [133] und Schemme [145] vernachlässigen die Bildung von Nebenprodukten. Eine Überprüfung inwieweit die Bildung von Nebenprodukten Einfluss auf die Produktqualität der Prozesssimulation besitzt steht somit aus. Tabelle 3.1 listet verschiedene Nebenprodukte der CO₂-basierten Methanolsynthese auf. Vor anderen Nebenprodukten ist die Bildung von höheren Alkoholen zu erwarten. Aus diesem Grund wird Ethanol als Stellvertreter für alle anderen Verunreinigungen ausgewählt um in die Prozesssimulationen implementiert zu werden. In einem ersten Schritt kann Ethanol als Produkt im Gibbsreaktor zugelassen werden. In dieser Modellierung wird die Bildung von Methanol nahezu vollständig unterdrückt und es werden nur Ethanol und Wasser gebildet. Diese Umwandlung spiegelt in keiner Weise das zu beschreibende Reaktionssystem wider. Leider lassen sich im Umkehrschluss keine weiteren Schlussfolgerungen aus diesem Modellierungsansatz ableiten. Daher muss in einem zweiten Schritt eine Parametervariation bezüglich des Ethanolgehaltes im Produktstrom des Reaktors ausgearbeitet werden. In diesen Fällen wird in den bekannten Produktstrom des R-Gibbsreaktors eine Menge von 50 ppm (S12) oder 390 ppm (S13) Ethanol beigemischt. Die Beimischung von Ethanol hat einen erheblichen Einfluss auf das Phasenverhalten in der Kolonne K-1. Die Phasengrenzen von Methanol und Wasser fallen durch die Zugabe von Ethanol deutlich enger zusammen, was den Betrieb der Kolonne K-1 und die Bereitstellung der Produkte in der gewünschten Qualität erschwert. Dieses Verhalten wird im Anhang in Abbildung D.5 durch die Darstellung der Konodendiagramme der Kolonne K-1 verdeutlicht. Die Kolonne K-1 wird mit Hilfe des NRTL-Modells berechnet, welches die Phasengleichgewichte auf Basis von empirischen Daten bestimmt. Dieser Modellierungsansatz ist gängig und typischerweise robust gegen unphysikalische Darstellungen. Letztlich besitzt dieses Verhalten einen maßgeblichen Einfluss auf den Energiebedarf der Kolonne K-1. Bei nahezu identischen Zielgrößen für die Reinheit der Produkte (sowohl Methanol als auch Wasser) steigt die interne Rezyklierung in der Kolonne K-1 von 1,2 auf 3,55. Im gleichen Zug steigt ebenfalls der thermische Energiebedarf der Kolonne K-1. Der thermische Energiebedarf steigt sogar soweit,

dass der gesamte Syntheseprozess sowohl für Fall 1 als auch Fall 2 nicht mehr genug Wärme für die Produktaufbereitung zur Verfügung steht. Üblicherweise werden bei der Methanoldestillation 3-Kolonnen eingesetzt und dadurch kann die Produktaufbereitung möglichst effizient gestalten werden. Auf die Implementierung einer solch komplexen Produktaufbereitung wird an dieser Stelle verzichtet. Als Fazit kann also aus diesen Untersuchungen geschlossen werden, dass die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von Ethanol, starken Einfluss auf die Prozessbewertung besitzt und somit unbedingt unterdrückt werden sollte. Hierfür werden geeignete Katalysatoren und Reaktorsysteme benötigt, die es ermöglichen die Synthese bei möglichst milden Reaktionsbedingungen ablaufen zu lassen. In den Großteilen der kinetischen Modelle zur Methanolsynthese wird die Bildung von Nebenprodukten vernachlässigt. Es ist aus Tabelle 3.1 zu erkennen, dass die Nebenprodukte der Methanolsynthese nicht einheitlich identifiziert werden. Zusätzlich kann die Abbildung der Mechanismen für die Bildung dieser Nebenprodukte nicht ausreichend genau in den Prozesssimulationen und CFD-Simulationen modelliert werden. Aus diesen Gründen gilt im folgenden die Prozessauslegung ohne Nebenprodukte als Referenzfall.

Eine Berechnung zur Effizienz der verschiedenen Betriebsstrategien erfolgt durch eine Simulationsstudie zur CO₂-basierten Methanolsynthese. Die Randbedingungen sind auf Basis der Arbeiten von Schemme [145] und Otto [133] gewählt und erweitert worden. Eine vollständige Zusammenfassung der Ergebnisse ist im Anhang dieser Arbeit abgedruckt; siehe Tabelle D.3. Die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Simulationsstudie sind in Abbildung 4.5 zusammengefasst.

Abbildung 4.5 veranschaulicht die Veränderung der elektrischen Energiebedarfe der Verdichter COMP-1, COMP-2, COMP-3 und COMP-4 im CO₂-basierten Methanolproduktionsprozess. Es zeigt sich, dass letztlich nur eine Veränderung des Betriebsdruckes an dieser Stelle einen deutlichen Unterschied bewirkt. Der hier getestete Bereich umfasst die Druckstufen 30 (S9), 50 (S1), 80 (S2), 100 (S3) und in Anlehnung an Belotti et al. [255] 140 bar (S8). Der Einfluss auf den PtF-Wirkungsgrad ist über die gesamte Simulationsstudie in Abbildung 4.5 zu erkennen. Die Energiebedarfe der Elektrolyse (ca. 86 %) und z. T. auch der CO₂-Abtrennung (ca. 11 %) dominieren im Vergleich zum Energiebedarf des Syntheseprozesses (3,3 - 6,2 %). Unterschiede werden deutlich, wenn die Wärmeintegration im gesamten Produktionsprozess analysiert wird. Der Syntheseprozess arbeitet bei allen Simulationen abgesehen von S13 exotherm und bietet somit die Möglichkeit Wärme zu exportieren. Die absorptionsbasierte CO₂-Abtrennung benötigt für die Regenerierung des Waschmittels Wärme auf einem Temperaturniveau von ca. 120 °C. Daher liegt der Schluss nahe, den Dampf aus dem Syntheseprozess auszukoppeln und der CO₂-Abtrennung zur Verfügung zu stellen. Um diese Art der Wärmeintegration zu untersuchen sind im unteren Teil der Abbildung 4.5 die aus den Prozessen exportierbaren Wärmemengen in Form von Dampfströmen bilanziert. Die verschiedenen Dampflevels werden im Anhang; siehe Abbildung D.6 eingeführt. Aus der Annahme, dass der Desorber mit 120 °C betrieben wird, kann abgeleitet werden, dass sowohl der Hochdruckdampf (250 °C) als auch der Mitteldruckdampf (175 °C) geeignet sind um diesen Verbraucher zu versorgen. Selbst der Niederdruckdampf könnte genutzt werden, falls eine Vorwärmstufe



Abb. 4.5.: Simulationsergebnisse der Prozessanalyse zur CO₂-basierten Methanolsynthese in Aspen Plus

integriert werden würde. Auf diese Weise kann unter den gewählten Randbedingungen von $e_{\text{CO}_2} = 3 \text{ MJ/kg}_{\text{CO}_2}$ ein Anteil der für die CO₂-Abtrennung notwendige Wärme von maximal 46,4 % intern gedeckt werden. Die ermittelten Verhältnisse stimmen gut mit den von Van-Dal et al. [267] bestimmten 46 % überein. Diese erweiterte Wärmeintegration ist also stark abhängig von den Prozessbedingungen und somit auch mit der Effizienz der Produktaufbereitung. Abbildung 4.5 zeigt ebenfalls, dass die Wärmeintegration zwischen Synthese und CO₂-Abtrennung einen deutlichen Unterschied im Wirkungsgrad der gesamten Produktionskette ausmachen kann. Die Differenzen der beiden Wirkungsgrade ergeben maximal bis zu 2,7 %-Pkt. Der höchste Wirkungsgrad in dieser Simulationsstudie wird durch Wärmeintegration mit 54,98 % erreicht. Als gängige Referenz für weitere Analysen wird an dieser Stelle aus Gründen der Vergleichbarkeit zum konventionellen Methanolprozess die Simulation mit einem Betriebsdruck von 80 bar ausgewählt, die einen Wirkungsgrad von 52,53 % bzw. 54,77 % (wärmeintegriert) erreicht.

Im Anschluss an die übergeordnete Prozessanalyse, müssen die Betriebsbedingungen des Reaktors näher charakterisiert werden. Als erste Analyse werden die Ein- und Auslassgaszusammensetzungen der Simulationsstudie miteinander verglichen.

Eine Zusammenstellung der Daten findet in Abbildung 4.6 statt.

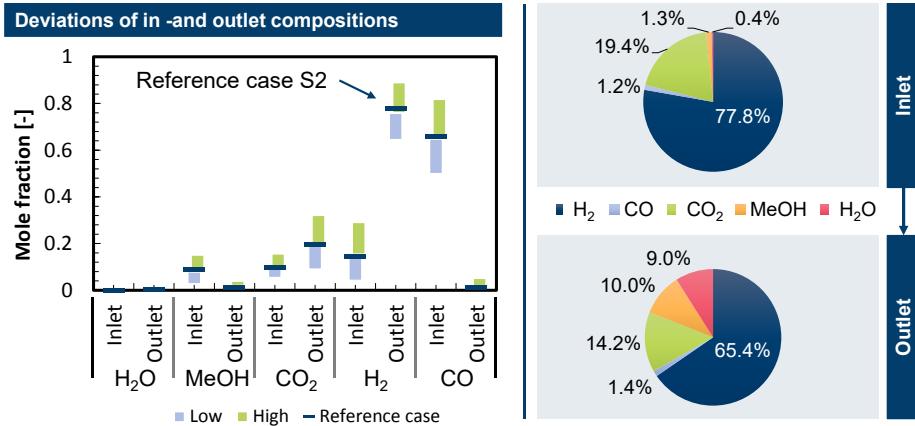


Abb. 4.6.: Links: Statistische Auswertung zur Prozesssimulationen der CO₂-basierten Methanolsynthese mit Fokus auf die Ein- und Ausgangszusammensetzungen des Reaktors. Rechts: Ein- und Auslasszusammensetzungen für den Referenzfall S2

Abbildung 4.6 zeigt eine große Bandbreite gerade im Bereich der beiden Edukte CO₂ und H₂. Dies ist nicht verwunderlich, da die Frischgaszusammensetzung in den Stufen 2:1, 4:1 und 10:1 variiert wird. Diese Unterschiede werden in den Schwankungen der Produkte gedämpft wider gegeben. Besonders interessant sind hier die Grenzen für Methanol und Wasser. Im Mittel wird der Stoffmengenanteil von Wasser auf 8,4 % und von Methanol auf 10 % im Produktstrom gesteigert. Die Maximalwerte dieser beiden Spezies liegen bei 15,1 bzw. 15,7 %. Solch hohe Anteile von Wasser im Produktgasstrom können signifikante Aktivitätsverluste für den Katalysator bedeuten (vgl. Kapitel C.1.1). Ein besonderes Verhältnis besteht für die Ein- und Ausgangszusammensetzungen von CO. In den hier simulierten Prozessen bleibt der Stoffmengenanteil von CO über die meisten Reaktionen relativ konstant. In diesen Fällen kann geschlussfolgert werden, dass das bereits über den Frischgasstrom den Reaktor eingeführte CO die WGS-Reaktion hemmt und bei den gegebenen Bedingungen keine weitere Umwandlung von CO₂ zu CO stattfinden kann. Der eingetragene Referenzfall trifft in vielen Fällen den Mittelwert der hier bestimmten Verteilungen der einzelnen Spezies. Damit ist dieser Referenzfall geeignet als Standardparametrisierung die wesentlichen Charakteristiken der Verteilungen in reduzierter Form wider zu geben. Die Ergebnisse dieser Studie charakterisieren die möglichen Betriebsfälle der Methanolreaktoren und die ausgearbeiteten Zusammensetzungen können als Eingangsgrößen in die CFD-Simulationen übernommen werden.

4.4. Analyse des Produktionssystems

Im Literaturteil wurden bereits die Grundlagen der Prozessbewertung beschrieben und die Signifikanz der Eingangsparameter bezüglich des Wirkungsgrades der Elektrolyse und der spezifischen Arbeit zur Abtrennung von CO_2 aus Rauchgasen betont. An dieser Stelle sollen die Einflüsse dieser beiden Parameter auf das aufgebaute Produktionssystem genauer analysiert werden. Im Zuge dieser Analyse stellt Abbildung 4.7 das durch diese beiden Parameter aufgespannte Kennfeld der Produktionsanlage dar.

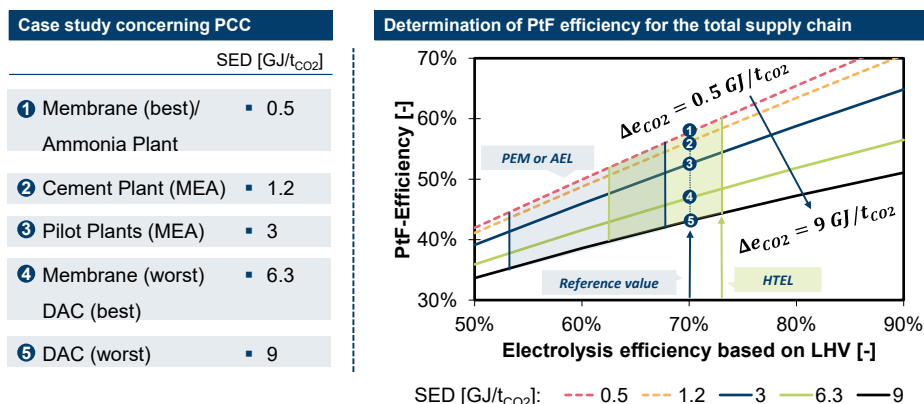


Abb. 4.7.: PtF-Wirkungsgrad eines Methanolproduktionssystems in Abhängigkeit von Elektrolysewirkungsgrad und spezifischer Arbeit zur CO_2 -Abtrennung (engl. specific energy demand, SED), DAC=engl. direct air capturing

Die Simulationsstudie variiert dabei die Effizienz der Elektrolyse in einem Bereich von 50 bis 90 % und analog die spezifische Arbeit zur CO_2 -Abtrennung von 0,5 bis 9 MJ/kg_{CO2}. Die in Abbildung 4.7 aufgezeigten Fallbetrachtungen richten sich dabei nach den in Kapitel 3.4.2 identifizierten Leistungsdaten. Zusätzlich werden diese Fälle durch die aktuell stark diskutierte Abscheidung aus der Umgebungsluft (engl. *direct air capture*, DAC) erweitert. Die Daten zur CO_2 -Abscheidung aus der Umgebungsluft stammen aus einem Patent der Firma Climeworks [268] und werden ebenfalls von Held et al. für die techno-ökonomische Analyse [269] herangezogen. Diese alternative Bereitstellung von CO_2 kommt mit deutlich erhöhtem Energiebedarf einher und somit schließen die best und worst-case Analyse der DAC die untere Grenze des in Abbildung 4.7 eingezeichneten Kennfeldes. Zu einem ähnlichen Schluss kommen Fröhlich et al. [270], die in ihrer LCA-Studie der Abtrennung von CO_2 aus Umgebungsluft höhere GWP zu ordnen als der Abtrennung aus Punktquellen. Mit deutlich verbesserten Wirkungsgraden schließen die Fallbetrachtungen zu den MEA-Pilotanlagen und der Kopplung zu industriellen Prozessen an die ersten beiden Fälle an. Mit sehr geringem Aufwand werden hier die CO_2 -Abtrennung aus einem Zementwerk und mit-

tels Membranen in der chemischen Industrie geführt. Mit dieser Fallbetrachtung sollte das gesamte Spektrum der CO₂-Bereitstellung eingeschlossen sein. Somit besitzt das identifizierte Leistungskennfeld eine allgemeine Bedeutung. Konsistent zu den in Kapitel 3.4.1 abgeleiteten Leistungsdaten der verschiedenen Elektrolysetechnologien werden in dieser Analyse für die alkalische und PEM-Elektrolyse ein Wirkungsgrad² von 68 % und für die Hochtemperaturelektrolse ein Wirkungsgrad von 72 % angenommen. Diese Grenzwerte schließen den Lösungsraum dieser Fallstudie. Besonders für die HT-Elektrolyse bestehen durch eine weitere Wärmeintegration Steigerungspotenziale. Schlussendlich führen alle diese Betrachtungen dazu, dass der Lösungsraum im schlechtesten Fall (DAC worst) einen PtF-Wirkungsgrad von ca. 34 % und im besten Fall (HTEL/ MEA best) einen Wirkungsgrad von ca. 73 % wieder gibt. Realistisch darstellbare Wirkungsgrade für das entwickelte Produktionssystem (MEA pilot plants, PEM) sind aus der Prozessanalyse mit ca. 52,5 % ablesbar. Schemme [145, S.190] gibt einen Wirkungsgrad von 57,6 %³ an. Die Möglichkeit zur Wärmeintegration wird in dem in Abbildung 4.7 gezeigten Kennfeld vernachlässigt. Wie bereits bei der Prozessanalyse beschrieben, können an dieser Stelle noch weitere Potenziale erschlossen werden. In Abhängigkeit der Randbedingungen und letztlich der Position in diesem Kennfeld können Wirkungsgradgewinne von bis zu 2,6 %-pkt. durch eine Wärmeintegration zwischen Syntheseeinheit und CO₂-Abtrennung erzielt werden. Aus den in diesem Kapitel beschriebenen Prozesssimulationen kann eine Reihe von Schlussfolgerungen abgeleitet werden.

- Als Basis für die Prozessbewertung der aufgebauten Produktionskette ist zunächst die Abscheidung von CO₂ aus industriellen Rauchgasen mittels Prozessanalysen bewertet worden. Es konnte ein repräsentatives Intervall von 3,4 bis 3,05 MJ/kg_{CO₂} für den Energiebedarf identifiziert werden. Weitere Optimierungsmöglichkeiten in Form von innovativen Waschmitteln sind bereits gegenwärtig verfügbar und können diesen Bereich signifikant reduzieren. Letztlich wurde für die Versorgung von CO₂ aus industriellen Quellen ein Basisparameter von 3 MJ/kg_{CO₂} für die Prozessbewertung ausgewählt.
- Als wichtige Grundlage für die Reaktormodellierung ist der Prozess der CO₂-basierten Methanolsynthese vollständig abgebildet worden. Auf Basis einer Parametervariation konnten Betriebsbereiche für Reaktoren in einem solchen Prozess identifiziert werden. Die Spannweite der Betriebsbedingungen umschließt teilweise große Intervalle, sodass für die CFD-Simulationen nicht alle Bedingungen getestet werden können und ein stellvertretender Parametersatz (S2) ausgewählt wurde.

²bezogen auf den unteren Heizwert

³Vorliegende Gründe wurden bereits im Kapitel 4.3.1 beschrieben. Größte Einflussfaktoren sind u. A. die höheren Kompressorleistungen, da die Edukte mit niedrigere Eingangsdrücke in die Prozesse eingeleitet werden. Zweiter Grund ist der geringe Verlust an Edukten durch die Abgasnachbehandlung.

- Die Prozessbewertung umfasst dabei den idealisierten Prozess und die Erweiterung durch die Bildung von Nebenprodukten. Die Bildung von Nebenprodukten wurde durch Ethanol abgebildet und zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Wärmebilanz des Prozesses. Da die Bildung von Nebenprodukten nicht anhand von Literaturwerten eindeutig spezifiziert werden konnte und die Möglichkeit durch eine Reduktion der Produktqualität diese Effekte zu verringern besteht, wird der idealisierte Prozess ohne Nebenprodukte weiterhin als Referenz betrachtet.
- In Kohärenz zur Modellierung erfolgt die Prozessbewertung für den idealisierten Methanolprozess. Hierfür wurde das Kennfeld der Wirkungsgrade der gesamten Produktionkette in Abhängigkeit der eingesetzten Technologien bestimmt. Diese gesamte Breite des Kennfeldes liegt mit gegenwärtig verfügbaren Technologien bei 35 bis 58 %. Das ausgewählte Referenzsystem bestehend aus einer absorptionsbasierten CO₂-Abscheideeinheit (MEA) an einem Kraftwerk und einer PEM-Elektrolyse erreicht einen PtF-Wirkungsgrad von ca. 52,5 %. Damit wurde gezeigt, dass eine effiziente Energiespeicherung durch die Synthese von Methanol möglich ist.

5. Reaktormodellierung für die Synthese von Methanol

Die in Kapitel 4 gezeigten Prozesssimulationen haben das vorliegende Referenzsystem sowie die Randbedingungen für den Betrieb der Synthesereaktoren definiert. Daher erfolgt in diesem Kapitel der Übergang zur Modellierung der Methanolsynthesereaktoren, was letztlich dem Fokuspunkt dieser Arbeit entspricht. Für die Modellierung der Synthesereaktoren müssen u. A. die Modellierungsansätze für die Strömungsmechanik (CFD), Reaktionstechnik und Sonderfunktionen - je nach Reaktortyp - zusammengeführt werden. Diese Zusammenführung entwickelt integrale Reaktormodelle, welche alle relevanten Eigenschaften für die Auslegung der Reaktoren in sich vereinigen. Zur Verbesserung der Verständlichkeit der wirkenden Abhängigkeiten der genutzten und entwickelten Submodelle mit dem übergeordneten, integralen Reaktormodell, wird das integrale Reaktormodell in den folgenden Ausführungen vorangestellt. Im Anschluss werden dann die einzelnen Submodelle genau beschrieben. Eine schematische Darstellung der Wechselwirkungen findet in Abbildung 5.1 statt.

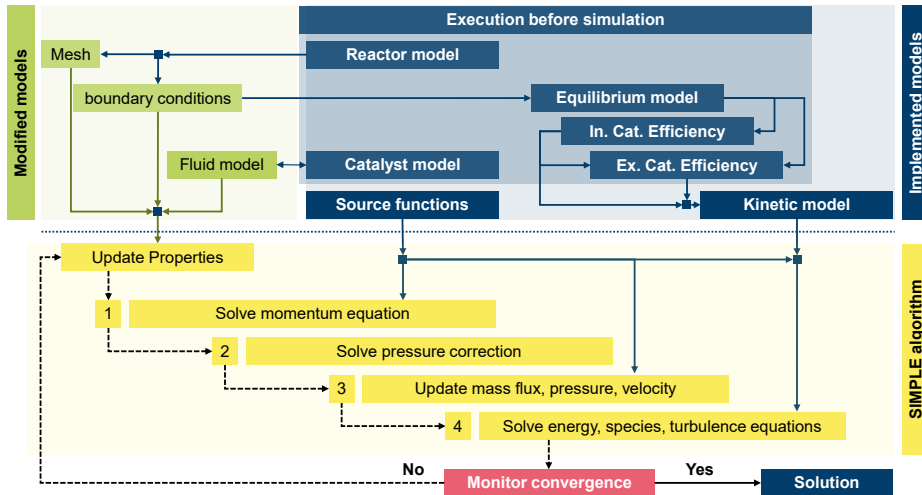


Abb. 5.1.: Darstellung des integralen Reaktormodells mit allen Beziehungen zu den entwickelten Submodellen sowie des SIMPLE-Algorithmus

Um Abbildung 5.1 richtig zu verstehen, muss auf die verschiedenen Ebenen der

Modellierung hingewiesen werden, welche durch die Farbgebung der Darstellung impliziert wird. Die Ebenen der Modellierung umfassen im Rahmen dieser Arbeit völlig neu aufgesetzte Modelle (blau), von ANSYS Fluent zur Verfügung gestellte und vom Anwender modifizierte Modelle (grün) und den klassischen SIMPLE-Algorithmus der CFD-Simulationen (gelb). Die Schritte des SIMPLE-Algorithmus laufen in diesem Zusammenhang vom Benutzer unverändert unter den definierten numerischen Randbedingungen ab. Eine detaillierte Beschreibung dieser Schritte ist bereits in den Grundlagen (Kapitel 2.5.4) erfolgt, wird aber innerhalb dieses Kapitels nochmals präzisiert. Die modifizierten Modelle umfassen in der Software verfügbare Modelle, welche durch Parametrisierung oder Auswahl von spezifischen Submodellen verändert werden. Die blauen Elemente in Abbildung 5.1 zeigen die in dieser Arbeit entwickelten Modelle, welche zum großen Teil außerhalb der Simulation gelöst werden. Diese Modelle bilden den Kern der selbstständigen Modellierung dieser Arbeit. Die einzelnen Bausteine erhalten im weiteren Verlauf der Arbeit untergeordnete Kapitel für eine genaue Beschreibung (siehe Kapitel 5.2). An dieser Stelle soll der allgemeine Ablauf einer Simulation die Wechselwirkungen unter den Submodellen verdeutlichen. Zu Beginn einer Simulation muss ein entsprechendes Reaktormodell (hier: *engl. Reactor model*) entwickelt werden. Dieses Modell beinhaltet u. A. die geometrischen Dimensionen sowie vereinfachende Annahmen der Reaktoren. Auf Basis von diesem Reaktormodell kann dann ein Rechengitter (hier: *engl. Mesh*) erzeugt werden. Für diesen Schritt wird wahlweise das ANSYS Fluent interne Meshing Tool oder für die Blasensäulenreaktoren das Programm ICEM für die Erstellung von Butterfly-Rechengittern genutzt. Zusammen mit dem Reaktormodell müssen Start- und Randbedingungen (hier: *engl. Boundary conditions*) definiert werden. Diese initialen Bedingungen werden dann von dem Gleichgewichtsmodell (hier: *engl. Equilibrium model*) genutzt, um in einer iterativen Berechnungsschleife die Gleichgewichtszusammensetzungen für den definierten Fall zu bestimmen. Diese Zusammensetzungen werden für die Berechnung der internen und externen Katalysatorwirkungsgrade benötigt. Diese beiden Faktoren werden in die Berechnung der volumetrischen Reaktionsrate durch das kinetische Modell (hier: *engl. Kinetic model*) mit einbezogen. Das kinetische Modell wird dabei für jede Zelle in jedem Iterationsschritt während der Simulation aufgerufen und wirkt so direkt auf die Simulation ein. Gemeinsam mit möglichen Quelltermen (hier: *engl. Source functions*) nimmt das kinetische Modell dabei Einfluss auf die Bilanzierung der Energieerhaltung und der Spezies im vierten Schritt des SIMPLE-Algorithmus. Je nach Art der dargestellten Quellen und Senken kann das Submodell der Quellen und Senken auch auf die Massenerhaltung (3. Schritt) und oder Momentenerhaltung (1. Schritt) einwirken. Letzlich besitzen auch die Start- und Randbedingungen Einfluss auf Berechnung der Lösung. Für die Darstellung von Reaktoreigenschaften im Katalysator und den inerten Ein- und Auslaufzonen wird ein Strömungsmodell (hier: *engl. Fluid model*) benötigt. Die Katalysatoreigenschaften werden im einfachsten Fall durch ein pseudo-homogenes Katalysatormodell angenähert. Damit ist das integrale Simulationsmodell der Synthesereaktoren dieser Arbeit beschrieben und im Folgenden werden nun in Analogie zum Ablauf der CFD-Simulationen die einzelnen Submodelle genauer dargestellt.

5.1. Reaktormodelle für die CO₂-basierte Methanolsynthese

Als Start der Simulationen kann die Entwicklung der Reaktormodelle angesehen werden. Aus diesem Grund werden diese wesentliche Bestandteile der Simulationen zu Beginn der Modellbildung als Grundlage beschrieben. Als Grundlage für die Auswahl geeigneter Reaktorkonzepte dienen an dieser Stelle die Ergebnisse der Literaturstudie (siehe Kapitel 3). In Kurzfassung werden an dieser Stelle die Begründungen für die folgenden Untersuchungen zu den einzelnen Reaktorkonzepten durch Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1.: Übersicht über die in dieser Arbeit analysierten Reaktorkonzepte

Reaktorkonzept	Begründung für die Auswahl
Quenchreaktor (QR)	QR besitzt den größten Marktanteil.
Lurgi-Reaktortyp (LR)	LR besitzt den zweitgrößten Marktanteil. Isotherme Prozessführung (vgl. adiabatisch)
Mitsubishi Superconverter (MSC)	Funktionsintegration: Interne Frischgasvorwärmung
Membranreaktor (MR)	Innovative in-situ Wasserabscheidung hilft bei der Überwindung von Hemmnissen der Reaktionskinetik.
Wirbelschichtreaktor (FBR)	Überwindung von Stofftransportlimitierungen durch Konvektion in der Wirbelschicht kann konventionelle Reaktionsbeeinträchtigungen verringern.
Blasensäulenreaktor (SBCR)	Ermöglicht durch Bindung von Produkten eine deutlich höhere Per-Pass-Umwandlung als konventionelle Reaktoren.
Mikroreaktoren (MiR)	Innovativer Ansatz für eine dezentrale Energieversorgung.

Gewisse Randbedingungen gelten für alle Reaktormodelle, sodass diese Annahmen an dieser Stelle zentral für alle Reaktoren beschrieben werden können. Bei allen Reaktoren wird der Einfluss der Unterstützungsstruktur der Katalysatorpellets im Festbett (*engl. support grid*) vernachlässigt. Im Allgemeinen besitzt die Unterstützungsstruktur nur sehr geringen Einfluss auf die Strömung oder z.B. den Druckverlust im Reaktor. Die Reaktoren können nur über die explizit beschriebenen Flächen Wärme mit der Umgebung austauschen. Ein- und Auslassrohre leiten keine Wärme aus dem Reaktor ab (adiabatisch gegenüber der Umgebung). Diese Annahme kann mit der Vorstellung gerechtfertigt werden, dass in einem stationären Betriebspunkt die Anschlussrohre an die Reaktoren dieselbe Temperatur wie der Reaktor aufweisen und somit keine Temperaturdifferenz für den Wärmetransport zur Verfügung steht. Die quasi-isothermen Reaktoren besitzen eine feste Wandtemperatur in der katalytischen Zone um die Reaktionsbedingungen konstant zu halten. Diese Randbedingung beruht

auf der Annahme, dass die Reaktoren mit Dampf gekühlt werden, welcher durch latente Wärmeübertragung isotherm die Wärme aus der Reaktionszone abführen kann. Bezogen auf die Vergleichbarkeit aller Reaktorkonzepte ist die Annahme der perfekten Durchmischung der Frischgasströmung bei Eintritt in die Reaktoren die einzige wirklich sinnvolle Annahme¹. Da nun der Umfang der Analysen definiert ist, können die einzelnen Reaktormodelle vorgestellt werden.

Die Dimensionierung der Reaktoren muss sich an dem beschriebenen Referenzsystem orientieren (siehe Kapitel 4.1). Die in dieser Arbeit ausgeführten Reaktormodellierung haben aus diesem Grund den Anspruch die Reaktoren in einem industriellen Maßstab darzustellen. Da wechselnde Leistungsfaktoren der Reaktoren zu unterschiedlichen Syntheseleistungen führen ist es an dieser Stelle nicht sinnvoll die geforderte Syntheseleistung vorzugeben. Alternativ wird über das in die Reaktoren eingebrachte Katalysatorvolumen eine Normierung der Reaktoren erzielt, welche eine feste Dimensionierung der Reaktoren ermöglicht. Die eingesetzte Katalysatormenge wird dem industriellen Methanolreaktor in Shiraz [41], [155] entnommen und durch verschiedene Maßnahmen auf die einzelnen Reaktormodelle übertragen, so werden z. B. die Quenchstufen des Reaktors so dimensioniert, dass in der Gesamtheit die gleiche Katalysatormenge wie in 2963 Einzelrohren des Lurgireaktors vorliegt. In die Dimensionierung der Festbettreaktoren integriert sind Ein- und Auslaufzonen, welche pauschal für alle Festbettreaktoren mit 300 mm angenommen werden. Eine kurze Diskussion zur Auslegung der Ein- und Auslasszonen ist im Anhang zu finden (siehe Kapitel E).

Im Gegensatz zu den Festbettreaktoren orientiert sich die Auslegung der Mehrphasenreaktoren an den zu zugrundeliegenden experimentellen Arbeiten um auf diese Weise vergleichbare Randbedingungen für die strömungsmechanischen Analysen zu bilden. Daher sind die Modelle des Wirbelschicht- und des Blasensäulenreaktor von der zuvor beschriebenen Dimensionierungsstrategie ausgenommen.

5.1.1. Modell des Quenchreaktortyps

Für die Entwicklung des geometrischen Modells des Quenchreaktors (QR) ist das Verhältnis aus Länge zu Durchmesser von 2:1 maßgeblich [154]. Der gesamte Reaktor umfasst die relevanten Zonen Ein- und Auslass, fünf Katalysatorbetten und vier Quenchstufen. Die einzelnen Quenchstufen sind mit einer einheitlichen Länge von 0,02 m ausgestattet. Die restliche Länge des Reaktors wird durch die Katalysatorbetten geschlossen. Die Aufteilung zwischen den einzelnen Betten wurde von Alarifi et al. [149] adaptiert. Alle Dimensionen des Quenchreaktormodells sind in Abbildung 5.2 eingetragen.

In Abbildung 5.2 sind spezifische Vereinfachungen für das Reaktormodell des Quenchreaktors eingeführt. Deutlich zu erkennen ist, dass die äußere Form des Reaktors durchgängig zylindrisch geformt ist. Im Originalreaktor führt ein Einlassstutzen kon-

¹Die Annahme einer inhomogenen Strömungsverteilung führt letztlich neue Unsicherheiten in die Simulationsstudien ein, welche die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränkt.

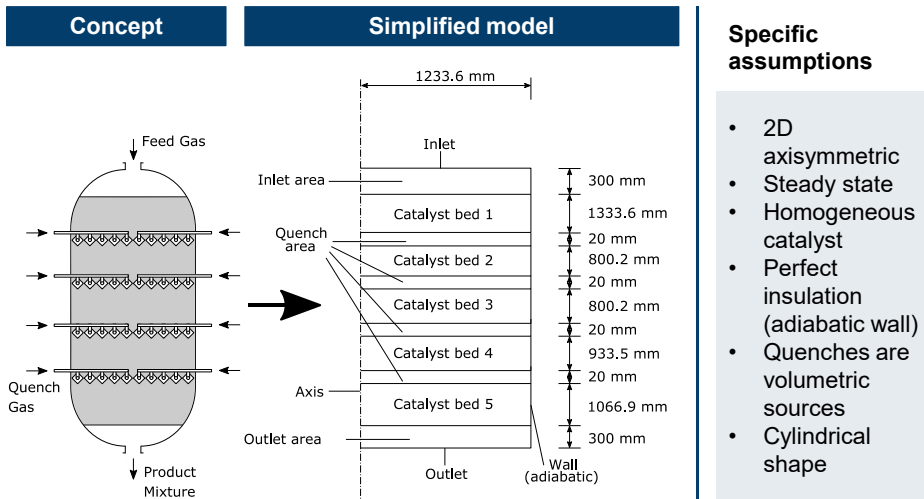


Abb. 5.2.: Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Quenchreakortyp, Grundlagen der Geometrie sind von Hartig und Keil [154] sowie Alarifi et al. [149] adaptiert (nicht maßstabsgerecht)

kav auf die volle Breite des Reaktors. Diese Formgebung muss eine Gleichverteilung der Strömung über den Reaktorquerschnitt realisieren. Um das Reaktorkonzept zu überprüfen ist dieser Aspekt zu vernachlässigen, sollte aber für den Fall einer spezifischen Anwendung des Quenchreaktors sorgfältig geprüft werden. An diese Vereinfachung schließt sich die Befüllung des Katalysatorbettes der ersten Stufe an. Im Reaktorkonzept ist zu sehen, dass das Katalysatorbett bereits im konkaven Reaktorkopf integriert ist. Im Reaktormodell sind die Reaktorbetten in die einheitliche zylindrische Form eingebunden. Diese Vereinfachung beeinflusst durchaus die Reaktionsführung des Reaktors, da so im ersten Teil des Reaktors spezifisch mehr Katalysatorvolumen zur Verfügung steht. In der Literatur [148]–[150], [173] sind zu diesem Punkt verschiedene bzw. keine Dimensionsangaben zu finden. Die getroffene Vereinfachung gilt vor diesem Hintergrund als eine geeignete Annahme. Zusätzlich ist die Reaktionszone zu Beginn des Quenchreaktors relativ kalt und somit katalytisch inaktiver als der Rest des Reaktors. Für die untere Seite des Reaktors (letztes Katalysatorbett) gilt ein ähnliches Verhalten. Hier ist das Gasgemisch auf einer hohen Temperatur und nahe dem Gleichgewichtszustand, sodass dieser Bereich im Vergleich zum Rest des Reaktors eine geringe Aktivität besitzt.

Eine weitere große Vereinfachung für das entwickelte Reaktorkonzept beruht auf der Vernachlässigung der Geometrie der Quenchstufen. Die Ausführung der Quenchstufen erfolgt im Modell über voll symmetrische volumetrische Quellterme. Auf diese Weise wird eine Gleichverteilung im Reaktor sichergestellt. In der Realität erfolgt das Quenchen über ein komplexes Verteilungssystem im Reaktor und die Injektion

mit verschiedenen Düsen. Die Betrachtung des Mischverhaltens im Reaktor steht an dieser Stelle nicht im Vordergrund der Untersuchungen. Es wird davon ausgegangen, dass technische Lösungen für eine hervorragende Qualität der Gemischbildung zur Verfügung stehen. Bezogen auf den Druckverlust im gesamten Reaktor, besitzen die Quenchstufen nach den Katalysatorbetten nur eine untergeordnete Rolle. Die Annahme, dass der Reaktor als adiabat gegenüber seiner Umgebung zu betrachten ist, stützt sich auf die Erkenntnisse von de Klerk [271]. De Klerk [271] bestimmt einen Wärmeverlust in einem adiabaten Fischer-Tropsch-Reaktor von ca. 1 W/m^2 .

Für die Simulation des Quenchreaktors und insbesondere der einzelnen Quenchstufen wird auf das „Quellen und Senken“-Submodell zurückgegriffen, welches durch eine Funktion die Massenströme der Quenchstufen definiert. Dabei steht diese Funktion (UDF) in Wechselwirkung mit dem SIMPLE-Algorithmus der Strömungssimulationen. Die genutzten Schnittstellen sind in der folgenden Abbildung 5.3 eingetragen.

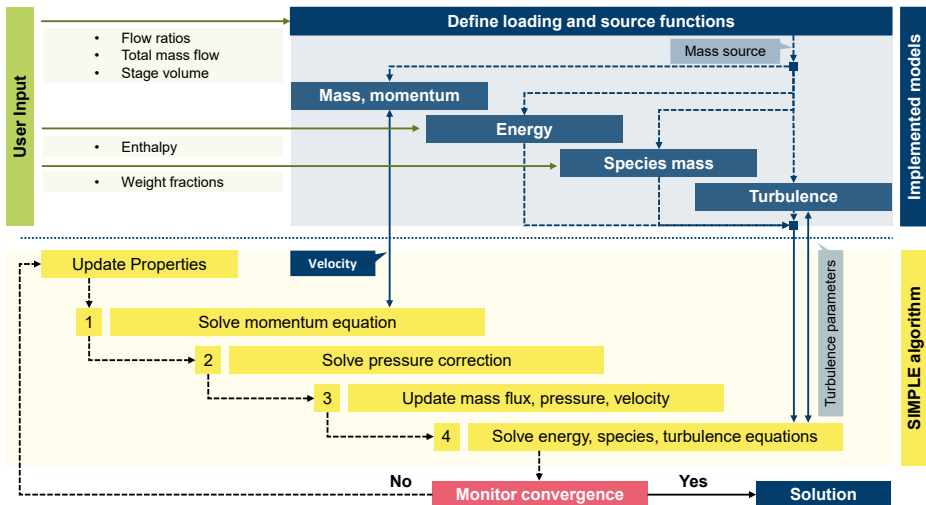


Abb. 5.3.: Flussdiagramm zur UDF des Quenchreaktors

Der Quellcode zu dieser Funktion ist dieser Arbeit angehängt (Kapitel E.3.1). Der Anwender muss für die Quenchfunktion zunächst die Massenstromverhältnisse zwischen den einzelnen Quenchstufen, den gesamten Massenstrom und die Volumen der Quenchstufen definieren. Mit diesen Eingaben werden die volumetrischen Quellterme für das CFD-Modell durch die Funktion berechnet (ein Quellterm pro Quenchstufe). Die Quellterme werden dann über Speicherstände (*engl. user-defined memories*) für jede Zelle abgespeichert und während der Simulation ausgelesen. Für jeden Quellterm wird bei jeder Iteration die Quenchfunktion aufgerufen. Für jede Bilanzierungsgröße (Masse, Energie, Turbulenz) wird der jeweilige Quellterm mit dem volumetrischen Massenstrom skaliert. Die Quellterme wirken so auf die Bilanzierungen des SIMPLE-Algorithmus bzw. die Navier-Stokes Gleichungen (2.5.1) ein. Als Beispiel wird für

die Transportgleichungen der Turbulenz die bestehenden Werte für k und ϵ mit dem volumetrischen Massenstrom skaliert und überschrieben. Dies stellt eine besondere Vereinfachung dar, da so k und ϵ nicht mehr von der Temperatur, dem Druck oder der Geschwindigkeit des Quenchstromes abhängig sind. Dies ist eine gültige Annahme, da die Turbulenz in den Quenchstufen eines Quenchreaktors zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches eingesetzt wird und durch dieses Vorgehen eine sehr homogene Verteilung erreicht werden kann. Im Anschluss zu diesem Aspekt, werden durch die Auslesung und Übernahme der Geschwindigkeit keine Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den Quenchströmen und der Reaktorströmung zugelassen. Die Temperatur der Quenchstufe muss über die Vorgabe der Enthalpie der Quenchströmung manuell vorgegeben werden. Im Regelfall stimmen die Zusammensetzungen der Quenchströme mit der Zusammensetzung des Frischgases überein. Bestimmte Fälle erfordern allerdings eine Anpassung, so nutzen z.B. Alarifi et al. [149] reines CO₂, um in unterschiedlichen Stufen zu Quenchen und so den Quenchreaktor zu optimieren. Der Anwender kann in diesem Fall die Gewichtsanteile der Simulation vorgeben, was in der Bilanzierung der einzelnen Spezies berücksichtigt wird.

5.1.2. Modell des Lurgireaktortyps

Wie bereits in Kapitel 3.1.5.2 beschrieben, ist der Lurgireaktortyp ein Rohrreaktor mit einem Festbett als Katalysator. Für den Ein- und Auslauf werden zwei entweder leere oder inerte Schüttungen in das Rohr eingebracht. Für das Reaktormodell wird die Wand der katalytischen Zone mit Wasserdampf gekühlt, wobei die Wände der beiden Ein- und Auslasszonen als adiabat angesehen werden (vollständige Isolation). In dieser Arbeit wird der Aufwand für die Modellierung der Rohrreaktoren im Allgemeinen reduziert, indem anstatt des gesamten Reaktors (mehrere Tausend Einzelrohre) nur ein einzelnes Rohr mit Symmetrieebene simuliert wird. Das entsprechende CAD-Modell des Lurgireaktors ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

Die Abmaße des Reaktors wurden aus den Veröffentlichung von Samimi et al. [41] und Suzana et al. [155] entnommen und orientieren sich an den Abmaßen eines kommerziellen Methanolsynthesereaktors in Shiraz. Diese Größengabe entspricht dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Ansatz dieser Arbeit. Durch die Ausführung des Synthesereaktors im industriellen Maßstab - hier im Einzelrohr - kann durch eine simple Skalierung der Anzahl der Rohre eine Maßstabsvergrößerung erzielt werden. Die Länge der katalytischen Zone ist mit 7 m ein typisches Beispiel für die Dimensionen von industriellen Reaktoren.

5.1.3. Modell des Mitsubishi-Superconverter-Reaktortyps

Der Mitsubishi-Superconverter-Reaktor (MSC) stellt eine Erweiterung des klassischen Lurgireaktors dar. Durch die Anordnung von zwei konzentrischen Rohren ist es möglich das Frischgas vor dem Eintritt in die Reaktionszone intern mit Reaktionswärme vorzuwärmen. Auf diese Weise werden die Wärmeübertrager vor und nach dem Reaktor in den Reaktor integriert (vgl. Abbildung 4.4). Für die Modellbildung zu

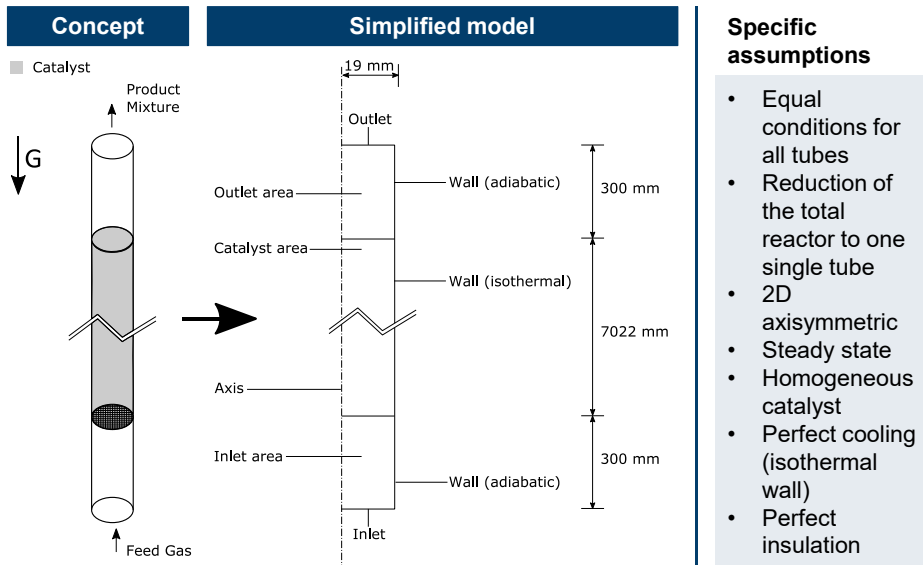


Abb. 5.4.: Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Lurgireaktortyp, Grundlagen der Geometrie sind Samimi et al. [41] und Suzana et al. [155] entnommen (nicht maßstabsgerecht)

diesem Reaktortyp wird der gesamte Reaktor - wie auch beim Lurgireaktor - durch ein einzelnes Doppelrohr abgebildet. Das entwickelte Reaktormodell zum Mitsubishi-Superconverter ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die Dimensionen des Mitsubishi-Superconvertermodells sind so gewählt, dass die Raumzeitgeschwindigkeit in der geometrisch veränderten Reaktionszone im Vergleich zum Lurgi konstant gehalten werden kann. Bei dieser Auslegung wird der Effekt der Vorwärmung und der volumetrischen Ausdehnung und somit der erhöhten Geschwindigkeit im Reaktor vernachlässigt. Auf diese Weise kann ebenfalls sichergestellt werden, dass im Vergleich zum Lurgireaktor das gleiche Katalysatorvolumen zur Verfügung gestellt werden kann. Die Wand des Innenrohres wird in der Geometrie durch eine eigene Zone mit theoretischer Wandstärke definiert, d.h. im CAD-Modell beschreibt eine Grenzlinie die Wand und für die Berechnung der Wärmeübertragung wird eine Stahlwand mit einer Stärke von 3 mm angenommen. Diese Vereinfachung reduziert die Anzahl an notwendigen Zellen deutlich und beschleunigt somit die Berechnung erheblich. Der Wärmeübergang wird dabei durch ein Drei-Zonenmodell (2-Grenzschichten in den Fluiden und Wärmeleitung in der Wand) angenähert.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem implementierten Modell und dem realen Reaktorkonzept des Mitsubishi-Superconverters ist die Vermischung aller Ströme nach der Vorwärmung und vor dem Eintritt in die Reaktionszonen. Da im Modell nur ein einzelnes Doppelrohr abgebildet wird, muss das Innenrohr durch einen Formabschluss

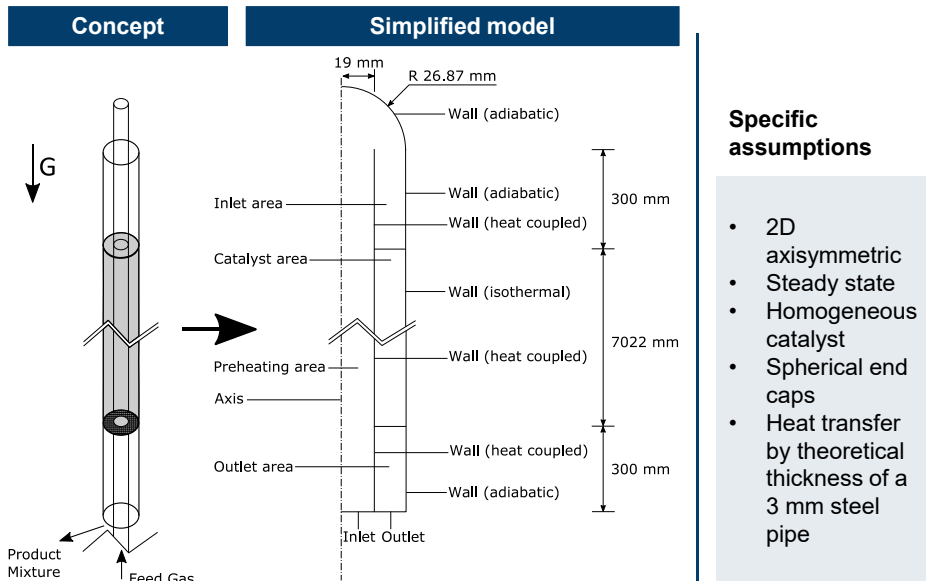


Abb. 5.5.: Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Mitsubishi-Superconverter-Reaktortyp (nicht maßstabsgerecht)

direkt mit dem Außenrohr verbunden werden. Über die Annahme, dass alle Rohre im realen Reaktor gleich durchströmt werden, kann diese Vereinfachung durch die Erhaltungsgleichung des Massenstroms gerechtfertigt werden. Die Einlaufzone vor der Reaktionszone stellt sicher, dass vor Eintritt in den Katalysator eine homogene Pfropfenströmung ausgebildet wird.

5.1.4. Modell des Membranreakortyps

Da Membranreaktoren für die Methanolsynthese aktuell nicht im industriellen Einsatz sind, wird das von Farsi und Jahanmiri [189] beschriebene Doppelrohrkonzept für den in dieser Arbeit simulierten Membranreaktor adaptiert. Die Dimensionierung erfolgt in Analogie zur Auslegung des Mitsubishi-Superconverters (Doppelrohraufbau mit den selben Größen). Das vorgestellte Reaktorkonzept und das entwickelte CAD-Modell des Membranreaktors werden durch Abbildung 5.6 verdeutlicht.

In Analogie zur Dimensionierung des Mitsubishi-Superconverters ist die Wand im Innenrohr des Reaktors sowohl im Ein- und Auslassbereich als auch im Bereich der Membran mit einer theoretischen Wandstärke von 3 mm in das Simulationsmodell integriert. Das Material besitzt die typischen Eigenschaften von Stahl, was letztlich nur Einfluss auf die Wärmeübertragung im Reaktor hat. Gleichzeitig werden die Randbedingungen der Simulation so gesetzt, dass das Spülgas (*engl. sweep gas*) mit derselben Temperatur wie der Wasserdampf zur Kühlung des Reaktors in den Reaktor einge-

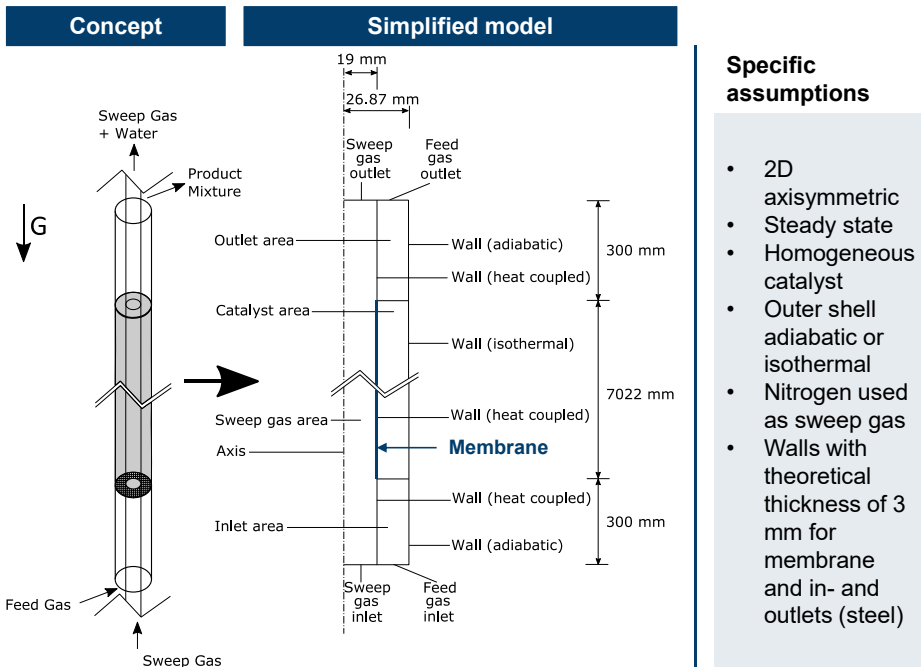


Abb. 5.6.: Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Membranreakortyp (nicht maßstabsgerecht)

leitet wird. Durch diese Randbedingungen sollte das Spülgas das Frischgas vor dem Eintritt in die Reaktionszone vorwärmen und letztlich im weiteren Verlauf des Reaktors keine Temperaturgradienten zum Rest des Reaktors aufweisen, sodass keine Wärmeübertragung über die Membran stattfinden kann. Desweiteren sind die Strömungsgeschwindigkeiten des Frischgases und des Spülgases identisch.

Die Besonderheit des Membranreaktors liegt in der semipermeablen Membran, welche vor allem Wasser aus der Reaktionszone abführen kann. Die für diese Berechnung notwendige Funktion wird im folgenden detailliert beschrieben. Abbildung 5.7 zeigt die Berechnungsschritte sowie die Eingabe- und Ausgabebeziehungen der Membranfunktion.

Wie auch schon für den Quenchreaktor ist auch für den Membranreaktor der entsprechende Quellcode der Modellierung im Anhang (siehe Kapitel E.3.2) aufgeführt. Für die Beschreibung des Stofftransportes über die semipermeable Membran werden alle notwendigen Parameter aus den an der Membran anliegenden Zellen (fC1 und fC0) ausgelesen. Die benötigten Parameter sind z.B. Massenanteile, der Druck, Zellvolumen und Normalenvektor der Zellen. In Adaption von Rohde et al. [185] kann der Stofftransport nach Gleichung 5.1 und 5.2 bestimmt werden.

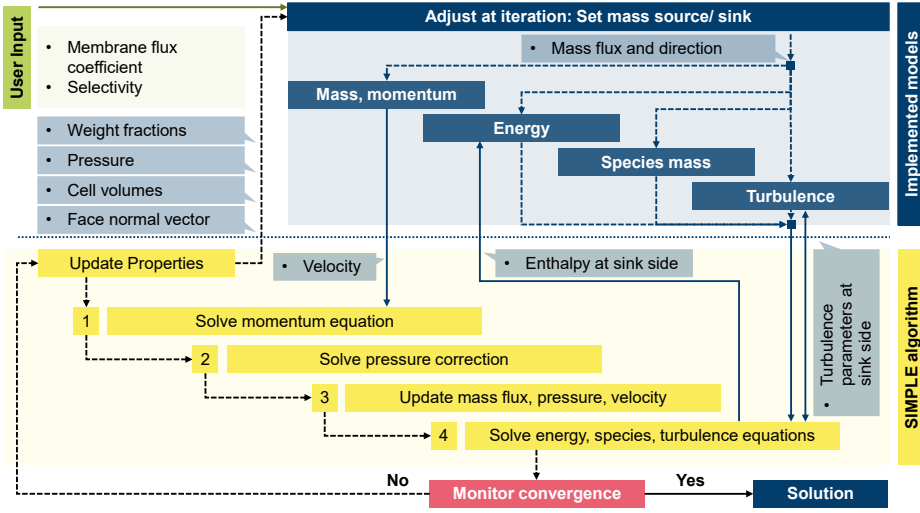


Abb. 5.7.: Flussdiagramm zur UDF des Membranreaktors

$$\dot{m}_{H_2O} = M_{H_2O} |\vec{A}_{boundary}| k_{mem, h_2o} (p_{H_2O, fc1} - p_{H_2O, fc0}) \quad (5.1)$$

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} S_{mem, H_2o, h_2} \dot{m}_{H_2O} \quad (5.2)$$

Gleichung 5.1 bildet den diffusiven Stofftransport über den Druckunterschied zwischen den beiden Partialdrücken von Wasser auf der Reaktionsseite (fc1) und auf der Spülgasseite (fc0) der Membran ab. Die Grenzfläche der Membran wird durch die Flächennormale $\vec{A}_{boundary}$ ausgedrückt. Die Leitungseigenschaften der Membran werden in Gleichung 5.1 durch die Permeabilität k_{mem, h_2o} ² abgebildet. Die Selektivität des Stofftransports über eine solche Zeolithmembran wurde bereits in Kapitel 3.2.3.1 detailliert recherchiert. Da die Membran nach dem Prinzip eines Molekularsiebes arbeitet und daher die Größen der Moleküle entscheidend für die Selektivität sind, kann eine Diffusion von Wasserstoff nicht ausgeschlossen werden. Typischerweise bilanziert die Selektivität der Membran den Stofftransport von Wasser im Verhältnis zum Stofftransport von Wasserstoff. Diese Referenz kann in Gleichung 5.2 überführt werden und so den Stofftransport von Wasserstoff über den Massenstrom an transportierten Wasser ausdrücken. Die für die Membran in dieser Arbeit angenommen Werte stellen Mittelungen der Spannweite der von Rohde et al. [185] ermittelten Leistungsgrößen dar.

Der Ablauf der UDF um die Membranfunktion in die CFD-Simulation zu integrieren starten mit dem Auslesen der Zelleigenschaften bezüglich der Massenanteile und

²Typische Werte für die Permeabilität liegen zwischen 1E-06 und 1E-07 [185]

Drücke. Mit diesen Informationen können die volumetrischen Quellen und Senken für die einzelnen Zellen entlang der Membran bestimmt werden. Diese Quellterme wirken wie in der UDF des Quenchreaktors auf die Schritte des SIMPLE-Algorithmus ein. Besonderheit für die Membranfunktion ist die Abfrage der Enthalpie und der Turbulenzparameter k und ϵ auf der Spülgasseite (Senke). Für die Bilanzierung werden diese Größen mit den gesamten volumetrischen Quelltermen (Masse) skaliert. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zu Grunde, dass diese Parameter nicht von der Zusammensetzung abhängen. Eine Auflösung der Zusammenhänge nach den einzelnen Spezies würde zu einem deutlichen Anstieg der Komplexität führen und wird aus diesem Grund an dieser Stelle nicht weiterverfolgt. Im weiteren ist davon auszugehen, dass der Massenstrom über die Membran im Vergleich mit den anderen Reaktorströmungen (Reaktorseite und Spülgasseite) klein ist und somit keine gravierenden Auswirkungen durch diese Vereinfachung zu erwarten sind.

5.1.5. Modell des Wirbelschichtreaktortyps

Die Modellbildung zum Wirbelschichtreaktor (FLBR) orientiert sich im ersten Entwicklungsschritt an die experimentelle und analytische Arbeit von Taghipour et al. [272]. Für die Validierung werden Experimente mit einer rechteckigen quasi-2D³ Akrylglassäule herangezogen. Das in den Experimenten von Taghipour et al. [272] verwendete granulare Material besteht aus Glasperlen, welche von Luft auf Umgebungstemperatur durchströmt werden. Aus den Experimenten wird für diesen Aufbau eine minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von 0,063 m/s bestimmt. Alle notwendigen Dimensionierungsgrößen und Randbedingungen für die Modellierung der Experimente sind in Abbildung 5.8 eingetragen.

Abbildung 5.8 zeigt die notwendige Abstraktion vom experimentellen Aufbau zum CFD-Modell. Die Reduktion auf ein 2D-Simulationsmodell ermöglicht ein - mit den im Anhang gegebenen Ressourcen (Tabelle E.5) - darstellbares Simulationsproblem, welches in vertretbaren Simulationszeiten (ca. 1 h) die instationäre Strömung der Wirbelschicht auflöst. Die 2D-Modellierung bietet sich ebenfalls aus dem experimentellen Aufbau und aus Konsistenz zu den zuvor eingeführten Modellen der Festbettreaktoren an, welche ebenfalls zweidimensional ausgeführt sind.

Mit der vorliegenden Dimensionierung muss ein Rechengitter für die CFD-Analysen abgeleitet werden. Die Netzauflösung muss aufgrund des Euler-Ansatzes deutlich größer gewählt werden als die Größe der simulierten Partikel. Aus diesem Grund wird eine Elementgröße von 5 mm gegenüber von 0,25 bis 0,3 mm der Glasperlen ausgewählt. Die Charakteristiken des für die Simulationen des Wirbelschichtreaktors genutztem Rechengitters sind im Anhang in Tabelle E.7 zusammengefasst. Für die Simulation muss eine initiale Katalysatorschüttung in den Reaktor eingebracht werden. Diese Schüttung wird durch eine definierte Fläche (siehe Abbildung 5.8) mit einem spezifischen Phasenanteil der granularen Phasen definiert. Dieser initiale Phasenanteil

³Die Tiefe ist deutlich kleiner als die Breite und die Höhe. Somit kann die Strömung als an eine 2 dimensionale Strömung angenähert betrachtet werden

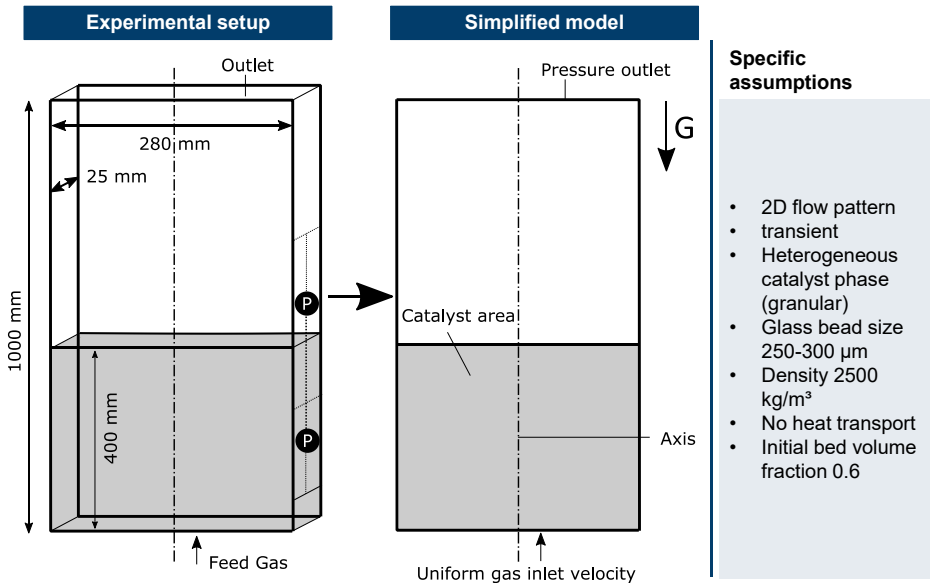


Abb. 5.8.: Modellbildung des Wirbelschichtreaktors auf Basis der experimentellen Arbeit von Taghipour et al. [272](nicht maßstabsgerecht)

beträgt nicht 1, da die Schüttung - wie auch die klassischen Festbettkatalysatoren - durch einen definierten Leerstellenanteil charakterisiert sind. Der exakte Leerstellenanteil ist dabei von vielen Faktoren wie z. B. Partikelgröße, Partikelform, Partikelverteilung, Druck, Schütthöhe, etc. abhängig und somit schwierig analytisch zu bestimmen. Für die Simulationen wird von einer mittleren Partikelgröße von 0,275 mm ausgegangen und ein Leerstellenanteil von 60 % postuliert. Die Partikel werden der Gruppe Geldart-B zugeordnet und besitzen somit vernachlässigbare Adhäsionskräfte, eine gleichmäßige Fluidisierung und Blasenbildung (weiterführende Informationen sind im Anhang in Kapitel B.3.3 gegeben). Der Boden des Modells gilt als einheitlich verteilter Geschwindigkeitseinlass.

Für die Modellierung der Mehrphasenströmung wird ein granularer Euler-Euler Ansatz gewählt. Der instationäre Charakter der Wirbelschicht kann entsprechend nur durch eine instationäre Simulation wiedergegeben werden. Eine zeitliche Auflösung von 0,0005 s pro Zeitschritt hat sich in den Simulationen als geeignet herausgestellt. Um die einzelnen Zeitschritte abzubilden, werden maximal 50 Iterationen pro Zeitschritt zugelassen. Neben den numerischen Einstellungen der Simulationen gelten besonders die modellierten Wechselwirkungen zwischen und innerhalb der Phasen als entscheidend für das Gelingen der Modellierung. Die Viskosität der granularen Phasen wird durch den gewählten Modellierungsansatz in die drei Bestandteile der Partikel (*engl. granular viscosity*), der Hauptmasse (*engl. bulk viscosity*) und der Reibung (*engl. frictional viscosity*) aufgeteilt. Für die Bestandteile gelten die Korrelationen nach

Syamlal et al. [273] (granular), Lun et al. [274] (bulk) und Schaeffer et al. [275] (frictional). Für die Druck- und radiale Verteilung der granularen Phasen werden ebenfalls Korrelationen nach Lun et al. [274] genutzt. Im Grundlagenkapitel 2.5.3 zu Strömungen in Wirbelschichten ist bereits gezeigt worden, dass die Strömung stark von der Widerstandskraft abhängig ist. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die beiden unterschiedlichen Modellierungsansätze für die Widerstandskraft nach Syamlal et al. [273] und Gidaspow et al. [276] analysiert. Auftriebskräfte und Oberflächenspannung werden im beschriebenen Modellierungsansatz vernachlässigt. Um eine geeignete Modellierung gewährleisten zu können, muss die Turbulenzmodellierung auf den vorliegenden Strömungsfall angepasst sein. Durch eine Vorstudie auf Basis eines Wertebereichs für die Einlassgeschwindigkeit zwischen der experimentell bestimmten und der 100-fachen Fluidisierungsgeschwindigkeit kann ein Bereich für die angepasste Partikel-Reynoldszahl von 2,8 bis 35,8 bestimmt werden, welcher dem laminaren und dem Übergangsbereich zuzuordnen ist (Definition der Partikelreynoldszahl im Anhang unter Gleichung E.2). Aus diesem Grund wird für die Strömung ein laminares Turbulenzmodell ausgewählt⁴.

5.1.6. Modelle für die Analyse des Blasensäulenreaktortyps

Für die Entwicklung der Simulationsmodelle wird sich an den Studien von Gemello [95] (Studie 1) und von McClure et al. [99], [277] (Studie 2) orientiert. Ansatz ist es, die Modellentwicklung von Studie 1 auf einer veränderten Geometrie zu übertragen und so die Geometrieabhängigkeit der Modellierung zu prüfen. Die beiden referenzierten Studien nutzen für die experimentellen Beobachtungen der Mehrphasenströmung in Blasensäulen unterschiedliche Aufbauten. Die geometrischen Randbedingungen der entwickelten Modelle sind in Abbildung 5.9 vergleichend gegenüber gestellt.

Abbildung 5.9 veranschaulicht deutlich die unterschiedlichen Begaseranordnungen. Gemello [95] nutzt eine Bohrplatte, welche über den gesamten Querschnitt symmetrisch angeordnete Bohrungen von je 2 mm Durchmesser besitzt. In der Modellierung wird diese Bohrplatte durch einen homogenen Einlass über die gesamte Querschnittsfläche modelliert (linke Seite Abbildung 5.9). Dem steht eine quadratische Lochplatte mit 117 Bohrungen von je 1 mm Durchmesser in den Arbeiten von McClure et al. [99], [277] gegenüber. Weiterhin ist ein wesentlicher Unterschied die Größe der Blasensäule. Gemello [95] arbeitet mit einer Länge von 3,6 m im industriellen Maßstab, während die von McClure et al. [99], [277] genutzte Blasensäule mit 1 m Länge deutlich kleiner ausfällt. Aus diesem Grund wird die von Gemello [95] genutzte Blasensäule ausgewählt um die grundlegende Analyse der Mehrphasenströmung auszuarbeiten. In beiden Fällen werden typische Größen für die Auswertung herangezogen. So stehen axiale Wassergeschwindigkeiten und lokal und global aufgelöste Gasgehalte für die Verifizierung der Simulationsergebnisse zur Verfügung. Wichtig für den Abgleich der Simulationsergebnisse ist, zu wissen in welcher Höhe die Messergebnisse aufgenommen

⁴Im Übergangsbereich kann nur durch eine numerische Anpassung der Turbulenzparameter eine Übereinstimmung von Modell und Realität erzielt werden.

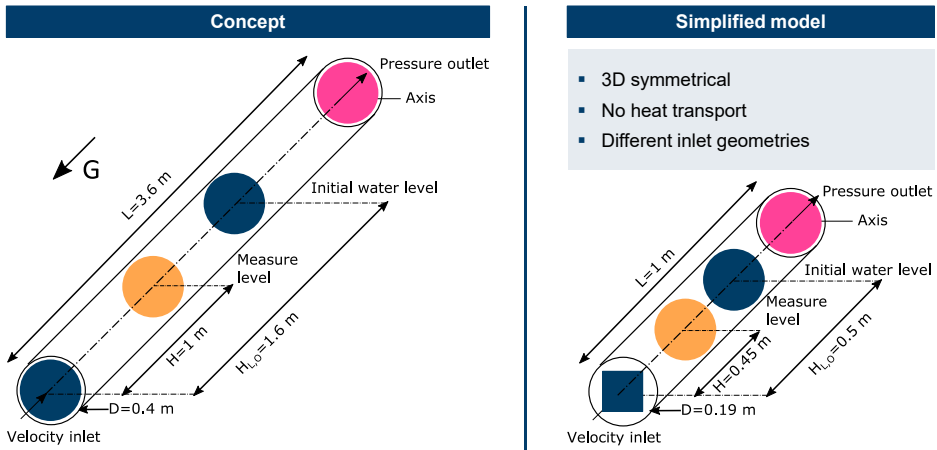


Abb. 5.9.: Setup der Simulationsstudien zum Blasensäulenreaktor basierend auf den Arbeiten von Gemello [95] und McClure et al. [99], [277] (nicht maßstabsgerecht)

wurden. Die entsprechenden Ebenen sind ebenfalls in Abbildung 5.9 gekennzeichnet.

Für Netzerstellung zu diesen beiden Blasensäulen wird das Program ICEM genutzt um mit Hilfe der Butterfly-Netzstruktur die Blasensäulen in eine für die CFD-Simulation nutzbare Domäne zu überführen. Der Butterfly-Netzaufbau findet in einer Reihe an CFD-Simulationen von Blasensäulen Anwendung [92], [95], [278]–[280]. Im Anhang sind die erzeugten Rechengitter mit den zugehörigen Netzparameter für beide Simulationsstudien und der Variationen für die Netzunabhängigkeitsanalyse in Abbildung F.4 dargestellt und in Tabelle F.3 zusammengetragen. Die Strömung in den Blasensäulen – wie auch die Strömung der Wirbelschicht – zeichnen sich durch einen starken instationären Charakter aus. Aus diesem Grund müssen auch die Simulationen transient erfolgen. Für die Auswertung bedeutet dies, dass nach einer initialen Simulationszeit von mindestens 20 s eine Mittelung der Simulationsergebnisse über 60 s stattfinden muss. Die Simulationsreihen können dann ebenfalls durch statistische Analysen wie dem quadratischen Vorhersagefehler bzw. der Standardabweichung (*engl. root mean square error, RMSE*) bewertet werden. Die lokal aufgelösten Größen werden dabei radial durch 15 Stützstellen angenähert und die numerische Flüssigkeitshöhe über die entsprechende Höhe einer einhüllenden Oberfläche mit 99 % Gasgehalt angegeben.

Mit der Beschreibung der entwickelten Modelle zum Blasensäulenreaktor sind alle in dieser Arbeit verwendeten Reaktormodelle detailliert beschrieben. Damit ist die Grundlage für den in Abbildung 5.1 dargestellten Fließprozess der CFD-Simulationen gelegt. Für die Simulation der Reaktionskinetik müssen im Rahmen der Modellbildung weitere Algorithmen (UDFs) dargestellt werden. Die Modellierung der Reaktionskinetik (Abschnitt 5.2) integriert das verwendete Katalysatormodell, die Bestimmung

der Katalysatorwirkungsgrade und die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in die Beschreibung der Modellbildung.

5.2. Modellierung der Reaktionskinetik der Methanolsynthese

In diesem Kapitel werden alle notwendigen Submodelle für die Modellierung von chemischen Reaktionen in den ausgeführten CFD-Simulationen beschrieben. In Kohärenz mit Abbildung 5.1 wird nach den Reaktormodellen, das verwendete Fluidmodell eingeführt, um danach noch detaillierter auf die Abläufe zur Modellierung der Synthesereaktionen einzugehen. Um die Beziehungen zwischen den Submodellen besser zu verstehen, wird auch in diesem Fall von dem übergeordneten Ablauf der UDF ausgegangen. In diesem Fall ist dies die Bestimmung der volumetrischen Reaktionsrate, welche in Abbildung 5.10 dargestellt ist.

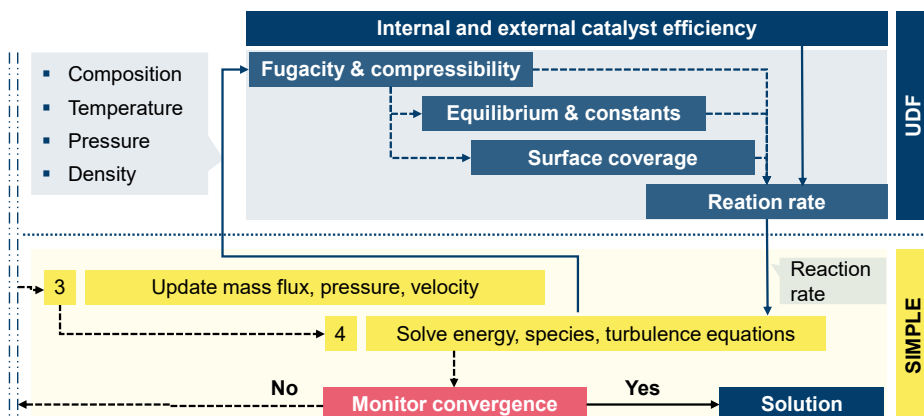


Abb. 5.10.: Flussdiagramm zur allgemeinen Bestimmung von Reaktionsraten im integralen Reaktormodell

Für die Bestimmung der volumetrischen Reaktionsraten werden zu Beginn der Simulation die Werte der Katalysatoreffizienzen (intern und extern) eingelesen. Eine alternative Möglichkeit wäre es, während der Simulation diese Werte für jede Zelle einzeln bestimmen zu lassen. Dieses Vorgehen würde bedeuten, dass die vielen verschiedenen Rechenoperationen für die Bestimmung der Effizienzfaktoren für jede Iteration in jeder Zelle der Reaktionszone durchgeführt werden müssen, was zu einem immensen Anstieg der benötigten Rechenkapazität bzw. der Rechenzeit der Simulation führen würde. Des Weiteren wird im Anhang (siehe Abbildung F.1) gezeigt, dass die Effizienzfaktoren im Wesentlichen durch den Betriebsdruck und der initialen Zusammensetzung verändert werden können, wobei nur geringe Druckgradienten

im Katalysatorbett zu erwarten sind. Die Definition (siehe Gleichung 2.29 und 2.32) und die ausgewählte Modellierung (siehe Kapitel 3.3.1.3) der Katalysatoreffizienzen für die gesamte Reaktionszone stellt eine Abschätzung zur sicheren Seite dar, da auf diese Weise die tatsächlichen Werte vorwiegend unterschätzt werden, da die höchsten Reaktionsraten zu Beginn der Reaktionszone (quasi-Einlassbedingungen) erwartet werden und dann letztlich mit Annäherung an den Gleichgewichtszustand abnehmen. Da für quasi-adiabatische Reaktoren eine Annahme von geringen Temperaturgradienten falsch wäre, werden im Fall des Quenchreaktors die Effizienzfaktoren linear im Temperaturbereich von 220 °C und 280 °C interpoliert. In Abhängigkeit von den aktuell in den Zellen vorliegenden Zustandsgrößen werden die Fugazitäten bzw. Partialdrücke und die Kompressibilität nach der SRK-Zustandsgleichung berechnet (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Zusätzlich müssen die temperaturabhängigen Reaktionskonstanten, die Gleichgewichtskonstanten und die Oberflächenbesetzung bestimmt werden. Mit diesen Werten ist es dann möglich die UDF für die Bestimmung der Reaktionsraten auszuführen. Für die verschiedenen kinetische Modelle (Graaf [1], Bussche und Froment [2] und Seidel et al. [3]) werden jeweils eigene UDFs geschrieben. Da diese Modelle für Reaktionen ohne Stofftransportlimitierungen gefittet und auf die Masse des Katalysators bezogen sind, ergibt sich der folgende Zusammenhang für die volumetrische Reaktionsrate (Gleichung 5.3).

$$r_{i,vol} = r_{i,m} \rho_{cat} \eta_{int,i} \eta_{ext,i} \quad (5.3)$$

Die geschriebenen UDFs zu den einzelnen kinetischen Modellen sind im Anhang dieser Arbeit unter Kapitel E.3.3 (Graaf [1]), E.3.4 (Bussche und Froment [2]) und E.3.5 (Seidel et al. [3]) zu finden.

5.2.1. Strömungsdynamische Modellierung von Festbettkatalysatoren

In den CFD-Simulationen der Methanolsynthese wird ein kommerzieller Cu-ZnO-Al₂O₃-Pellet als Katalysator eingesetzt. Im Literaturkapitel 3.1.3 wird daraufhingewiesen, dass viel Einsatz in Forschung und Entwicklung erbracht wird um neue, leistungsfähigere Katalysatoren zu entwickeln. Die Auswahl eines kommerziell verfügbaren Katalysators liegt in der Verfügbarkeit und Anwendung von kinetischen Modellen begründet. Für innovative Reaktorkonzepte und Katalysatoren stehen in der Regel keine erprobten kinetischen Modelle zur Verfügung, welche zwingend für diese Arbeit benötigt werden. Der Weg ein eigenes Modell auf bestehenden Daten zu innovativen Katalysatoren zu fitten, wird in dieser Arbeit ebenfalls aufgrund der fehlenden Datenlage nicht berücksichtigt. Die wichtigsten Parameter für die Modellierung des Katalysators sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Die spezifische Oberfläche bezeichnet in diesem Fall die geometrische Oberfläche, welche sich durch die Schüttung der Katalysatorpartikel ergibt. Die spezifische Oberfläche bezeichnet also ausdrücklich nicht, die aktive Oberfläche für die Reaktion, welche durch die Katalysatorporen zur Verfügung gestellt wird. Die verwendete Dichte

Tab. 5.2.: Eigenschaften vom modellierten Festbettkatalysator und Katalysatorpellet [41]

Parameter	Einheit	Wert
Partikeldurchmesser d_p	[m]	5,47E-03
Porosität ϵ	[-]	0,39
Spezifische Oberfläche a_v	[m ⁻¹]	626,96
Katalysatordichte ρ_{cat}	[kg/m ³]	1750-1950

der Katalysatoren steht nach Gleichung 5.3 im direkten proportionalen Zusammenhang mit der Reaktionsrate und ist den entsprechenden Arbeiten zu den kinetischen Modellen entnommen und nicht auf den Referenzfall der Modellierung angepasst. Die genauen Unterschiede der Katalysatordichten sind im Anhang durch Tabelle E.1 angegeben. Die Unterschiede durch die Wahl der Katalysatordichten liefern zwischen dem maximalen und minimalen Wert einen relativen Fehler für den molaren Stoffmengenanteil von Methanol von ca. 4 % in beiden Betriebsfällen.

Durch die Wahl des pseudo-homogenen Ansatzes für die Modellierung der Festbett-schüttung müssen die Katalysatorpartikel nicht einzeln aufgelöst werden, was andernfalls sehr hohe Rechenkapazitäten erfordern würde. Die in Tabelle 5.2 dargestellten mittleren Werte gelten isotrop für die gesamte Reaktionszone. Eine solche Mittelung bzw. Annäherung schließt weitere vereinfachende Annahmen ein, gerade wenn aus der Realität (3D) ein 2D-Modell geschaffen wird. Für die strömungsdynamische Beschreibung bedeutet dies, dass die Widerstandskoeffizienten so angepasst werden müssen, dass eine Umrechnung zwischen Katalysatorpellets in der Realität und sphärischen Katalysatorkugeln in der Modellierung stattfindet. Die genauen Einzelheiten für dieses Verfahren sind im Anhang zusammengefasst (siehe Kapitel E und Abbildung E.1).

5.2.2. Modelle für den Stofftransport in Festbettkatalysatoren

Nach dem beschriebenen pseudo-homogenen Modellierungsansatz der Festbettreaktoren ist es notwendig die Modellierung der chemischen Reaktionen von den Eigenschaften der Gasphase (bulk) abhängig zu machen. Aus diesem Grund werden die Katalysatorwirkungsgrade genutzt um die ohne Stofftransport gemessenen und entwickelten kinetischen Modelle in der Modellierung zu nutzen. Für die Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade greifen verschiedene UDFs ineinander und werden vor der eigentlichen Simulation ausgeführt. Die grundlegenden mathematischen Zusammenhänge für die Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade werden in den Kapiteln 2.2.1.2 und 2.2.1.3 beschrieben, sodass an dieser Stelle der Fokus auf die Interaktion und Ablaufstruktur der UDFs gelegt werden kann. Der Algorithmus zur Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade (Quellcode ist im Anhang in Kapitel E.3.6 abgedruckt) und die integrierte Bestimmung der Gleichgewichtslage des Reaktionssystems (Quellcode ist im Anhang in Kapitel E.3.7) sind in Abbildung 5.11 dargestellt und wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

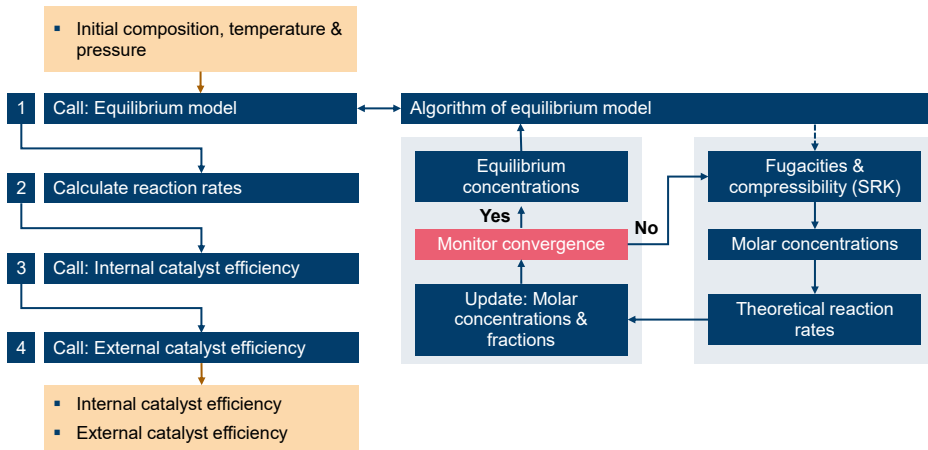


Abb. 5.11.: Flussdiagramm zur Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade mit Fokus auf dem Ablauf des Gleichgewichtsmodells

5.2.2.1. Modellierung von chemischen Gleichgewichten

Im Detail sind die Abläufe zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes in Abbildung 5.11 zusammengeführt (rechte Seite). Die initiale massenbezogene Zusammensetzung, Temperatur und Druck werden an das Untermodell weitergeleitet. Über die SRK-Zustandsgleichung (Kapitel 2.3.1.2) werden die entsprechenden Fugazitäten und Kompressionsfaktoren bestimmt. Die für diese spezielle Zustandsgleichung notwendigen intermolekularen und azentrischen Faktoren sind in den Tabellen B.2 und B.1 im Anhang ausgewiesen. Auf Basis der Fugazitäten und Kompressionsfaktoren kann die molare Stoffmengenzusammensetzung unter Verwendung von Gleichung 2.46 korrigiert werden. Die initiale Stoffmengenzusammensetzung (1. Iterationsschritt) wird für die weitere Verwendung der folgenden UDFs zwischengespeichert. Die theoretischen Reaktionsraten werden anschließend durch das kinetische Modell nach Graaf [1] ohne Berücksichtigung von Stofftransportlimitierungen bestimmt. Die Gleichgewichtslage ist unabhängig von dem verwendeten kinetischen Modell, somit können die anderen kinetischen Modelle ebenfalls für die Bestimmung des Gleichgewichtes genutzt werden.

Um die ablaufenden Reaktionen wiederzugeben werden die ablaufenden Prozesse zeitlich diskretisiert. Zeitschritte im Bereich kleiner als 0,1 s führen zu einer stabilen Konvergenz des beschriebenen Algorithmus⁵. Die Zeitschrittweite wird durch den Quellterm der Massenerhaltung mit den Konzentrationen der einzelnen Spezies verknüpft (siehe Gleichung 5.4).

⁵ bei einer Zeitschrittweite von 0,1 s werden ca. 10000 Iterationsschritte benötigt um das Gleichgewicht zu bestimmen

$$c_{i,n+1} = c_{i,n} + \sum_{j=0}^{n_R} r_{i,j} \Delta t_{th} \quad (5.4)$$

Gleichung 5.4 wird für die Bestimmung der Konzentrationen von CO_2 , H_2O und CH_3OH verwendet. Die übrigen Konzentrationen werden durch die entsprechenden Massenbilanzen geschlossen, wobei N_2 und CH_4 als inert betrachtet werden. Durch eine weitere Umrechnung sind die molaren Stoffmengenanteile der Spezies in dem neuen, abgelaufenen Iterationsschritt ($n+1$) verfügbar. Die molaren Stoffmengenanteile werden für die Abbruchbedingung der Iterationsschleife genutzt, indem durch einen a-priori Vergleich der Abweichungen zwischen zwei benachbarten Zeitschritten eine definierte Fehlergrenze von $10\text{E-}06$ unterschreiten muss. Wird das Abbruchkriterium erfüllt, stellt die aktuelle Stoffmengenanzusammensetzung den Gleichgewichtszustand dar und die Stoffmengenanzusammensetzung wird von der Funktion zurückgegeben. Ist die Berechnung nicht konvergiert, so wird der Algorithmus der Gleichgewichtsfunktion mit den aktuellen Werten des Zeitschritts neu initialisiert.

5.2.2.2. Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade

Das chemische Gleichgewicht, welches durch den in Abschnitt 5.2.2.1 beschriebenen Algorithmus bestimmt wird, wird in der CFD-Modellierung der Synthesereaktoren genutzt um sowohl den internen als auch den externen Katalysatorwirkungsgrad zu bestimmen (siehe Abbildung 5.11). Zusammen mit den initialen molaren Stoffmengenanteilen, Molmassen, Reaktionsraten und Betriebsbedingungen werden die Daten zum Gleichgewicht in die UDFs zur Bestimmung beider Wirkungsgrade eingelesen. Der Ablauf der UDF zur Bestimmung des externen Katalysatorwirkungsgrads ist an den Ablauf der UDF für die Bestimmung des internen Katalysatorwirkungsgrads geknüpft. Diese Verknüpfung der beiden Algorithmen ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Der erste Schritt in beiden Algorithmen ist die Bestimmung der linearisierten Temperaturkonstanten der Reaktionen $k^*_{T,i}$ und der Gleichgewichtskonstanten $K^*_{f,i}$.⁶ Die Linearisierung bezieht den initialen Zustand und den Gleichgewichtszustand auf den gegenwärtigen Zustand des Systems. Der Ansatz setzt voraus, dass in dieser Betrachtung die pseudo-Konstanten nur noch von der Konzentration von einem Edukt und Produkt abhängig sind. Gleichung 5.5 bis 5.8 fassen diesen Ansatz in mathematischer Form zusammen.

$$K^*_{f,\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{OH},eq}}{c_{\text{H}_2,eq}} \quad (5.5)$$

$$K^*_{f,r\text{WGS}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O},eq}}{c_{\text{H}_2,eq}} \quad (5.6)$$

$$k^*_{T,\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2}}{c_{\text{H}_2,\alpha} - c_{\text{CH}_3\text{OH}\alpha} / K^*_{f,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.7)$$

⁶Die Berechnung an dieser Stelle erfolgt ohne Berücksichtigung der Katalysatorwirkungsgrade (markiert durch *)

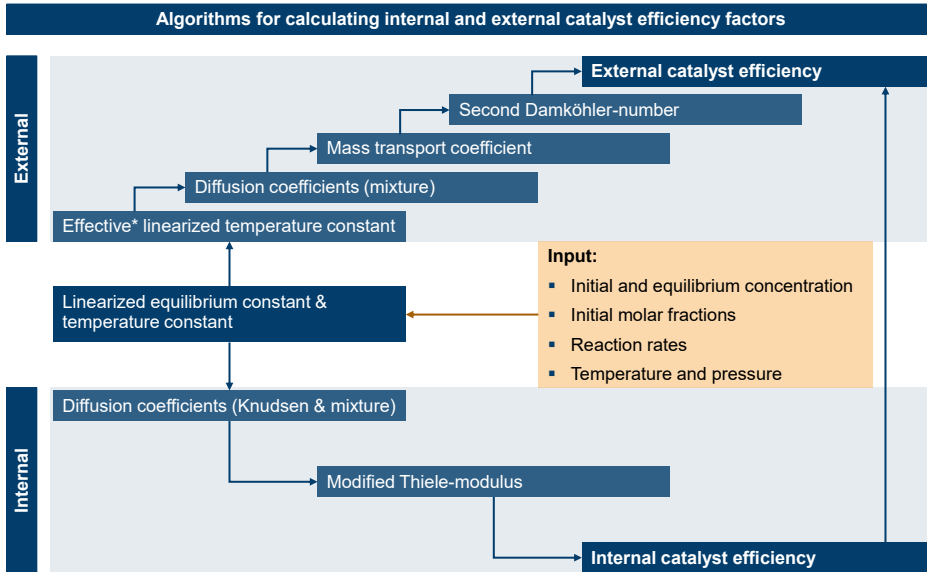


Abb. 5.12.: Flussdiagramm zur Bestimmung des internen und externen Katalysatorwirkungsgrads

$$k_{T,rWGS}^* = \frac{r_{rWGS}}{c_{H_2,\alpha} - c_{H_2O,\alpha} / K_{f,H_2O}^*} \quad (5.8)$$

Gleichungen 5.5 bis 5.8 können von den Definitionsgleichungen zur Reaktionsrate 2.10 und zur Gleichgewichtskonstanten 2.17 abgeleitet werden. Da Methanol sowohl über CO als auch CO₂ gebildet wird, wird für die Berechnung nur eine Temperatur- und eine Gleichgewichtskonstante benötigt.

Da der interne Katalysatorwirkungsgrad für die Berechnung des externen Katalysatorwirkungsgrads vorausgesetzt wird, wird der Algorithmus zur Bestimmung des internen Katalysatorwirkungsgrads zunächst beschrieben. In Kapitel 2.2.1.1 werden die Grundlagen für die Bestimmung des diffusiven Stofftransports über Knudsen- als auch molekulare Diffusion beschrieben. Die Berechnung folgt den linearisierten Parametern sowie Gleichung 2.28 für die Bestimmung des modifizierten Thiele-Moduls. Das modifizierte Thiele-Modul ist dabei vom Durchmesser des Katalysatorpellets, dem effektiven Diffusionskoeffizienten und den Gleichgewichts- und Temperaturkonstanten abhängig. Mit dem modifizierten Thiele-Modul wird nach Gleichung 2.29 der interne Katalysatorwirkungsgrad aufgelöst. Da Methanol sowohl eine deutlich größere Molmasse als auch einen deutlich größeren kinetischen Durchmesser als H₂ aufweist, wird für die kombinierte Hydrierung der effektive Diffusionskoeffizient von Methanol für die Bestimmung des modifizierten Thiele-Moduls herangezogen [186]. Für die rWGS-Reaktion wird das CO₂ als limitierender Faktor in die Berechnung eingebracht, da CO₂ den größten kinetischen Durchmesser und Molmasse besitzt [186]. Eine Zu-

sammenfassung der entsprechenden Eigenschaften ist im Anhang durch Tabelle E.3 zu finden.

Nachdem der interne Katalysatorwirkungsgrad bestimmt ist, kann auch der externe Katalysatorwirkungsgrad bestimmt werden. Der interne Katalysatorwirkungsgrad wird in dieser Berechnung genutzt um die effektiven linearisierten Reaktionsraten unter der Annahme, dass keine externe Beschränkung im Stofftransport vorliegt, zu bestimmen. Da der externe Katalysatorwirkungsgrad den Stofftransport in der diffusiven Grenzschicht annähert, muss für die Bestimmung des externen Katalysatorwirkungsgrads nur molekulare Diffusion betrachtet werden (vgl. interner Wirkungsgrad molekulare und Knudsendiffusion). Wie in Kapitel 2.2.1.3 beschrieben, können die Korrelationen nach Reynolds, Schmidt und Sherwood für die Bestimmung des Massentransportkoeffizienten β_i angewendet werden (siehe im Anhang Kapitel B.1.3 und Gleichung B.11 bis B.10). Auch für den externen Katalysatorwirkungsgrad gilt, dass CO_2 durch den größten kinetischen Durchmesser und die größte Molmasse als limitierende Faktor der Diffusion betrachtet werden kann [186]. Dementsprechend wird der Massentransportkoeffizienten β_i für den ausschließlich über Diffusion erfolgenden Stofftransport von CO_2 durch die diffusive Grenzschicht nach Gleichung 5.9 berechnet (adaptiert und auf das vorliegende System bezogen nach [54, S.68]).

$$\beta_i = 3.8 \frac{D_{m,\text{CO}_2}^e}{d_p'} \quad (5.9)$$

Der Massentransportkoeffizient β_i wird für die Bestimmung der zweiten Damköhlerzahl nach Gleichung 2.33 benötigt. Mit der zweiten Damköhlerzahl ist es schließlich möglich den externen Katalysatorwirkungsgrad über Gleichung 2.32 zu bestimmen. Somit sind die eingeführten Modelle für die Beschreibung von Stofftransportlimitierungen in CFD-Simulation von chemischen Reaktoren hinreichend genau beschrieben. Zusammen mit den kinetischen Modellierungsansätzen und den entwickelten geometrischen Reaktormodellen ist es nun möglich die CFD-Simulationen durchzuführen. Als eine Erweiterung der hier beschriebenen Modelle gilt im Anhang Kapitel E.2, welches die Numerik der CFD-Simulationen mit den zugewiesenen Diskretisierungsmethoden und Relaxationsstrategien zeigt.

6. Analyse der Reaktorkonzepte

Kapitel 6 ist in die drei folgenden Unterkapitel gegliedert.

- Zu Beginn des Kapitels werden die Modellierungsansätze mit Hilfe von Daten aus der Literatur verglichen und validiert. Dieser Schritt umfasst sowohl einzelne Submodelle als auch die integralen Reaktormodelle.
- Mit Hilfe der validierten Reaktormodelle ist es dann im Folgeschritt möglich, die Potenziale der Reaktorkonzepte durch intrinsische Optimierungsstrategien zu den einzelnen Reaktorkonzepten herauszuarbeiten. Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktorkonzepte umschließen diverse Rohrreaktoren wie den klassischen Lurgireaktor (LR), Mitsubishi-Superconverter (MSC) und Membranreaktoren (MR). Zusätzlich findet eine detaillierte Analyse zum adiabaten Quenchreaktor (QR) statt. Diese konventionellen Reaktorkonzepte werden abschließend um die Betrachtungen zu Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktoren (FLBR/SBCR) erweitert. Die Optimierung stützt sich auf die Analyse eines Basisfalls, welcher durch intrinsische Optimierungsstrategien in einen Bestfall überführt wird. In dieser Potenzialstudie wird also jeweils ein Basisfall und ein optimierter Fall bestimmt und betrachtet.
- Die Leistungsgrößen der einzelnen Reaktorkonzepte aus dieser Simulationsstudie werden nachfolgend für die Bewertung der Reaktorkonzepte herangezogen. Diese Bewertung schließt u. A. den chemischen Umwandlungsgrad, die Produktivität und Leistungsdichte der Reaktorkonzepte ein.

6.1. Validierung der Modellierungsansätze

Die Validierung der Modellierungsansätze stellt einen zentralen Aspekt dieser Arbeit dar, da auf Basis der validierten Modelle Extrapolationen für die Abschätzung von Leistungspotenzialen der verschiedenen Reaktorkonzepte erstellt werden. Aus diesem Grund müssen die Ansätze für die Beschreibung der Reaktionskinetik und der Strömungsdynamik von Mehrphasenreaktoren genau analysiert werden. Im Rahmen von CFD-Simulationen ist die Analyse bezüglich der Netzunabhängigkeit der Simulationsergebnisse ein notwendiger Schritt, welcher ebenfalls in diesem Abschnitt bearbeitet wird.

6.1.1. Evaluierung reaktionskinetischer Modelle

Für die Bewertung der verschiedenen reaktionskinetischen Modelle muss überprüft werden mit welcher Qualität und Quantität die einzelnen Modelle den Betrieb von CO₂-basierten Methanolreaktoren beschreiben können. Der Ansatz dieser Arbeit sieht vor, dass Reaktoren im industriellen Maßstab beschrieben und ausgelegt werden sollen. Da allerdings nur eine geringe Anzahl an kommerziellen Anwendungen der CO₂-basierten Methanolsynthese betrieben werden (vgl. Kapitel 3.1.4) liegen keine Daten für die Validierung dieses Betriebsfalles vor. Aus diesem Grund wird ein konventioneller Methanolsynthesereaktor für die Validierung der kinetischen Modelle herangezogen. Die Daten zum konventionellen Methanolsynthesereaktor beziehen sich auf den von der Shiraz Petrochemical Company betriebenen Methanolsynthesereaktor [41].

Für die Modellierung der Reaktionskinetik wurden auf Basis der umfangreichen Literaturrecherche die Modelle nach Graaf [1], Bussche und Froment [2], sowie Seidel et al. [3] ausgewählt. Genaue Beschreibungen zu den zugrundeliegenden physikalischen Annahmen und Mechanismen sind in Kapitel 3.3.1.2 dargestellt. An dieser Stelle soll die Fragestellung beantwortet werden, wie genau diese Modelle die Methanolsynthese im Referenzreaktor sowie im erneuerbaren Fall darstellen können. Die Genauigkeit der Simulationen wird dabei u. A. durch die Wiedergabe der Auslassbedingungen des Reaktors beurteilt. Die Auslassbedingungen sind im Anhang durch Tabelle F.1 festgehalten. Die relativen Abweichungen zwischen dem von Samimi et al. [41] beschriebenen Auslassbedingungen und den Vorhersagen der einzelnen kinetischen Modellen im integralen Reaktormodell des Lurgireaktors dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.1.2) sind auf der linken Seite in Abbildung 6.1 eingetragen.

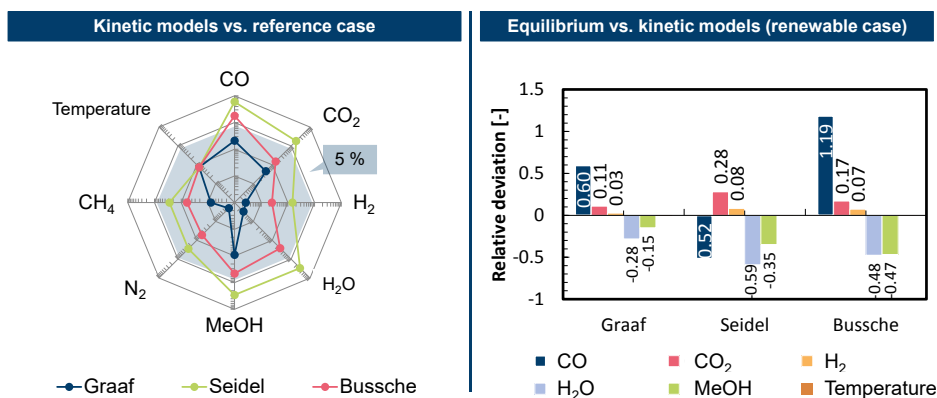


Abb. 6.1: Validierung und Verifizierung der reaktionskinetischen Modellierung in Abhängigkeit von variierenden Randbedingungen

In Abbildung 6.1 ist eine relative Abweichung von 5 % (typischer Zielwert für CFD-Simulationen) als akzeptabler Bereich eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass im Spinnendiagramm für den Referenzfall das Modell nach Graaf die geringste Fläche

einnimmt und somit für diesen Fall die genaueste Beschreibung ermöglicht. Sämtliche relativen Abweichungen sind deutlich kleiner als die zuvor definierte akzeptable Fehlertoleranz von 5 %. Etwas höher sind die Abweichungen für das Modell von Busche und Froment, wobei bis auf die Abweichung im Bereich der CO-Konzentration im Auslassstrom alle Abweichungen ebenfalls akzeptabel sind. Die Simulationsergebnisse mit dem Modell von Seidel et al. [3] weichen im Gegensatz dazu deutlich von dem referenzierten Zustand ab. Die genauen Zahlenwerte der Simulationsergebnisse und bestimmten Abweichungen mit den verschiedenen Modellen sind im Anhang durch Tabelle F.2 angegeben. In dieser Betrachtung zeigt also das Modell nach Graaf eine hervorragende Genauigkeit. Die Güte dieser Modellierung wird durch den Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Abweichungen von Reaktorsimulationen deutlich. So erreichten Samimi et al. [41] keine bessere Genauigkeit als 24 % für den CO-Gehalt des Produktstroms. Parvaneh et al. [217] besitzen für den CO₂-Gehalt eine relative Abweichung von über 14 %. Askari et al. [177] unterschätzen den Methanolgehalt im Produktstrom um ca. 11 %. Im Gegensatz dazu ist die Modellierung von Suzana et al. [155] mit 4 % Abweichung im Methanolgehalt relativ genau, aber dennoch deutlich schlechter als das in dieser Arbeit erreichte Genauigkeitsmaß von 0,9 % für Methanol. Zusätzlich zu den Stoffmengenanteilen wird in Abbildung 6.1 die relative Abweichung der Auslasstemperatur angegeben. In der Modellierung wird die Auslasstemperatur nur leicht angehoben im Vergleich zur Kühltemperatur des Wasserdampfes bestimmt. Die Abweichung beträgt somit in allen Simulationen nahezu konstant 4 K. Das beschriebene Verhalten impliziert, dass aus der Randbedingung einer festen Wandtemperatur - was folglich einem isothermen Wärmetransports entspricht - eine Überschätzung des Wärmetransport im Reaktor hervorgerufen wird.

Nicht genau spezifiziert werden konnte ist die Abweichung der Druckverlustberechnung, da nach Parvaneh et al. [217] nur ein pauschaler Druckverlust für Rohrreaktoren von kleiner als 0,5 bar für eine Länge von 10 m angegeben wird. Diese Angabe wird durch die ausgeführten CFD-Simulationen unterstützt. Mit dem Modell nach Graaf wird ein Druckverlust von 0,194 bar und mit dem Modell nach Seidel et al. [3] ein Druckverlust von 0,196 bar bestimmt. Die kleine Abweichung kann mit der unterschiedlichen Stoffmengenzusammensetzung aufgrund von unterschiedlichen Umwandlungsgraden begründet werden, welche unterschiedliche Dichten der Produktgase und somit ebenfalls unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten und Druckverluste im Reaktor hervorrufen.

Die Bilanzierung der Reaktoren stellt die integrale Form der Analyse eines Reaktors dar. Im Folgenden soll sich den differentiellen Aspekten gewidmet werden und so werden die Reaktorprofile für die Modellierung nach Graaf, Seidel sowie Bussche und Froment diskutiert. Die hohen Abweichungen der Modellierung nach Seidel et al. [3] legen den Schluss nahe, dass der geringe Umsatz durch eine im Vergleich mit dem kinetischen Modell nach Graaf geringere Reaktionsgeschwindigkeit entsteht. Argumente für diese Interpretationen sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

Abbildung 6.2 zeigt deutlich, dass die Hydrierung von CO und CO₂ für nahezu die gesamte Reaktorlänge von der Kinetik nach Seidel et al. [3] unterschätzt wird. Im Referenzfall (konventionelle Methanolsynthese, Einlassbedingungen sind im Anhang

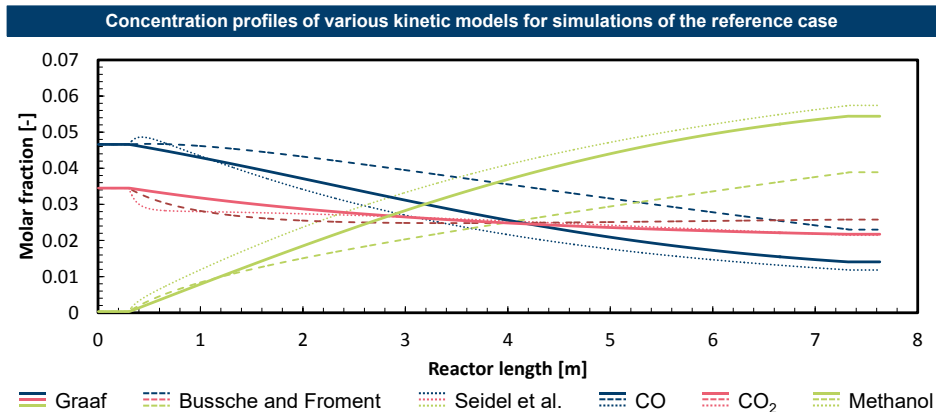


Abb. 6.2.: Molare Stoffmengenanteile im Lurgireaktor für die Betrachtung des Referenzfalls mit den kinetischen Modellen nach Graaf und Seidel

durch Tabelle F.1 zusammengestellt) wird die Bildung von Methanol von der Kinetik von Bussche und Froment sogar überschätzt. Die Simulation mit dem Modell nach Graaf unterschätzt den Methanolgehalt um weniger als 1 % und gilt somit als die präziseste Simulation. In Abbildung 6.2 fallen die horizontalen Linien zu Beginn und am Ende des Reaktors auf, welche die inerten Ein- und Auslaufzonen markieren. Zwischen diesen Bereichen liegt die Reaktionszone mit dem Katalysator. Nur in diesem Bereich findet die beschriebene Reaktionsmodellierung ihre Anwendung. Die Profile der Seidel-Kinetik zeigen einen im Vergleich zur Graaf-Kinetik gedämpften Verlauf, was sich in höheren Stoffmengenanteilen von CO und niedrigeren Stoffmengenanteilen von CO₂ zeigt. Das kinetische Modell nach Bussche und Froment hingegen sagt einen deutlich stärkeren Abfall der CO₂-Konzentration und gleichzeitig einen Anstieg der CO-Konzentration zu Beginn der Reaktionszone voraus. Dieses Verhalten kann als eine Kompensation der fehlenden Hydrierung von CO zu Methanol durch die rWGS-Reaktion interpretiert werden. Diese These wird durch die Darstellung der Reaktionsraten basierend auf der Modellierung nach den beschriebenen Modellen für den definierten Referenzfall in Abbildung 6.3 eindeutig untermauert.

Die Darstellung der auftretenden, lokalen Reaktionsraten entlang der Reaktorlänge zeigen die Unterschiede der unterschiedlichen Modelle deutlicher als zuvor die Stoffmengenanteile. Die wohl größten Unterschiede treten bei der Bestimmung der Reaktionsrate der Hydrierung von CO₂ auf. Das Modell nach Graaf gibt die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen der Hydrierung von CO und CO₂ korrekt im Hinblick auf die Standardbildungsenthalpien¹ wider. So wird die Hydrierung von CO₂ deutlich langsamer bestimmt als die Hydrierung von CO. In dem Modell nach Seidel et al. [3] ist dieses Verhältnis teilweise sehr heftig invertiert. Die physikalisch sinnvolle Einstufung

¹Die Differenzen der Standardbildungsenthalpien bei der Hydrierung von CO₂ sind größer als bei der Hydrierung von CO, vgl. Gleichung 1.1 und 1.2

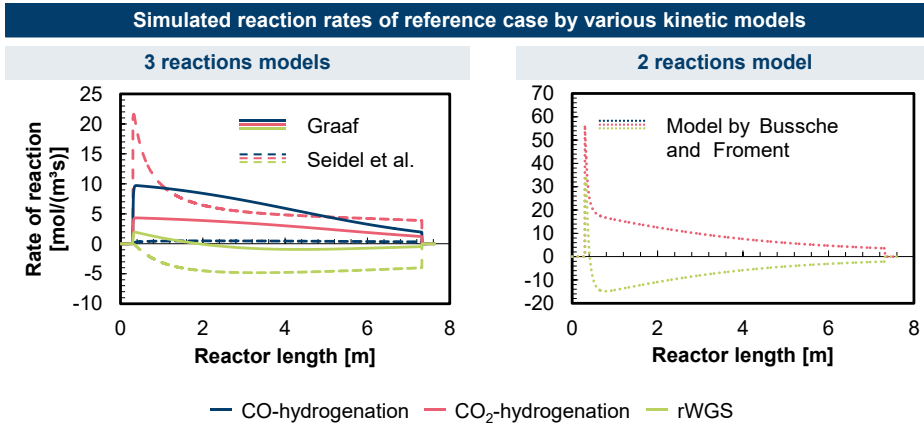


Abb. 6.3.: Reaktionsraten für den Referenzfall nach den verschiedenen kinetischen Modellen

der Reaktionsgeschwindigkeiten ist ein weiteres Argument für die weitere Nutzung des Modells nach Graaf. Die mit dem Modell nach Bussche und Froment bestimmten Reaktionsraten sind an dieser Stelle nicht direkt mit denen nach den Modellen von Seidel et al. [3] und Graaf vergleichbar, da unterschiedliche Reaktionssysteme modelliert werden. Aus diesem Grund muss im Fall von Bussche die fehlende Hydrierung von CO durch die Hydrierung von CO₂ und die rWGS-Reaktion kompensiert werden. Dementsprechend sind die Reaktionsraten in der Simulation mit dem Modell nach Bussche und Froment im Vergleich zu den anderen beiden Simulationen deutlich erhöht. Weiterer auffälliger Unterschied ist die - nach dem Modell von Bussche und Froment - starke Bildung von CO über die rWGS-Reaktion zu Beginn der katalytischen Zone. So ist in Abbildung 6.2 zu erkennen, dass die CO-Konzentration zunächst steigt, bevor sie deutlich stärker abfällt als nach den anderen beiden Modellen.

Die bis zu diesem Punkt gezeigten Analysen stellen alle einen Bezug zu dem zuvor definierten Referenzfall her. Dieser Referenzfall ist dem konventionellen Betrieb eines industriellen Methanolsynthesereaktors entnommen und stellt somit nicht den in dieser Arbeit fokussierten Betriebsfall dar. Der fokussierte Betriebsfall bezieht sich auf die in Kapitel 4.3.2 durchgeführten Prozesssimulationen und stellt den Anwendungsfall mit erneuerbaren Frischgasstrom dar. Im Zuge der Unterschiede zwischen dem Referenzfall und dem Betriebsfall mit erneuerbaren Frischgas, müssen die zuvor getätigten Aussagen überprüft und verifiziert werden.

Auf der rechten Seite der Abbildung 6.1 sind die relativen Abweichungen der Modelle nach Graaf, Bussche und Froment und Seidel et al. [3] zum Gleichgewichtszustand für den **erneuerbaren Fall** aufgetragen. Da - wie bereits erwähnt - für diesen Betriebsfall keine Daten aus der Literatur für den industriellen Lurgireaktor gefunden werden konnten, werden nun die Simulationsergebnisse zwischen den unterschiedlichen Modellen verglichen. Deutliche Unterschiede werden im CO-Gehalt vorhergesagt, was

allerdings auch an dem geringen Anteil von CO im Produktstrom liegt (ca. 1 %). Ansonsten ist zu erkennen, dass die verschiedenen Modelle in einheitlichen Abständen in den verschiedenen Dimensionen voneinander abweichen. Diese Kohärenz lässt auch in diesem Fall darauf schließen, dass die Abweichungen durch unterschiedliche Umsätze hervorgerufen werden. In Analogie zum konventionellen Fall müssen daher die Reaktorprofile bezüglich der Stoffmengenzusammensetzungen und Reaktionsraten genauer betrachtet werden. Die Profile der Stoffmengen entlang des Lurgireaktors für den Betrieb mit erneuerbarem Frischgas sind in Abbildung 6.4 eingetragen.

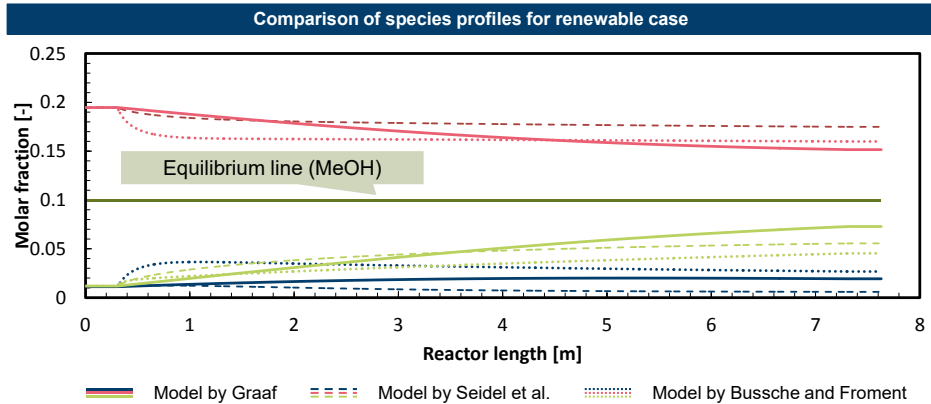


Abb. 6.4.: Axiale Stoffmengenprofile für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($H_2:CO_2=4:1$)

Die Unterschiede in den Konzentrationen der einzelnen Spezies zwischen den Prognosen der Simulationen zeigen deutliche Diskrepanzen in ihren Verläufen und Endstadien. So prognostiziert das Modell nach Seidel et al. [3] einen Methanolgehalt von ca. 4,5 %, während die Werte nach Bussche und Froment (5,5 %) und vor allem nach dem Modell nach Graaf (7,3 %) deutlich höher liegen. Dies entspricht ebenfalls deutlich unterschiedlichen Umwandlungsraten von 15 % bis 25,9 % sowie Raumzeitausbeuten von 2,32 bis 4,04 $mol/(m^3s)$. Wenn die Reaktorprofile in Abbildung 6.4 betrachtet werden, ist wiederum auffällig, dass die Kinetiken nach Bussche und Froment und nach Seidel et al. [3] im ersten Teil des Reaktors (bis ca. 1,5 m) eine schnellere Synthese von Methanol und somit auch Abbau von CO_2 bestimmen als das Modell nach Graaf. Das Modell nach Graaf zeichnet sich in diesem Vergleich durch einen sehr stetigen Verlauf der Konzentrationen aus, welche im hinteren Teil des Reaktors im Vergleich zu den anderen Modellen nicht so stark gebremst werden. Stark unterschiedlich verhält sich das Modell nach Seidel et al. [3] im Bezug auf die Simulation des Referenzfalls, da die CO-Konzentration in diesem Fall am stärksten abgesenkt wird. Dieses Verhalten widerspricht den Aussagen der beiden anderen Modellen deutlich. Im Vergleich mit dem Gleichgewichtszustand (CO-Gehalt ca. 1,4 %, siehe Abbildung 4.6) ist dieses Verhalten ebenfalls widersprüchlich.

In Analogie zur Analyse des konventionellen Referenzfalls, werden im Folgenden auch für den Betrieb mit erneuerbarem Frischgas die Reaktionsraten genauer betrachtet. Abbildung 6.5 zeigt die mit den verschiedenen kinetischen Modellen bestimmten Reaktionsraten für den ausgewählten Betriebspunkt.

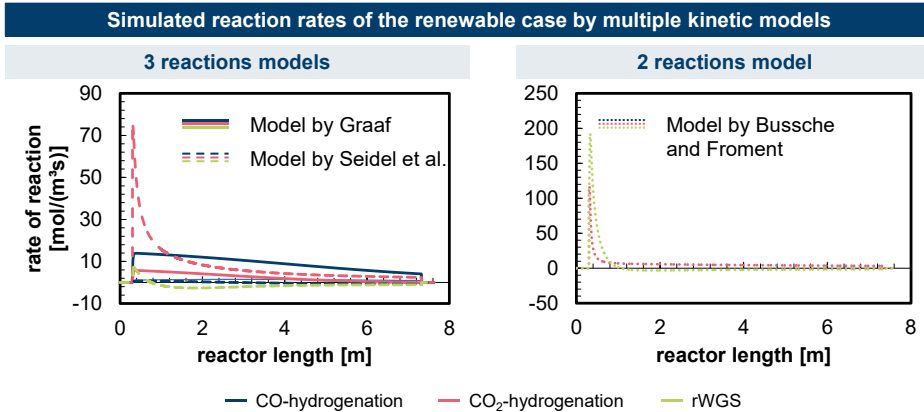


Abb. 6.5.: Reaktionsraten nach unterschiedlichen kinetischen Modellen für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$)

Im direkten Vergleich mit den für den Referenzfall bestimmten Reaktionsraten (siehe Abbildung 6.3) sind die deutlich erhöhten Spitzenbeträge auffällig. So bestimmt das Modell nach Seidel et al. [3] die maximale volumetrische Reaktionsrate der Hydrierung von CO zu ca. $75 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$. Das Modell nach Bussche und Froment liefert an dieser Stelle sogar noch höhere Werte von ca. $190 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$ für die rWGS-Reaktion. In der Gesamtheit können die Profile der Reaktionsraten somit als deutlich ausgeprägt im vorderen Teil des Reaktors beschrieben werden, während im weiteren Verlauf eine starke Annäherung an den Gleichgewichtszustand - ausgedrückt durch niedrige Reaktionsraten - abgebildet wird. Dieses Verhalten ist besonders für das Modell nach Bussche und Froment ausgeprägt. Das Modell nach Graaf zeichnet im Vergleich zum konventionellen Betrieb konsistente Verläufe im Hinblick auf die Reaktionsraten. Die Werte der Reaktionsraten sind - wie bei allen anderen Modellen - aufgrund der unterschiedlichen Frischgaszusammensetzungen mit größeren Anteilen an Kohlenstoffträgern gesteigert. Während der Ausarbeitung dieser Dissertation haben Nestler et al. [281] einen umfassenden Review von verschiedensten Modellen zur Methanolkinetik ausgearbeitet. Nestler et al. [281] zeigen dass die Anwendung von konventionellen Modellen zur Beschreibung der Kinetik der CO_2 -basierten Methanolsynthese teilweise außerhalb ihrer Einsatzbereiche arbeiten und unstimmige Ergebnisse zu aktuellen Katalysatoren liefern. In ihrer Analyse besitzen die Modelle nach Graaf [1] und Bussche [2] stark unterschiedliche Leistungsgrößen bzw. Umsätze. Diese Beobachtung konnte an dem vorliegenden Betriebsfall nicht festgestellt werden. Die Vorhersagen für die Umsätze zeigen einen erhöhten Umsatz mit dem Modell nach Graaf [1] im Ver-

gleich zu der Anwendung des Modells nach Bussche [2]. Als Ergebnis der in diesem Abschnitt beschriebenen Analysen bleibt festzuhalten, dass das Modell nach Graaf [1] durch die höchste Vorhersagegenauigkeit des Referenzfalls und die Diskussion des erneuerbaren Falls ausgewählt wird, um in den weiterführenden Studien eingesetzt zu werden.

6.1.1.1. Analyse der Stofftransportlimitierungen im erneuerbaren Betriebsfall

Eine Simulationsstudie zu den Transportwiderständen im Lurgireaktor soll die Abhängigkeit und Sensitivität der Simulationsergebnisse auf die Eingangsgröße der Katalysatorwirkungsgrade prüfen. In Folge der Potenzialstudie werden die Wirkungsgrade der Hydrierungen (entsprechen einander) und der Wirkungsgrad der rWGS-Reaktion bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen variiert. Die Studie umschließt dabei einen Intervallbereich der Wirkungsgrade von 1 bis 0,5, wobei 0,75 als Zwischenschritt dient. Dieser Zwischenwert ist vergleichbar mit dem analytisch bestimmten Wert des Wirkungsgrades, welcher für die Lurgireaktorstudien verwendet wird (0,725). Der Einfluss der Katalysatorwirkungsgrade kann an Hand der Reaktionsraten bestimmt werden, da die Wirkungsgrade durch Gleichung 5.3 mit den volumetrischen Reaktionsraten gekoppelt sind. Die im Rahmen dieser Parameterstudie bestimmten Reaktionsraten der verschiedenen Fälle sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

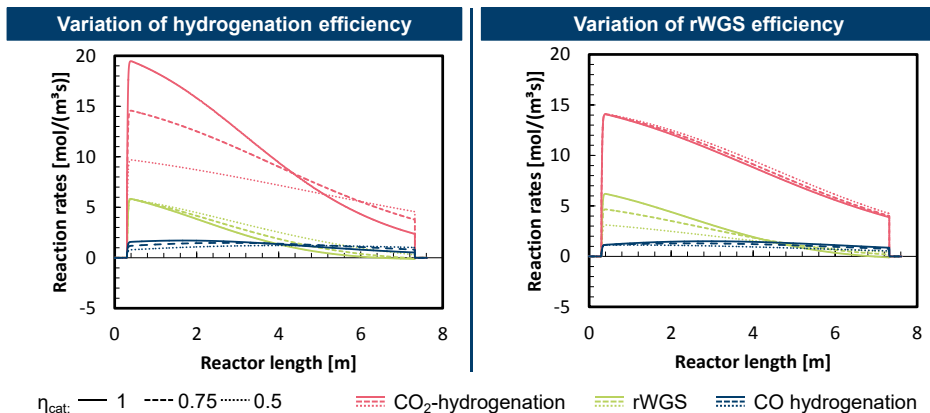


Abb. 6.6.: Einfluss der Katalysatorwirkungsgrade auf die Reaktionsraten im Lurgir- reaktor für den Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($H_2:CO_2=4:1$)

Die direkte Proportionalität findet sich zu Beginn der katalytischen Zone in den Profilen der Reaktionsraten wider, da hier durch einheitliche Randbedingungen die Unterschiede deutlich werden. Im weiteren Verlauf der Reaktoren verschieben sich die Verhältnisse, da hohe Reaktionsraten stärker intrinsisch (durch Produktbildung) gedämpft werden. Dieses Verhalten ist besonders stark für die Variation der Hydrierungen ausgeprägt, sodass z. B. die Reaktionsraten der CO₂-Hydrierung der einzelnen

Wirkungsgrade Schnittpunkte untereinander aufweisen. Schnittpunkte zeigen an, dass die Verhältnisse der Produktbildung umgekehrt werden. In diesem Zusammenhang bedeuten Schnittpunkte also, dass obwohl ein schlechterer Katalysatorwirkungsgrad angenommen wird, eine höhere Produktivität vorliegt (nach dem Schnittpunkt). Basierend auf diesen Betrachtungen führt dieses Verhalten dazu, dass die Unterschiede durch variierende Katalysatorwirkungsgrade über die Länge des Reaktors ausgeglichen werden. Die entsprechende Produktbildung im Anhang (Abbildung F.2) abgebildet. Hier ist zu erkennen, dass die Produktbildung dennoch monoton von hohen Katalysatorwirkungsgraden profitiert. Die Abweichungen zeigen an dieser Stelle die Sensitivität der Simulationsergebnisse gegenüber Unsicherheit bei der Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade. Diese Stoffmengenanteile und Verhältnisse können in die typischen Leistungsgrößen der Reaktoren überführt werden. Eine Zusammenstellung dieser Leistungsdaten ist in Tabelle 6.1 zu sehen.

Tab. 6.1.: Potenzialstudie des Lurgireaktor bezüglich variierender Katalysatorwirkungsgrade

Wirkungsgrad	Var. Hydrierungen		Var. rWGS	
	Umsatz [%]	STY [$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$]	Umsatz [%]	STY [$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$]
0,5	20,89	3,26	26,17	4,04
0,75	26,36	4,11	26,02	4,04
1	29,19	4,55	25,92	4,04

Die Variation des Katalysatorwirkungsgrades für die Hydrierungen zeigt besonders großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Für den Umsatz wird ein Bereich von 20,89 bis 29,19 % bestimmt, was einer relativen Änderung von ca. 40 % entspricht. Gleiches gilt für die Raumzeitausbeute, welche zwischen 3,26 und 4,55 $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ liegt. Im Gegensatz zu diesen deutlichen Schwankungen zeigt sich die Sensitivität bezüglich des Wirkungsgrades der rWGS-Reaktion nicht sonderlich ausgeprägt. Die Raumzeitausbeute bleibt bei allen Simulationen konstant bei 4,04 $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ und der Umsatz ändert sich maximal um 0,24 %-pkt. Als Fazit dieser Studie bleibt festzuhalten, dass die Methanolsynthese im Lurgireaktor doch deutlich durch Stofftransportlimitierungen betroffen ist und dass diese Limitierungen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit nehmen kann. Besonders wenn die bestimmten Wirkungsgrade auf niedrige Werte absinken sollten. Die Simulationen zum Referenzfall der Methanolsynthese (siehe Abbildung 6.1) zeigen deutlich, dass die physikalische Herleitung der Katalysatorwirkungsgrade für den beschriebenen Referenzfall zu verifizierbaren Ergebnissen führt und bestätigt somit auch die numerischen Werte der Katalysatorwirkungsgrade und deren Wahl in den folgenden Simulationen.

Mit diesen Betrachtungen soll die Analyse der kinetischen Modelle abgeschlossen werden. Die Unterschiede in den Vorhersagen für den Referenzfall und den Betriebsfall mit erneuerbarem Frischgas wurden bestimmt. Auf dieser Datengrundlage muss nun eine Entscheidung getroffen werden, mit welchem Modell eine einheitliche Ana-

lyse zu den ausgewählten Reaktorkonzepten erfolgt. Da das Modell von Graaf den Referenzreaktor mit der höchsten Präzision wiedergibt und im Fall mit erneuerbarem Frischgas die Profile der Reaktionsraten keine überhöhten Reaktionsraten zu Beginn der katalytischen Zone vorhersagen, wird dieses Modell für die nachfolgende Analyse ausgewählt. Die Simulationen mit diesem Modell können des Weiteren als eine Abschätzung zur positiven Seite betrachtet werden, da die beiden anderen kinetischen Modelle jeweils niedrigere Umsätze und Raumzeitausbeuten bestimmen. Die Validierung der reaktionskinetischen Modellierung ist hiermit abgeschlossen. Um die Reaktorsimulation vollständig zu validieren, ist es notwendig die Simulationen auf Netzunabhängigkeit zu prüfen. Diese Prüfung findet im folgenden Abschnitt 6.1.2 statt.

6.1.2. Analyse zur Netzunabhängigkeit der CFD-Modelle

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss des Rechengitters auf die Simulationsergebnisse der verschiedenen CFD-Modelle. Als Gegenstand der Untersuchung dient an dieser Stelle der für die Validierung der reaktionskinetischen Modelle genutzte Lurgireaktor und für die Mehrphasenreaktormodelle der Blasensäulenreaktor der Studie 1. Die Arbeitsweise für die Überprüfung auf Netzunabhängigkeit sieht vor einen Simulationsfall durch unterschiedliche Rechengitter zu bestimmen und die Abweichungen der Simulationsergebnisse miteinander zu vergleichen. Auf diese Weise kann der Diskretisierungsfehler der CFD-Simulationen bestimmt werden.

6.1.2.1. Netzunabhängigkeitsstudie des Lurgireaktors

Als repräsentative Kennziffern für die Netzunabhängigkeitsanalyse des Lurgireaktor werden der Druckverlust, der Umsatz und die Wärmefreigabe durch die Reaktion ausgewählt. Der Druckverlust stellt dabei den Diskretisierungsfehler bezüglich der Momenten- und Massenbilanzierung dar. Der Umsatz kann in diesen Zusammenhang als Maß für die Genauigkeit der Bilanzierung der unterschiedlichen Spezies interpretiert werden. Als Maß für die Bilanzierung der Energieerhaltung kann an dieser Stelle die Wärmefreigabe durch die Reaktionen angesehen werden. Die Abhängigkeit dieser Kenngrößen von der Struktur des Rechengitters ist im Anhang dieser Arbeit dargestellt; siehe Abbildung F.3. Selbst für das gröbste Rechengitter treten nur geringe Abweichungen auf. Die Bilanzierung des Umsatzes und der Wärmefreigabe weist relative Fehler von maximal 0,01 % auf. Die relativen Abweichungen des Druckverlustes folgen einer starken Regression mit erhöhten Netzelementen. Allerdings ist auch hier der maximal bestimmte Wert von 0,5 % vernachlässigbar klein. Im Falle des größten Rechengitters ist die Größe der einzelnen Rechenzelle zu 4 mm definiert. Der Radius des Reaktorrohrs für den Lurgireaktor beträgt dabei nur 19 mm. Dieses Verhältnis führt zu der These, dass die radialen Verteilungen bzw. Unterschiede für dieses Reaktormodell im Gegensatz zu den axialen Abweichungen vernachlässigt werden können. Als Argument für die Unterstützung dieser These können die sehr geringen radialen Abweichungen der Temperatur und des molaren Stoffmengenanteils von Methanol

entlang des Reaktors interpretiert werden. Die maximale Temperaturdifferenz im Reaktor beträgt hier nur 0,2 K. Zu Beginn der Reaktionszone ($x=0,35$ m) kann noch ein deutlicher Unterschied des radialen Methanolgehalts von ca. 7 % ausgemacht werden. Diese Unterschiede werden im weiteren axialen Verlauf des Reaktors abgebaut, sodass letztlich eine Abweichung von ca. 0,1 % in der Mitte des Reaktors ($x=3,811$ m) festzustellen ist. Radiale Abweichungen werden somit mit zunehmender axialer Position abgebaut, sodass an dieser Stelle geschlussfolgert werden kann, dass die radiale Modellierung des Reaktors vernachlässigt werden könnte. Dieses Verhalten bedeutet, dass durch eine Reduktion des Simulationsmodells auf ein 1-dimensionales Reaktormodell viel Rechenzeit eingespart werden kann. Aufgrund der weiteren Ausarbeitungen dieser Arbeit kann allerdings nicht auf die radiale Modellierung der Reaktoren (vgl. Quenchreaktor, Membranreaktor, Wirbelschichtreaktor) verzichtet werden.

Für die weitere Ausarbeitung der Reaktoranalysen werden mit Hilfe dieser Betrachtung die notwendigen Rechengittergrößen bestimmt. Im Fall der Rohrreaktoren wird mit einer Elementgröße von 0,5 mm gearbeitet. Im Fall des Quenchreaktors beträgt diese Größe 4 mm. Diese beiden Größen stimmen für die gezeigte Analyse sehr gut überein und ermöglichen geeignete Rechenzeiten für die komplexere Simulation des Quenchreaktors. Die Genauigkeit für erweiterte Reaktorkonzepte wie den Mitsubishi-Superconverter und den Membranreaktor werden ebenfalls durch die vernachlässigbaren Fehler der Simulationen gezeigt. Durch die Wahl von 0,5 mm können in diesem Bezug auch radiale Profile genau dargestellt werden und eine Sicherheit bezüglich der Netzunabhängigkeit der Simulationsergebnisse kann angenommen werden.

6.1.2.2. Netzunabhängigkeitsstudie des Blasensäulenreaktors

Für die Analyse der Netzabhängigkeit bei der strömungsdynamischen Modellierung von **Mehrphasenreaktoren** wird an dieser Stelle die Simulation des Blasensäulenreaktors exemplarisch ausgewählt. Die Netzstudie wird in Analogie zu den Simulationsstudien des Blasensäulenreaktors nach den auftretenden Strömungsregimen unterteilt. Für das homogene Strömungsregime werden die Basismodelle A und B und für das heterogene Strömungsregime die Basismodelle A und C verwendet. Auf diese Weise wird die Netzunabhängigkeit in Bezug auf unterschiedliche Modellierungsansätze untersucht. Die Bewertungsgrößen an dieser Stelle schließen die Flüssigkeitshöhe $H_{L,sim}$, deren Standardabweichung s_{HL} und den globalen Gasgehalt sowie den Vergleich mit den Messwerten von Gemello [95] ein. An dieser Stelle steht die Zusammenfassung der Simulationsergebnisse (siehe Tabelle 6.2) im Vordergrund der Untersuchung.

Eine detaillierte Darstellung der Simulationsergebnisse ist ergänzend im Anhang durch Abbildung F.5 dargestellt. Die Netzstudie bestätigt zusammenfassend die Netzunabhängigkeit der Simulationsergebnisse. Rechnernetze unterschiedlicher Netzfeinheit liefern vergleichbare Simulationsergebnisse. Die simulative Bestimmung des globalen Gasgehaltes $\bar{\alpha}_{G,sim}$ nach Basismodell A liefert für den homogenen Strömungsbereich mit einem relativen Fehler von ca. 2 % eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass bei der durchgeführten Netzstudie die Auswahl des Simulationsmodells auf die Simulationsergebnisse

Tab. 6.2.: Zusammenstellung der Simulationsergebnisse des Blasensäulenreaktors bezüglich der Netzunabhängigkeit vom globalen Gasgehalt und Flüssigkeitshöhe

Basismodell	A			B			C	
Regime	homogen			homogen			heterogen	
Netz	grob	mittel	fein	grob	mittel	fein	grob	mittel
Intervall / s	20-50	20-50	20-50	130-150	130-150	105-110	55-65	55-65
$H_{L,sim}$ / m	1.79	1.79	1.8	2.71	2.7	2.69	1.97	1.94
s_{HL} / m	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.009	0.039	0.031
$\bar{\alpha}_{G,sim}$ / %	10.5	10.5	10.9	41	40.8	40.6	18.8	17.7
$\Delta\bar{\alpha}_G$ / %	-2.3	-2.8	0.9	280.7	278.5	276.3	-23.7	-28

einen weitaus größeren Einfluss hat, als die Netzfeinheit. Bei Simulationen des homogenen Strömungsregimes treten starke Unterschiede zwischen den Basismodellen A und B im Bezug auf den ermittelten globalen Gasgehalt $\bar{\alpha}_{G,sim}$ auf. Die Anwendung des Basismodells B auf den beschriebenen Anwendungsfall zeigt sich als nicht zu lösungsfähig, da ein relativer Fehler von ca. 280 % festgestellt wird. Im Fokus dieser Analyse steht der Nachweis der Netzunabhängigkeit der Simulationsergebnisse und nicht die Simulationsergebnisse als solche. Eine detaillierte Analyse der Simulationsergebnisse erfolgt in Abschnitt 6.2.3.2. Die Betrachtung vom lokalen Gasgehalt $\alpha_{G,sim}$ und der axialen Wassergeschwindigkeit $v_{L,ax,sim}$ lässt auf eine steigende Übereinstimmung mit steigender Netzfeinheit schließen. Es ist zu beobachten, dass der Simulationsaufwand und die benötigte Rechenzeit erheblich mit feinerer Netzauflösung ansteigen. Die in Tabelle 6.2 aufgeführten Netzauflösungen (grob, mittel, fein) entsprechen variierender Elementgrößen der Rechennetze. Eine detaillierte Aufstellung der einzelnen Parameter ist durch Tabelle F.3 im Anhang gegeben. Für Simulationen mit dem Basismodell A steigen beispielsweise die Rechenzeiten von ca. 255 Minuten auf über 4000 Minuten für das feine Rechennetz. Die Standardabweichung s_{HL} zeigt sich invariant gegenüber den unterschiedlichen Netzauflösungen, sodass auch unter diesem Gesichtspunkt eine Einflussnahme eher durch die Modellierung als durch die Netzauflösung erfolgt. Als Ergebnis dieser Netzstudie wird somit das mittlere Rechennetz für die weitere Verwendung ausgewählt, da es einen geeigneten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit darstellt.

6.2. Simulationen der Reaktorkonzepte

In diesem Abschnitt werden die zuvor validierten Modelle genutzt um ausgewählte Reaktorkonzepte zu beschreiben. Die Kriterien für die Auswahl der Reaktorkonzepte ist bereits im Kapitel 5.1 begründet wurden. Die Modellbildung in Kapitel 5 umschließt alle verwendeten Reaktorkonzepte, sodass an dieser Stelle mit der tatsächlichen Simulation der Konzepte fortgefahren werden kann. Die Simulationen der Reaktorkonzepte

folgen dabei dem Ziel, die Leistungsfähigkeit der Reaktorkonzepte über intrinsische Optimierungsstrategien zu verbessern. Mit intrinsischen Optimierungsstrategien sind Maßnahmen gemeint, die durch die Besonderheiten der Reaktorkonzepte für eben diese Reaktorkonzepte zur Verfügung stehen.

6.2.1. Tubulare Reaktorkonzepte

Die Unterschiede zwischen den adiabaten und isothermen Reaktorkonzepten wurden bereits sowohl durch das Kapitel 3.1.5 hinreichend dargelegt. An dieser Stelle legt der Lurgireaktor die Basis für weiterführende Analysen bezüglich komplexere Reaktorkonzepte. Aus diesem Grund müssen zunächst die grundlegenden Einflussfaktoren auf den Betrieb des Lurgireaktors durch mehrere Parameterstudien herausgearbeitet werden. Die grundlegenden Parameter Frischgaszusammensetzung, Betriebsdruck und -temperatur sind für diese Untersuchung geeignet. Im Anschluss an diese Analyse werden als Erweiterungen zum Lurgireaktor auch der Mitsubishi-Superconverter (MSC) und ein Membranreaktor (MR) untersucht.

6.2.1.1. Sensitivitätsstudien zum Lurgireaktor

Wie im vorherigen Abschnitt angekündigt setzt die Analyse des Lurgireaktorkonzepts an die bereits beschriebenen Validierungssimulationen (siehe Kapitel 6.1.1) an um die Simulationsstudie mit erweiterten Betriebsbedingungen fortzusetzen. Im Fokus dieser Parameterstudie stehen

- Frischgaszusammensetzungen mit unterschiedlichen $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnissen,
- Temperaturen von Kühlmittel und Einlassstrom,
- Betriebsdruck des Reaktors und
- Einlasstemperaturen des Frischgases.

Die erste Analyse in dieser Reihe hat das Ziel, den Betrieb des Lurgireaktors sowohl mit veränderten Frischgaszusammensetzungen im Vergleich zu dem Referenzfall als auch den Betrieb mit erneuerbarem Frischgas zu untersuchen. Das in der Validierung gewählte Verhältnis von $\text{H}_2:(\text{CO}_2+\text{CO})$ wird an dieser Stelle erweitert. Das Grundprinzip an dieser Stelle ist die Verweilzeit der Reaktorströmung konstant zu halten, damit die Rahmenbedingungen der Reaktionsführung übereinstimmen. Dies bedeutet auch, dass für verschiedene Frischgaszusammensetzungen der Stoffmengenstrom bzw. Massenstrom durch den Reaktor angepasst werden muss. Die für alle Simulationen konstant gehaltene Verweilzeit beträgt 25,19 s. Die Randbedingungen und Simulationsergebnisse zu dieser Analyse werden durch Tabelle 6.3 festgehalten.

Die in Tabelle 6.3 beschriebenen Einlassbedingungen resultieren aus den in Kapitel 4.3 gezeigten und ausgewerteten Prozesssimulationen mit ASPEN Plus. Aus diesem Grund enthält der Frischgasstrom für den Synthesereaktor geringe Mengen an H_2O ,

Tab. 6.3.: Übersicht über Ein- und Auslassbedingungen zur Parameterstudie des Lur-gireaktors bezüglich verschiedener Frischgaszusammensetzungen

Parameter	Einheit	Einlass			Auslass		
H ₂ :CO _x	-	Ref. ²	3	4	Ref.	3	4
Druck	bar	p+0,19	p+0,41	p+0,35	76,98	80	80
Temperatur	K	503	493,15	493,15	524,04	523,2	523,2
Dampftemp.	K	524	523,15	523,15	528	523,15	523,15
Fluss	mol/s	1673,5	1789,9	1786,1	1510,3	1601,4	1595,9
CO	mol-%	4,66	1,37	1,12	1,41	2,33	1,93
CO ₂	mol-%	3,45	24,27	19,47	2,17	20,44	15,16
H ₂	mol-%	79,55	72,8	77,89	75,69	62,91	68,63
H ₂ O	mol-%	0,08	0,34	0,33	1,74	7,07	7,02
CH ₃ OH	mol-%	0,032	1,23	1,18	5,44	7,26	7,28
N ₂	mol-%	0,508	0	0	0,06	0	0
CH ₄	mol-%	11,72	0	0	12,99	0	0
Umsatz	-				0,607	0,205	0,259
STY	mol/(m ³ s)				3,49	2	2,02

CO und Methanol. Diese Reste werden durch eine unvollständige Produktseparation durch zwei Flashstufen im CO₂-basierten Methanolprozess in den Frischgasstrom eingeleitet; siehe Anhang, Abbildung 4.4. Als Vergleichsgrößen sind in Tabelle 6.3 ebenfalls die Ein- und Auslassbedingungen des Referenzreaktors eingetragen. Zusammen mit den Randbedingungen der Analyse sind auch die Simulationsergebnisse in Tabelle 6.3 eingetragen. Umsatz und Raumzeitausbeute wurden bereits in den Grundlagen (siehe Gleichung 2.3 und 2.6) definiert und auf den erneuerbaren Fall der Validierung angewendet. In dieser Studie können große Unterschiede nur für den Umsatz ausgemacht werden, welcher mit steigendem Wasserstoffüberschuss deutlich zunimmt (3-:+26,4 %). Dieser Effekt wurde bereits durch die Gleichgewichtsanalyse in Kapitel 4.3.1 beobachtet. Mit einem höheren Umsatz geht auch ein höherer Anteil an Methanol im Produktstrom einher. Besonders relevant wird dieser Mechanismus vor dem Hintergrund der Produktaufbereitung, welche in diesen Fällen ebenfalls entlastet wird, sodass der allgemeine Prozess effizienter bzw. mit höheren Wärmeüberschuss betrieben werden kann (vergleiche Kapitel 4.3.2). Besonders im Vergleich mit dem Referenzreaktor fallen die deutlich niedrigeren Werte für Umsatz und Raumzeitausbeute der beiden erneuerbaren Fällen auf. Erreicht der Referenzreaktor noch einen Umsatz von 60,7 % ist dieser Wert in den beiden gezeigten Fällen um mehr als die Hälfte reduziert. Dies ist auch dem deutlich höheren H₂:CO₂-Verhältnis geschuldet, welches im Referenzfall 9,8 beträgt (vgl. 3 bzw. 4). Das Profil der Reaktionsraten für den Betriebsfall mit einem H₂:CO₂-Verhältnis von 4 wurde bereits in Abbildung 6.4 gezeigt. Es ist zuerkennen, dass die Reaktionsrate für die Hydrierung von CO₂ am Ende des Reaktors durch aus noch einen signifikanten Wert zugeschrieben bekommt.

Daher kann durch eine Reduzierung der Verweilzeit sicherlich auf den Umsatz und Raumzeitausbeute eingewirkt werden. Mit diesem Ansatz wird im weiteren Verlauf eine Parameterstudie durchgeführt (Ende des Abschnitts).

Ein weiterer Aspekt, welcher Einfluss auf die Prozesseffizienz besitzt ist der Druckverlust. Der Druckverlust im Reaktor muss durch die Kompressoren im Prozess überwunden werden. Daher ist ein möglichst niedriger Druckverlust im Reaktor erstrebenswert. Nach Tabelle 6.3 weist der Betrieb mit höherem Wasserstoffüberschuss einen um 16,2 % geringeren Druckverlust auf (0,06 bar). Für diesen reduzierten Druckverlust sind zwei unabhängige Mechanismen verantwortlich. Zunächst ist die Dichte des Frischgases von der Zusammensetzung abhängig, d.h. durch die Erhöhung des Wasserstoffverhältnisses werden andere deutlich schwerere Moleküle wie z. B. CO_2 ersetzt. Nach der Forchheimer Gleichung (2.58) sind die Trägheitsverluste direkt, proportional abhängig von der Dichte des strömenden Fluides. Der zweite Einfluss ist der variierende Stoffmengenstrom, welcher in einer leicht unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeit resultiert und so über die Strömungsgeschwindigkeit den Druckverlust über den Reaktor verändert. In der Zusammennahme der Ergebnisse aus dieser Parameterstudie ist zu erkennen, dass der Betrieb des Lurgireaktors mit erhöhten Wasserstoffverhältnis (4:1) dem Betrieb mit niedrigerem Wasserstoffverhältnis (3:1) vorzuziehen ist.

Variation der Betriebstemperaturen des Lurgireaktors

Die Ergebnisse der Variation der Frischgaszusammensetzungen werden für die Auslegung der Reaktoren genutzt um einen Standardfall für die Simulationen zu definieren. Dieser Standardfall ist der Betrieb mit erneuerbarem Frischgas und einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1, wie es auch von Tabelle 6.3 dargestellt wird. Die gleichgewichtsbasierte Analyse der Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 4.3) zeigte bereits, dass der Betriebsdruck und vor allem die Betriebstemperatur großen Einfluss auf die Reaktionsführung besitzen. In der Modellierung des Lurgireaktors sind zwei Freiheitsgrade bezüglich der Temperaturen gegeben. Der erste Freiheitsgrad wird durch die Vorgabe der Einlasstemperatur des Frischgasstromes geschlossen. Der zweite Freiheitsgrad ist die Temperatur der äußeren Wand des Reaktors. In der folgenden Analyse werden eben diese beiden Freiheitsgrade betrachtet und deren Auswirkung auf die Leistung des Lurgireaktors durch Parameterstudien bewertet.

Die **Einlasstemperatur** des Frischgasstroms wird in einem Bereich von 463,15 K bis 553,15 K mit einer Schrittweite von 5 K variiert. Die obere Grenze des Testintervalls wird durch die Grenztemperatur im adiabaten Quenchreaktor vorgegeben (siehe Kapitel 6.2.2.2). Aus den Prozesssimulationen geht eine mögliche Einlasstemperatur des Frischgasstroms von 235 °C hervor. Diese Temperatur wird durch die Wärmeübertragung zwischen Produkt- und Frischgasstrom erzielt. Die für diese Anordnung notwendigen Wärmeübertrager sind in Abbildung 4.4) eingezeichnet. Die Simulationsergebnisse zur Parameterstudie der Einlasstemperatur werden in Abbildung 6.7 zusammengetragen.

Der Einfluss der Einlasstemperatur kann auf Basis der Simulationsergebnisse als

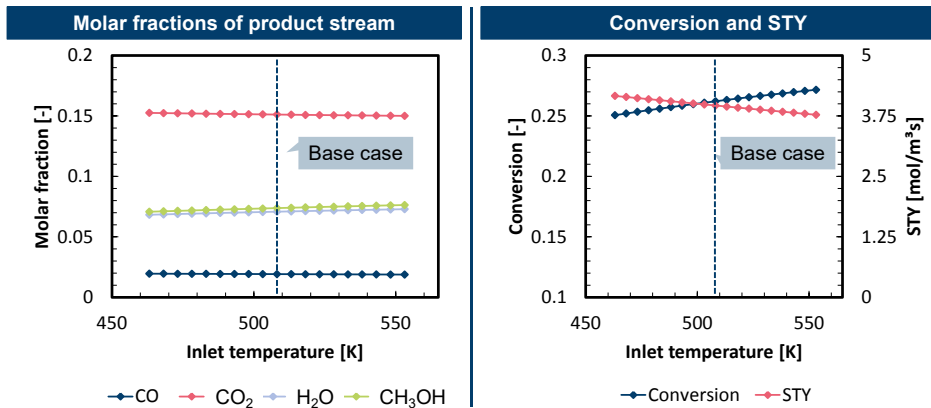


Abb. 6.7.: Einfluss der Einlasstemperatur des Frischgases auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und die Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)

unerheblich beschrieben werden. Die Zusammensetzung des Produktstroms verhält sich der Parametervariation gegenüber weitestgehend gleichbleibend. Raumzeitausbeute und Umsatz hingegen zeigen einen gemäßigten Einfluss durch die Einlasstemperatur. Der Umsatz steigt mit zunehmender Einlasstemperatur, was mit besseren kinetischen Bedingungen zu Beginn der Reaktionszone begründet werden kann. Allerdings nimmt im Gegensatz dazu die Raumzeitausbeute mit steigender Einlasstemperatur ab. Dieser Effekt scheint seine Ursache in einer mit abnehmender Temperatur steigenden Dichte des Frischgases zu besitzen. Wie bereits diskutiert, wird der Wärmeübergang im Reaktor durch das Modell leicht überschätzt und so findet ein sehr schneller Temperatúrausgleich zwischen dem Gemisch und dem Katalysator sowie dem Wasserdampf (Außenwand) statt. Bei kälteren Einlassbedingungen findet also ein Ausgleich auf Reaktorbedingungen statt, was wiederum bedeutet, dass dieser Strom durch die abnehmende Dichte bei höheren Temperaturen beschleunigt wird. Diese Beschleunigung kann in diesem Zusammenhang als eine Verkürzung der Verweilzeit interpretiert werden. Aus diesem Grund resultiert aus einer kälteren Einlasstemperatur ein geringerer Umsatz aber eine höhere Raumzeitausbeute und umgekehrt.

In der zuvor beschriebenen Analyse zeigte sich bereits ein untergeordneter Einfluss der **Wand- bzw. Kühlmitteltemperatur**. Die Bestimmung der Sensitivität der Reaktionsführung bezüglich der Dampftemperatur des Reaktors ist das Ziel der nächsten Analyse. Es ist zu erwarten, dass die Dampftemperatur ein entscheidender Parameter für die Modellierung des Lurgireaktors ist, da sowohl die kinetischen Reaktionsraten als auch die Gleichgewichtskonstanten stark von der Temperatur abhängig sind. Allerdings besitzen diese beiden Dimensionen unterschiedliche Abhängigkeiten zur Temperatur. So sind die kinetischen Reaktionsraten direkt proportional zur Temperatur und steigen mit dieser. Die Gleichgewichtskonstanten der Hydrierung von CO

und CO_2 hingegen fallen mit steigender Temperatur (siehe Abbildung 3.6). Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass das modellierte System gegenläufige Abhängigkeiten in Einklang bringen muss, was letztlich einer Optimierung entspricht, welche einen Kompromiss bzw. Trade-off zwischen der Kinetik und dem chemischen Gleichgewicht finden muss. Die Ergebnisse der Parameterstudie zur Dampftemperatur zeigen das beschriebene Systemverhalten und sind in Abbildung 6.8 eingetragen.

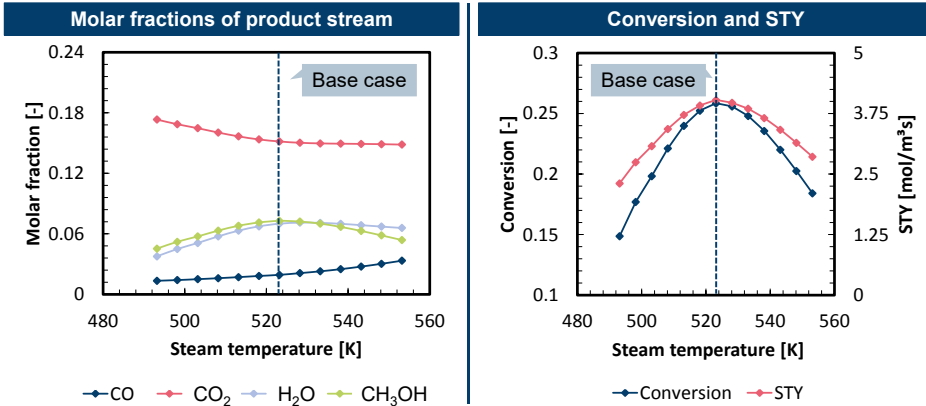


Abb. 6.8.: Einfluss der Dampftemperatur auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und die Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)

Aus der Betrachtung des Methanolgehalts und der Umsätze sowie Raumzeitausbeuten ist ein eindeutiges Maximum bei einer Wandtemperatur von 523,15 K (250 °C) zu erkennen. Dieses Maximum entspricht dem optimalen Betriebspunkt des Reaktors. Eine Abweichung von dieser optimalen Betriebstemperatur führt zu einer deutlichen Abnahme im Umsatz und der Raumzeitausbeute, was sich in einem verringerten Methanolgehalt ausdrückt. Eine Abweichung von 20 K führt an dieser Stelle zu einer Reduktion des Umsatzes um ca. 17,4 %. Im gleichen Maße wird auch die Raumzeitausbeute gesenkt. Unter den für diese Simulation gültigen Bedingungen ist also klar, dass keine anderen Dampftemperaturen als die identifizierten 250 °C in Frage kommen. Mit Blick auf die molaren Stoffmengenanteile im Produktstrom ist eine Verschiebung der Verhältnisse zwischen Methanol und Wasser auffällig. Mit zunehmender Betriebstemperatur steigt auch der Wassergehalt im Produktstrom. Gleichzeitig steigt auch der Anteil an CO. Aus diesem Verhalten ist zu erkennen, dass die erhöhten Dampftemperaturen besonders auf die endotherme rWGS-Reaktion einwirken und so ein nicht gewünschter Umsatz von CO_2 und H_2 zu CO und H_2O erfolgt, was die Methanolausbeute in diesem Fall negativ beeinflusst.

Zusätzlich zu den aufgezeigten Auswirkungen ist die Dampftemperatur als Steuergröße für die in der Katalysatorzone herrschende Temperatur auch eine entscheidende Größe für die Katalysatorwirkungsgrade. Eine Variation der Temperatur bewirkt so-

wohl für die Wirkungsgrade der Hydrierungen (entsprechen einander) als auch für die rWGS-Reaktion deutliche Veränderungen. Im Gegensatz zur Temperatur besitzt der Druck nur einen untergeordneten Einfluss auf die angesprochenen Wirkungsgrade. Die Zusammenhänge sind grafisch im Anhang durch die Abbildung F.1 integriert. Nachdem nun der Einfluss der Einlasstemperatur und der Dampftemperatur detailliert charakterisiert ist, kann mit der Analyse der zweiten bedeutenden Betriebsgröße - des Betriebsdrucks - fortgefahren werden.

Druckvariation für den Betrieb des Lurgireaktors

Es ist klar, dass der Betriebsdruck einen deutlichen Effekt auf das modellierte Reaktionssystem besitzt. Die Hydrierung von CO und von CO₂ besitzen beide mehr Moleküle auf der Eduktseite als auf der Produktseite. Nach dem Prinzip von Le Châtelier kann also das Gleichgewicht durch eine Erhöhung des Druckes auf die Seite der Produkte verschoben werden. Die rWGS-Reaktion ist eine unimolekulare Reaktion und zeigt somit keine direkte Druckabhängigkeit. Im Reaktionssystem wird die rWGS-Reaktion selbstverständlich von den erhöhten Reaktionsraten der Hydrierungen beeinflusst und so wird die stärkere Bildung von Wasser Einfluss auf die rWGS-Reaktion nehmen. Je mehr Wasser für die rWGS-Reaktion zur Verfügung steht, desto mehr Wasserstoff kann über diesen Weg gebildet werden. Übertragen auf das vorliegende Reaktionssystem bedeutet demnach eine Steigerung der rWGS-Reaktion eine verbesserte Bildung von Methanol über einen gesteigerten Wasserstoffüberschuss. Mit diesen grundsätzlichen Gedankengängen können die Simulationsergebnisse interpretiert werden, welche in Abbildung 6.9 dargestellt sind.

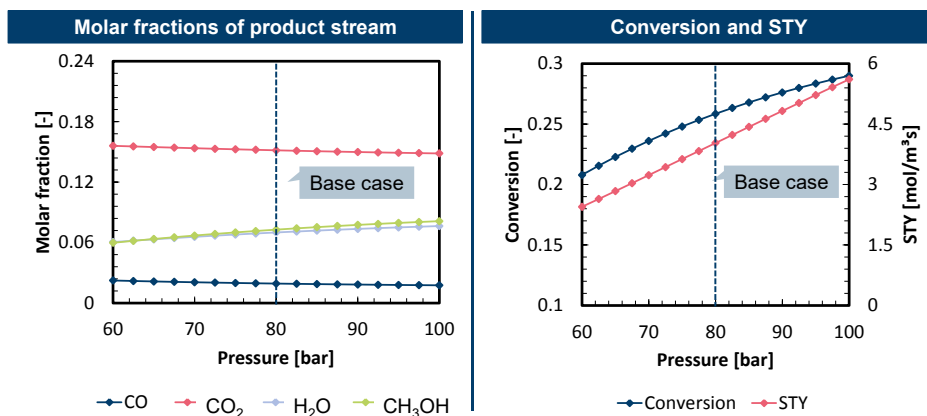


Abb. 6.9.: Einfluss des Betriebsdrucks auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und die Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($H_2:CO_2=4$)

Die Parametervariation des **Betriebsdrucks** umschließt einen Druckbereich von

60 bar bis 100 bar. Die Darstellung unterstützt die grundlegenden Gedankengänge zu Beginn des Abschnitts. Durch die Erhöhung des Betriebsdrucks findet eine kleine Spreizung zwischen der Bildung von Methanol und Wasser statt, welche auf die beschriebenen Mechanismen um die rWGS-Reaktion zurückzuführen ist. Die Kurven für die Stoffmengenanteile von Methanol und Wasser kreuzen sich bei 62,5 bar. Wenn der Druck unterhalb von 62,5 bar fällt, wird mehr Wasser als Methanol gebildet und umgekehrt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von CO scheint also in diesem Vergleich mehr von einem Druckanstieg zu profitieren als die Hydrierung von CO₂. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Prinzip von Le Châtelier, da für die Hydrierung von CO das Verhältnis aus Molekülen auf der Eduktseite zu Molekülen auf der Produktseite (3:1) stärker im Sinne der Edukte verschoben ist als bei der Hydrierung von CO₂ (4:2). Umsatz und Raumzeitausbeute zeigen in dieser Studie einen monoton steigenden Verlauf. Ausgehend vom Referenzpunkt der Untersuchung bei 80 bar Betriebsdruck zu einem optimierten Betriebsfall von 100 bar kann die Raumzeitausbeute um ca. 28,2 % und der Umsatz um 10,8 % gesteigert werden. Die unterschiedlichen Anstiege können dabei wiederum mit Dichteänderungen bei höheren Drücken begründet werden, welche vorwiegend auf die Raumzeitausbeute einwirken, aber nicht auf den Umsatz. Mit diesem positiven Effekt auf die Raumzeitausbeute geht allerdings auch ein erhöhter Druckverlust im Reaktor einher. Im Betrieb mit 60 bar beträgt der Druckverlust über den Reaktor 0,267 bar, während im optimierten Fall mit 100 bar Betriebsdruck ein Druckverlust von 0,426 bar durch die Simulation bestimmt wird. Dies entspricht einer Zunahme von ca. 60 %. Der Betriebsdruck besitzt wie auch die Betriebstemperatur einen Einfluss auf die Katalysatorwirkungsgrade. Im Fall der Druckvariation hat sich gezeigt, dass dieser Einfluss allerdings im Vergleich zur Temperatur vernachlässigbar ist. Eine Darstellung der gültigen Abhängigkeiten ist im Anhang durch Abbildung F.1 zu finden. Mit den abgeschlossenen Variation des Betriebsdrucks und der Temperaturen bleibt nur noch eine Betriebsgröße für eine Analyse übrig. Diese Betriebsgröße ist die Verweilzeit, welche in den bisherigen Simulationen immer konstant gehalten wurde.

Variation der Verweilzeit für den Betrieb des Lurgireaktors

Eine Veränderung der Verweilzeit kann durch folgende Vorgehensweisen erreicht werden:

- Variation der Katalysatormasse und somit auch der Reaktordimensionen bei konstantem Massenstrom.
- Variation der Strömungsgeschwindigkeit und Beibehaltung der Reaktorgeometrie.

Für die folgende Analyse wird das zweite Verfahren ausgewählt. In Folge dessen, wird in der Analyse der **Verweilzeit**, der Durchsatz durch den Reaktor in einem weiten Bereich variiert. Ein solch weiter Betriebsbereich wird in der Regel nicht durch

industrielle Reaktoren abgedeckt, da limitierende Faktoren außerhalb der Reaktionsführung z.B. Randbedingungen von vor- bzw. nachgelagerten Prozessen den Durchsatz durch den Reaktor einschränken. Auch der Druckverlust ist in dieser Analyse von besonderer Bedeutung, da dieser maßgeblich von der angesetzten Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist. Es ist offensichtlich, dass der Druckverlust in kurzen Reaktoren mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten geringer ist als in langen Reaktoren mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Daher ist es logisch, dass für diese Analyse ein Mittelweg aus diesen beiden Betriebsansätzen gefunden werden muss. Ausgangspunkt für die Analyse ist der zu Beginn der Untersuchungen zum Lurgireaktor definierte Referenzfall, welcher bereits einen spezifizierten Betriebspunkt und somit auch eine Verweilzeit vorgibt. Die Variation der Analyse bezieht daher die gegenwärtige Verweilzeit auf diesen definierten Referenzfall. Die Ergebnisse der Simulationstudie werden durch die folgende Abbildung 6.10 zusammengefasst.

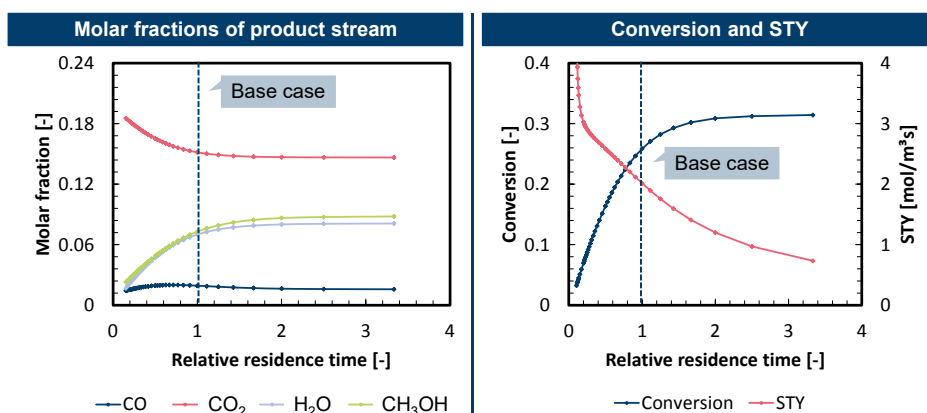


Abb. 6.10.: Einfluss der Verweilzeit auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und der Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)

Es ist klar, dass für hohe Umsätze eine hohe Verweilzeit notwendig ist. Gleichzeitig bewirken hohe Verweilzeiten niedrige Durchsätze und damit auch niedrige Raumzeitausbeuten. Diese beiden Kenngrößen scheinen also in einem gegensätzlichen Verhältnis zu stehen. Relativ zum Referenzfall spannt die Parameterstudie einen Bereich von 10 % und 333 % der ursprünglichen Verweilzeit auf. Abbildung 6.10 zeigt deutlich die Gegensatz von Umsatz und Raumzeitausbeute. Der Verlauf der Raumzeitausbeute muss an dieser Stelle genauer diskutiert werden, da dieser vom erwarteten Verlauf abweicht. Diese Abweichung tritt im Bereich von sehr geringen relativen Verweilzeiten³ ($<0,5$) auf. Der erwartete Verlauf der Raumzeitausbeute startet im Nullpunkt des Koordinatensystems, erreicht bei einer bestimmten Verweilzeit ein globales Maximum und nähert sich schließlich asymptotisch der Abzisse an. Die Parameterstudie

³bezogen auf die Verweilzeit des Basisfalls (25,19 s)

entfernt sich von dieser Modellvorstellung, da im Bereich geringer Verweilzeiten eine stetige Zunahme der Raumzeitausbeute prognostiziert wird. Somit kann das erwartete Maximum nicht über diese Modellierung bestimmt werden. Der Grund für dieses Verhalten liegt im Modellierungsansatz begründet. Für diese Simulationsstudie wird der Druck am Auslass des Reaktors fest mit 80 bar definiert. Der Druckverlust des Reaktors wird also in der Simulation auf den Eintrittsdruck des Reaktors addiert. Im Bereich der hohen Verweilzeiten wird der Druckverlust zu 0,046 bar bestimmt. Der Druckverlust mit 50 % der ursprünglichen Verweilzeit steigt bereits auf 1,39 bar an. Dieser Wert übersteigt bereits den Druckverlust im industriellen Methanolsynthesereaktor deutlich (vgl. ca. 0,5 bar). Im Extremfall dieser Parameterstudie steigt der Druckverlust sogar auf einen Wert von 77 bar, was fast einer Verdopplung des ursprünglichen Betriebsdrucks von 80 bar entspricht. Ein solcher Betrieb ist wirtschaftlich und technisch nicht sinnvoll und aus diesem Grund wird von einer weiteren Reduktion der Verweilzeit abgesehen.

Der gegenläufige Extremfall der Studie wird durch sehr hohe Verweilzeiten abgebildet. Ab einer relativen Verweilzeit von ca. 1,5 findet kaum noch eine Steigerung im Umsatz statt. Dies liegt daran, dass das Reaktionssystem ab diesem Punkt nahe dem chemischen Gleichgewicht vorliegt und somit die Reaktionsraten sehr niedrig werden. Eine Darstellung der zu dieser Simulation zugehörigen Reaktionsraten ist in Abbildung 6.11 visualisiert.

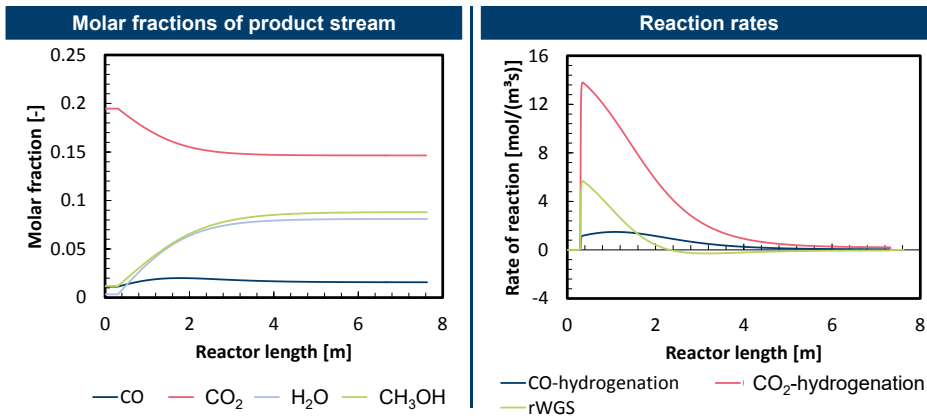


Abb. 6.11.: Produktzusammensetzung und Reaktionsraten für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$) und einer relativen Verweilzeit von 3,3

Abbildung 6.11 liefert nun die Erklärung für das in Abbildung 6.10 aufgezeigte wechselnde Verhältnis von Wasser und Methanol. Dieses Verhalten ist mit den wechselnden Reaktionsgeschwindigkeiten für die rWGS und CO-Hydrierung erklärbar. Im vorderen Teil des Reaktors (bis ca. 2,2 m) wird über die rWGS-Reaktion Wasser schneller gebildet als Methanol über die CO-Hydrierung. In Folge dessen nimmt

der Abstand in den molaren Stoffmengenprofilen entlang des Reaktors ab. Auch die CO-Konzentration steigt leicht in diesem Bereich. Mit weiterem Fortschritt wechselt die rWGS-Reaktion zu WGS-Reaktion und ab diesem Zeitpunkt wechselt auch das Verhältnis der Bildungsreaktionen und Methanol wird schneller gebildet als Wasser. Dementsprechend nimmt der Abstand der molaren Stoffmengenprofile wieder zu. Die selben Mechanismen sorgen auch innerhalb der übergeordneten Parameterstudie (siehe Abbildung 6.10) für ein solch wechselndes Verhältnis von Methanol und Wasser. Die variierenden Verweilzeiten können somit auch als Verlängerung oder Verkürzung des Reaktors interpretiert werden und zeigen somit unterschiedliche Schnitte entlang der Reaktorachse durch das Profil mit hoher Verweilzeit und teilen damit auch die wechselnden Verhältnisse auf.

Als Verdichtung der Simulationsergebnisse aus den gezeigten Parameterstudien ist die folgende Abbildung 6.12 anzusehen.

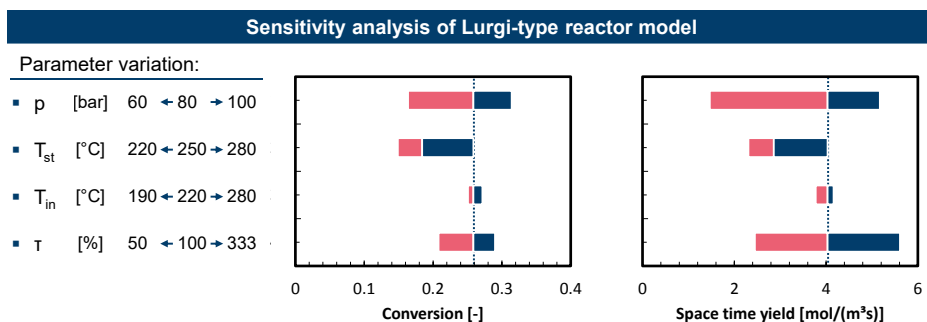


Abb. 6.12.: Tornadodiagramm zum Antwortverhalten des Lurgireaktormodells bezüglich der durchgeführten Parameterstudien

Die Spannweiten der Eingabeparameter zu den einzelnen Simulationstudien werden an dieser Stelle in Spannweiten des Umsatzes und der Raumzeitausbeute übertragen und mit dem gekennzeichneten Basisfall verglichen. Steigerungen im Vergleich zu diesem Basisfall können dabei sowohl, durch eine positive als auch negative Abweichung der Eingabeparameter vom Basisfall erzielt werden. Diese Zusammenhängen sind in den zuvor ausgeführten Beschreibungen der einzelnen Parameterstudien zu finden. Abbildung 6.12 macht die Einflüsse der einzelnen Eingabegrößen und deren Verhältnis untereinander deutlich. So ist zu erkennen, dass durch Steigerung des Betriebsdrucks sowohl Umsatz als auch Raumzeitausbeute gesteigert werden können. Im Gegensatz dazu führt eine Abweichung der Betriebstemperatur von den im Basisfall gewählten 250 °C immer zu einer Reduktion der Leistungsfähigkeit der Reaktoren. Die Einlasstemperatur wird dazu in einem deutlich größeren Temperaturintervall variiert und zeigt geringere Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse als die Dampftemperatur. Als letztes wird der Einfluss der Verweilzeit verglichen. Hier zeigt sich eine deutlich stärkere Abhängigkeit bezüglich der Raumzeitausbeute im Vergleich zum Umsatz. Insgesamt kann auf Basis dieser Simulationsstudien ein Betriebsbereich bzw. Leistungs-

bereich des Lurgireaktors eingegrenzt werden. Die für diesen Reaktortyp bestimmten Umsätze betragen zwischen 0,18 und 0,32 und die Raumzeitausbeuten erreichen Werte von 1,8 bis $5,8 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$. Mit diesen Vergleichswerten erfolgt im späteren Verlauf der Arbeit ein detaillierter Vergleich der Reaktortypen.

Da der Lurgireaktor detailliert analysiert und diskutiert wurde, kann mit erweiterten Rohrreaktoren wie z. B. dem Mitsubishi Superconverter und dem Membranreaktor fortgefahren werden.

6.2.1.2. Analyse der internen Frischgasvorwärmung im Mitsubishi Superconverter

Der Mitsubishi Superconverter stellt eine Erweiterung des klassischen Lurgireaktors dar, welche durch die Funktionsintegration der internen Frischgasvorwärmung verbesserte Eigenschaften für die Reaktionsführung im Reaktor und für den Aufbau des Produktionssystems haben kann. Ziel der folgenden Analyse ist es diese Vorteile zu untersuchen. Innerhalb dieser Analyse wird die Reaktionsführung durch zwei unterschiedliche Frischgaszusammensetzungen ($\text{H}_2:\text{CO}_2$ von 3:1 und 4:1) abgebildet, während das Potenzial der Frischgasvorwärmung durch eine Variation der Einlasstemperaturen bestimmt wird.

Die Simulation der verschiedenen Frischgaszusammensetzungen zeigt ein mit den Ergebnissen vom Lurgireaktor konsistentes Bild. Im Mitsubishi-Superconverter wird im Betrieb mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ von 4:1 ein Umsatz von 0,258 und eine Raumzeitausbeute von $2 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$ erreicht. Damit liegen die erzielten Kennziffer minimal unterhalb der Werte für den Lurgireaktor (vgl. Tabelle 6.3). Diese minimalen Leistungsunterschiede können mit dem auftretenden radialen Temperaturprofil im Mitsubishi-Superconverter begründet werden. Durch die interne Frischgasvorwärmung im Innenrohr des Reaktors, wird das Frischgas in der Reaktionszone und besonders am Innenrohr gekühlt. So treten leichte Temperaturunterschiede im Vergleich zur idealen Prozessführung auf, die wiederum Einfluss auf den Umsatz und die Raumzeitausbeute besitzen. Nicht nur im radialen Schnitt sondern auch über die gesamte Reaktionszone betrachtet sind die vorliegenden Temperaturen im betrachteten Betriebsfall des Mitsubishi-Superconverters im Vergleich zum Lurgireaktor niedriger. Offensichtlich wird dieses Verhalten durch den Vergleich der beiden Auslasstemperaturen. Für den Mitsubishi-Superconverter wird eine Auslasstemperatur von $246,47^\circ\text{C}$ vorhergesagt, wobei die Auslasstemperatur im Lurgireaktor der Dampftemperatur von 250°C entspricht. Diese Verschiebung indiziert, dass durch die Frischgasvorwärmung deutlich mehr Wärme aus der Reaktionszone abgeführt wird als beim klassischen Lurgireaktor. Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen dem Lurgireaktor und dem MSC ist der bestimmte Druckverlust. Im MSC treten im Vergleich zum Lurgireaktor um ca. 4 % verringerte Druckverluste auf. Dieser Unterschied kann über die geometrische Anordnung der Ein- und Auslässe des MSC begründet werden. Im Lurgireaktor befinden sich Ein- und Auslass auf durch die Länge des Reaktors verschobenen, unterschiedlichen Höhenebenen. Beim MSC liegt der Auslass auf der gleichen Höhe wie der Einlass, d.h. durch die Umlenkung wird die Strömung um 180°C gedreht und strömt

im zweiten Teil des Reaktors mit der Schwerkraft zum Auslass des Reaktors. In diesem Fall muss also nicht wie zuvor der hydrostatische Druckunterschied im Reaktor ausgeglichen, sondern nur der Strömungswiderstand überwunden werden. Der hydrostatische Druckunterschied kann mit Hilfe der Einlassbedingungen und Gleichung 6.1 mit ca. $\frac{1}{10}$ bar abgeschätzt werden, was auch ziemlich genau der Druckdifferenz der beiden Reaktoren entspricht .

$$\Delta p_{hydro} \approx (\rho_{mix,in} - \rho_{air,0})gh_{LR} \quad (6.1)$$

An dieser Stelle zeigt sich nur ein geringer Mehrwert durch den komplexeren Aufbau des Mitsubishi-Superconverters im Vergleich zum LR. Aus diesem Grund muss die Funktionsintegration des Mitsubishi-Superconverters genauer betrachtet werden um schließlich die Potenziale dieses Reaktortyps bestimmen zu können.

Die Frischgasvorwärmung und letztlich auch der Betrieb des Reaktors sind im Wesentlichen von der Einlasstemperatur des Frischgasstroms abhängig. Es ist daher sinnvoll für eine intrinsische Optimierung des Reaktorkonzepts die **Einlasstemperatur** zu variieren. Die Ergebnisse dieser Simulationsreihe werden durch Abbildung 6.13 festgehalten.

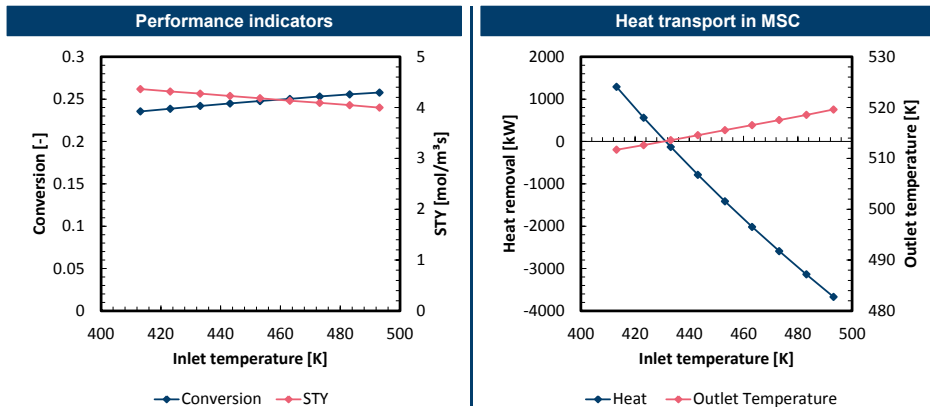


Abb. 6.13.: Parameterstudie zum Einfluss der Einlasstemperatur auf die Reaktionsführung im Mitsubishi-Superconverter

Wie bereits erwähnt stimmen die Leistungsfaktoren Umsatz und Raumzeitausbeute weitestgehend mit denen des LR überein (vergleiche Abbildung 6.7). Der bereits aus dem LR bekannte Zusammenhang zwischen Raumzeitausbeute und Umsatz in Abhängigkeit der Einlasstemperatur gilt somit auch für den Mitsubishi-Superconverter. Es ist klar, dass die Funktionsintegration der Frischgasvorwärmung nahezu keine Auswirkungen auf die Reaktionsführung im Mitsubishi-Superconverter besitzt und dass der komplexere Aufbau des Mitsubishi-Superconverters in diesem Vergleich keine nennenswerten Vorteile hervorbringt. Dennoch kann das Reaktorkonzept einige

Vorteile im Vergleich zum LR aufweisen. Durch die Integration der Frischgasvorwärmung können die im Fließbild der Methanolsynthese integrierten Wärmeübertrager verkleinert bzw. ersetzt werden; siehe Abbildung 4.4. Eine niedrigere Auslasstemperatur reduziert zusätzlich die thermische Last bzw. Kühlbedarf der nachfolgenden Produktseparation (Flashstufen). Wenn ein zunehmender Anteil der Reaktionswärme durch die Frischgasvorwärmung aus der Reaktionszone abgeführt werden kann, kann im gleichen Maße der Dampfstrom für die Kühlung des Reaktors reduziert werden. Für den LR wurde ebenfalls bereits diskutiert, dass die Kühlung des Reaktors durch die Modellierung einer festen Wandtemperatur leicht überschätzt wird (siehe Abschnitt 6.2.1.1). Da der Mitsubishi-Superconverter mit denselben Randbedingungen simuliert wurde, gilt diese Beobachtung auch in diesem Fall, wobei der Reaktor durch seine beidseitige Kühlung der Reaktionszone deutlich unanfälliger gegenüber der Bildung von Hotspots im Katalysatorbett ausgestattet ist. Desweiteren kann auch im Mitsubishi-Superconverter kein axiales Temperaturprofil beobachtet werden. Für die Reaktionsführung kann es sinnvoll sein, zu Beginn der Reaktionszone höhere Temperaturen zuzulassen, welche eine besonders gute Kinetik ermöglichen. Im zweiten Teil des Reaktors müsste dann die Temperatur deutlich gesenkt werden, um eine gute Gleichgewichtslage des Reaktionssystems auszunutzen. Eine solche Temperaturführung kann durch das Reaktorkonzept des Mitsubishi-Superconverters besonders gut realisiert werden, da der Wärmeübergang aus der Reaktionszone zum Frischgasstrom die entsprechenden Temperaturen beeinflussen kann.

Durch die Parameterstudie zur Einlasstemperatur kann ebenfalls die minimal zulässige Temperatur bestimmt werden, bei der der Reaktor ohne externe Wärmezufuhr betrieben werden kann. In diesem Fall beträgt die Wärmeabfuhr aus dem Reaktor 0 kW_{th}. Der entsprechende Verlauf der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor ist auf der rechten Seite in Abbildung 6.13 dargestellt. Die angegebenen Wärmemengen sind im Bezug auf das einheitliche Katalysatorvolumen im übergeordneten Reaktorvergleich angegeben und stellen somit einen vollwertigen Reaktor mit 2962 Rohren dar. Es kann also geschlossen werden, dass die interne Vorwärmung des Frischgases im Mitsubishi-Superconverter bis zu einer Einlasstemperatur von ca. 155 °C ohne externe Wärmequellen durchführbar ist. Letztlich muss ökonomisch bewertet werden, ob der zusätzliche Aufwand für den Reaktor im Vergleich zum Lurgireaktor gerechtfertigt ist oder nicht. Eine solche Diskussion findet allerdings nicht in dieser Arbeit statt. Auf Basis des Mitsubishi-Superconvertermodells wird eine weitere Funktionsintegration für Methanolreaktoren untersucht, indem die Doppelrohranordnung für den Einsatz einer wasserselektiven Membran genutzt wird (siehe Abschnitt 6.2.1.3).

6.2.1.3. Analyse des Membranreaktorkonzepts

Membranreaktoren besitzen durch die in-situ Abfuhr von Reaktionsprodukten das Potenzial das chemische Gleichgewicht in der Reaktionszone so zu verschieben, dass ein positiver Effekt auf die Bildung von Methanol eintritt. Um diese innovative Art der Reaktionsführung zu analysieren findet eine zwei geteilte Simulationsstudie statt. Zunächst wird das Doppelrohrkonzept des Mitsubishi-Superconverters mit einer Mem-

bran ausgestattet, sodass der in Vergleich dieser Arbeit genutzte Basisfall simuliert werden kann. Aufbauend auf den Simulationsergebnissen zu diesem Basisfall werden verschiedene Optimierungsstrategien für den Membranreaktor erprobt, welche sowohl Betriebsbedingungen als auch Materialkennwerte einschließen.

Für den Basisfall des Membranreaktors wird angenommen, dass das Spülgas (hier: Stickstoff) mit der gleichen Geschwindigkeit und dem gleichen Druck wie das Frischgas durch den Reaktor strömt. Auch für den Membranreaktor werden zwei unterschiedliche $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnisse betrachtet. Die Ergebnisse dieser Simulationsstudie zum Membranreaktor sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4.: Simulationsstudie zum Membranreaktor, STY:Raumzeitausbeute

Parameter	Einheit	Basisfall		Optimierung	
Fallbezeichnung		1	2	3	4
$\text{H}_2:\text{CO}_x$	-	3	4	4	4
Permeabilität	$\text{mol}/(\text{m}^2\text{Pas})$	5E-07	5E-07	5E-07	1E-06
Selektivität	$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}$		1/300		1/300
Δp	bar	0,41	0,347	0,054	0,054
Δp_{N_2}	bar	0,0372	0,0372	0,046	0,046
Temperatur	K	523,08	523,08	523,15	523,15
Stoffmengenstrom	mol/s	1562,36	1556,82	506,34	496,92
CO	mol-%	2,53	2,11	1,67	1,76
CO ₂	mol-%	20,47	15,09	13,03	12,80
H ₂	mol-%	63,36	69,19	64,87	64,79
H ₂ O	mol-%	6,03	5,94	6,78	6,33
CH ₃ OH	mol-%	7,61	7,67	13,64	14,32
Umsatz	-	0,213	0,268	0,451	0,467
STY	$\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$	2,06	2,08	2,6	2,69
Wasserabfuhr	kg/s	0,431	0,443	0,544	0,547

Die in-situ Wasserabscheidung aus der Reaktionszone wird in den gezeigten Fällen erfolgreich mit Wassermassenströmen von ca. 0,43 kg/s bestimmt. Diese Abfuhr von Wasser aus dem Produktstrom führt zwangsläufig zu einem verringerten molaren Wassergehalt im Produktstrom von ca. 6 mol-%. Im Vergleich zum klassischen Lurgireaktor ist dies eine Veränderung von ca. 1-mol-%.pkt (siehe Tabelle 6.3). Mit dem Transport von Wasser über die Membran erfolgt auch ein Transport von Wasserstoff aus der Reaktionszone heraus in das Spülgas. Der angesprochene Stoffmengenstrom an Wasserstoff beträgt allerdings im Basisfall nur 10^{-5} mol/s, sodass dieser für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden kann. Die Triebkraft der Diffusion durch die Membran ist die Differenz der Partialdrücke von Wasser auf der Reaktions- und Spülgasseite. Gorbe et al. [191] zeigen in ihrer Arbeit, dass der Fluss durch die Membran durch Differenzdrücke gesteigert werden kann, was allerdings auch mit einer

niedrigeren Selektivität einhergeht. Da der Wasserstoffverlust über die Membran vernachlässigbar erscheint, bietet dieses Verfahren eine Möglichkeit der Optimierung. Der in-situ Prozess ermöglicht eine Steigerung des Umsatzes um ca. 3,5 % und der Raumzeitausbeute von ca. 3 % für den Betrieb mit einem molaren $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1. Da auch die rWGS-Reaktion durch die Abfuhr von Wasser positiv beeinflusst wird, steigt auch der CO-Anteil im Produktstrom. Diese Aktivität erscheint durch eine durchgängig positive Reaktionsrate entlang des Reaktorprofils. Da die Reaktionsraten und die molaren Stoffmengenanteile relativ ähnliche Verläufe zum LR aufweisen (siehe Abbildung 6.4), werden diese Profile erst im späteren Verlauf der Optimierung genauer dargestellt. Auffällig in Tabelle 6.4 sind die im Vergleich zur Dampftemperatur (523,15 K) leicht reduzierten Auslasstemperaturen der Reaktoren. Dieser kleine Fehler bzw. Abweichung kann durch die Arbeitsweise der UDF verursacht werden, denn mit dem Stoffstrom durch die Membran wird auch ein Enthalpiestrom transportiert. In ANSYS Fluent ist allerdings nicht möglich die Enthalpie der Spezies Wasser in der Mischung auszulesen, sodass für die UDF die Mischungsenthalpie des Produktgases der Enthalpie des Wassers entspricht. Weiterhin wird in den Simulationen ein skaliertes Residuum für die Massenerhaltung von 10^{-9} erreicht, was die Gültigkeit dieser Erhaltungsgröße impliziert und die korrekte Ausführung der UDF bestätigt.

Die Veränderungen im Vergleich zum klassischen Lurgireaktor können als geringfügig beschrieben werden. Aus diesem Grund verfolgen die weiteren Untersuchungen die technischen Potenziale dieser Technologie genauer zu bestimmen und das Reaktorverhalten zu analysieren. Hierfür werden Betriebsbedingungen und Materialkennwerte variiert.

Durch die zuvor durchgeführte Analyse bezüglich der Optimierung des Lurgireaktors (siehe Abschnitt 6.2.1.1) sind die Auswirkungen der verschiedenen Betriebsparameter bekannt. In der Optimierung des Membranreaktors werden alle diese einzelnen Optimierungsstrategien zusammengefasst um einen möglichst hohen Umsatz zu erzielen. Der Umsatz wird als Kenngröße dieser Optimierung ausgewählt, da der Umsatz ein Maß für den effizienten Betrieb des Syntheseprozesses dient. Dem steht die Optimierung hinsichtlich der Produktivität (STY) gegenüber, welche durch z.B. höhere $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnisse und höhere Durchsatzraten erzielt werden kann. Beim Lurgireaktor führte dieses Vorgehen zwar zu einer Steigerung der totalen Produktivität aber auch zu einer starken Abnahme der Produktqualität bzw. -reinheit. Am Ende dieser Untersuchung steht die Umsatzoptimierung als eine Fallstudie, welche den Rand im Lösungsbereich dieses Reaktormodells aufweist und somit ein gewünschter Betriebsbereich eingegrenzt werden kann.

Als Optimierungsmaßnahmen hinsichtlich der Betriebsbedingungen ist eine Druckerhöhung auf 100 bar vorgesehen, welche die Gleichgewichtslage des Reaktionssystems in Richtung der Produkte verschiebt (siehe Abbildung 6.9). Wie in Abbildung 6.10 zu sehen ist, kann der Umsatz im LR durch höhere, relative Verweilzeiten von ca. 0,26 auf etwa 0,3 gesteigert werden. Aus diesem Grund wird relative Verweilzeit um den Faktor 3,3 für die Optimierung des Membranreaktors erhöht angenommen. Dies ermöglicht ebenfalls ein deutlich verändertes Verhältnis zwischen Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor und Diffusion über die Membran. Damit die Funk-

tionalität der Membran in keinsten Weise eingeschränkt wird, wird die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases konstant gehalten, obwohl die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor deutlich verringert wird. Alle weiteren Parameter stammen aus der Definition des Basisfalls mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1.

Die Auslassbedingungen sind bereits in Tabelle 6.4 zusammen mit den restlichen Ergebnissen zum Membranreaktor eingetragen (Fall 3 und 4). Die Optimierungsstrategien zeigen einen deutlichen Erfolg in der Verbesserung der Leistungseigenschaften des Reaktors. Durch die eine Erhöhung der Verweilzeit ist es möglich den Umsatz von 0,268 auf 0,451 zu steigern, was eine Verbesserung von ca. +75 % bedeutet. Des Weiteren ist zu sehen, dass der aus dem Reaktionsraum abgeführte Wassermassenstrom von 0,443 auf 0,544 kg/s gesteigert werden konnte. Diese Steigerung ist besonders beachtlich, da der in den Reaktor eingeleitete Massenstrom deutlich verringert ist. Dieses Verhalten lässt auf eine deutliche Verbesserung der Funktionsweise der Membran schließen. Um diese Sichtweise zu bestätigen sind in Abbildung 6.14 die molaren Stoffmengenanteile zwischen dem Basisfall und dem optimierten Betriebsfall des Membranreaktors eingezeichnet.

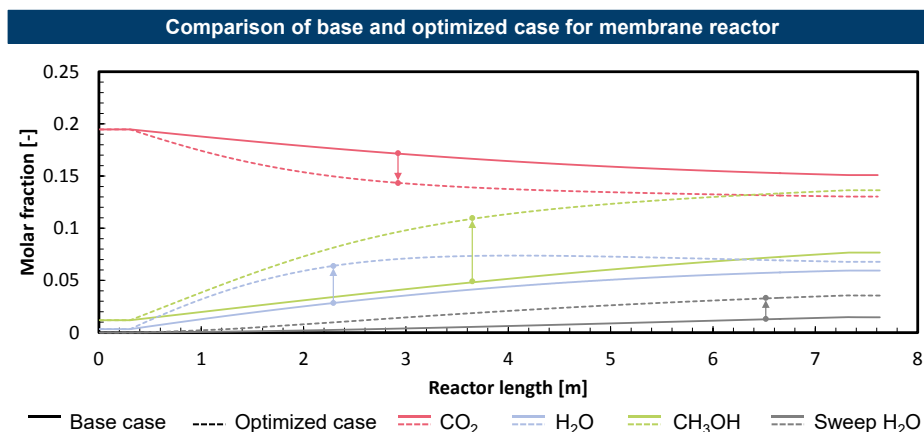


Abb. 6.14.: Vergleich der molaren Stoffmengenanteile entlang der Reaktorachse für den Basisfall 2 und den optimierten Betriebsfall 3 des Membranreaktors mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1

Abbildung 6.14 zeigt, dass im optimierten Betriebsfall des Membranreaktors die Vorteile, welche durch die Integration der Membran ermöglicht werden, im Vergleich zum Basisfall deutlich stärker genutzt werden. So wird deutlich mehr CO_2 abgebaut, was wiederum zu einer verstärkten Bildung von Methanol und Wasser führt. Der Methanolgehalt im Produktgas steigt um +78 % auf 13,64 mol.-%. Gleichzeitig steigt der Wassergehalt im Produktgas nur leicht von 5,94 mol.-% auf ca. 6,78 mol.-%. Am Verlauf des Wassergehaltes in Abbildung 6.14 ist zu erkennen, dass im zweiten Teil des Reaktors sogar mehr Wasser über die Membran abgeführt werden kann als durch

die Synthese gebildet wird. In Folge dessen sinkt der Wassergehalt leicht ab. Die Wasserabfuhr über die Membran folgt in dieser Simulation einen stetigen, linearen Verlauf, was für eine gleichmäßige Beanspruchung der Membran spricht. Durch diese Wirkweise ist es möglich die Profile des Methanol- und Wassergehaltes voneinander abzutrennen, sodass diese im zweiten Teil des Reaktors an Abstand gewinnen, d. h. im Verhältnis steigt der Methanolgehalt was wiederum positive Auswirkungen auf die Prozesseffizienz besitzt, da eine höhere Produktreinheit in die Produktaufbereitung eingeleitet werden kann. In Abbildung 6.15 sind in Analogie zu den molaren Stoffmengenanteilen in Abbildung 6.14 die Reaktionsraten zu den beiden betrachteten Betriebsfällen eingetragen.

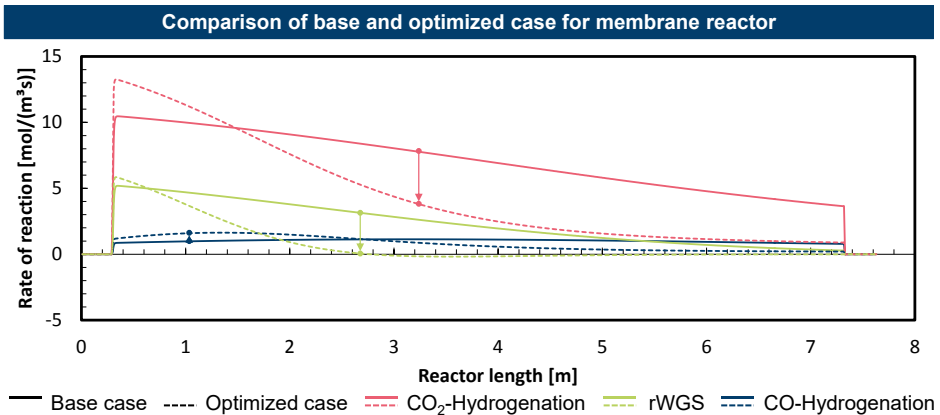


Abb. 6.15.: Vergleich der kinetischen Reaktionsraten entlang der Reaktorachse für den Basisfall 2 und den optimierten Betriebsfall 3 des Membranreaktors mit einem $\text{H}_2\text{:CO}_2$ -Verhältnis von 4:1

Auffällig an Abbildung 6.15 sind im ersten Moment die unterschiedlichen Verläufe der Reaktionsraten, insbesondere, dass die Reaktionsraten im optimierten Fall zu großen Anteilen deutlich unterhalb der Reaktionsraten des Basisfalls liegen. Der Umsatz stellt letztlich eine integrale Größe der Reaktionsraten dar und es ist zu erwarten, dass durch die Fläche unterhalb der Kurven eben dieser Umsatz impliziert wird. Ein direkter Vergleich ist an dieser Stelle schwierig, da beide Simulationen mit unterschiedlichen Verweilzeiten arbeiten, d.h. der optimierte Fall bietet die 3,3-fache Verweilzeit im Vergleich zum Basisfall. Somit sind auch die Reaktionsraten des optimierten Falls anders zu betrachten als die des Basisfalls. Eine mögliche Interpretation wäre eine Streckung der Raten um eben den Faktor 3,3. In diesem Gedankenexperiment würde eine deutlich größere Fläche von den Reaktionsraten des optimierten Falls eingeschlossen werden als im Basisfall, was die Simulationsergebnisse konsistent zusammenführt. Bemerkenswert sind die Reaktionsraten im optimierten Fall gegen Ende des Reaktors. Hier zeigt sich, dass das System, obwohl eine deutlich größere Verweilzeit vorliegt, immer noch nicht im Gleichgewichtspunkt angekommen ist, da

die Reaktionsraten noch deutlich größer als 0 sind. An dieser Stelle würde eine weitere Erhöhung der Verweilzeit weiterhin zu höheren Umsätzen führen. Von einer weiteren Optimierung durch dieses Verfahren wird allerdings an dieser Stelle abgesehen, da bereits im optimierten Fall (3) sehr hohe Verweilzeiten angenommen werden und die Raumzeitausbeuten sichtlich reduziert sind. Eine weitere Reduktion des Durchsatzes würde im Verhältnis stärker zum Abbau der Raumzeitaubeuten als zur Steigerung der Umsätze beitragen.

Als letzte Optimierungsmaßnahme für den Membranreaktor werden die Materialeigenschaften der Membran untersucht. In den zuvor ausgewiesenen Studien wurde bereits gezeigt, dass der Wasserstoffverlust über die Membran eine untergeordnete Bedeutung aufweist. Aus diesem Grund wird für die folgende Optimierung die Permeationsfähigkeit der Membran analysiert. Im Modellbildungskapitel sind bereits Grenzwerte (siehe Abschnitt 5.1.4) für diese grundlegende Eigenschaft der Membran herausgearbeitet worden, welche nun in eine Parametervariation überführt werden sollen. Die Simulationsergebnisse der Parametervariation bezüglich der Permeabilität sind in Abbildung 6.16 dargestellt.

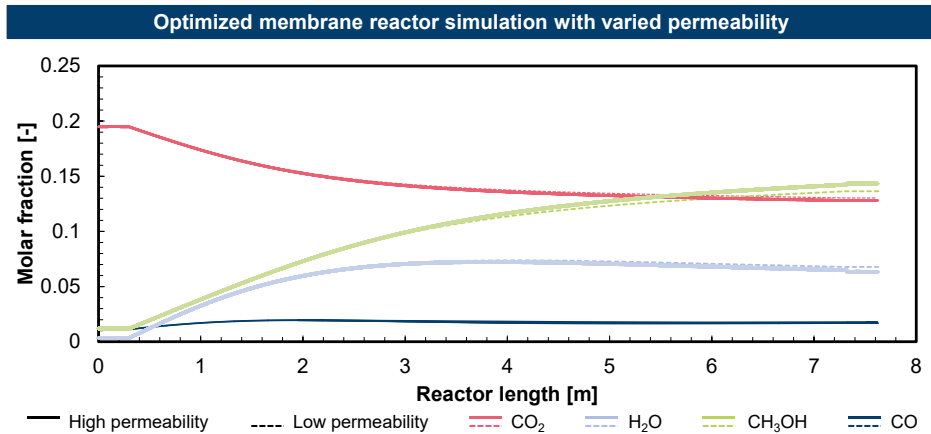


Abb. 6.16.: Vergleich der molaren Stoffmengenanteile im optimierten Fall des Membranreaktors mit niedriger (3) und hoher Permeabilität (4)

Stellvertretend für die Simulationsreihe sind nur die Grenzfälle mit besonders niedriger Permeabilität ($5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{Pas})$) und besonders hoher Permeabilität ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{Pas})$) dargestellt. Die Unterschiede dieser beiden Simulationen sind in diesem Vergleich nur schwer auszumachen, d.h. für einen solchen Betrieb des Membranreaktors sind die Eigenschaften der Membran nicht unbedingt ausschlaggebend. Für diese Parameterstudie ist der optimierte Fall des Membranreaktors ausgewählt worden, da hier ein deutlich stärkerer Einfluss der Membran auf den Betrieb des Lurgireaktors vorliegt. Für den Betrieb mit den Basisfallparametern kann durchaus ein unterschiedliches Ergebnis durch die Parametrisierung der Membran erreicht werden.

Für den in dieser Studie ausgearbeiteten Grenzfall für besonders hohe Umsätze zeigt sich eine nur schwache Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von der Parametrisierung, was allerdings auf der anderen Seite die Robustheit der Simulationen zeigt.

Mit den hier durchgeführten Simulationstudien zum Membranreaktor lassen sich die verschiedenen Reaktorkonzepte vergleichen. Zusätzlich zum Membranreaktor wurden in diesem Kapitel ebenfalls weitere Rohrreaktoren wie z. B. der Mitsubishi-Superconverter und der Lurgireaktor genau analysiert und auf Basis der reaktorspezifischen Eigenschaften optimiert. Damit gelten die isothermen Rohrreaktoren (klassisch heterogen katalysiert) als abgeschlossen und es kann mit weiteren Reaktorkonzepten wie z. B. adiabaten Quenchreaktoren fortgefahren werden.

6.2.2. Adiabate Reaktorkonzepte

Als Vertreter der adiabaten Reaktorkonzepte wird der klassische Quenchreaktor ausgewählt. Im Gegensatz zu den verschiedenen Rohrreaktoren wird dieses Reaktorkonzept in der nachfolgenden Analyse ausschließlich durch Betriebsparameter und nicht durch Konzepterweiterungen verbessert. Die Analyse des Quenchreaktors teilt sich dabei in die Simulation von zwei Basisfällen mit unterschiedlichen Frischgaszusammensetzungen und in die Simulation von optimierten Betriebsfällen auf.

6.2.2.1. Simulation der Basisfälle des Quenchreaktors

Die Simulation der Basisfälle des Quenchreaktors wird durch den Ausschluss von zusätzlicher Kühlung der einzelnen Quenchstufen definiert. Dementsprechend wird jeder Strom mit einer Temperatur von 493,15 K in den Reaktor eingeleitet. Diese Temperatur entspricht der Einlasstemperatur aus dem Basisfall des Lurgireaktors und stellt eine vernünftige Temperatur dar, welche durch die Frischgasvorwärmung durch die Wärmeübertragung vom Produktstrom gewährleistet werden kann. Für die Simulationen des Quenchreaktors werden dieselben Massenströme von 19,46 kg/s ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$) und 23,14 kg/s ($\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$) in den Reaktor eingeleitet wie auch in den Simulationen der Rohrreaktoren. Die einzelnen Quenchströme werden - als ein erster Ansatzpunkt für die Simulationen von diesem Reaktorkonzept - in linearer Abhängigkeit zum Katalysatorvolumen der einzelnen Quenchstufen skaliert. Mit diesem Ansatz werden die Basisfälle des Quenchreaktors mit der in Tabelle 6.5 angegebenen Aufteilung simuliert.

Bevor die Simulationsergebnisse zu den Basisfällen des Quenchreaktors diskutiert werden, muss daraufhingewiesen werden, dass der Einsatz der entwickelten UDF für den Quenchreaktor zu einem relativen Fehler von 0,5 % für die Massenerhaltung führt. Dieser relative Fehler ist die Abweichung zwischen dem absoluten Massenstrom, welcher durch die UDF geschrieben wird und dem durch die CFD-Simulation bestimmten Auslassmassenstrom des Reaktors. Eine Begründung für diesen Fehler kann in den unterschiedlichen Referenzvolumina der Quenchstufen liegen. Die UDF nutzt die geometrischen Volumen der Quenchstufen und in der CFD-Berechnung wird auf das tatsächliche Zellvolumen zurückgegriffen. Insgesamt kann dieser Fehler aller-

Fall	Einheit	Einlass	Quenchstufe			
			1	2	3	4
Aufteilung	[%]	27,03	16,22	16,22	18,92	21,61
$\frac{n_{H_2}}{n_{CO+CO_2}} = 3$	[kg/s]	6,28	3,77	3,77	4,40	5,03
$\frac{n_{H_2}}{n_{CO+CO_2}} = 4$	[kg/s]	5,26	3,15	3,15	3,67	4,2

Tab. 6.5.: Aufteilung der Massenströme für die Simulation des Basisfalls des Quenchreaktors

dings als vernachlässigbar eingestuft werden, sodass nun die Simulationsergebnisse genau analysiert werden können.

Im Vergleich zum Lurgireaktor zeichnet sich der Quenchreaktor durch einen deutlich niedrigeren Druckverlust aus. Die in beiden Basisfällen bestimmten Druckverluste liegen im Bereich von 0,0484 bis 0,0528 bar und somit bei ca. $\frac{1}{10}$ des Druckverlustes des Lurgireaktors. Dieses Verhalten war zu erwarten, da durch die geometrische Form gänzlich andere Strömungsverhältnisse vorliegen. So sind die einzelnen Rohre im Lurgireaktor mit einem Durchmesser von 38 mm sehr dünn und einer Länge von 7,622 m sehr lang ausgeführt, was in hohen Strömungsgeschwindigkeiten und langen Strömungswegen resultiert. Der Quenchreaktor ist in diesem Vergleich deutlich gestaucht, was zu niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten und kurzen Strömungswegen führt. In den beiden Basisfällen ist keine zusätzliche Kühlung des Reaktors vorgesehen und so muss die Auslasstemperatur des Quenchreaktors über der Auslasstemperatur des Lurgireaktors liegen. Das erhöhte Temperaturniveau im Quenchreaktor sorgt für niedrigere Umsätze und Raumzeitausbeuten als im Lurgireaktor, da die Gleichgewichtskonstanten für die Hydrierungen niedrigere Werte annehmen. Im Gegensatz dazu steigt die Gleichgewichtskonstante für rWGS-Reaktion und es wird deutlich mehr CO und Wasser gebildet. Die entsprechenden Reaktionsraten entlang des Reaktors sind in der folgenden Abbildung 6.17 eingetragen.

Abbildung 6.17 zeigt die Fluktuation der Reaktionsraten durch das mehrfache Quenchen entlang der Reaktorachse. Die Reaktionsraten der Hydrierungen erreichen beim Eintritt in eine neue Katalysatorbettebene ihre lokalen Maxima. Das absolute Maximum liegt in der ersten Quenchstufe, wo die optimale Synthesetemperatur von 250 °C nach ca. 0,4 m im Katalysatorbett erreicht wird. Danach fällt die Reaktionsrate aufgrund von steigenden Temperaturen und steigenden Produktanteilen ab. Noch im selben Katalysatorbett steigt die Reaktionsrate aufgrund von rückwärtsgerichteter Diffusion wieder an. Diese Diffusion führt dazu, dass die Temperaturen zum Ende des Katalysatorbetts und die Produktanteile im Gemisch fallen. Eine Darstellung der Mechanismen des Stoff- und Wärmetransports im Quenchreaktor ist in Abbildung 6.18 zu finden.

Der links in Abbildung 6.18 gezeigte Stofftransport zeigt deutlich, dass eine entgegen der Strömungsrichtung gerichtete Diffusion von Produkten und hier im Besonderen von Methanol stattfindet. Dieser Mechanismus ist besonders für die erste

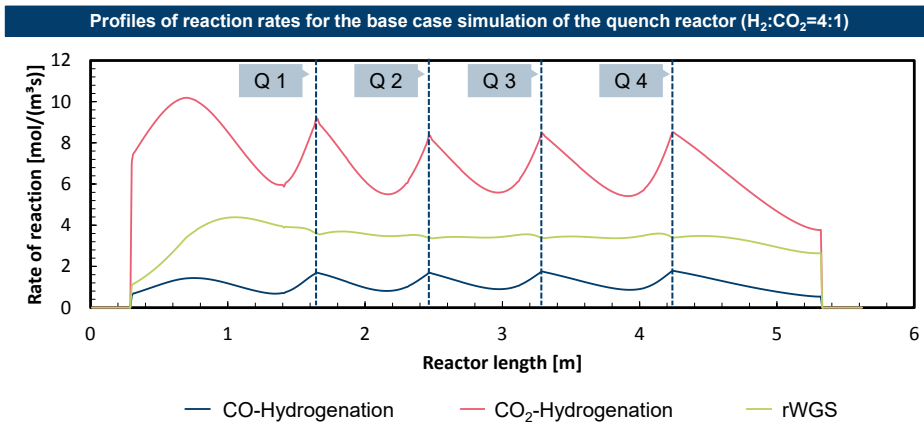


Abb. 6.17.: Reaktionsraten des Quenchreaktors im Basisfall mit einem $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 4:1

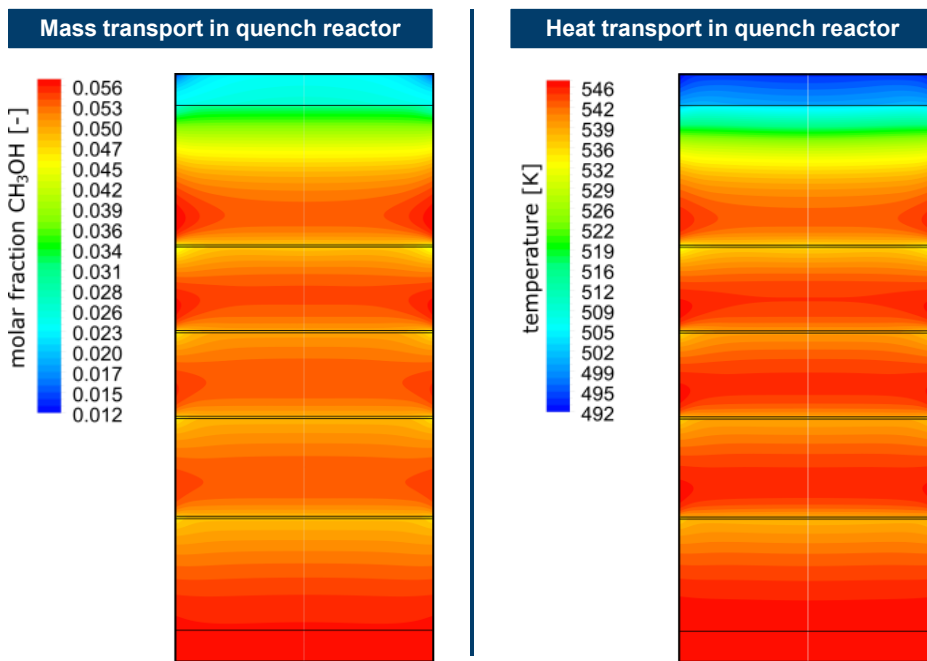


Abb. 6.18.: Temperatur- und Stoffmengenverteilung von Methanol im Quenchreaktor beim Betrieb im Basisfall mit einem $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 4:1

Reaktionszone bzw. Einlaufzone stark ausgeprägt, da hier ein im Verhältnis zum Auslass des Reaktors geringer Massenstrom durch das Katalysatorbett geleitet wird. Dementsprechend ist der konvektive Stofftransport gering. Gleichzeitig treten relativ große Differenzen in der Zusammensetzung des Gasgemisches auf, sodass die Diffusion an Bedeutung gewinnt. Dieser Effekt nimmt im Laufe des Reaktors und mit steigenden Massenströmen und Strömungsgeschwindigkeiten ab. Im Vergleich zum LR sind für diese Simulation deutlich stärkere axiale und auch radiale Konzentrations- und Temperaturunterschiede auszumachen. Die Temperatur im Reaktor folgt dabei einem ähnlichen Verlauf wie die Reaktionsraten und ist im Wesentlichen durch die Quenchstufen bestimmt; siehe rechte Seite von Abbildung 6.18. Das beschriebene Profil der Reaktionsraten wiederholt sich für die folgenden Stufen in unterschiedlicher Ausdehnung, da die Massenstromverhältnisse der einzelnen Quenchströme zum gesamten Massenstrom durch den Reaktor abnehmen. Einzig im letzten Katalysatorbett findet ein zum LR ähnliches Profil der Reaktionsraten statt. Die Reaktionsraten der Hydrierungen im Quenchreaktor liegen; siehe Abbildung 6.5 - auch durch das fluktuierende Profil - konstant unterhalb der Reaktionsraten des LR. Somit ist klar, dass in dieser Simulation deutlich weniger Methanol gebildet wird als im LR. Die hohen Temperaturen und hohen Wasseranteile sind - wie bereits im Literaturkapitel (siehe Kapitel 3.1.3) - für das Sintern des Katalysators verantwortlich, sodass an dieser Stelle über alternative Betriebsmöglichkeiten nachgedacht werden sollte. Diese alternativen Betriebsmoden stellen Optimierungsmaßnahmen dar, welche möglichst simultan auch die Umsätze und die Raumzeitausbeuten des Quenchreaktors optimieren sollen. Im folgenden Abschnitt werden diese Optimierungsstrategien untersucht.

6.2.2.2. Optimierungsstrategien für den Quenchreaktor

Das vorliegende Modell zum Quenchreaktor bietet viele mögliche Freiheitsgrade, welche für eine Optimierung genutzt werden können. Auf der betrieblichen Seite kann die Aufteilung der Massenströme und deren Verhältnisse untereinander angepasst werden. Zusätzlich können die Eintrittstemperaturen der Quenchströme verändert werden, was letztlich einer Zwischenstufenkühlung des Reaktors entspricht. In Zusammenarbeit mit den - wie bei allen Reaktoren - möglichen Anpassungen der Betriebsbedingungen Druck, Temperatur und Verweilzeit entsteht eine kombinatorische Vielfalt an möglichen Simulationen. Mit Einbezug von Veränderungen der geometrischen Dimensionen des Quenchreaktors entsteht ein multidimensionales Optimierungsproblem, welches nur durch geeignete mathematische Optimierungsalgorithmen gelöst werden kann. Dieses Verfahren ist aufgrund des für die Anwendung notwendigen Umfangs nicht Teil dieser Arbeit. Aus diesem Grund muss der Umfang der Untersuchung auf ein vertretbares Maß reduziert werden. An dieser Stelle wird der Ansatz verfolgt, den möglichen Betriebsbereich des Quenchreaktors durch ausgewählte Simulationen einzugrenzen. Dementsprechend wird der Basisfall ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$) ausgewählt und in dieser Analyse erweitert. In dem ausgewählten Basisfall wird der Quenchreaktor adiabatisch betrieben (ohne Kühlung). Als Ansatz für eine mögliche Zwischenkühlung werden die Simulationsergebnisse des Lurgireaktors als Referenzen

herangezogen. Die aus den Simulationen des Lurgireaktors bekannten abzuführenden Wärmemengen werden auf die Simulation des Quenchreaktors übertragen. Als erster Schritt wird diese Wärmemenge vom Einlassstrom des Quenchreaktors abgezogen, sodass ein deutlich kühleres Frischgas in den Reaktor eingeleitet wird (Fallbezeichnung: „Feed“). Die zweite Variante dieser Simulation sieht eine Kühlung nur für die einzelnen Quenchstufen vor (Fallbezeichnung: „Stage“). In Summe wird auch hier die gleiche Wärmemenge abgeführt bzw. reduziert. Die Einlasstemperatur des Frischgases bleibt dabei konstant bei 493,15 K. Die dritte Variation stellt ein Bypass der Wärmeübertrager vor und nach dem Reaktor dar (Fallbezeichnung: „Bypass“). Aus den Prozesssimulationen der Methanolsynthese ist die Eingangstemperatur in den entsprechenden Wärmeübertrager E-102 mit 369,15 K bekannt; siehe Abbildung 4.4. Die Simulationsergebnisse der Basisfall-Simulationen und der Optimierungen durch die unterschiedlichen Kühlalternativen sind in Tabelle 6.6 eingetragen.

Tab. 6.6.: Simulationsergebnisse zur Konzeptstudie des Quenchreaktors

Parameter	Einheit	Basisfall		Optimierung		
				Feed	Stage	Bypass
$\frac{n_{H_2}}{n_{CO+CO_2}}$	-	3	4	4	4	4
Temperatur	K	539,93	546,86	433,18	477,86	430,83
Umsatz	-	0,161	0,191	0,014	0,151	0,092
STY	mol/(m ³ s)	3,02	3,00	0,22	2,36	1,44

Die Kühlung des Frischgases (Feed) führt zu einer Auslöschung der Synthesereaktionen, da auf diese Weise kein geeigneter Temperaturbereich im Reaktor vorliegt. Die sehr geringen Mengen an gebildeten Methanol reichen nicht aus um das Temperaturniveau im Reaktor auf ein geeignetes Niveau anzuheben. Der Temperaturhub ist an dieser Stelle vernachlässigbar klein. Im Vergleich dazu, werden die Synthesebedingungen deutlich verbessert, wenn nur die einzelnen Quenchstufen gekühlt werden (Stage). Allerdings ist auch bei dieser Variante ein geringerer Umsatz und eine geringere Raumzeitausbeute festzustellen als in der Simulation des Basisfalls des Quenchreaktors. Die Auslasstemperatur ist ebenfalls deutlich unterhalb der optimalen 523,15 K, wodurch klar wird, dass auch hier die Kühlung zu stark in die Reaktionsführung eingreift. Auch bei der dritten Variante Bypass zeigt sich eine zu starke Kühlung mit negativen Auswirkungen auf die Reaktorleistung. Als Erkenntnis aus dieser ersten Simulationsstudie kann geschlossen werden, dass die adequate Einstellung der Kühlmassenströme von entscheidender Bedeutung für den Quenchreaktor ist und zu niedrige Temperaturen zu einem Auskühlen des Reaktors führen. Von einer verfeinerten Einstellung der Reaktorkühlung wird aufgrund des großen Rechenaufwands abgesehen. Im Anschluss an diese Schlussfolgerung steht als weitere Optimierungsstrategie eine variable Aufteilung der vorgewärmten Frischgas- und Quenchströme. Dieser Methodik folgend, werden die in Tabelle 6.7 dargestellten Betriebsfälle für eine Optimierung des Quenchreaktors in einer zweiten Simulationsstudie analysiert.

Tab. 6.7.: Simulationsergebnisse der Parametersstudie zur Aufteilung der Massenströme des Quenchreaktors im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$)

Parameter	Einheit	Eingangsmassenstrom				
	kg/s	10	11	12	13	14
Temperatur	K	488,16	501,11	512,45	521,81	528,93
Umsatz	-	0,193	0,207	0,218	0,225	0,226
STY	mol/(m ³ s)	3,02	3,24	3,42	3,50	3,52

Die Parameterstudie variiert grundsätzlich den Massenstrom, welcher über die erste Reaktionszone des Reaktors eingeleitet wird und teilt schließlich die verbleibenden Massenströme gleichmäßig auf die Quenchströme auf. Die Intervallgröße beträgt 1 kg/s und der Eingangsmassenstrom wird zwischen den Grenzen von 10 bis 14 kg/s variiert⁴. Weitere Optimierungsmöglichkeiten bestehen durch die bereits erwähnten Kombinationen die einzelnen Quenchströme mit unterschiedlichen Massenströmen und Temperaturen anzusteuern. Diese Möglichkeiten sollen aber an dieser Stelle vernachlässigt werden. Aus Tabelle 6.7 ist zu erkennen, dass sowohl der Umsatz als auch die Raumzeitausbeute mit steigendem Eingangsstrom zunehmen. Eine Darstellung des Reaktorkennfeldes mit den zugehörigen Umsätzen und Auslasstemperaturen ist in Abbildung 6.19 eingezeichnet.

In Abbildung 6.19 sind die Umsätze und Temperaturen zu den einzelnen Stufen des Quenchreaktors in Abhängigkeit der Parametervariation eingezeichnet. Die Gleichgewichtslinie zeigt den theoretischen Umsatz im chemischen Gleichgewicht bei den zugehörigen Temperaturen. Diese Gleichgewichtslinie ist das Resultat des Gleichgewichtsmodells nach Graaf (siehe Kapitel 3.3.1.1). Auffällig ist die Kongruenz der Zwischenposition nach dem ersten Katalysatorbett. Hier liegen die Zwischenpositionen der einzelnen Parametervariationen in Umsatz und Auslasstemperatur nahezu identisch in einem Punkt zusammen. Nach diesem Punkt divergieren die einzelnen Pfade der Parametervariation und spannen einen Betriebsbereich auf, wobei die Endpositionen der optimierten Fälle und des Basisfalls eine Grenzkurve mit globalen Maximum bei 528,93 K bilden. Die maximal erreichbaren Werte der Kenngrößen Umsatz und Raumzeitausbeute liegen letztlich deutlich unterhalb der Kenngrößen des Lurgireaktors (vgl. Abbildung 6.12). Die Umwandlung entlang der Reaktorlänge im Quenchreaktor und Lurgireaktor werden in Abbildung 6.20 vergleichend gegenübergestellt.

Im vorderen Teil der Reaktoren liegt der Stoffmengenanteil von Methanol im Quenchreaktor über dem entsprechenden Stoffmengenanteil im Lurgireaktor. Der Grund für die scheinbare höhere Produktivität liegt in der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit im Quenchreaktor im Vergleich zum Lurgireaktor, wodurch höhere Umsätze

⁴Diese Massenströme variieren das Verhältnis aus der Quenchströme zum gesamt Massenstrom. Das Verhältnis der Quenchströme bleibt konstant. Der gesamte Massenstrom durch den Reaktor wird ebenfalls konstant gelassen.

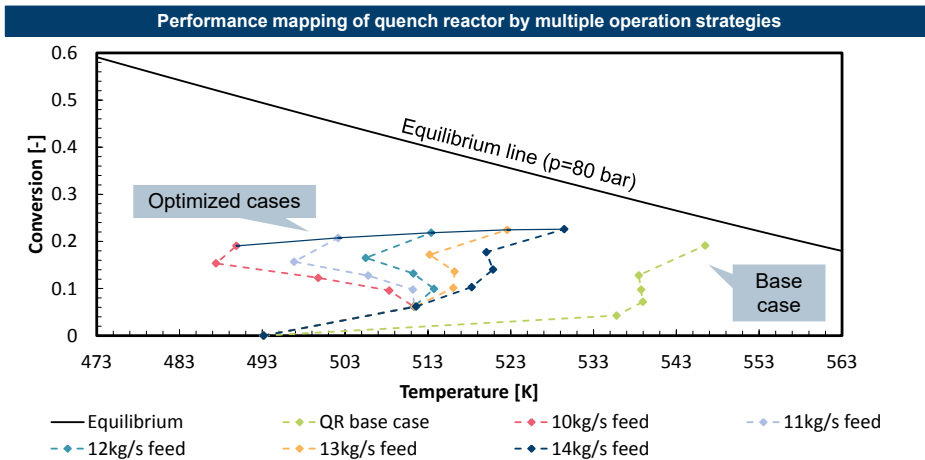


Abb. 6.19.: Kennfeld der Leistungsfähigkeit des Quenchreaktors bezüglich des chemischen Umsatzes durch verschiedene Ansteuerungsvarianten

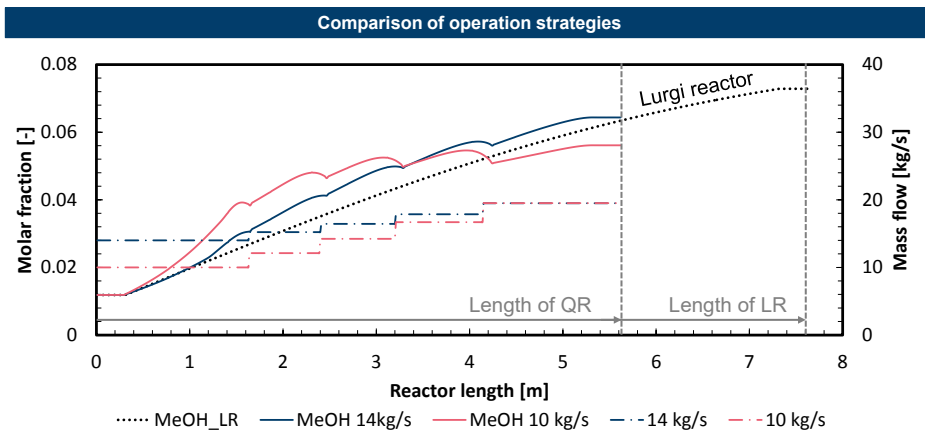


Abb. 6.20.: Optimierung des Quenchreaktors durch unterschiedliche Ansteuerung der Reaktionszonen

erreicht werden können. Dieser Verhalten kehrt sich allerdings im Laufe des Reaktors um und so erreicht der Lurgireaktor mit demselben Katalysatorvolumen (Normgröße im Vergleich) höhere Methanolgehalte. Die beiden unterschiedlichen Ansteuerungen des Quenchreaktors besitzen wiederum eigene Charakteristiken. So scheint in den ersten Stufen ein niedrigerer Massenstrom (vgl. Basisfall) vorteilhaft gegenüber größeren Massenströmen zu sein, da deutlich mehr Methanol in den ersten beiden Stufen gebildet werden kann. Aber auch hier kehrt sich das Verhältnis im Laufe der Reak-

torachse um, sodass am Ende mehr Methanol über möglichst kleine Quenchstufen gebildet werden kann. Das gesamte Profil des Quenchreaktors nähert sich im diesen Fall dem Konzentrationsprofil des Lurgireaktors an. Die Unterschiede dieser beiden Betriebsstrategien sind für den Umsatz mit 3,3 %-pkt. im Vergleich zum Unterschied der Endtemperaturen von ca. 40 K eher gering. Dies bedeutet für die Optimierung des Reaktors, dass auch mit hohen Quenchmassenströmen, gute Ergebnisse erzielt werden können, während eine weitere Erhöhung der Betriebstemperaturen eher unsensitiv auf die Leistungsfähigkeit wirkt.

Die Simulationsstudie zum Quenchreaktor hat gezeigt, dass dieses Reaktorkonzept - auch durch die verschiedenen Optimierungsstrategien - nicht dieselbe Leistungsfähigkeit des Lurgireaktors erzielt. Durch die gezeigte Analyse konnten nicht alle möglichen Betriebsstrategien dargestellt werden und eine systematische Optimierung kann noch zu Verbesserungen der bestimmten Leistungsfähigkeit führen. Dennoch ist die ausgearbeitete Analyse für die Bestimmung der grundsätzlichen Potenziale dieser Technologie geeignet und bildet im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Grundlage für die Bewertung der Quenchreaktortechnologie. Grundsätzlich arbeiten QR im kommerziellen Betrieb mit deutlich höheren Temperaturen ($<573,15\text{ K}$, [149], [150], [173]) als die in dieser Analysen gezeigten Temperaturen ($<530\text{ K}$). Dieser Unterschied zeigt wiederum, dass die konventionelle Synthese von Methanol auf Basis von CO und die CO₂-basierte Synthese deutliche reaktionstechnische Unterschiede aufweisen.

Im Verlauf der Arbeit sind Analysen zum Lurgireaktor (LR), Mitsubishi-Superconverter (MSC), Membranreaktor (MR) und Quenchreaktor (QR) ausgearbeitet wurden. Mit den beschriebenen Reaktorkonzepten ist ein Großteil der kommerziell eingesetzten und auch innovativen Reaktorkonzepte für die CO₂-basierte Methanolsynthese beschrieben und ausgewertet. Als weitere innovative Reaktorkonzepte für die Methanolsynthese sind Mehrphasenreaktoren ein weitverbreiteter Ansatz und so werden die Reaktorkonzepte im nachfolgenden Abschnitt 6.2.3 näher untersucht.

6.2.3. Mehrphasenreaktoren

In diesem Abschnitt werden vordergründig die Konzepte der Wirbelschicht und der Blasensäule auf ihre Anwendbarkeit für die CO₂-basierte Methanolsynthese untersucht. Da die in diesen Reaktoren auftretenden Mehrphasenströmungen und -wechselwirkungen deutlich komplexer sind als im Fall der klassischen, heterogen katalysierten Reaktoren, ist es unbedingt notwendig eine geeignete Basis für die Modellierung dieser beiden Reaktorkonzepte zu legen. Eine solche Basis kann die Komplexität der Strömung vereinfachen, indem das Strömungsproblem von der Reaktionstechnik und oder Wärmeübertragung losgelöst wird. In diesem Fall steht die Strömungsmechanik im Vordergrund der Untersuchungen. Analysen für diese reduzierten Probleme erlauben die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses von Wirkzusammenhängen und werden im Rahmen dieser Arbeit sowohl für den Wirbelschichtreaktor als auch den Blasensäulenreaktor ausgearbeitet. Aufbauend auf den Simulationsergebnissen kann die Simulation dann an den wahren Betriebsfall angenähert werden. Mit einer solchen Erweiterung der Simulationsstudie ist es dann möglich Rückschlüsse

auf das Reaktionsverhalten der Reaktoren zu ziehen. Letztlich müssen die Potenziale der verschiedenen Mehrphasentechnologien bewertet und mit den Ergebnissen der bereits vorgestellten Reaktorsimulationen verglichen werden.

6.2.3.1. Strömungsdynamische Analyse von Wirbelschichtreaktoren

Die folgende Analyse soll systematisch die größten Einflussfaktoren auf die Strömungsmechanik in Wirbelschichten herausarbeiten und analysieren. Um eine systematische Arbeitsweise zu realisieren, wird die Analyse beginnend mit einer qualitativen Einarbeitung des Restitutionskoeffizienten r aufgebaut, um schließlich Strömungscharakteristiken wie Katalysatorbetttausdehnung und Geschwindigkeitsprofile quantitativ zu bestimmen.

Der **Restitutionskoeffizient r** ist ein für die Simulation der Wirbelschicht entscheidender Faktor, da dieser Koeffizient die Art der Stöße und Momententransfer innerhalb der granularen Phase beschreibt. Die Elastizität der Stöße und letztlich auch die Impulserhaltung sind mit diesem Faktor verknüpft, sodass allein aus dieser physikalischen Betrachtung die Bedeutung des Koeffizienten für die Strömung klar wird. In einer initialen Analyse für einen ausgewählten Betriebspunkt mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ($u_0=0,06$ m/s) wird die Auswirkung des Restitutionskoeffizienten auf die Strömung untersucht. Der Restitutionskoeffizient r wird in dieser Studie zwischen den Grenzen von 0,9 und 0,99 variiert. Ein Restitutionskoeffizient von 1 führt in der Regel zur Vernachlässigung von Blasenbildung und fehlerhaften axialen Geschwindigkeitsprofilen der granularen Phase [282]. Aus diesem Grund wird dieser Parameterwert bereits vor der Simulationsstudie ausgeschlossen. Als Visualisierung der Simulationsergebnisse dieser Studie sind die Volumenanteile der granularen Phase in Abbildung 6.21 dargestellt.

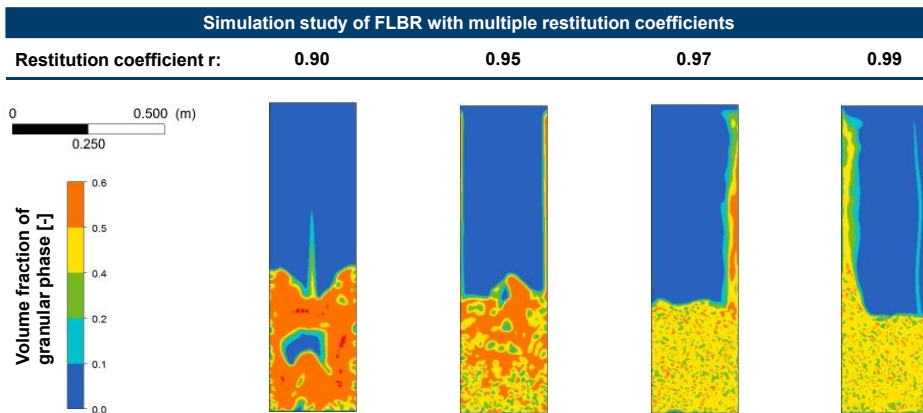


Abb. 6.21.: Simulationsstudie zur Fluidisierung und Blasenbildung des Wirbelschichtreaktors mit unterschiedlichen Restitutionskoeffizienten ($t=0,4$ s; $u_0=0,06$ m/s; Widerstandsmodellierung nach Gidaspow et al. [276])

Abbildung 6.21 macht die unterschiedlichen Strömungsformen sichtbar, welche bei gleichbleibenden Randbedingungen und unterschiedlichen Restitutionskoeffizienten vorhergesagt werden. Die Wahl des Restitutionskoeffizienten von 0,9 führt in diesem Fall zu einer ausgeprägten Blasenbildung. Im Gegensatz dazu wird eine Fluidisierung des Katalysatorbettes ab einem Restitutionskoeffizient von 0,95 beschrieben, wobei mit steigendem Restitutionskoeffizient die Feinheit der Fluidisierung zunimmt. Das Strömungsbild bei einem Restitutionskoeffizienten von 0,9 kann als unphysikalisch interpretiert werden, da hier sich ausschließende Phänomene wie Blasenbildung, Materialauswurf und Fluidisierung marginal in Randbereichen auftritt. Aus diesem Grund ist die Eingrenzung des Restitutionskoeffizienten zwischen 0,95 und 0,99 ein erstes Fazit aus dieser Simulationsstudie. Loha et al. [282] identifizieren dasselbe Parameterintervall für den Restitutionskoeffizienten und belegen diesen Bereich mit erweiterten Messung von Jung et al. [283]. Als weiteres Fazit muss die korrekte Wahl des Restitutionskoeffizienten zu einem realen Anwendungsfall betont werden, welche unbedingt einen Abgleich mit experimentellen Daten erfordert. Für die weiteren Analysen wird ein Restitutionskoeffizient von 0,97 ausgewählt, um als Mittelung zwischen hervorragender Fluidisierung und Blasenbildung weitere Einflussfaktoren auf die Strömungsmechanik von Wirbelschichten zu untersuchen.

Nach dem Restitutionskoeffizienten besitzt die **Einlassgeschwindigkeit** des Frischgasstroms den wohl bedeutendsten Einfluss auf die Strömung in Wirbelschichten. Einen Einblick in sehr unterschiedliche Strömungsregime bietet Abbildung 6.22.

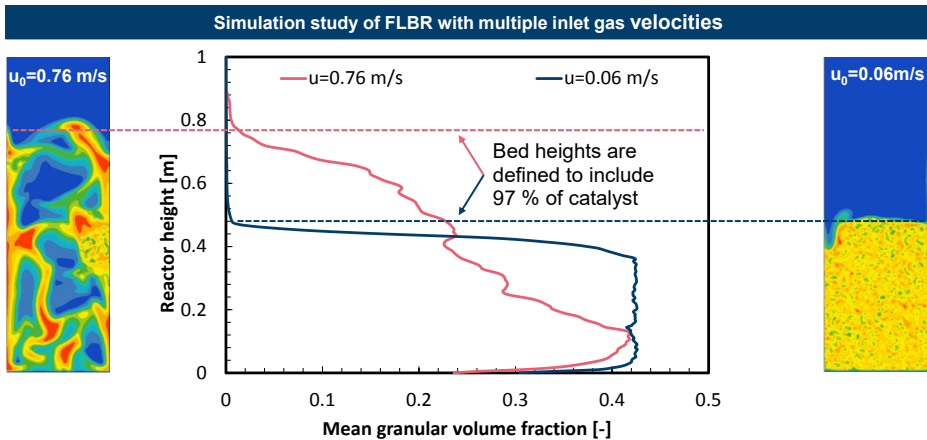


Abb. 6.22.: Visualisierung der Katalysatorbetten im Wirbelschichtreaktor bei unterschiedlichen Einlassgeschwindigkeiten ($r=0,97$; Widerstandsmodellierung nach Gidaspow et al. [276])

In diesem Fall sind die gebildeten Phasengrenzschichten von der Art des Strömungsregimes abhängig und können teilweise nicht mehr eindeutig voneinander unterschieden werden. Niedrige Strömungsgeschwindigkeiten führen in der Regel zu homo-

gen fluidisierten Katalysatorbetten, während hohe Strömungsgeschwindigkeiten große Streuungen in der Verteilung des Katalysatormaterials hervorrufen (vgl. Anhang Kapitel B.3.2). Genau diese beiden unterschiedlichen Verhalten sind in Abbildung 6.22 visualisiert. Auf der linken Seite ist das Katalysatorbett bei 12-facher und auf der rechten Seiten mit einfacher Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} abgebildet. Zur Veranschaulichung der Auswertungsmethodik sind die ausgewerteten Katalysatorbetthöhen mit zugehörigem Profil der granularen Phase eingezeichnet. Die definierte Katalysatorbetthöhe schließt somit einen Anteil der granularen Phase von 97 % ein. Durch die Vernachlässigung der restlichen 3 % werden Ausreißer oder ausgeworfenes Material nicht bewertet. Der auf der linken Seite von Abbildung 6.22 dargestellte Simulationsfall stellt keinen relevanten Betriebspunkt dar. Das Katalysatorbett ist sehr inhomogen fluidisiert und besitzt starke Agglomerationen und Leerflächen. Die überhöhte Einlassgeschwindigkeit ist als äußere Randbedingung in die nachfolgende Parameterstudie eingebunden. Mit dem Ziel, die Ausdehnung des Katalysatorbettes in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit beschreiben zu können, trägt Abbildung 6.23 die Ergebnisse einer breiten Parametervariation zusammen.

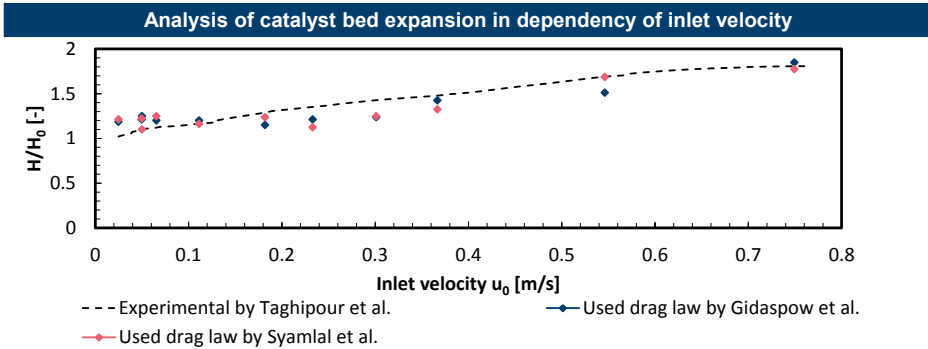


Abb. 6.23.: Simulationsstudie zur Ausdehnung des Katalysatorbettes in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit u_0 ($r=0,97$; Widerstandsmodellierung nach Gidaspow et al. [276] und Syamlal et al. [273]; experiments by Taghipour et al. [272])

Abbildung 6.23 zeigt den Verlauf der Katalysatorbettausdehnung nach den Experimenten von Taghipour et al. [272] im Vergleich mit den Simulationsergebnissen der Wirbelschichten in Abhängigkeit von unterschiedlichen Einlassgeschwindigkeiten u_0 und Widerstandsmodellen. Die beiden verwendeten Widerstandsmodelle sind in ANSYS Fluent standardmäßig verfügbar und basieren auf den Arbeiten von Gidaspow et al. [276] und Syamlal et al. [273]. Die Simulationsergebnisse mit beiden Modellen stimmen in einem sehr ähnlichen Maße mit den gemessenen Werten überein. Die mittlere, relative Abweichung der Simulationsergebnisse zu den Messwerten beträgt 8,43 % mit dem Modell nach Syamlal et al. [273] und mit dem Modell nach Gidaspow et al. [276] 9,16 %. Der Mittelwert der Fehlerquadrate hingegen ist für das

Widerstandsmodell nach Syamlal et al. [273] (10,41 %) größer als für die Modellierung mit Gidaspow et al. [276] (10,17 %), was auf eine stärkere Abweichung von einzelnen Simulationsergebnissen schließen lässt. Letztlich kann geschlussfolgert werden, dass die Unterschiede durch die Modellierung der Widerstandskraft vernachlässigbar und beide Modelle anwendbar sind. Wichtiger als die Bewertung der Widerstandsmodellierungen sind die abbildbaren Eigenschaften der Wirbelschicht. Die Katalysatorbett-höhe wird zutreffend über einen sehr weiten Betriebsbereich und in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit vorhergesagt. Eine quasi-stationäre Katalysatorhöhe kann aus Abbildung 6.23 bis zu einer Geschwindigkeit von ca. 0,2 m/s abgelesen werden. Das Simulationsmodell kann nicht den quasi-Festbettbetrieb bei sehr niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten vorhersagen. Eine Unterscheidung zwischen fluidisierten Zustand und Festbettverhalten ist nicht möglich. Dementsprechend kann auch nicht über den gewählten Modellierungsansatz die Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} überprüft bzw. bestimmt werden. Da der optimale Betriebspunkt einer Wirbelschicht bei einem Vielfachen der Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} liegt, ist dieses Versagen des Modells akzeptabel.

Als nächste wichtige Größe wird der **Druckverlust** des Reaktors bewertet. Entsprechend zur Katalysatorbettausdehnung wird diese Simulationsstudie in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit als weitere Betriebsgröße ausgeführt. In Analogie zu Abbildung 6.23 zeigt Abbildung 6.24 den Vergleich zwischen Messwerten und den mit den beiden Widerstandsmodellen ermittelten Druckverlust im Wirbelschichtreaktor.

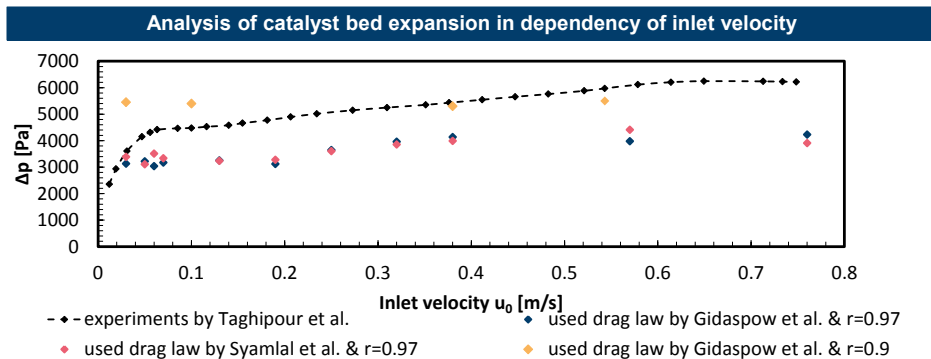


Abb. 6.24.: Simulationsstudie zum Druckverlust des Katalysatorbettes in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit u_0 ($r=0,97$ & $0,90$); experiments by Taghipour et al. [272]

Im Gegensatz zu dem Höhendigramm (siehe Abbildung 6.23) ist für die Druckverlustbetrachtung keine akzeptable Übereinstimmung durch die Modellierung der Wirbelschicht festzustellen. Beide Widerstandsmodellierungen unterschätzen deutlich den Druckverlust um ca. 0,01 bis 0,015 bar. Dies ist besonders kritisch, da der experimentell bestimmte Druckverlust nur bis ca. 0,06 bar - bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten - ansteigt. Somit beträgt die Abweichung des Druckverlusts zwischen

25 % und 35 %, was deutlich über einer akzeptablen Fehlertoleranz liegt. Durch die Anpassung des Restitutionskoeffizienten r auf 0,9 bildet sich ein quasi-uniformes Profil des Druckverlusts bei ca. 0,055 bar. Diese Simulationsreihe ist zur Vervollständigung der Wechselwirkungen angegeben. In der qualitativen Untersuchung des Koeffizienten wurde dieser Wert bereits ausgeschlossen. Solche fehlerbehafteten Simulationen können an dieser Stelle nicht für aussagekräftige Bewertungen genutzt werden. In Zusammennahme mit den experimentellen Daten kann allerdings ein grober Bereich zwischen 0,04 und 0,06 bar identifiziert werden, indem der Druckverlust über die Wirbelschicht eingegrenzt werden kann. Dieser Bereich des Druckverlusts offenbart dennoch einen großen Vorteil der Wirbelschicht gegenüber klassischen Festbettkatalysatorschüttungen, welche im Fall des Lurgireaktors einen Druckverlust von ca. 0,5 bar aufweisen.

Unabhängig vom Druckverlust müssen die Transportcharakteristiken der Strömung in der Wirbelschicht analysiert werden. Hierfür bietet sich eine Analyse der Geschwindigkeitsverteilung an. Zu Beginn sollen die Geschwindigkeitsprofile im Reaktor genauer betrachtet werden. Hierfür wird eine Schnittebene im Katalysatorbett des Reaktors mit einer Höhe von 0,2 m ausgewählt. Diese Höhe liegt in der Mitte der inertialen Schüttung des Katalysatorbettes und gilt somit als repräsentativ für das gesamte Katalysatorbett. Die Parameterstudie schließt die Geschwindigkeiten 0,07 m/s und 0,38 m/s ein. Diese Geschwindigkeiten werden ausgewählt, da so das unteren und obere Ende der Fluidisierung des Katalysatorbettes beschrieben werden kann. Die axialen und radialen Geschwindigkeitsprofile sind in Abbildung 6.25 gegenübergestellt.

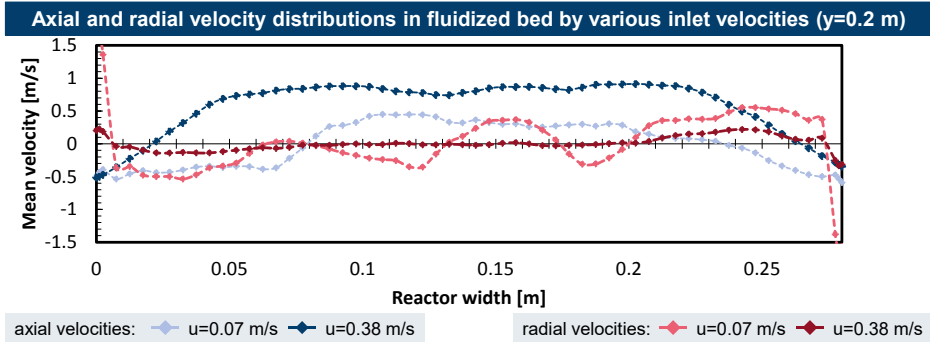


Abb. 6.25.: Axiale und radiale Geschwindigkeitsverteilung in der Wirbelschicht bei einer repräsentativen Höhe von $y=0,2$ m ($r=0,97$; $t=5$ s)

Von den axialen Geschwindigkeitsprofilen kann darauf geschlossen werden, dass im Reaktor eine axiale Umwälzung stattfindet, die im Zentrum des Reaktors Material (Katalysator und Gasgemisch) fördert und im wandnahen Randbereich Material rezykliert, da sich hier das Vorzeichen der mittleren Geschwindigkeiten umkehrt. Mit steigender Einlassgeschwindigkeit verringert sich der Profilbereich der Rezyklierung und es bildet sich ein breites Plateau der axialen Geschwindigkeit aus, was an eine

klassisch turbulente Strömung erinnert. Diese Form der Strömung ist zu favorisieren, da in diesem Fall deutlich weniger Material unkontrolliert im Reaktor rezykliert wird. Die radialen Geschwindigkeiten zeigen eine ähnlich starke Veränderung. Hier zeigt das schwingende Profil der radialen Geschwindigkeit im Fall niedriger Einlassgeschwindigkeiten, dass eine hervorragende Vermischung quer zu axialen Richtung in der Wirbelschicht erfolgt. Dies ist ein gewünschtes Phänomen, was letztlich die Reaktionsführung im Reaktor positiv beeinflusst. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten verschwindet dieses und nur in Wandnähe zeigt sich Bewegung. Aus diesen Betrachtungen ist bereits klar, dass es für den Betrieb des Wirbelschichtreaktors einen idealen Betriebsbereich zwischen den beiden gezeigten Extremfällen existiert. Aufschluss über einen solchen Betriebsbereich kann eine Simulationsstudie in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten geben. Hier werden jeweils die maximal und minimal im Reaktor auftretenden axialen Geschwindigkeiten betrachtet. Die charakteristischen Profile dieser Extremfallbetrachtungen sind in Abbildung 6.26 eingetragen.

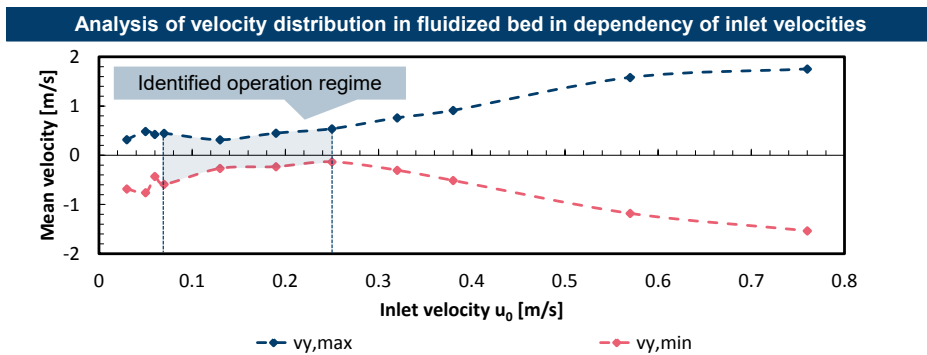


Abb. 6.26.: Analyse der Geschwindigkeitsverteilung in der Wirbelschicht in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit u_0 ($r=0,97$; $t=5$ s)

Wie bereits zuvor beschrieben ist eine negative axiale Strömungsgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor unerwünscht, sodass durch die Betrachtung der minimalen und maximalen Strömungsgeschwindigkeiten eine Einteilung des zulässigen Betriebsbereiches vorgenommen werden kann. In Abbildung 6.26 wird die Uniformität der Strömung durch die minimalen und maximalen Strömungsgeschwindigkeiten visualisiert. Auffällig ist in Abbildung 6.26 ein Bereich, indem diese beiden Geschwindigkeiten besonders eng zusammenfallen, bevor bei höheren bzw. niedrigeren Einlassgeschwindigkeiten die beiden Kurven wieder divergieren. Dieser Bereich zwischen 0,1 und 0,25 m/s gilt im Folgenden als ein besonders geeigneter Betriebsbereich, indem die aufgebaute Wirbelschicht für die Reaktionsführung der Methanolsynthese genutzt werden kann.

Neben den Betriebseigenschaften können auch Materialeigenschaften entscheidend auf die Bildung einer Wirbelschicht einwirken. In erster Linie sind in diesem Zusammenhang die Katalysatoreigenschaften und Medieneigenschaften des Gasgemisches

zu nennen. Um diese beiden Aspekte genauer zu betrachten, stützt sich die folgende Analyse auf eine Variation der Partikelgröße und der Integration von Synthesegas anstatt von Luft als strömendes Fluid im Wirbelschichtreaktor. Eine Darstellung der Simulationsergebnisse zur Variation der Partikelgröße zeigt Abbildung 6.27.

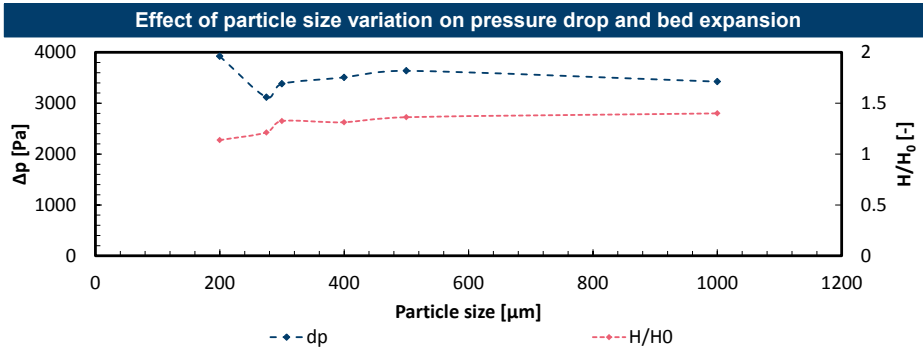


Abb. 6.27.: Einfluss der Partikelgrößenvariation auf den Druckverlust und Katalysatorbetttausdehnung im FLBR ($r=0,97$; $u_0=0,19$ m/s; Widerstandsmodellierung nach Gidaspow et al. [276])

Der Druckverlust verhält sich über eine weite Strecke relativ konstant bei ca. 0,035 bar. Erst bei kleinen Partikelgrößen von ca. 200 μm steigt der Druckverlust signifikant auf ca. 0,04 bar. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, da die Partikelgröße innerhalb der Geldart-B-Kategorie (siehe Anhang Kapitel B.3.3) verändert wird. Ebenfalls logisch ist die Druckerhöhung mit sinkender Partikelgröße, da so ein größerer Widerstand geboten wird. Die Katalysatorbetthöhe steigt nahezu linear mit der Partikelgröße. Eine kurze theoretische Einordnung der Schüttdichte und deren Abhängigkeiten findet im Anhang F.2.1 statt. Die Veränderung der Gaszusammensetzung zeigt ein sehr ähnliches Verhalten zu den bereits mit Luft erzielten Simulationsergebnissen und ist deswegen hier nicht nochmals aufgeführt.

Abschließend gilt es die gefundenen Zusammenhänge für den Betrieb von Wirbelschichtreaktoren zusammenzufassen. Tabelle 6.8 konzentriert die charakteristischen Größen von Wirbelschichten wie z.B. das strömungsdynamische Verhalten (Strömungsregime), den auftretenden Druckverlust und die Katalysatorbetttausdehnung in Abhängigkeit der zu bestimmenden Parameter. Diese Parameter bestehen u. A. aus der Eingangsgeschwindigkeit der Strömung u_0 , der Größe der Katalysatorpartikel d_p , dem Restitutionskoeffizienten r und der Gemischzusammensetzung x_i .

Tabelle 6.8 ist eine qualitative Einschätzung der Größe der Auswirkungen eines bestimmten Parameters auf einen bestimmten Aspekt der Strömung. In Tabelle 6.8 wird zwischen keinem (-), geringem (+) und großem Effekt (++) unterschieden. In diesem Vergleich zeigt die **Eingangsgeschwindigkeit u_0** einen geringen Einfluss auf den Druckverlust und die Ausdehnung des Katalysatorbettes. Dafür ist die Strömungsgeschwindigkeit ein wesentlicher Faktor für die Ausbildung des laminaren bzw.

Tab. 6.8.: Einstufung der Einflussgrößen auf charakteristische Größen der Strömung in Wirbelschichten basierend auf der Simulationsstudie zum Wirbelschichtreaktor

Parameter	Einflussnahme			Kommentar
	Strömung	Druckverlust	Ausdehnung	
u_0	++	+	++	Betriebsbereich bestimmt
d_P	-	-	+	Geldart-B Partikel
r	++	++	++	Einzelfallbetrachtung
x_i	-	++	+	Fluktuationen

turbulenten Strömungsregimes. Durch die beschriebene Parameterstudie zur Strömungsgeschwindigkeit konnte ein ideales Betriebsfenster zwischen 0,13 und 0,25 m/s identifiziert werden. Diese Strömungsgeschwindigkeiten sind im Vergleich zu den Festbettreaktoren relativ niedrig und stimmen gut mit dem optimierten Fall des Membranreaktors (ca. dreifache Verweilzeit) überein. Unter der Voraussetzung, dass eine ähnliche Produktivität wie im Lurgireaktor erreicht wird, kann an dieser Stelle bereits abgeschätzt werden, dass der Wirbelschichtreaktor nur durch eine modulare und parallele Aufbauweise die Produktivität des Lurgireaktors erreichen kann. Die **Partikelgröße** d_P wurde im Rahmen dieser strömungsdynamischen Studie im Bereich der Geldart-B Partikel variiert und zeigt im Gegensatz zur Strömungsgeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle für die betrachteten Aspekte. Dieses Verhalten sollte sich grundsätzlich ändern, sobald andere Partikelkategorien eingesetzt und untersucht werden. Der **Restitutionskoeffizient** r muss in einer Einzelfallbetrachtung auf das vorliegende Strömungsproblem angepasst werden, da durch diesen Koeffizienten alle betrachteten Strömungsaspekte im großen Maße beeinflusst werden. Der eingegrenzte Bereich von 0,95 bis 0,99 bietet zwar eine grobe Richtlinie, aber zwischen den Grenzen des bestimmten Bereiches sind deutliche Unterschiede in der Strömung zu erkennen. Das von Taghipour et al. [272] ermittelte Druckverlustverhalten konnte durch die Simulationen nicht bestätigt werden. Die Abweichungen zwischen den Experimenten und den Simulationen zeichnet allerdings ein konsistentes Bild des Druckverlusts, welcher im Allgemeinen durch die Simulationen zu niedrig vorhergesagt wird. Dennoch zeigt der zwischen diesen beiden Methodiken aufgespannte Bereich ($< 0,05$ bar), dass hier große Vorteile des Wirbelschichtreaktors im Vergleich zu klassischen Festbettreaktoren liegen. Als letztes wird an dieser Stelle der Einfluss der **Gaszusammensetzung** x_i bewertet. Eine Änderung der Gaszusammensetzung und der Betriebsbedingungen (Temperatur und Druck) äußern sich im Wesentlichen durch Dichteunterschiede. Daher ist klar, dass dieser Parameter deutlichen Einfluss auf den Druckverlust besitzen muss. Zusätzlich ist in den Simulationen aufgefallen, dass bei Abweichungen vom Referenzsystem (Luft) deutlich größere Fluktuationen auftreten.

Die Analyse der Strömungsmechanik der Wirbelschicht hat die zu bestimmenden Einflussgrößen identifiziert und bewertet. Als nächster Schritt ist es notwendig die-

se Strömungsmechanik mit der vorgestellten Reaktionsmodellierung zu verbinden. Auf diese Weise kann eine Bewertung und ein Vergleich des Wirbelschichtreaktors mit anderen Reaktortypen erfolgen. Die Grundlagen für eine integrale Beschreibung des Wirbelschichtreaktors sind durch die entwickelten Modelle gelegt. Die Anwendung findet allerdings nicht im Rahmen dieser Arbeit statt, da hierfür eine aufwendige Überarbeitung der UDFs erforderlich wäre. Grund dafür ist, dass im Fall der Mehrphasenmodellierung in ANSYS Fluent eine alternative, hierarchisch gegliederte Datenstruktur genutzt wird als im Fall der pseudo-homogenen Modellierung der Festbettreaktoren. Eine solche Modellierung stellt einen zukünftigen Anwendungsfall der Ergebnisse dieser Arbeit dar. An dieser Stelle muss also eine alternative Bewertung des Wirbelschichtreaktors gefunden werden. Die Simulationsergebnisse aus Abschnitt 6.1.1.1 können herangezogen werden, um über den Abbau der Transportwiderstände im Lurgireaktor eine Extrapolation auf die Potenziale des Wirbelschichtreaktors vorzunehmen. Die aus dem beschriebenen vereinfachten Modellierungsansatz für den Wirbelschichtreaktor bestimmten Leistungsfaktoren; siehe Tabelle 6.1 können für den übergeordneten Reaktorvergleich genutzt werden. Diese Simulationsstudie zu den Katalysatorwirkungsgraden zeigt weiterhin, dass durch den Abbau von Transportwiderständen konventionelle Rohrreaktoren deutlich effizienter betrieben werden können. Für weitere Informationen sind exemplarisch die Stoffmengenprofile dieser Studie im Anhang dargestellt; siehe Abbildung F.2. Mit der Modellierung des Wirbelschichtreaktors ist der erste Teil der Analyse der Mehrphasenreaktoren in dieser Arbeit geleistet. Als nächstes wird das Reaktorkonzept der Blasensäule (*engl. slurry bubble column reactor, SBCR*) mithilfe von CFD-Simulationen untersucht.

6.2.3.2. Strömungsdynamische Analyse von Blasensäulenreaktoren

Die strömungsdynamische Analyse des Blasensäulenreaktors ist in mehrere Schritte unterteilt und folgt einem ähnlichen Muster wie die Analyse des Wirbelschichtreaktors, bei der zunächst ein standardisiertes Stoffsystem genutzt wird, um allgemeine Aussagen über die Modellierung eines solchen Reaktors zu gewinnen und um anschließend einen Transfer auf das gewünschte Zielsystem zu vollführen. Im Fall des Blasensäulenreaktors besteht dieses Standardsystem aus Wasser als Medium der flüssigen Phase und Luft als Medium für die Gasphase. Ein solches Luft-Wasser-System ist in der Anwendung und Modellierung von Blasensäulen sehr weitverbreitet. Eine Übersicht über aktuelle Veröffentlichungen bezüglich Modellierungsansätze für Blasensäulenreaktoren ist im Anhang eingefügt (siehe Tabelle C.11). Mit diesem Luft-Wasser-System werden in dieser Analyse Simulationsstudien zu den Wechselwirkungen der einzelnen Zwischenphasenkräften, der Geometrie- und Netzabhängigkeit durchgeführt. Letztlich wird in Orientierung an die Arbeit von Luo et al. [284] ein Blasensäulenreaktor mit auf die Synthese von Methanol angepassten Betriebsbedingungen (erhöhter Druck- und Temperaturbereich) simuliert.

Wie bereits beschrieben kann die Strömung in Blasensäulen in mehrere Strömungsregime eingeteilt werden (siehe Kapitel 2.5.3.1). Dementsprechend werden in dieser Arbeit der homogene und heterogene Strömungsbereich getrennt voneinander betrach-

tet. Ziel beider Simulationsstudien ist es einen geeigneten Modellierungsansatz für die Beschreibung beider Strömungsregime zu finden, welcher für die Methanolsynthese genutzt werden kann.

Betrieb des Blasensäulenreaktors im homogenen Strömungsregime

Die Modellierung des homogenen Strömungsregimes bildet die Grundlage für die Modellierung des heterogenen Strömungsregimes und ist aus diesem Grund von besonderer Bedeutung für diese Arbeit. Des Weiteren kann durch eine Analyse der Zwischenphasenkräfte erste Erkenntnisse über die Wechselwirkungen gewonnen werden. Die Simulationsergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit mit den messtechnisch gewonnenen Ergebnissen aus der Arbeit von Gemello [95] verglichen. Gegenstände der Simulationsreihe sind die Widerstandskraft $\vec{F}_D$ und u. A. die laterale Auftriebskraft $\vec{F}_L$, virtuelle Massenkraft $\vec{F}_{VM}$, turbulente Dispersionskraft $\vec{F}_{TD}$, Wandkraft $\vec{F}_{WL}$, die Blaseninduzierte Turbulenz (BIT) und Turbulenzmodellierung in Gas- und Flüssigphase⁵. Die einzelnen Fallunterscheidungen für die Modellierung des homogenen Strömungsregimes sind in Tabelle 6.9 übersichtlich zusammengeführt.

Tab. 6.9.: Fallunterscheidung für die Modellierung des homogenen Strömungsregimes in Studie 1

Modell	$\vec{F}_D$	f	$\vec{F}_L$	$\vec{F}_{VM}$	$\vec{F}_{TD}$	$\vec{F}_{WL}$	BIT	Turbulenz
A	T	-	-	-	-	-	-	Dispersed RNG- $k - \epsilon$
A1	T	-	T	-	-	-	-	Dispersed RNG- $k - \epsilon$
B	T	-	T	C=0,5	B	A	-	Dispersed RNG- $k - \epsilon$
B1	T	-	T	C=0,5	B	H	-	Dispersed RNG- $k - \epsilon$
B2	T	-	T	C=0,5	B	H	TH	Dispersed RNG- $k - \epsilon$
B3	T	-	T	C=0,25	B; C=0,1	A	-	Dispersed RNG- $k - \epsilon$
B4	T	-	T	C=0,25	LDB	A	-	Per Phase RNG- $k - \epsilon$
B5	T	-	T	C=0,5	B	A	-	Per Phase RNG- $k - \epsilon$
B6	T	-	T	C=0,5	B	A	S	Per Phase RNG- $k - \epsilon$

Die vom Basismodell A abgeleiteten Fallstudien sind in diesem Zusammenhang als Erweiterungen der Basismodellierung der Widerstandskraft $\vec{F}_D$ zu verstehen. Das Basismodell A wird zusätzlich durch die laterale Auftriebskraft $\vec{F}_L$ mit Hilfe der Kraftkorrelation nach Tomiyama et al. [285] erweitert (A1). Der Basisfall B ist im Gegensatz zum Basisfall A deutlich komplexer ausgeführt. Hier werden neben der Widerstandskraft $\vec{F}_D$ und der lateralen Auftriebskraft $\vec{F}_L$ die virtuelle Massenkraft $\vec{F}_{VM}$, die turbulente Dispersionskraft $\vec{F}_{TD}$ auch die Wandkraft $\vec{F}_{WL}$ mit in die Modellierung eingeschlossen. Als Erweiterungen aber werden hier die Kraftkorrelationen der Wandkraft $\vec{F}_{WL}$ und die blaseninduzierte Turbulenz (BIT) variiert. Auch für die turbulente Dispersionskraft werden unterschiedliche Widerstandskoeffizienten und Kraft-

⁵Definitionen und Diskussionen zu den Größen sind in Kapitel 2.5.3.1 und C.2.4 zu finden.

korrelationen z. B. nach Burns et al. [101] (B) und Lopez de Bertodano [286] (LDB) ausgewählt.

Als Auswertungskriterien dieser Simulationsstudie werden der globale Gasgehalt (Bestimmung über den Flüssigkeitspegel), der lokale bzw. volumetrische Gasgehalt und Strömungsgeschwindigkeiten herangezogen. Der Flüssigkeitspegel der Simulationen ist dabei in Abbildung 6.28 eingetragen.

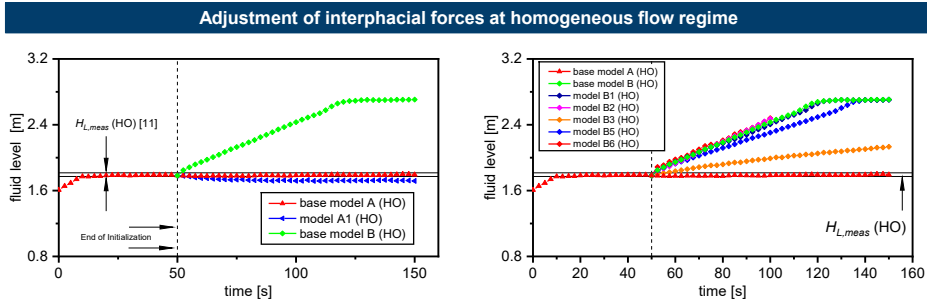


Abb. 6.28.: Analyse der modellierten Kräfte für den Blasensäulenreaktor durch die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitshöhe im homogenen Strömungsregime (HO; Ansätze A und B); experimentelle Daten von Gemello [95]

Auf der linken Seite ist das Basismodell A, das abgeleitete Modell A1 und das Basismodell B im Vergleich dargestellt. Das Basismodell A trifft die experimentell bestimmten Referenzwerte der Flüssigkeitshöhe sehr gut. Durch die Einführung der lateralen Auftriebskraft wird das Flüssigkeitsniveau leicht abgesenkt. Das Basismodell B versagt bei der Vorhersage des Flüssigkeitsniveau vollständig und überschätzt das Niveau um ca. 65 %. Auf der rechten Seite von Abbildung 6.28 sind die Auswirkungen der einzelnen Variationen zu sehen. Alle vom Basismodell B abgeleiteten Modelle zeigen grundsätzlich ein sehr ähnliches Verhalten und überschätzen den Flüssigkeitsstand deutlich. Das Modell B3, welches mit einem reduzierten Widerstandskoeffizient für die virtuelle Massenkraft arbeitet, zeigt eine deutlich gedämpfte Überschätzung und indiziert somit, dass die virtuelle Massenkraft in Kombination mit der turbulenten Dispersionskraft für diese Überschätzung verantwortlich ist. Das Modell B5 zeigt durch die Veränderung der Turbulenzmodellierung einen gedämpften Anstieg der Flüssigkeitshöhe, jedoch mit derselben Endposition. Letztlich kann durch die Zusammennahme der Modelle B4-6 geschlossen werden, dass die Turbulenzmodellierung keinen Einfluss auf das beschriebene Systemverhalten besitzt. Es ist anzumerken, dass das abgeleitete Modell B4 unter keinen Randbedingungen eine konvergierte Lösung des Strömungsproblems hervorgebracht hat und somit von dieser Betrachtung auszuschließen ist. Zusätzlich zu den bereits dargestellten integralen Größe der Flüssigkeitshöhe können radiale Profile als Referenz für die Bewertung der Modellierungsqualität herangezogen werden. In Abbildung 6.29 sind die lokal aufgelösten Gasgehalte und Strömungsgeschwindigkeit in Mittelung und zugehöriger

Standardabweichung dargestellt.

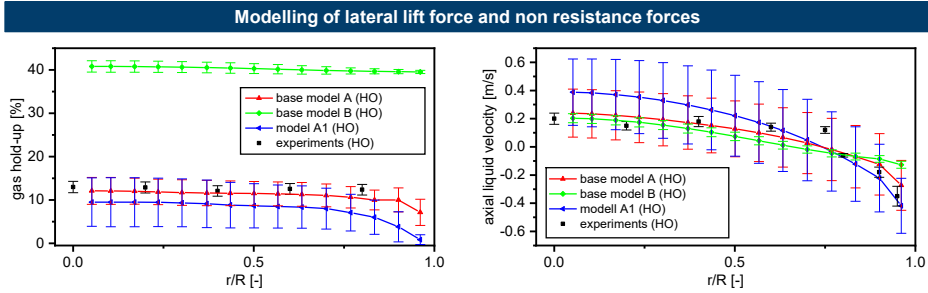


Abb. 6.29.: Analyse der durch unterschiedliche Modellierungsansätze bestimmten radialen Profile für Gasgehalte und Strömungsgeschwindigkeiten in Studie 1 für den Blasensäulenreaktor beim Betrieb im homogenen Strömungsregime; experimentelle Daten von Gemello [95]

Abbildung 6.29 bestätigt durch die lokale Auflösung der Gasgehalte (linke Seite) die Überschätzung durch das Basismodell B. Für die Modelle der Reihe A sind gute Übereinstimmungen zu erkennen. Dies gilt auch für die auf der rechten Seite dargestellten Strömungsgeschwindigkeiten. Die Messwerte werden durch die Mittelwerte sehr gut approximiert. Die zugehörigen Standardabweichungen zeigen in beiden Visualisierungen einen starken instationären Charakter der Strömung bereits für das homogene Regime. In der Zusammennahme der gezeigten Profile scheint das simpelste Modell (Basismodell A) die beste Wiedergabe der Strömung in der Blasensäule zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu ist das komplexe Basismodell B nicht in der Lage die entscheidenden Charakteristiken der Strömung geeignet darzustellen.

Die bisherigen Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Simulationsreihen werden im Folgenden zusammengefasst dargestellt. Für die Beschreibung der Strömungsmechanik in einer Blasensäule stehen verschiedene Modellierungsansätze (Basismodelle A und B) zur Verfügung. Für den Betrieb im homogenen Strömungsregime zeigt der Modellierungsansatz A die besten Simulationsergebnisse und Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten. Aus diesem Grund werden das Basismodell A und die von diesem Modell abgeleiteten Modelle für die Beschreibung des heterogenen Strömungsregimes im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausgewählt. Die deutlich komplexere Modellierung nach dem Basismodell B, welches zusätzlich die turbulente Dispersionskraft, virtuelle Massenkraft und Wandkraft berücksichtigt, führte in keiner Variation der Parameter bzw. Kraftkorrelationen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Grundlegender Fehler in diesen Simulationen ist die massive Überschätzung des Gasgehaltes. Mögliche Erklärung ist der Einfluss der turbulenten Dispersionskraft, was auch Krause vermutet [100]. Von einer genauen Identifizierung dieser Problematik wird an dieser Stelle abgesehen, da der homogene Betriebsfall nicht zwingend der geforderte Betriebsfall für einen realen Betrieb des Blasensäulenreaktors darstellt und eine solche Analyse einen großen Aufwand mit sich bringt. Der Einfluss der numeri-

schen Parameter, welche z. B. durch die Divergenz im Simulationsfall B4 gezeigt wird, als auch der Einfluss der einzelnen Kombinationen der Zwischenphasenkräfte ist nur schwer abzuschätzen. Dieser Schluss wird durch die Arbeit von Laborde-Boutet et al. [287] unterstützt. Letztlich bedarf der Modellierungsansatz nach dem Basismodell B deutlicher Anpassung, welche vor dem Hintergrund einer einheitlichen bzw. diversen Blasengrößenverteilung neu zu bewerten ist. Bereits im homogenen Strömungsbereich sind einzelne Bewertungsgrößen wie der lokal aufgelöste Gasgehalt starken, instationären Schwankungen ausgesetzt, was sich u. A. in signifikanten Standardabweichungen dieser Größen äußert. Für den heterogenen Strömungsfall bedeutet dies, dass diese Größen höchst wahrscheinlich noch viel größeren Schwankungen unterliegen und somit eine Auswertung vorwiegend anhand von integralen und gemittelten Größen wie den globalen Gasgehalt erfolgen muss.

Betrieb des Blasensäulenreaktors im heterogenen Strömungsregime

Die Simulation des heterogenen Strömungsregimes knüpft an die Erkenntnisse der Simulationsstudie zum homogenen Strömungsregime an. Die am homogenen Strömungsregime erprobten Modellierungsansätze der Reihe A werden dabei auf den heterogenen Strömungszustand übertragen. Der heterogene Strömungszustand zeichnet sich durch eine im Vergleich zum homogenen Strömungszustand deutlich höhere Einlassgeschwindigkeit der Gasphase in die Blasensäule aus. Aus diesem Grund werden in diesem Zustand auch höhere Gasgehalte, höhere Geschwindigkeiten und größere Schwankungen einzelner Zielgrößen erwartet. Das Basismodell A und das abgeleitete Modell A1 des homogenen Strömungszustandes werden an dieser Stelle um zwei weitere Modelle erweitert. Die vom Basismodell A abgeleiteten Modelle werden in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

Tab. 6.10.: Vom Basismodell A abgeleitete Modellierungsansätze für die Beschreibung des heterogenen Strömungsregimes

Modell	$\vec{F}_D$	f	$\vec{F}_L$	$\vec{F}_{VM}$	$\vec{F}_{TD}$	$\vec{F}_{WL}$	BIT	Turbulenz
A	T	-	-	-	-	-	-	Dispersed RNG- $k-\epsilon$
A1	T	-	T	-	-	-	-	Dispersed RNG- $k-\epsilon$
A2	T	$f=0,5$	-	-	-	-	-	Dispersed RNG- $k-\epsilon$
A3	T	$f=0,5$	T	-	-	-	-	Dispersed RNG- $k-\epsilon$
A4	T	-	-	-	-	-	-	Per Phase RNG- $k-\epsilon$

Die vom Modell A abgeleiteten Modellierungsansätze führen die Variation des homogenen Strömungszustands weiter und untersuchen die Wechselwirkung zwischen Widerstandskraft und lateraler Auftriebskraft bei variablen Schwarmfaktoren. Als Ergebnis dieser Simulationsreihe ist Abbildung 6.30 zu betrachten, welche die zeitlichen Verläufe der Flüssigkeitspegel der verschiedenen Modellierungsansatzemiteinander vergleicht.

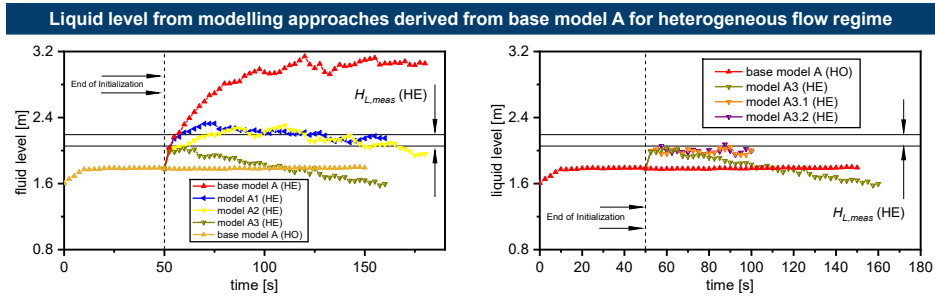


Abb. 6.30.: Zeitliche Verläufe der Flüssigkeitshöhe im heterogenen Strömungsregime nach vom Basismodell A abgeleiteten Modellierungsansätzen für den Blasensäulenreaktor; experimentelle Daten von Gemello [95]

Das für das homogene Strömungsregime hervorragende Basismodell A versagt deutlich bei der Anwendung auf das heterogene Strömungsregime durch eine massive Überschätzung der Flüssigkeitshöhe. Durch die Erweiterung des Basismodells A durch die Modellierung der lateralen Auftriebskraft $\bar{F}_L$ sinkt das prognostizierte Flüssigkeitsniveau auf das obere Niveau der experimentellen Daten (Modell A1). Mit steigender Simulationszeit nimmt der Pegel der Blasensäulen allerdings deutlich ab. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt die Modellierung bei Einführung des Schwarmfaktors f mit einem fixen Wert von 0,5 (Modell A2). Werden die beiden Modelle A1 und A2 zum Modell A3 kombiniert, erreicht der Pegel der Blasensäule den unteren Punkt der experimentell festgestellten Werte. Alle Modelle - bis auf das Basismodell A - zeichnen sich durch einen nach dem Erreichen des Höchststands fallenden Verlauf des Flüssigkeitspegels aus. Dies widerspricht der Vorstellung, dass ein kontinuierlicher Betriebspunkt der Blasensäule erreicht wird. Über den Einlass und den Auslass der Blasensäule wird während der gesamten Simulation kein Wasser ausgetragen. Daher kann eine Begründung für dieses Verhalten nur in einer auftretenden numerischen Auslöschung liegen. In der Tat ist bei allen Simulationen ein erheblicher Wassermassenverlust festzustellen. Dieser Verlust liegt bei den gezeigten Simulationen zwischen 4,5 und 20,2 %. Im Anhang dieser Arbeit ist eine genaue Aufschlüsselung der beobachteten Massenverluste dieser Simulationreihe angehängen (siehe Tabelle F.4). Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wird die Wahl der Konvergenzkriterien und der skalierten Residuen überprüft. Aus den Arbeiten von Laborde-Boutet et al. [287], [288], Mellin et al. [289] und Guan und Yang [290] geht die Wahl von 10^{-3} hervor. Eine Anpassung auf Werte von 10^{-4} (Modell A3.1) und 10^{-5} (Modell A3.2) gibt die Möglichkeit die numerischen Fehler der iterativen und transienten CFD-Simulation zu reduzieren. Eine solche Parametervariation wird an diese Stelle mit dem Modell A3 durchgeführt, da dessen Peakniveau am besten mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Die Ergebnisse dieser Studie sind zum einen auf der rechten Seite in Abbildung 6.30 als auch in Abbildung 6.31 zu sehen. Auf der rechten Seite von Abbildung 6.30 sind die Kurvenverläufe der Simulationen A3 mit unterschiedlich ausgewählten Residuen ein-

getragen. Es ist zu erkennen, dass durch eine höhere Wahl der Residuen als 10^{-3} ein Wasserverlust deutlich reduziert bis ausgeschlossen werden kann. Das Peakniveau der ersten Simulationen wird für die beiden weiteren Fälle über einen Simulationszeitraum von 50 Sekunden konstant gehalten. Der in diesen Fällen bestimmte Wassermassenverlust beträgt 1,6 und 0,2 % und ist daher vernachlässigbar. Somit ist die Erhöhung der Residuen ein zwingendes Kriterium für die korrekte Vorhersage der Flüssigkeitshöhe. An diese Feststellung knüpft Abbildung 6.31 an, welche den lokal aufgelösten Gasgehalt und die axiale Wassergeschwindigkeit auf Abhängigkeiten bezüglich der Wahl der Residuen überprüft.

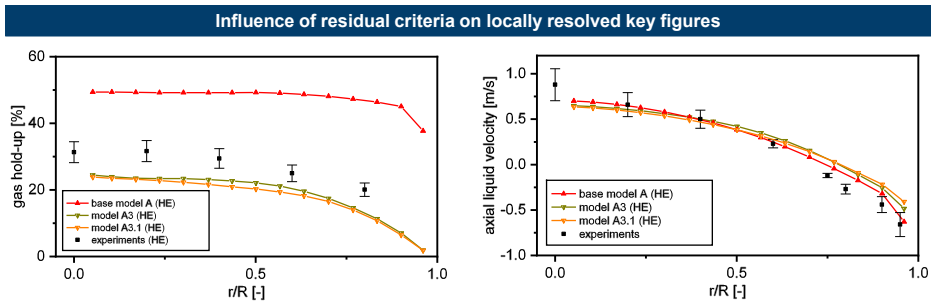


Abb. 6.31.: Auswertung der Residuuenanalyse der Studie 1 bezüglich Veränderungen im lokalen Gasgehalt und der Wassergeschwindigkeit für den Blasensäulenreaktor; experimentelle Daten von Gemello [95]

Für die lokal aufgelösten Größen ist nach Abbildung 6.31 kaum eine Abhängigkeit von der Wahl der Residuen zu erkennen. Besonders die mittleren axialen Wassergeschwindigkeiten (rechts in Abbildung 6.31 eingezeichnet) liegen in einem sehr engen Intervall zusammen und treffen die experimentelle Werte hervorragend. Für die lokalen Gasgehalte (links in Abbildung 6.31 eingezeichnet) ist festzustellen, dass in Kohärenz zum globalen Gasgehalt die experimentellen Werte entweder deutlich überschätzt (Basismodell A) oder leicht unterschätzt werden (Modelle A3). Die entscheidende Erkenntnis an dieser Stelle ist, dass zwischen den Kurven der Modelle mit verschiedenen Residuen nahezu kein Unterschied festzustellen ist. Dieses Verhalten bedeutet, dass die Simulationen mit hoher Wahl der Residuen grundsätzlich die lokal aufgelösten Größen korrekt wiedergeben und aus dieser Betrachtung heraus nicht wiederholt werden müssen. Als Abschluss der Analyse des heterogenen Strömungsregimes wird der Umfang der Simulationsstudie erweitert. Es werden das Basismodell C und Basismodell D erstellt. Das Basismodell C tauscht die Kraftkorrelation der Widerstandskraft $\bar{F}_D$ vom Basismodell zu der Korrelation nach Schiller und Naumann [291]. Das Basismodell D übernimmt den reduzierten Koeffizienten der turbulenten Dispersionskraft aus dem Modell B3. Die Erweiterung D1 übernimmt zusätzlich den Schwarmfaktor f aus Modelle A3 und ist somit eine Zusammenführung der bisherigen Modellierungsansätze. Eine Aufstellung zu den verwendeten Kraftkorrelationen für diese drei zusätzlichen Modellierungsansätze ist im Anhang zu finden.

(siehe Tabelle F.5). Die mit diesen weiteren Modellen bestimmten Ergebnisse werden in Abbildung 6.32 zusammengefasst.

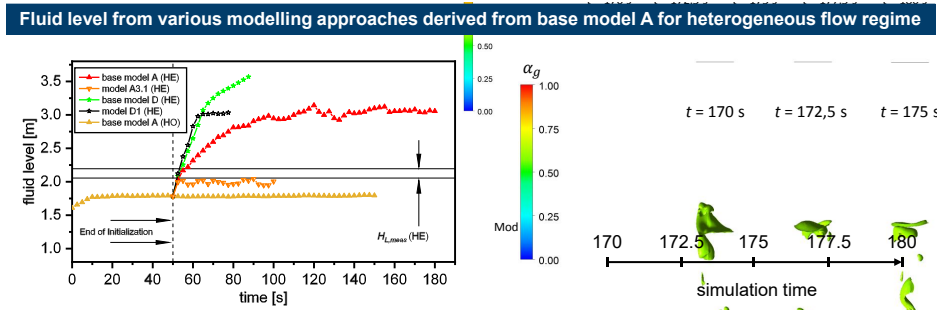


Abb. 6.32.: Analyse verschiedener Modellierungsansätze für das heterogene Strömungsregime (links) mit besonderer Betrachtung der Phasenanteile (rechts) des Modells A3.1 für den Blasensäulenreaktor; experimentelle Daten von Gemello [95]

Auf der linken Seite von Abbildung 6.32 sind die erreichten Pegelhöhen im Vergleich zu sehen. Die neu eingeführten Modellierungsansätze C und D führen an dieser Stelle zu keiner Verbesserung der Vorhersage. Im Gegenteil führen beide Modellierungsansätze zu deutlich schlechteren Vorhersagen verglichen mit dem Modell A3.1. Um einen Einblick in die ausgebildete Strömung von Modell A3.1 ist auf der rechten Seite der Abbildung 6.32 eine zeitliche Abfolge der Phasengrenzflächen mit einem Gasphasenanteil von 60 % dargestellt. Die Simulationszeit beträgt zwischen 170 und 180 Sekunden, sodass von einer ausgebildeten Strömung ausgegangen werden kann. Deutlich zu erkennen sind in diesem Vergleich größere Gasakkumulationen im Zentrum der Blasensäule, welche durch teilweise große Lehrflächen aufgelöst werden. Inwieweit die hier dargestellte Strömung der Realität entspricht kann letztlich nur durch experimentelle Aufnahmen geklärt werden.

Als Fazit der Simulationsstudie 1 im heterogenen Strömungsregime sind mehrere Aspekte zu beachten. Die Simulationsstudie zeigt den großen Einfluss und die Notwendigkeit der korrekten Wahl der Residuen. Mit den ursprünglich aus der Literatur adaptierten hohen Werte von 10^{-3} ist eine geeignete Modellierung der Mehrphasenströmung nicht möglich, da durch numerische Fehler ein unphysikalischer Wasserverlust auftritt. Durch eine Korrektur der Residuen auf Werte von 10^{-4} und 10^{-5} kann dieser Fehler vermieden werden. Die Wahl der geeigneten Kraftkorrelationen ist an dieser Stelle besonders zu betonen. Besonders die Widerstandskraft zeichnet sich durch einen besonders großen Einfluss auf das Simulationsergebnis aus und dem zu Folge muss auch die Korrelation für den Widerstand geeignet ausgewählt werden. In dieser Studie sind die Kraftkorrelationen nach Tomiyama et al. [292] und Schiller-Naumann [291] erprobt worden. Die Verwendung der Kraftkorrelation nach Schiller und Naumann führt in dieser Studie zu einer Unterschätzung des lokalen und globalen Gasgehaltes,

was auch durch die Arbeit von Guan und Yang [290] bestätigt werden kann. Die Reduzierung des Widerstandbeiwertes nach der Korrelation von Tomiyama et al. [292] um den Faktor 0,5 - wie auch bei Krause [100] zu finden - resultiert in einer Verbesserung der Simulationsergebnisse. Die Berücksichtigung der lateralen Auftriebskraft führt ebenfalls zur Verbesserung der Simulationsergebnisse im Bezug auf den Gasgehalt. Der Verlauf der axialen Wassergeschwindigkeit kann im Mittel von allen daraufhin untersuchten Modellen gut wiedergegeben werden. Die Implementierung von allen möglichen Zwischenphasenkräften ist nach den Simulationen dieser Studie nicht zu befürworten, da in jeder ausgeführten Kombination die prognostizierten Gasgehalten deutlich oberhalb der experimentellen Referenzwerte liegen. Von allen getesteten Modellierungsansätzen ist das Modell A3 zu favorisieren, da hier die besten Simulationsergebnisse erzielt werden konnten und eine reduzierte Widerstandskraft mit lateralen Auftriebskraft gemeinsam simuliert wird. Durch diese Kombinationen werden im Vergleich mit der Basismodellierung stärkere Gasakkumulationen vorhergesagt, was letztlich nur durch geeignete Messverfahren experimentell nachgewiesen werden kann. Die an dieser Stelle getroffenen Aussagen beziehen sich explizit auf den Rahmen und die in dieser Arbeit getroffenen Randbedingungen. So müssen die gewonnen Erkenntnisse vor dem Hintergrund von Blasengrößenverteilung neu bewertet werden, falls eine weitergehende Analyse auf Basis der hier beschriebenen Modellierung erfolgen soll. Eine Zusammenfassung und Einteilung der durchgeführten Simulationstudie 1 ist durch Tabelle 6.11 als Fazit diesen Abschnittes aufgestellt.

Tab. 6.11.: Bewertung vom Basismodell A abgeleitete Modellierungsansätze für die Beschreibung des homogenen und heterogenen Strömungsregimes in Blasensäulen

Modell	Homogenes Regime			Heterogenes Regime		
	$\bar{\alpha}_{G,sim}$	α_G	$v_{L,ax}$	$\bar{\alpha}_{G,sim}$	α_G	$v_{L,ax}$
A	++	+	+	-	-	+
A1	+	+	+	+	+	+
A2				+	+	+
A3				+	+	+
A3.1	nicht getestet			++	+	+
A3.2				++	+	+
A4				-	-	+

Als Ergänzung der hier beschriebenen Studie 1 ist Studie 2 geplant um die Geometrieunabhängigkeit der Simulationsergebnisse zu überprüfen. Aus diesem Grund wird eine zweite (kleinere) Blasensäule mit den selben Modellierungsansätzen aus Studie 1 simuliert. Die Simulationen beschränken sich auf den homogenen Bereich und das Basismodell A. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den von McClure et al. [99], [277] experimentell bestimmten Werten. Da der Umfang der Studie 2 im Rahmen dieser Arbeit nur sehr begrenzt ausgeführt werden konnte, steht die Überprüfung

des Modells A3.1 im heterogenen Bereich aus. Um einen detaillierteren Blick in die Simulationsergebnisse darzustellen, sind im Anhang wesentliche Parameter aufgeführt (siehe Abbildung F.6). Um thematisch die Modellierung der Blasensäule näher an das Thema dieser Arbeit heranzuführen, folgt ein Transfer der entwickelten Modelle auf der Methanolsynthese angenäherten Betriebsbedingungen.

Analyse des Blasensäulenreaktormodells unter Synthesebedingungen

Der letzte Schritt im Rahmen der Modellierung von Blasensäulen in dieser Arbeit wird durch den Transfer des zuvor ausgewählten Modellierungsansatzes A3.1 auf ein der Methanolsynthese nächststehendes System als das vorgestellte Wasser-Luft-System vollzogen. Hierfür wird in Orientierung an die Arbeit von Luo et al. [284] eine Blasensäule im Betrieb mit Stickstoff und Paratherm simuliert. Der Betriebsdruck liegt dabei bei 56 bar, was den typischen unteren Bereich der CO₂-basierten Methanolsynthese repräsentiert (vgl. Kapitel 4.3.1). Luo et al. [284] nutzen für ihre Experimente Feststoffpartikel und bestimmen so in Abhängigkeit eines 3-Phasen-Systems die entsprechenden Kennzahlen. Eine solche Darstellung eines 3-Phasen-Systems ist mit dem vorliegenden Stand der Modellierung nicht möglich. Hier müssen bereits bei der Modellierung eines 2-Phasen-Systems erhebliche Unsicherheiten berücksichtigt werden. Dennoch soll an dieser Stelle der Versuch unternommen werden, mit den zuvor abgeleiteten Modellen den beschriebenen Versuchsaufbau zu beschreiben und letztlich rein qualitative Aussagen über den in einem solchen System möglichen Reaktionsablauf zu treffen. Aus diesem Grund sind in Abbildung 6.33 isometrische Flächen des Phasengehalts von 30 % Stickstoff eingezeichnet.

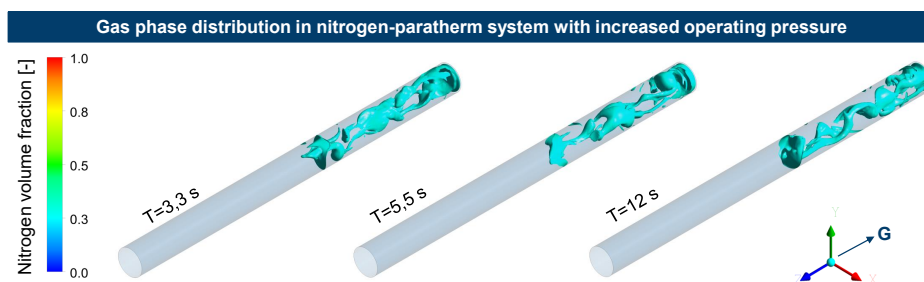


Abb. 6.33.: Visualisierung der Phasenverteilung im Blasensäulenreaktor beim Betrieb mit Stickstoff-Paratherm System und erhöhten Betriebsdruck

Abbildung 6.33 zeigt exemplarisch die Grenzfläche der 30 %-Stickstoffoberfläche in der Blasensäule zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation. Ähnlich wie bereits beim Wasser-Luft-System zu erkennen, ist die Akkumulation der Gasphase im Zentrum der Blasensäule. Gleichzeitig ist der äußere Bereich der Blasensäule wenig bis gar nicht von der Gasphase durchdrungen. Des Weiteren wechseln sich in axialer Richtung wiederholt Akkumulationen und Leerflächen der Gasphase ab, sodass

nicht nur in radialer sondern auch in axialer Richtung eine deutliche Ungleichverteilung der Strömung vorherrscht. Aus diesem Grund scheint die Strömung auch in dem abgebildeten Strömungszustand ungeeignet für eine effektive Reaktionsführung der Methanolsynthese. Diese Schlussfolgerung basiert allerdings nur auf den Simulationsergebnissen im gezeigten Anwendungsfall. Es zeigt ausdrücklich nicht die Eignung der Blasensäule als solche für die Methanolsynthese. Diese Eignung kann nur durch einen integralen Beschreibungsansatz erfolgen, welche den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreitet. Der Fortschritt in der Mehrphasenmodellierung in dieser Arbeit reicht für eine solche generelle Bewertung nicht aus. Der Modellierungsstand zum Blasensäulenreaktor unterscheidet sich demzufolge auch maßgeblich von den bereits analysierten Reaktorkonzepten deutlich. Durch diesen maßgeblichen Unterschied in der Modellierungstiefe der Reaktorkonzepte ist es auch nicht möglich die Simulationsergebnisse vom Blasensäulenreaktor in den übergeordneten Reaktorvergleich zu integrieren. Somit stehen die Ergebnisse der Modellierung als Basis für zukünftige Untersuchungen, welche zweifelslos an der Basis und dem Wasser-Luft-System anknüpfen müssen.

Die Simulationen zum Blasensäulenreaktor schließen die Reaktorsimulationen in dieser Arbeit ab. Neben dem Blasensäulenreaktor sind somit Simulationen zum Wirbelschichtreaktor, Lurgireaktor, Mitsubishi-Superconverter, Quenchreaktor und Membranreaktor für die nachfolgende Bewertung der Reaktorkonzepte verfügbar.

6.3. Bewertung der Leistungspotenziale der verschiedenen Reaktorkonzepte

Die Bewertung der Leistungspotenziale der Reaktorkonzepte erfolgt anhand von unterschiedlichen Kennziffern. Zu diesen Kennziffern zählen u. A. die beiden bereits eingeführten Größen Umsatz und Raumzeitausbeute. Zusätzlich zu den genannten Kenngrößen wird auch die Leistungsdichte der Reaktoren herangezogen, um die Reaktorleistung mit dem erforderlichen Bauvolumen zu verbinden. Auf diese Weise kann eine Einstufung der Reaktoren erfolgen, welche auch den Anwendungsbereich mit spezifischen Restriktionen widerspiegelt. Aus dieser Verbindung der einzelnen Größen ist bereits ersichtlich, dass zunächst ein umfassender Vergleich der Reaktorkonzepte ausgearbeitet werden muss.

6.3.1. Reaktionstechnischer Vergleich der Reaktorkonzepte

In Zusammennahme der Ergebnisse aus den gezeigten CFD-Simulationen wird im Folgenden ein Vergleich ausgearbeitet, welcher die Umsätze der verschiedenen Reaktorkonzepte vergleichend gegenüberstellt. Dieser Vergleich unterscheidet die Basisfall- und Bestfallsimulationen der einzelnen Reaktorkonzepte und zeigt somit auch die Effekte der unterschiedlichen Optimierungsstrategien der Reaktoren. Eine Darstellung der Leistungsgröße Umsatz zu allen Reaktorkonzepten ist durch Abbildung 6.34 gegeben.

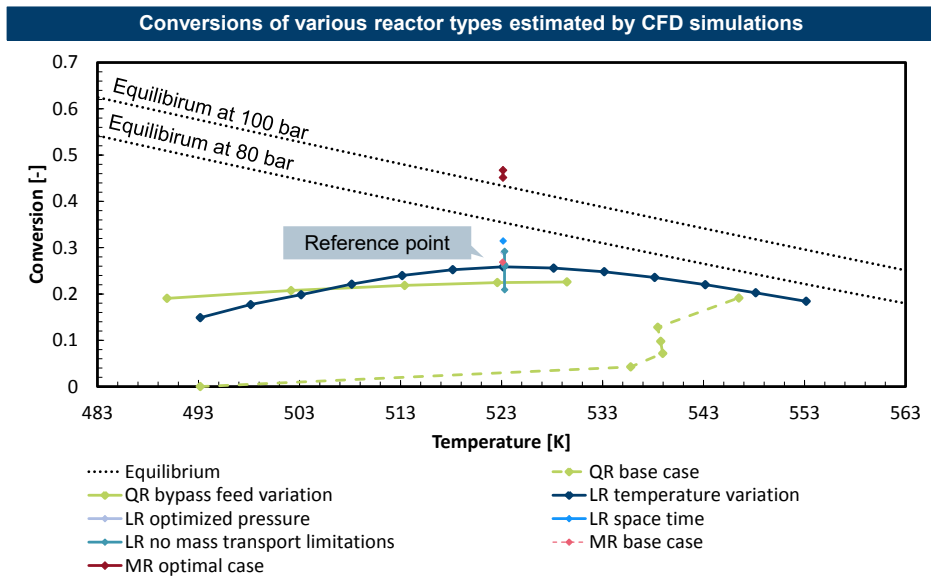


Abb. 6.34.: Vergleich der durch CFD-Simulationen bestimmten Umsätze verschiedener Reaktortypen, alle Simulationen erfolgen mit erneuerbarem Frischgas mit der Zusammensetzung $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$

Da die Simulationsergebnisse des Mitsubishi-Superconverters weitestgehend mit denen des Lurgireaktors übereinstimmen, sind diese nicht in Abbildung 6.34 eingetragen. Die Betrachtung der Grenzkurven für den Quenchreaktor zeigen in den meisten Fällen die niedrigsten Umsätze. Durch die Nutzung der Bypässe kann eine im Vergleich zum Basisfall große Steigung von ca. 18,3 % erreicht werden. Dennoch liegt die Grenzkurve - abgesehen vom Temperaturintervall zwischen 220 und 235 °C - unterhalb der Grenzkurve für die Temperaturvariation des Lurgireaktors. Im Bereich niedriger Auslasstemperaturen können ebenfalls vorteilhafte Verhältnisse von Methanol zu Wasser bereitgestellt werden, was allerdings in Anbetracht der reduzierten Produktivität nur als bedingt zu favorisieren ist. Durch weiterführende Optimierungsstrategien könnte der Umsatz des Quenchreaktors sicherlich gesteigert werden, aber diese Strategien finden keine Betrachtung in dieser Arbeit, da bereits das grundlegende Potenzial des Reaktors durch die Simulationsstudie gezeigt werden konnte. Das Steigerungspotenzial dieses Reaktortyps wird im gewissen Maße durch den Lurgireaktor angegeben, da hier stets optimale Betriebstemperaturen bzw. Reaktionsbedingungen angenommen werden, welche durch eine unendliche Anzahl an infinitesimalen Quenchstufen dargestellt werden kann. Abgesehen von diesen dargestellten Vorteilen des Lurgireaktors gegenüber dem Quenchreaktor, indizieren die in den Quenchstufen auftretenden erhöhten Temperaturen eine gesteigerte Katalysatoralterung und -deaktivierung. Aus diesem Grund scheint der Lurgireaktor dem Quenchreaktor für die CO_2 -basierte Me-

thanolsynthese überlegen. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kommen auch Marlin et al. [142], welche bei der Entwicklung einer industriellen Pilotanlage Reaktorkonzepte diskutieren.

Der maximale Umsatz der Parameterstudie der Wandtemperatur des Lurgireaktors liegt bei 250 °C und einem Umsatz von ca. 25,85 %. Dieser Punkt gilt im Folgenden als Basis- und Referenzpunkt der Bewertung (siehe Markierung in Abbildung 6.34). Der Abstand zum Quenchreaktor bei gleicher Auslasstemperatur beträgt in diesem Punkt ca. 3,3 %-pkt. Ausgehend von diesem spezifischen Punkt zeigen die Variationen des Betriebsdrucks und der Verweilzeit weitere Steigerungspotenziale. Für diese weiterführenden Analysen wird die identifizierte, optimale Betriebstemperatur von 250 °C im isothermen Lurgireaktor eingehalten. Verbesserungen des Umsatzes zu diesem Betriebspunkt müssen demnach auf einer vertikalen Isothermen in Abbildung 6.34 liegen. Eine in dieser Arbeit nicht durchgeführte Optimierung ist die Einführung von variablen Wandtemperaturen entlang des Reaktors. Auf diese Weise kann zu Beginn der katalytischen Zone eine höhere Temperatur genutzt werden um Reaktionsraten zu steigern. Gleichsam müsste in diesem Fall im weiteren Verlauf des Reaktors die Temperatur gesenkt werden um eine möglichst gute Gleichgewichtslage auszunutzen. Genauso ist eine kombinierte Reaktionsführung aus Lurgireaktor und Quenchreaktor möglich, in der zwischen den einzelnen Katalysatorbetten Produktwasser abgeführt und so das chemische Gleichgewicht verändert wird. Als Erweiterung des Lurgireaktor Reaktors kann der Mitsubishi-Superconverter aufgefasst werden, welchem allerdings keine nennenswerte Steigerung der Leistungsfähigkeit im Vergleich zum Lurgireaktor nachgewiesen werden konnte. Der Vorteil des Mitsubishi-Superconverter liegt in der Funktionsintegration der Wärmeübertragung und ein solcher Vorteil muss letztlich systemtechnisch bzw. ökonomisch bewertet werden.

Die zuvor angesprochene Optimierungsstrategie des Lurgireaktor durch Wasserabfuhr führt zu dem Reaktorkonzept des Membranreaktors. Der Membranreaktor ermöglicht die in-situ Wasserabfuhr aus dem Reaktionsraum durch eine semi-permeable Membran. Der Stofftransport über die Membran führt zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts und ermöglicht auf diese Weise deutlich höhere Umsätze. Werden dieselben Randbedingungen des Lurgireaktor auf den Membranreaktor übertragen ist die erreichbare Verbesserung des Umsatzes nur im geringen Umfang erkennbar (+3,5 %). Die beschriebenen Vorteile des Membranreaktors kommen erst bei einer Erhöhung der Verweilzeit zum Vorschein. Die Umsätze in diesen optimierten Fällen übersteigen die zuvor erreichten Grenzwerte bei Weitem. Als Referenz für einen ordentlichen Vergleich muss die Variation der Verweilzeit im Lurgireaktor herangezogen werden. Bezogen auf diesen Referenzpunkt beträgt die Steigerung des Umsatzes ca. 15,2 %-pkt. (+48,6 %). Dieser signifikante Unterschied könnte noch gesteigert werden, wenn die Membran den mechanischen Lasten im Differenzdruckbetrieb standhalten könnte. Für die Integration in kommerzielle Applikationen muss die Leitfähigkeit der Membranen verbessert werden, um auch bei geringeren Verweilzeiten den Effekt der in-situ Wasserabscheidung auf die Reaktionsführung zu ermöglichen.

Der Wirbelschichtreaktor ist in diesem Vergleich ebenfalls eingefügt und stellt letztlich eine Untersuchung am Lurgireaktor dar, welche durch Veränderung der ange-

nommenen Katalysatoreffizienzen die Potenziale durch verbesserte bzw. verschlechterte Stofftransporteigenschaften darstellt. Die Reduktion der Stofftransportlimitierung führt bezogen auf den zuvor beschriebenen Referenzpunkt des Lurgireaktors zu einer Steigerung des Umsatzes von ca. 3,3 %-pkt. Deutlich stärker nimmt der Umsatz bei einer Verschlechterung mit ca. -5 %-pkt. ab. Im Vergleich sind also die Potenziale der Wirbelschichttechnologie nicht so stark hervorzuheben, wie die der Membrantechnologie. Zusätzlich muss für den Aufbau einer Wirbelschicht die Strömungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Basisfall deutlich abgesenkt werden, was - wie auch beim Membranreaktor - zu einem Rückgang der Raumzeitausbeute führt.

Der ausgearbeitete Vergleich referenziert die Potenzialgröße Umsatz. Ein solcher eindimensionaler Vergleich vernachlässigt intrinsisch weitere wichtige Aspekte der Reaktionstechnik. Aus diesem Grund wird nun der Umsatz und die Raumzeitausbeute zusammen in einem kombinierten Reaktorvergleich genutzt um die Leistungspotenziale der Reaktoren zu bewerten. Die spezifischen Leistungskennfelder nach den beiden Kennziffern Umsatz und Raumzeitausbeute der untersuchten Reaktorkonzepte sind in Abbildung 6.35 vergleichend gegenübergestellt.

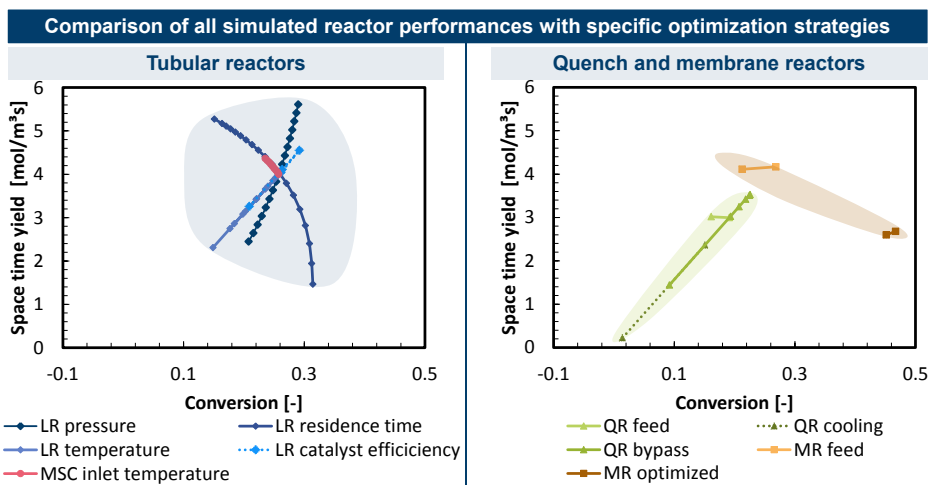


Abb. 6.35.: Darstellung der spezifischen Leistungskennfelder der untersuchten Reaktorkonzepte

Die unterschiedlichen Reaktorkonzepte sind einzelnen Farben in Abbildung 6.35 zugeordnet. Alle blauen Kennlinien umschließen die Parametervariationen zum Lurgireaktor. Grün steht in diesem Kontext für Analysen bezüglich des Quenchreaktors. Die Simulationsergebnisse zum Membranreaktor sind in bräunlichen und die des Wirbelschichtreaktors in grauen Farben gekennzeichnet.

In Übereinstimmung zu den bereits gezeigten Ergebnissen, schließt der **Quenchreaktor** am schlechtesten in diesem Vergleich ab, da sowohl die Umsätze als auch Raumzeitausbeuten niedriger ausfallen als im Lurgireaktor und Membranreaktor.

Die Grenzkurve der Optimierung durch Bypässe zeigt sich in Abbildung 6.35 als eine Ursprungsgrade. Fast im Ursprung liegt der Betriebsfall des Quenchreaktors mit aktiver Zwischenkühlung, welche aufgrund mangelhafter Parametrisierung zum Auskühlen und somit auch zur Deaktivierung des Reaktors führt. Als Betriebsfall ist dieser Punkt auszuschließen, da keine aktive Reaktionsführung gewährleistet ist, aber in diesem Vergleich setzt dieser Punkt die spezifische Reaktorkennlinie fort. Diese spezifische Kennlinie ist Ausdruck der Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Aus diesem Grund wird die vom Quenchreaktor beschriebene Linie durch die Temperaturvariation des **Lurgireaktor** fortgesetzt. Die Variationen der Betriebsparameter zum Lurgireaktor spannen in Abbildung 6.35 eine deutlich größere Fläche auf als die Variationen zum Quenchreaktor. Orthogonal zueinander sind die Grenzkurve der Variationen zur Verweilzeit und des Betriebsdrucks angeordnet. Diese Anordnung der Grenzkurven spiegelt die proportionale (Druck) bzw. antiproportionale (Verweilzeit) Zuordnung von Umsatz und Raumzeitausbeute wider. Eine Druckerhöhung führt in beiden Kategorien (Umsatz und Raumzeitausbeute) zu einer Steigerung, während eine Steigerung der Verweilzeit zu einer Verbesserung des Umsatzes, aber auch zu einer Verschlechterung der Raumzeitausbeute führt. Die blau markierte Fläche verbindet die Eckpunkte dieser beiden charakteristischen Kennlinien, sodass ein Bereich markiert wird, in dem durch Anpassung der entsprechenden Betriebsparameter die Leistungsgrößen des Lurgireaktors verschoben werden können. Da die restlichen isothermen Rohrreaktoren auf dem Lurgireaktormodell basieren müssen die entsprechenden Reaktorkennlinien an die Simulationsergebnisse zum Lurgireaktor anknüpfen.

In diesem Sinne liefern die Simulationen zum **Mitsubishi-Superconverter** einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Variation der Verweilzeit im LR. Die Simulationen zum Mitsubishi-Superconverter untersuchen die Möglichkeit mit kaltem Frischgas in den Reaktor einzutreten. Durch den internen Wärmeübergang im Reaktor wird dieses kalte Frischgas vorgewärmt. Eine derartige Vorwärmung führt zu einer Ausdehnung des Gasgemisches und somit zu einer Beschleunigung. Aus dieser Argumentation geht hervor, dass die interne Vorwärmung einen ähnlichen Effekt wie die Veränderung der Verweilzeit im Reaktor besitzt. Da keine weiteren zusätzlichen Effekte auf die Reaktionsführung festgestellt werden konnten, liegen die beiden Grenzkurven für den Mitsubishi-Superconverter und den Lurgireaktor übereinander.

Im Gegensatz dazu ermöglicht der Einsatz der Membrantechnologie im **Membranreaktor** deutlich höhere Umsätze als im klassischen Lurgireaktor. Mit Vergrößerung der Verweilzeit um den Faktor 3,3 steigt der Umsatz des Referenzfalls auf ca. 45 %. Gleichzeitig nimmt allerdings die Raumzeitausbeute nicht um den selben Faktor ab, sodass hier ein deutlicher Effekt der Membran durch die Lösung von der Grenzkurve des Lurgireaktor gezeigt werden kann. Die Variation der Membraneigenschaften besteht hier nur aus den beiden Grenzpunkten. Die Spreizung zwischen den beiden Punkten ist im Vergleich zur Basisfallsimulation als gering zu bewerten. Die Verbesserung der Leistungseigenschaften der Membran führt dementsprechend für den beschriebenen Bestfall nur zu einer geringen Leistungssteigerung. Dieses Verhalten kann bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten verändert auftreten, sodass die Leistungseigenschaften dann höhere Durchsätze und Produktivitäten ermöglichen. Da dieser

Fall allerdings auch von theoretischer Natur ist wird diese Überprüfung nicht in den Rahmen dieser Arbeit integriert. Somit stehen für die Charakterisierung des Membranreaktors die genannten Grenzwerte sowie die zwei Basisfälle mit unterschiedlicher Frischgaszusammensetzung. Die Variation der Frischgaszusammensetzungen von 3:1 zu 4:1 ($\text{H}_2:\text{CO}_2$) liefert in allen Reaktoren nur zu einer Steigerung im Umsatz und nicht in der Raumzeitausbeute. Eine solche Steigerung ergibt in Abbildung 6.35 eine horizontale Linie.

Die letzte Variation in diesem Reaktorvergleich wirkt über eine Veränderung der Katalysatorwirkungsgrade auf die Simulation ein. Diese Simulationsreihe basiert auf der Modellierung des Lurgireaktors und daher knüpfen die hier als **Wirbelschichtreaktor** bezeichneten Simulationen an die Simulationsreihe des Lurgireaktors an. Die Veränderungen des Wirkungsgrades für die rWGS-Reaktion besitzen nur untergeordnete Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse. Deutlich signifikanter ist der Einfluss der Wirkungsgrade für die beiden Hydrierungen der Methanolsynthese. So steigen - ausgehend vom zuvor definierten Referenzpunkt - sowohl der Umsatz als auch die Raumzeitausbeute linear mit steigendem Wirkungsgrad. Der Referenzpunkt des Lurgireaktors wird somit zu höheren Umsätzen (ca. 29,2 %) und höheren Raumzeitaubeuten verschoben (ca. $4,55 \text{ mol/m}^3\text{s}$).

Mit dem Abschluss der reaktionstechnischen Bewertung sind die Leistungsdaten der Reaktoren erfasst, zusammengetragen und evaluiert. Der nächste Schritt in der übergeordneten Bewertung der Reaktorkonzepte führt die beschriebenen Leistungsdaten mit den konstruktiven Ausführungen der Reaktoren zusammen.

6.3.2. Vergleich der Leistungsdichten der Reaktorkonzepte

Die Bestimmung der Leistungsdichten der Reaktorkonzepte stellt eine Kombination aus integraler Betrachtung der Produktivität und der volumetrischen Abmessungen der Reaktorkonzepte dar. Die volumetrischen Abmessungen werden über das Bauvolumen der Reaktoren angegeben. Das Bauvolumen hängt somit von der geometrischen Ausführung der Reaktoren ab. Die in dieser Arbeit entwickelten Reaktormodelle wurden bereits in Kapitel 5.1 vorgestellt. Von den in vielen Fällen stark vereinfachten Reaktormodellen wird nun eine vollständige Reaktorgeometrie abgeleitet. Die Normgröße für alle Reaktoren ist das Volumen der Reaktionszone und unter Annahme gleicher Randbedingungen in Form von Katalysatormaterial also auch die Katalysatormasse. Vor diesem Hintergrund können über die Leistungsdichte auch Schlussfolgerungen über den effizienten Einsatz von Katalysatormaterial getroffen werden.

Im Rahmen des hier ausgearbeiteten Vergleiches kann für die geometrischen Ausführungen und Maßstabsvergrößerungen der Reaktorkonzepte das Prinzip des Numbering-up genutzt werden, d.h. dass im Fall der Rohrreaktoren nicht die Geometrie der einzelnen Rohre verändert wird, sondern nur die Anzahl an Einzelrohren. Die Anwendung dieses Verfahrens ist zulässig, da bereits die Simulationen der Reaktoren im industriellen Maßstab durchgeführt wurden. Die Dimensionierung der Einzelrohre muss im ersten Vergleich also nicht verändert werden. Für die Auslegung der Reaktoren bedarf es - neben den Dimensionen der einzelnen Rohre - auch einen Faktor

für das nicht reaktionstechnisch genutzte Volumen, welches z.B. durch Dampfwege, Wandstärken, etc. eingenommen wird. Um dieses Leervolumen abschätzen zu können, müssen die Positionen bzw. Abstände der Einzelrohre im Reaktor bekannt sein. Für die Auslegung dieser Abstände bieten sich mehrere Verfahren an. Aufgrund des Umfangs und der technischen Tiefe dieser Abschätzung der Leistungsdichten wird von einer detaillierten wärmetransportbasierten CFD-Modellierung eines erweiterten Reaktormodells abgesehen. Alternativ wird ein konstruktiver Ansatz gewählt, um die Abstände der Einzelrohre zu bestimmen. Nach diesem konstruktiven Ansatz werden die Abstände durch Addition und Abschätzung von notwendigen Elementen wie z. B. Wandstärken, Schweißnähte, Sicherheitsabstände bestimmt.

Der Ansatz bestimmt den kürzesten Abstand zwischen den Mittelpunkten der Einzelrohre unter Einbehalt der gewählten Randbedingungen. Auf diese Weise können zwei unterschiedliche Zellen bestimmt werden, welche durch variierende Anordnung der Rohre entweder 5 oder 4 Einzelrohre beinhalten. Kombiniert ermöglichen diese Zellen eine Gleichverteilung der Rohre über die Querschnittsfläche der Reaktoren, welche an die versetzte Rohranordnung für Wärmeübertrager des VDI-Wärmeatlasses angelehnt ist [293, S.829]. Eine Darstellung dieser Einzelzellen und der allgemeinen Methodik dieser Parameteranalyse ist im Anhang zu finden (siehe Abbildung F.7). Die Rohrreaktoren werden für die Normierung des Katalysatorvolumens auf das Katalysatorvolumen des Quenchreaktors bezogen. Aus diesem Verhältnis ergibt sich eine Anzahl an Einzelrohren von 2963. Diese hohe Anzahl an Rohren führt dazu, dass die Randbereiche der Reaktoren, welche nicht mehr vollständig mit den Basiszellen ausgefüllt werden können, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Bestimmung der Leerflächenanteile besitzen. Die übergeordneten Werte für die Rohrreaktoren nähern sich somit also asymptotisch dem Mittelwert der beiden Basiszellen an. Entscheidend für diese Bewertung sind also die Dimensionen der konstruktiven Elemente der Einzelrohre. Besonders der Durchmesser der Rohre verschiebt die Verhältnisse der Leerflächen. Die an dieser Stelle analysierten Leerflächen beschreiben die nicht von den Rohren abgedeckte Querschnittsfläche der Reaktoren. Für die Doppelrohrreaktoren gilt somit der Außendurchmesser als maßgeblich. Das Innenleben der Doppelrohre wird über das eingeschlossene Katalysatorvolumen beschrieben. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die größeren Durchmesser der Doppelrohre zu einem geringen Niveau der Leerflächenverhältnisse führen. Im Anhang unter Abbildung F.8 sind die Sensitivitäten bezüglich der Reaktorkonzepte und konstruktiven Elementen dargestellt. Für die Analyse der Leistungsdichten sind die eingeschlossenen auftretenden Bereiche der Leerstellenverhältnisse als Eingangsparameter wichtig. In die Sensitivitätsanalyse der Leistungsdichten wird auf Basis des identifizierten Wertebereichs ein Intervall zwischen 0,4 und 0,7 übertragen. Im Anhang F werden zudem alle für die Bewertung der Reaktoren getroffenen Eingangsparameter der Sensitivitätsstudie (siehe Tabelle F.6) zusammengeführt. Eine Einordnung der durch die Sensitivitätsanalyse entstandenen Leistungsbereiche und notwendigen Bauvolumen der einzelnen Reaktorkonzepte ist in Tabelle 6.12 dargestellt.

Tabelle 6.12 verdichtet alle Ergebnisse der Reaktoren zu den gezeigten Parametern durch die Angabe von minimal und maximal Werten. Eine deutlich detaillierte Ana-

Tab. 6.12.: Ausgabebereiche der Sensitivitätstudien bezüglich der Parameter Syntheseleistung (1), Reaktorvolumen (2) und Leistungsdichte (3) der einzelnen Reaktorkonzepte

	Einheit	QR		LR		MSC		MR		MiR	
1	MW _{th}	21,7	53,1	34,8	84,5	37,6	91,4	35,8	91,4	60,7	68,5
2	m ³	26,6	30,3	42,7	85,4	60,5	171,2	60,4	170,8	31,3	314,1
3	MW _{th} /m ³	0,8	2,0	0,7	2,0	0,4	1,1	0,2	1,0	0,1	1,4

lyse der Ergebnisse ist mithilfe von Abbildung 6.36 möglich, welche die in Tabelle 6.12 angegebenen Bereiche durch die verschiedenen Einflussparameter aufschlüsselt und so den Einfluss der verschiedenen Parameter deutlich macht.

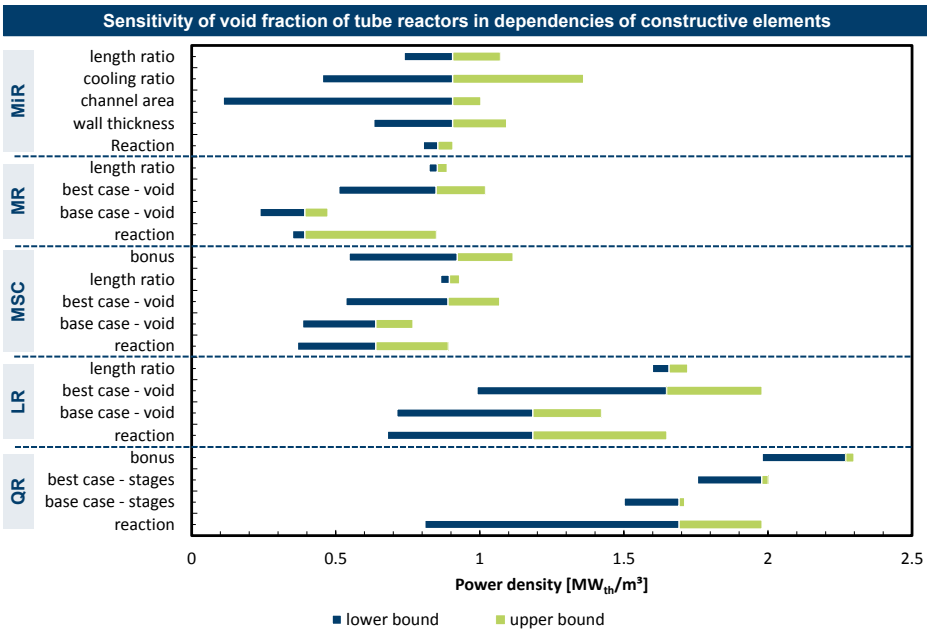


Abb. 6.36.: Vergleich der Leistungsdichten der Reaktorkonzepte mit Bezug auf intrinsische Optimierungsstrategien und Konstruktionselementen

Die in Abbildung 6.36 gezeigten Balken verdeutlichen die maximalen Abweichungen durch die Variation des zugehörigen Parameters zu dem durch den mittleren Parametersatz bestimmten Wert. Eine vollständige Diskussion aller dargestellten Zusammenhänge sprengt den Rahmen dieser Arbeit. Aus diesem Grund werden die wichtigsten Erkenntnisse im Folgenden zusammengefasst.

Der Quenchreaktor zeigt in dem ausgearbeiteten Vergleich eine besonders effiziente

Nutzung des eingesetzten Katalysators und somit auch die höchst möglichen Leistungsdichten in diesem Vergleich. Die Parametervariation zur Raumzeitausbeute spiegelt die teilweise sehr großen Unterschiede in der erzielten Leistung des Quenchreaktors wider. Ausgehend vom mittleren Basisfall erhöht die Optimierung durch Bypässe die Raumzeitausbeute des Reaktors deutlich. Die starken negativen Abweichungen von mittleren Parametersätzen gehen mit einer starken ungleichverteilung der Eingangsgrößen einher. Die zugrundeliegende Variation der Länge der Quenchstufen wird stark in Richtung von größeren Längen ausgeführt und daher deutlich stärkere negative Abweichungen angezeigt (siehe Anhang, Tabelle F.6). Der Spitzenwert von $2,3 \text{ MW}_{\text{th}}/\text{m}^3$ wird durch eine Gutschrift des Reaktors erreicht, welcher teilweise den durch die Bypässe überbrückten Wärmeübertrager ersetzt. Für diese Substitution des Wärmeübertragers werden Parameter verwendet, die im Anhang angegeben sind (siehe Tabelle F.7).

Der Lurgireaktor fällt - in seiner Basisfallsimulation - mit ca. $1,2 \text{ MW}_{\text{th}}/\text{m}^3$ deutlich hinter dem Quenchreaktor ab. Durch die umfangreiche Analyse der Betriebsbedingungen ist es allerdings möglich die Raumzeitausbeute deutlich zu verbessern (siehe Abschnitt 6.2.1.1). So kann durch eine sehr gute Dimensionierung und Anordnung im Bestfall des Lurgireaktor ein Wert von ca. $2 \text{ MW}_{\text{th}}/\text{m}^3$ erreicht werden, was nur noch wenig vom Bestfall des Quenchreaktors entfernt liegt.

Abgesehen von den beiden beschriebenen Reaktorkonzepten sind in den Vergleich von Abbildung 6.36 auch noch die Reaktorkonzepte des Mitsubishi-Superconverter, Membranreaktor und Mikroreaktoren (MiR)⁶ integriert. Diese Reaktorkonzepte - obwohl sehr unterschiedlich in ihrer Ausführung - besitzen einen sehr einheitlichen Wertebereich zwischen $0,5$ und $1 \text{ MW}_{\text{th}}/\text{m}^3$. Die Leistungsdichte wird somit durch die Doppelrohranordnung im Mitsubishi-Superconverter und Membranreaktor um ca. die Hälfte reduziert. Für diese beiden Reaktorkonzepte gilt allerdings auch, dass dieser mittlere Wert mit erheblichen negativen Abweichungen verknüpft ist. Besonders im Fall des Membranreaktor zeigt sich der Effekt der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit negative Auswirkungen auf die Leistungsdichte. Der Bestfall des Membranreaktor nutzt in diesem Vergleich eine um 3 % verbesserte Raumzeitausbeute als der Lurgireaktor. Diese Verbesserung ist aus der Analyse des Basisfalls des Membranreaktors im Vergleich zum Lurgireaktor ersichtlich (siehe Abschnitt 6.2.1.3) und wird für diesen Vergleich auf den Bestfall des Lurgireaktor übertragen. Es ist darauf hinzuweisen, dass durch diese Anordnung die eigentlichen Membraneigenschaften nur in einem geringen Maße zu tragen kommen. Der im Membranreaktor gewünschte Betriebsfall mit hohen Umsätzen wird durch die untere Grenze dargestellt. Der Mitsubishi-Superconverter kann im Vergleich zum Quenchreaktor nur einen geringen Zuwachs durch die Gutschrift verzeichnen, da durch die Doppelrohranordnung die Wärmeübertragung aus räumlicher Sicht deutlich ineffizienter abläuft als durch die kompakten Quenchstu-

⁶Für die Bestimmung der Leistungsgrößen der Mikroreaktoren werden die Simulationsstudien zum Lurgireaktor ohne Stofftransportlimitierungen genutzt, da durch die Strukturen der MiR hervorragende Stofftransporteigenschaften erzielt werden können. Eine eigene Simulation MiR liefert mit den entwickelten Modellen keine neuen Erkenntnisse aus reaktionstechnischer Sicht und wird aus diesem Grund für die beschriebene Analyse nicht benötigt.

fen des Quenchreaktor. Für die beiden Doppelrohrkonzepte (MR & MSC) bestehen zusätzliche Potenziale die Leistungsdichten zu erhöhen, indem die Auslegung der Innenrohre an die Simulationsfälle angepasst werden, d. h. in Abhängigkeit von den treibenden Gradienten (Wassermassenanteil und Temperatur) kann das Verhältnis von Innen-zu-Außenrohr angepasst werden. Die referenzierten Profile sind im Anhang in Abbildung F.9 vergleichend gegenüber gestellt. Wenn der Durchmesser des Innenrohr verkleinert wird, muss auch der Außendurchmesser verändert werden, da nur so sichergestellt werden kann, dass die gleiche Menge an Katalysator wie in allen anderen Fällen zur Verfügung steht. In die Sensitivitätsstudie gehen Reduktionen des Innenrohrs von 30 bis 70 % ein und führen für beide Reaktoren auf einen ähnlichen Leistungsbereich von 0,9 - 1,5 MW_{th}/m³. Der Beschriebene Leistungsbereich ist somit vergleichbar mit den gehobenen Mittelfeld des Lurgireaktors. Die radialen Profile der beiden Reaktoren lassen darauf schließen, dass eine Reduktion des Innendurchmesser von 60 % für den Mitsubishi-Superconverter und für den Membranreaktor von 80 % möglich wären. Im Fall dieser unterschiedlichen Reduktionen betragen die Leistungsdichten 1,35 MW_{th}/m³ (MSC) und 1,65 MW_{th}/m³ (MR).

Die Variationen zum Mikroreaktors zeigen, dass dieser Reaktortyp eine ähnlich gute Leistungsdichte wie die zuvor diskutierte Konzepte des Membranreaktor und Mitsubishi-Superconverters anbietet. Für den MiR gilt, dass hier die größte negative Spannweite identifiziert werden kann. Der beachtliche positive Ausschlag durch die Wahl der Flächenanteile der Kühlung ist auf einen sehr niedrigen Anteil der Kühlflächen von 0,25 zurückzuführen. Für eine effiziente Dimensionierung der Kühlkanäle des Mikroreaktors machen Myrstad et al. [197] und Pfeifer et al. [198] geeignete Vorschläge, es ist allerdings nicht zu erwarten, dass solch hohe Werte erreicht werden können.

Mit dieser Analyse schließt die Bewertung der Reaktoren auf Basis der in den CFD-Simulationen bestimmten Leistungsgrößen ab. Die Analyse der Reaktorkonzepte wird durch die Verknüpfung der Leistungsgrößen mit den ausgeführten Prozesssimulationen fortgesetzt.

7. Bewertung der Modellierungs- und Analyseergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Erkenntnisse der vorhergehenden Analysen zusammengefasst und bewertet. Aufbauend auf dieser abschließenden Bewertung können Empfehlungen für zukünftige Entwicklungen abgeleitet werden. Gegenstände dieser Bewertung sind u. A. die Modellierung des Produktionssystems der CO₂-basierten Methanolsynthese (Kapitel 4), die mathematische Modellbildung aus Kapitel 5 und die CFD-Simulationsergebnisse zu den verschiedenen Reaktorkonzepten (Kapitel 6). Abschließend soll eine Bewertung der Reaktorkonzepte die Potenziale der einzelnen Konzepte vor dem Hintergrund der Energiewende und des PtF-Konzeptes hervorheben. Durch dieses Vorgehen werden die einzelnen in Kapitel 1.2 definierten Forschungsfragen beantwortet. Die Forschungsfragen gliedern somit inhaltlich die Struktur dieses Kapitels. Als Grundlage der Analyse dienen zunächst die Qualitäten der CFD-Modelle (Abschnitt 7.1), um dann im folgenden Abschnitt 7.2 die Produktionskette zur CO₂-basierten Methanolsynthese mit Fokus auf den Mechanismen der Synthese bewerten zu können. Als Abschluss widmet sich Abschnitt 7.3 der Bewertung der Reaktorkonzepte auf Basis der unterschiedlichen Leistungsgrößen.

7.1. Evaluation der CFD-Modelle

In dieser Arbeit werden spezifische CFD-Modelle für die Methanolsynthese entwickelt, welche durch unterschiedliche Funktionsprinzipien einen breiten Bereich and konventionellen und innovativen Technologien abdecken. Diese CFD-Modelle können nach Art der Strömung unterschieden werden. So sind der Quenchreaktor (QR), Lurgireaktor (LR), Mitsubishi-Superconverter (MSC) und ein innovativer Membranreaktor (MR) als klassisch heterogen katalysierte Reaktorkonzepte mit katalytischen Festbetten ausgestattet, welche im Rahmen dieser Arbeit durch einen pseudo-homogenen Ansatz beschrieben werden. Die Modellierung dieser Reaktoren umfasst sowohl die Strömungsmechanik als auch die Reaktionstechnik in dieser Arbeit. Die zweite Art der modellierten Strömung bezieht durch die Konzepte der Wirbelschicht (FLBR) und Blasensäule (SBCR) Mehrphasenströmungen mit in die Betrachtungen ein. Die Modellierung der Mehrphasenströmung erreicht nicht - wie die Modellierung der Festbettreaktoren - die vollständige Integration zwischen Strömungsmechanik und Reaktionstechnik. Aus diesem Grund sind die Modelle für den Wirbelschicht -und Blasensäulenreaktor nicht auf dem gleichen Entwicklungsstand wie die CFD-Modelle der Festbettreaktoren und werden in diesem Vergleich besonders betrachtet.

7.1.1. CFD-Modelle der Festbettreaktoren

Die Modellierung der Festbettreaktoren wird in dieser Arbeit mit Hilfe von Daten aus der Arbeit von Suzana et al. [155] zu einem kommerziellen Methanolreaktors validiert. Unterschiedliche kinetische Modellierungsansätze zeigen zum Teil große Abweichungen in den Vorhersagen. Das in diesem Vergleich beste Modell nach Graaf [1] erreicht relative Abweichungen zu den experimentellen Größen von maximal 2 %. Dieses Ergebnis ist damit deutlich besser als viele in der Literatur gefundene Modelle (siehe Kapitel 6.1.1). Der Transfer der Modellierungsansätze von der konventionellen zur CO₂-basierten Methanolsynthese bestimmt ein Konfidenzintervall der Simulationsergebnisse in Abhängigkeit der verwendeten Modellierungsansätze. Die Auswahl des Modells nach Graaf [1] stützt sich dabei auf die hervorragenden Ergebnisse aus dem konventionellen Betriebsfall und den vertretbaren Profilen im CO₂-basierten Fall.

Der Modellierungsansatz der Festbettreaktoren verknüpft das kinetische Modell nach Graaf [1] mit der Modellierung von Stofftransportlimitierungen durch den Ansatz der Katalysatorwirkungsgrade. Die Katalysatorwirkungsgrade reduzieren die effektive Reaktionsrate unter Anwendung eines spezifischen Faktors um den Stofftransport durch die diffusive Grenzschicht um das Katalysatorpartikel (extern) und im Inneren des Porensystems (intern) darzustellen (siehe Schritte heterogene Katalyse in Kapitel 2.2). Der interne Katalysatorwirkungsgrad wird in der Modellierung ebenfalls zwischen dem Bezug der Reaktionsgleichungen unterschieden (Hydrierungen und rWGS). Der interne Katalysatorwirkungsgrad wird dementsprechend auf Basis des modifizierten Thiele-Moduls mit linearisierten Temperaturkonstanten der Reaktionsraten und Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Für den externen Katalysatorwirkungsgrad wird der Stofftransport durch die diffusive Grenzschicht mittels der zweiten Damköhlerzahl angenähert. Diese teilweise ineinander verschachtelten Algorithmen werden durch eine C-Funktion gelöst, welche vor Beginn der Simulationen ausgeführt werden muss (stand-alone) um die Werte der Wirkungsgrade und die Gleichgewichtszusammensetzung zu bestimmen. Der große Vorteil in der unabhängigen Ausführung dieser C-Funktion liegt darin, dass innerhalb der Simulationen die beschriebenen Rechenschritte (beschrieben in Kapitel 5.2) nicht für jede Iteration und jede Rechenzelle durchgeführt bzw. aufgerufen werden müssen, was andernfalls immense Rechenkapazitäten erfordert. Des Weiteren können die Funktionen genutzt werden um unabhängig von den CFD-Simulationen Analysen im Bereich des Stofftransportes und der Gleichgewichtslage durchzuführen. Der große Nachteil für die Modellierung der Reaktoren ist, dass die so bestimmten Werte für jede Simulation zu einem gewissen Maße unveränderlich (Temperatur- und Druckabhängigkeiten werden berücksichtigt) und mit den initialen Randbedingungen bestimmt sind. Eine Veränderung dieser Gegebenheiten kann nur durch eine zusätzliche Iteration zwischen den Algorithmen der Katalysatorwirkungsgrade und der CFD-Simulationen integriert werden, was - wie bereits zuvor beschrieben - zu einem drastischen Anstieg des Rechenaufwands führen würde. Durch die verschiedenen Analysen zum Lurgireaktor kann festgestellt werden, dass der Wärmetransport über die äußere Reaktorwand durch die Vorgabe einer einheitlichen Wandtemperatur in den Simulationen überschätzt wird. Der Einfluss auf

die Simulationsergebnisse ist allerdings als vernachlässigbar einzuschätzen und von einer Verbesserung über ein erweitertes Schalenmodell wurde abgesehen.

Die Modellierung der Mehrphasenreaktoren besitzt einen deutlich niedrigeren Entwicklungsstand als die Modellierung der Festbettreaktoren. Dennoch folgen aus den Modellierungen der Reaktorkonzepte wichtige Erkenntnisse, welche in den folgenden Abschnitten 7.1.2 und 7.1.3 zusammengefasst werden.

7.1.2. CFD-Modell des Wirbelschichtreaktors

Die Analyse des Wirbelschichtreaktors schließt die strömungsmechanische Charakterisierung einer Wirbelschicht auf Basis von unterschiedlichen Modellierungsansätzen ein. Ein granulares Euler-Modell bildet die Basis um ein Referenzsystem widerzugeben. Die Modellierung überführt die experimentellen Aufbauten nach Taghipour et al. [272] in ein CFD-Modell zur Abbildung der Strömung von Luft in einem granularen Medium. Die Eigenschaften dieser Partikel sind typischen Wert für verkleinerte Katalysatorpartikel zuzuordnen und lassen sich durch die Gruppierung Geldart-B kategorisieren. Als Ergebnis der Simulationsstudien steht die Bestimmung eines Wertebereichs für den Restitutionskoeffizienten zwischen 0,95 und 0,99 voran. Durch die Simulationsstudien zeigt sich der große Einfluss des Restitutionskoeffizienten und so muss dieser für die reale Auslegung eines Wirbelschichtreaktors zwingend experimentell validiert werden. Mit Fokus auf dem Verteilungsverhalten der Partikel und der Durchmischung mit dem strömenden Medium ist ein Wertebereich von 0,13 bis 0,25 m/s für die Einlassgeschwindigkeit des Frischgases identifiziert, welcher gute Eigenschaften für eine mögliche Synthesereaktion aufweist. Die beiden unterschiedlichen Modellierungen der Widerstandskräfte nach Gidaspow et al. [276] und Syamlal et al. [273] zeigen keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der Simulationsergebnisse. Der Druckverlust in der Wirbelschicht wird nach beiden Modellierungsansätzen deutlich unterschätzt und die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit kann auch nicht mit dem CFD-Modell vorhergesagt werden. Diese beiden Kritikpunkte der Modellierung sind für den Entwicklungsstand der Modelle vertretbar und besitzen letztlich keine Auswirkungen auf den ausgearbeiteten Reaktorvergleich.

7.1.3. CFD-Modell des Blasensäulenreaktors

Das Konzept des Blasensäulenreaktors wird in dieser Arbeit strömungsmechanisch untersucht. Die Analyse des Blasensäulenreaktors erfolgt anhand von zwei unterschiedlichen Geometrien und Strömungszuständen. Sowohl für den homogenen als auch den heterogenen Strömungsbereich treffen die entwickelten Modellierungsansätze die Referenzwerte mit akzeptabler Genauigkeit. Die Genauigkeit der Vorhersagen wird dabei anhand von den Gasgehalten und den Geschwindigkeitsprofilen bewertet. Für das homogene Strömungsregime liefert das Basismodell A, welches nur die Widerstandskraft nach Tomiyama et al. [292] modelliert, mit ca. -2 % die geringste Abweichung. Auch für die lokal aufgelösten Größen ist dieses Modell besser als die erweiterten Modelle,

welche zusätzlich noch die laterale Auftriebskraft, virtuelle Massenkraft, turbulente Dispersion oder blaseninduzierte Turbulenz berücksichtigen. Für das heterogene Strömungsregime versagt allerdings das Basismodell A und muss in der Konsequenz erweitert werden. Besonders die Modellierung der lateralen Auftriebskraft scheint für das heterogene Strömungsregime von Bedeutung zu sein. Eine akzeptable Vorhersage bildet das Modell A3.2 ab, indem der Widerstandskoeffizient durch den Schwarmfaktor um die Hälfte reduziert wird und zusätzlich die laterale Auftriebskraft durch den Ansatz von Tomiyama et al. [294] beschrieben wird. Der relative Fehler für den globalen Gasgehalt nach diesem Modellierungsansatz beträgt ca. 13 %. Die Modellierung der Blasensäulen innerhalb dieser Arbeit sind im Rahmen der Entwicklung von innovativen Reaktorkonzepten als Einstieg in die Mehrphasenmodellierung zu verstehen. Es ist eine geeignete Grundlage für weiterführende Arbeiten gelegt. Besonderer Aufmerksamkeit gilt bei der Fortsetzung der Arbeit der getroffenen Annahme eines einheitlichen Blasendurchmessers für beide Strömungsregime, was für den heterogenen Betriebsfall einer starken Vereinfachung entspricht.

7.2. Evaluation der CO₂-basierten Methanolproduktion

Die Bewertung der CO₂-basierten Methanolproduktion wird für die Beantwortung der Forschungsfragen dieser Arbeit in die beiden Teilbereiche der Methanolsynthese und des Produktionssystems unterteilt. Die Bewertung der CO₂-basierten Methanolsynthese erfolgt dabei auf Basis der reaktionstechnischen Analyse des Lurgireaktors (Mechanismus), während die Bewertung des Produktionssystems vorwiegend auf den Prozesssimulationen mit Aspen Plus beruht (Prozesse). Abschließend werden Ergebnisse aus diesen beiden Teilbereich zusammengeführt miteinbezieht.

7.2.1. Evaluation der CO₂-basierten Methanolsynthese

Die Synthese von Methanol auf Basis von CO₂ - welche in dieser Arbeit über das zugrundeliegende Referenzsystem als erneuerbarer Fall bezeichnet wird - unterscheidet sich aus reaktionstechnischer Sicht deutlich von der konventionellen Methanolsynthese. Der deutlich erhöhte Anteil an CO₂ im Frischgas führt zu einer verstärkten Bildung von Wasser über die Hydrierung von CO₂. Ein hoher Wasseranteil im Produktgas des Reaktors führt zu einer verstärkten Katalysatordeaktivierung und somit zu einem ineffizienten Betrieb des Reaktors mit reduzierter Leistungsfähigkeit. Die Bildung von Wasser wird in diesem Zusammenhang ebenfalls durch die rWGS-Reaktion verstärkt, da durch hohe Anteile von CO₂ das Gleichgewicht im Vergleich zur konventionellen Synthese auf die Eduktseite verschoben wird. Um diese Herausforderung der CO₂-basierten Methanolsynthese entgegen zu treten, muss die Optimierung der Reaktoren nicht nur auf Umsatz und Raumzeitausbeute ausgerichtet sein, sondern ebenfalls auf einen möglichst geringen Wasseranteil im Produktgas. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Parameterstudie zum Betriebsdruck der CO₂-basierten Methanolsynthese wird der positive Effekt eines erhöhten Betriebsdrucks auf die Hy-

drierung gezeigt. Gleichzeitig wird die rWGS-Reaktion nur durch die Verschiebung der wechselnden Gleichgewichtszusammensetzung beeinflusst. Diese Wechselwirkungen zeigen deutlich, dass eine Anpassung der betrieblichen Randbedingungen zu einer Optimierung durch Veränderung des Betriebsdrucks, der -temperatur, der Verweilzeit oder Frischgaszusammensetzung erreicht werden kann. Diese verschiedenen Optionen sind im Rahmen der Parameterstudie des Lurgireaktors detailliert betrachtet worden. Aus der Analyse gehen Abhängigkeiten hervor, welche die Betriebsgrößen als proportional und antiproportional zu den beiden Leistungsgrößen Umsatz und Raumzeitausbeute zuordnen. Eine Druckerhöhung besitzt eine proportionale Zuordnung zu Umsatz und Raumzeitausbeute, d.h. beide Bewertungsgrößen steigen mit steigendem Betriebsdruck an. Im Gegensatz dazu wird die Raumzeitausbeute durch eine höhere Verweilzeit verringert, während der Umsatz steigt (antiproportionale Zuordnung). Durch eine Erhöhung des H₂:CO₂-Verhältnisses im Frischgas kann letztlich nur der Umsatz, nicht aber die Raumzeitausbeute verbessert werden. Die Betriebstemperatur stellt einen besonderen Fall dar, da hier für die isothermen Reaktoren ein klares Maximum von Umsatz und Raumzeitausbeute bei 250 °C identifiziert werden konnte.

Insgesamt sind die für die CO₂-basierte Methanolsynthese bestimmten Raumzeitausbeuten deutlich niedriger als für die konventionelle Methanolsynthese (ca. 57 %). Die Umsätze fallen sogar auf 42 % des in der konventionellen Synthese erreichten Wert von ca. 60,7 %. Die entscheidenden Faktoren für diese reduzierte Raumzeitausbeuten sind vor allem die reduzierte Reaktionsfreudigkeit von CO₂ gegenüber CO und die verstärkte Bildung von Produktwasser. Aus diesem Grund muss für eine erfolgreiche Entwicklung von Reaktorkonzepten für die CO₂-basierte Methanolsynthese an diesen beiden Punkten angeknüpft werden.

7.2.2. Evaluation des Produktionssystems

Die Bewertung des Produktionssystems stützt sich auf die Prozesssimulationen zur absorptiven CO₂-Abscheidung aus industriellen Rauchgasen (siehe Kapitel 4.2.2) und zur CO₂-basierten Methanolsynthese (siehe Kapitel 4.3.2). Eine breit angelegte Parametervariation zur Abscheidung von CO₂ mittels MEA bestimmt einen Bereich von ca. 3,5 bis 3 MJ_{th}/kgCO₂ für den notwendigen Energieaufwand für die Bereitstellung von CO₂. Durch innovative Waschmittel ist eine Reduktion des Energieaufwands um ca. 25 % im Vergleich zu MEA möglich (siehe Kapitel 4.2.2). Die Variationen bezüglich der Prozessvarianten der Methanolsynthese zeigen deutlich, dass eine energieeffiziente Produktion von Methanol auf Basis von CO₂ und H₂ möglich ist. Das gesamte Produktionssystem ist dabei maßgeblich von den Leistungsgrößen der Elektrolyse und eben der CO₂-Bereitstellung abhängig. Ein mittlerer Parametersatz führt zu erwartbaren Systemwirkungsgraden für aktuelle Pilotanlagen von ca. 55 %. Unter Einbezug der Leistungsdaten der Reaktorkonzepte aus den CFD-Simulationen wird dieser Bezugspunkt zwischen dem besten und dem schlechtesten Reaktor durch ca. 4 %-pkt. aufgespannt. Dementsprechend kann geschlossen werden, dass durch die Nutzung von innovativen Reaktorkonzepten die Effizienz der gesamten Produktionsanlage verbessert werden kann. Eine detaillierte Betrachtung der Auswirkungen

der einzelnen Reaktorkonzepte auf die Bewertung des Produktionssystems erfolgt in Abschnitt 7.3.2.

7.3. Evaluation der Reaktorkonzepte

Nachdem in den beiden vorherigen Abschnitten die Qualität der Modellierung und das referenzierte Produktionssystem zur CO₂-basierten Methanolsynthese bewertet worden sind, kann in diesem Abschnitt auf die Analysen zu den ausgewählten Reaktorkonzepten eingegangen werden. Im Fokus steht eine Zusammenfassung mit zugehöriger Einordnung der Leistungsdaten der einzelnen Reaktorkonzepte. Auf Basis der beschriebenen Leistungsdaten erfolgt dann in einem weiteren Analyseschritt die integrale Betrachtung aus Simulationsergebnissen der CFD- und Prozessstudien.

7.3.1. Bewertung der Leistungspotenziale der Reaktorkonzepte

Als Basis für die integrale Betrachtung aus Prozess- und CFD-Analyse werden im Folgenden die Leistungsdaten der einzelnen Reaktoren zusammengetragen und eingeordnet. Den Analysen stehen die Untersuchungen zum **Lurgireaktor** voran. Dieses Reaktormodell wurde nicht nur für die Validierung der kinetischen Modellierungsansätze verwendet, sondern auch um grundlegende Wechselwirkungen der CO₂-basierten Methanolsynthese zu untersuchen. Die Ergebnisse aus allen Parameterstudien des Lurgireaktor werden von Abbildung 6.12 zusammengefasst. Die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Zusammenhänge werden durch die Simulationsstudien in einen Leistungsbereich von ca. 15 bis 32 % Umsatz und einer Raumzeitausbeute von ca. 1,8 bis 5,5 mol/(m³s) überführt. Im ausgewählten Referenzfall, welcher gängige Parameterwerte für die betrieblichen Randbedingungen widerspiegelt, werden Werte für den Umsatz von ca. 25,5 % und 4 mol/(m³s) für die Raumzeitausbeute erzielt.

Eine Erweiterung des Lurgireaktors durch die Anordnung von zwei konzentrischen Rohren führt zu den Reaktorkonzepten des **Mitsubishi-Superconverters** und des Membranreaktors. Der Mitsubishi-Superconverter ermöglicht die interne Vorwärmung des Frischgases bevor dieses in die Reaktionszone eintritt. Aus diesem Grund stellt eine Variation der Einlasstemperatur die einzige sinnvolle Parameterstudie im Vergleich zum Lurgireaktor dar. Durch diese Studie wird die minimale Einlasstemperatur in den Reaktor bestimmt, bei der der Reaktor sich noch vollständig mit der notwendigen Wärme versorgen kann. Diese minimale Einlasstemperatur beträgt ca. 155 °C. Diese Studie zeigt allerdings kaum Veränderungen im Bereich der Leistungsfähigkeit des Reaktors im Vergleich zum Lurgireaktor. Daher ist die Funktionsintegration der Vorwärmung der große Vorteil des MSC, wobei letztlich eine Bewertung des Vorteils dieser Funktion nur vor dem Hintergrund einer detaillierten Auslegung des gesamten Systems erfolgen kann. Im Referenzsystem dieser Arbeit wird diese Funktion der Vorwärmung von einer klassischen Wärmeübertragerkopplung vor und hinter dem Reaktor übernommen.

Als innovativer Ansatz den Herausforderungen der CO₂-basierten Methanolsynthese entgegen zu treten ist der **Membranreaktor** in den Reaktorvergleich miteinbezogen. Der Effekt der in-situ Wasserabscheidung über eine semipermeable Membran ist für die Basisfallsimulationen mit ca. +3 % für Umsatz und ca. +5 % Raumzeitausbeute als gering zu bezeichnen. Erst durch eine Verringerung der Verweilzeit kann das Potenzial der Membran genutzt werden. Im optimierten Bestfall werden so in Abhängigkeit von der Parameterisierung der Membran Umsätze von ca. 45 bis 47 % erreicht. Dieser massive Anstieg des Umsatzes im Vergleich zum Lurgireaktor wird allerdings durch eine reduzierte Raumzeitausbeute von ca. 2,8 bis 3 mol/(m³s) begleitet. Die Raumzeitausbeute beträgt somit 54 % des Bestfalls des Lurgireaktors, während die Verweilzeit mit ca. +333 % deutlich stärker vom referenzierten Fall abweicht und auf diese Weise die Vorteile der Membran deutlich werden.

Der **Quenchreaktor** zeigt innerhalb der Analysen dieser Arbeit die niedrigsten Leistungspotenziale. Gründe für die reduzierten Leistungsgrößen liegen in der adiabaten Betriebsweise, welche zwangsläufig zu einem Anstieg der Betriebstemperaturen oberhalb der optimalen 250 °C führt. Die gesteigerten Temperaturen führen allerdings im Fall der CO₂-basierten Methanolsynthese nicht zu einem Anstieg der Reaktionsraten, sondern durch die Verschiebung des Gleichgewichts im Vergleich zu den isothermen Reaktoren zu geringeren Umsätzen von ca. 16,1 bis 19,1 %. Die für den Quenchreaktor bestimmten Raumzeitausbeuten liegen dabei in einem Bereich von 3 bis 3,5 mol/(m³s).

Die Bestimmung der Leistungsgrößen wird abschließend in einen Vergleich der Leistungsdichten der Reaktorkonzepte überführt (Darstellung in Abbildung 6.36). Diese Analyse zeigt durch zielgerichtete Sensitivitätsstudien zu den unterschiedlichen Reaktorkonzepten, dass vor allem der Quenchreaktor und der Lurgireaktor ihr Katalysatorvolumen effizient nutzen und hohe Leistungsdichten von ca. 1,5 bis 2,4 MW_{th}/m³ erreichen. In diesen Vergleich wird zusätzlich auf Basis der optimierten Betriebsfälle des Lurgireaktors eine Analyse für MiR integriert. Die MiR erreichen in diesem Vergleich einen ähnlichen Leistungsbereich wie die Doppelrohrreaktoren von 0,1 bis 1,1 MW_{th}/m³. Gleichzeitig besitzen die MiR aber auch die größte Ausdehnung zu niedrigen Werten (Minimum liegt bei ca. 0,15 MW_{th}/m³) und sind dementsprechend mit großen Unsicherheiten verbunden.

7.3.2. Integrale Betrachtung der Analyseergebnisse

Die Verbindung der Simulationsergebnisse aus den CFD-Simulationen der Reaktoren und der Prozesssimulation der CO₂-basierten Methanolsynthese ermöglicht die Bewertung der Effekte der einzelnen Reaktorkonzepte auf den Prozess der CO₂-basierten Methanolsynthese. Diese Verbindung wird geschaffen, indem die ermittelten Leistungsparameter (hier Umsatz) genutzt werden um die entsprechenden Energiebedarfe der einzelnen Komponenten linear zu skalieren. Diese lineare Skalierung ist eine Annahme, welche für die meisten Komponenten angemessen ist, da die Massenströme der Rezyklierung direkt vom Umsatz im Reaktor abhängig sind. Des Weiteren ist die Spannweite der Umsätze mit ±10 % – *pkt.* relativ gering. Auch die thermische Last

der Kolonne ist von der Produktreinheit und somit auch vom Umsatz abhängig. Der PtF-Wirkungsgrad (siehe Gleichung 3.20) setzt eben diese Energiebedarfe, zusammen mit den aus der Vorkette stammenden Energiebedarfen für die Bereitstellung von H_2 und CO_2 in Verbindung und bewertet auf diese Weise das gesamte Produktionssystem. Wie bereits bei der Prozessbewertung der CO_2 -basierten Methanolsynthese bietet sich die Angabe des PtF-Wirkungsgrades in Abhängigkeit vom angenommenen Wirkungsgrad des Elektrolysesystems an, da der angenommene Wirkungsgrad der Elektrolyse den allgemeinen PtF-Wirkungsgrad des Produktionssystems maßgeblich mitbestimmt (vgl. Kapitel 4.3.2). Die Skalierung anhand des Umsatzes bezieht ebenfalls die Fallstudien und Optimierungstrategien der Reaktorkonzepte mit in die Analysen ein. Repräsentativ für die gesamte Spreizung der ermittelten Reaktorleistungsdaten werden der Basisfall des Quenchreaktors und der optimierte Fall des Membranreaktors als Grenzwerte für die integrale Analyse der Reaktorbewertung ausgewählt. Die Parameterstudien auf Basis der Leistungsgrößen dieser beiden Reaktormodelle sind in Abbildung 7.1 vergleichend gegenübergestellt.

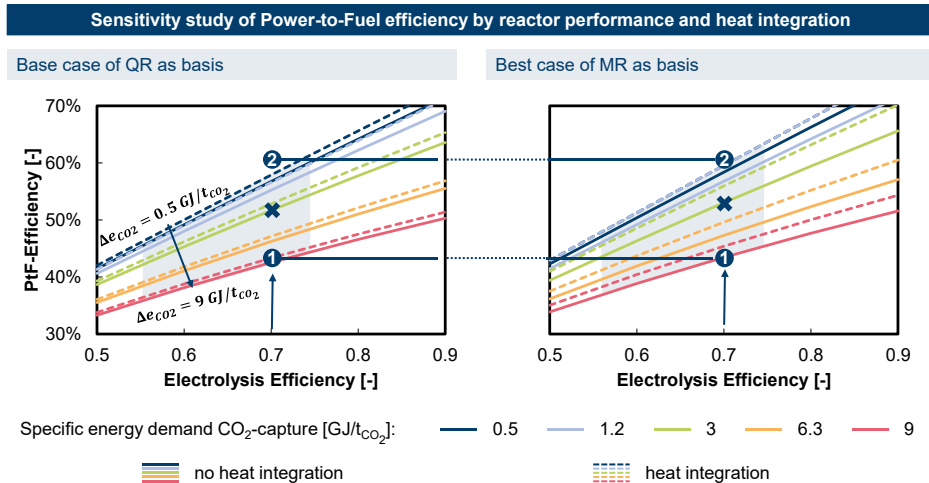


Abb. 7.1.: Bewertung des Kraftstoffproduktionssystems anhand des PtF-Wirkungsgrades in Abhängigkeit von der Reaktorleistung und Wärmeintegration

In Analogie zu der in Kapitel 4.4 ausgearbeiteten Systemanalyse werden an dieser Stelle die Kenngrößen der Schlüsseltechnologien Elektrolyse und CO_2 -Abtrennung in die Analyse integriert. Es ist auch an dieser Stelle zu erkennen, dass mit steigendem Systemwirkungsgrad der Einfluss der Leistungsdaten der Reaktoren zunimmt. Als geeigneter Referenzpunkt wird an dieser Stelle in Analogie zu Kapitel 4.4 ein Wirkungsgrad der Elektrolyse von 70 % und ein spezifischer Energiebedarf der CO_2 -Bereitstellung von $3 \text{ GJ}/t_{CO_2}$ ausgewählt. An diesem Punkt (x) des Kennfeldes liegen

die Wirkungsgrade der Methanolprozesse auf Basis der beiden unterschiedlichen Reaktordaten ca. nur 1,35 %-pkt. auseinander. Dieser nicht besonders große Unterschied ist auf den geringen Anteil des Energiebedarfs der Synthese gegenüber der Eduktbereitstellung von ca. 3,5 % zurückzuführen. Aus diesem Blickwinkel betrachtet, validiert die beschriebene Analyse den für Prozesssimulation gewählten Gibbs-Reaktor und zeigt, dass die in Kapitel 4.3.2 beschriebene Prozessbewertung zutreffend ist. Obwohl die Unterschiede auf Basis der eingesetzten Reaktortechnologien zunächst gering erscheinen, offenbaren die Analyseergebnisse mit Betrachtung der Wärmeintegration zwischen Methanolsynthese und CO₂-Abtrennung die wahren Potenziale der Reaktorkonzepte. Durch die Wärmeintegration erreichen die Prozesse mit umsatzstarken Reaktoren (rechte Seite) deutlich höhere Wirkungsgradsteigerungen als im Betrieb mit weniger umsatzstarken Reaktoren (linke Seite). Der optimierte Membranreaktor erreicht in diesem Vergleich eine Steigerung um die zuvor beschriebenen +3,13 %-pkt. und zeigt somit, dass innovative Reaktorkonzepte und geeignete Optimierungsstrategien einen erkennbaren Einfluss auf die Bewertung der gesamten Prozesskette besitzen. Letztlich ist festzustellen, dass die Prozessoptimierung der Methanolsynthese einen geringen Hebel im Vergleich zur Optimierung der Vorkette aufweist. Dementsprechend ist die Leistung der Reaktoren in diesem Vergleich besonders zu betonen. Der Membranreaktor stellt sich nach diesem Vergleich als besonders positiv heraus, da an dieser Stelle eine eindimensionale Optimierung hinsichtlich des Umsatzes erfolgt, wodurch der Einfluss der Raumzeitausbeute vernachlässigt wird. Es bietet sich also an den beschriebenen Vergleich weiterzuführen und auszuarbeiten. Eine mögliche Option hierfür ist eine ökonomische Optimierung, die den Trade-Off zwischen Effizienz und Produktivität des Produktionsprozesses ermittelt. Eine solche techno-ökonomische Bewertung ist ausdrücklich nicht in den Rahmen dieser Arbeit integriert und ist daher nur in der Form eines kurzen Ausblicks in dieser Arbeit enthalten. Durch die Vielfalt der beschriebenen Analysen kann geschlossen werden, dass vorwiegend die quasi-isothermen Reaktorkonzepte für PtF-Anwendungen in Form der CO₂-basierten Methanolsynthese geeignet sind. Diese These wird durch die Arbeit von Marlin et al. [142] unterstützt. In Abhängigkeit vom Produktionssystem sind demnach - für gegenwärtige Projekte - der Lurgireaktor und der Mitsubishi-Superconverter zu bevorzugen, da diese beiden Konzepte die wohl besten Eigenschaften für verfügbare Reaktortechnologien aufweisen. Der Membranreaktor zeigt ein besonderes Potenzial, aber da die Membrantechnologie nicht gegenwärtig im industriellen Maßstab verfügbar ist, gilt diese Reaktortechnologie nur als für die Zukunft vielversprechend.

Alle im Rahmen dieser Arbeit simulierten Reaktorkonzepte wurden in diesem Kapitel eingehend nach ihren Leistungsgrößen verglichen und evaluiert. Der Transfer der Leistungsdaten der Reaktoren auf die Prozesssimulationen zeigte dabei den Effekt verbesserter Reaktoren auf die Bewertung der Produktionskette. Mit den Erkenntnissen aus den beschriebenen Analysen ist der inhaltliche Teil dieser Arbeit abgeschlossen und es gilt abschließend, die gewonnen Erkenntnisse in geeigneter Form zusammenzufassen und darzustellen.

8. Zusammenfassung der Arbeit

Als Abschluss der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden der Inhalt sowie die wichtigsten Erkenntnisse in komprimierter Form dargestellt. Eine ausführliche Diskussion der Analyseergebnisse findet in Kapitel 7 statt. Der inhaltliche Ansatz dieser Dissertation ist in das Konzept von Power-to-Fuel-Kraftstoffen integriert, welches in der Literatur als Lösungsansatz für eine zukünftige, klimaneutrale Bereitstellung von Energie in bestimmten Bereichen des Transport- und Energiesektors gesehen wird; siehe Kapitel 1.1. Methanol kommt sowohl als Kraftstoff als auch als Energieträger bzw. Basischemikalie in diesen zukünftigen Szenarien eine besondere Bedeutung zu. Die Herstellung von grünem Methanol auf Basis von CO_2 und H_2 ist somit das übergeordnete Themenfeld dieser Arbeit. Der Fokus dieser Arbeit ist die Analyse von Reaktortechnologien auf Basis von strömungsdynamischen Simulationen. Die Forschungsfragen dieser Arbeit werden in Kapitel 1.2 definiert und sind an eine geeignete Auslegungsmethodik, Reaktionsführung und Reaktorbewertung für die nachhaltige Produktion von Methanol geknüpft. Für die Beantwortung dieser Fragen werden die strömungsdynamischen Simulationen der Reaktorkonzepte durch Prozesssimulationen zur CO_2 -basierten Methanolsynthese und CO_2 -Abtrennung aus industriellen Rauchgasen in einen produktionssystemischen Rahmen eingegliedert und bewertet.

Die Modellierung der Reaktorkonzepte basiert auf den Ergebnissen der breiten Literaturanalyse in Kapitel 3.5, welche alle wesentlichen Aspekte des Produktionssystems durch eine entsprechende Datengrundlage unterstützt. Auf diese Weise kann eine Auswahl an Reaktorkonzepten aus einer großen Fülle an konventionellen und innovativen Reaktorkonzepten für die detaillierten Simulationsstudien vorgenommen werden. Es werden quasi-adiabatische (QR) und quasi-isotherme Festbettreaktoren (LR, MSC) als Analysegegenstände identifiziert. Durch die Integration einer Membran mit selektiver Permeabilität für Wasser kann das Reaktorkonzept des Lurgireaktors zum Membranreaktor erweitert werden. Des Weiteren werden auch Mehrphasenreaktorkonzepte wie z. B. Wirbelschicht- oder Blasensäulenreaktoren in die Analyse integriert. Diese Konzepte sind geeignet die CO_2 -basierte Methanolsynthese durch alternative Reaktionsführungen zu beeinflussen.

Die Randbedingungen der strömungsdynamischen Simulationen werden in Kapitel 4 aus den Prozesssimulationen abgeleitet. Auf diese Weise spiegeln die Einsatzbedingungen der Reaktoren einen realistischen Betriebspunkt wider. Die Prozesssimulationen ermöglichen ebenfalls eine vollständige Analyse des gesamten Produktionssystems, welche letztlich auch für die Bewertung der Reaktorkonzepte herangezogen wird.

Zentrales Ergebnis dieser Dissertation ist die Entwicklung einer Modellbibliothek an ausgewählten Reaktorkonzepten. Hierfür ist die genutzte Software ANSYS Fluent

um einen großen Teil an selbst entwickelten Modellen erweitert worden. Die Erweiterungen werden in Kapitel 5.2 dargestellt. Diese Modelle ermöglichen u. A. die originalgetreue Wiedergabe von reaktionskinetischen Modellen, der Einführung von Quenchstufen oder der Modellierung von Stofftransportmechanismen durch Membranen. Für all diese Funktionen liegen durch diese Arbeit selbstgeschriebene Algorithmen in Form von benutzerdefinierten Funktionen vor, welche universell einsetzbar sind und auf weitere Modelle übertragen werden können.

Der aufgebaute Modellierungsansatz wird anhand eines kommerziellen Methanolreaktors validiert. Der Vergleich der Analyseergebnisse unterschiedlicher kinetischer Modelle verifiziert die Modellierung für den anvisierten Betriebsfall der CO₂-basierten Methanolsynthese. Die kinetischen Modelle nach Graaf [1], Bussche und Froment [2] sowie Seidel et al. [3] folgen dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz und werden in die Analyse eingebracht. Als Fazit zu Kapitel 6.1 wird das Modell nach Graaf [1] aufgrund der hohen Präzision im Betriebsfall des kommerziellen Methanolreaktors für die weiteren Studien ausgewählt. Die Optimierung der Reaktorkonzepte folgt dem Ansatz, die intrinsischen Vorteile der einzelnen Reaktorkonzepte zu nutzen und auszubauen. Dementsprechend wird der Lurgireaktor über die Betriebsgrößen Druck, Temperatur und Verweilzeit in Kapitel 6.2.1.1 analysiert. Im Gegensatz dazu wird in Kapitel 6.2.2.2 der Quenchreaktor durch die Möglichkeit der Ansteuerung der Quenchstufen und Bypassen optimiert. Der Mitsubishi-Superconverter bietet die Möglichkeit das Frischgas intern vorzuwärmen, sodass an dieser Stelle eine Variation der Einlasstemperatur die Potenziale aufzeigt. Diese Analyse findet in Kapitel 6.2.1.2 statt. Für das neuentwickelte Konzept des Membranreaktors muss zunächst ein geeigneter Betriebsbereich gefunden werden, um anschließend die Eigenschaften der Membran in Kapitel 6.2.1.3 zu analysieren. Die beiden Reaktorkonzepte Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktor werden daher innerhalb dieser Arbeit rein strömungsmechanisch analysiert. Die Analysen zum Wirbelschichtreaktor zeigen, dass ein für die Methanolsynthese geeigneter Betrieb darstellbar ist. Die Beschreibung des Blasensäulenreaktors zeigt mit den gewählten Zwischenphasenkräften eine akzeptable Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Für eine umfassende Beschreibung des Reaktionsverhaltens müssen die Modellierungen des Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktors zukünftig erweitert werden.

Die inhaltliche Zusammenfassung der Arbeit wird durch die Verknüpfung der in Kapitel 1.2 dieser Arbeit definierten Forschungsfragen und der durch die Analysen bereitgestellten Antworten in Kurzform abgeschlossen.

Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit:

Wie können die Herausforderungen der CO₂-basierten Methanolproduktion durch technische Lösungen überwunden werden?

- *Durch in-situ Wasserabscheidung kann die Produktinhibierung durch das anfallende Produktwasser verringert werden:* Für die in-situ Wasserabscheidung können grundsätzlich diverse Techniken genutzt werden. In dieser Arbeit stellt

der Membranreaktor die technische Antwort auf die gestellte Forschungsfrage dar.

- *Um die Leistungsfähigkeit des Membranreaktors zu verbessern muss der Stofftransport über die Membran verbessert werden. Die maßgebliche Kennzahl für den Stofftransport über die Membran ist die **Permeabilität**:* Die Inhibierung der Reaktionskinetik durch Produktwasser zählt zu den Herausforderungen der CO₂-basierten Methanolsynthese. Für eine Verbesserung der konventionellen Reaktortechnologie muss dieser Herausforderung entgegen getreten werden. Das Membranreaktor-konzept ermöglicht die in-situ Wasserabfuhr aus dem Reaktionsraum und somit die Verschiebung der Gleichgewichtslage des Systems. Die erreichbaren Umsätze steigen im Vergleich zum Lurgireaktor deutlich auf Werte von bis zu 45 %. Die strömungsdynamische Analyse dieser Arbeit zeigt, dass um eine solche Steigerung zu ermöglichen, die Strömungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Lurgireaktor um einen Faktor von 3,3 reduziert werden, da der Stofftransport durch die Membran langsam im Vergleich zur Konvektion im Reaktor abläuft.

Inwiefern sind einzelne Reaktorkonzepte für die nachhaltige, auf CO₂-basierte Produktion von Methanol geeignet?

- ***Quasi-isotherme Reaktorkonzepte** sind aufgrund der erhöhten Leistungsfähigkeit den adiabaten Reaktorkonzepten zu bevorzugen:* Der Vergleich der einzelnen Reaktorkonzepte zeigt deutliche Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der einzelnen Reaktorkonzepte für die CO₂-basierte Methanolproduktion (vgl. Abbildung 6.35). In dieser Analyse und in Abbildung 6.18 wird deutlich, dass der Quenchreaktor aufgrund des nicht ganzheitlich optimalen Temperaturprofils eine um ca. 3,5 %-Pkt. reduzierte Leistungsfähigkeit im Umsatz gegenüber den quasi-isothermen Reaktorkonzepten wie dem Lurgireaktor aufweist. Die Anpassung der Betriebsbedingungen ermöglicht starke Verbesserungen in der Leistungsfähigkeit der Reaktoren, welche in Kapitel 6.2.1.1 analysiert wird.
- *Die **Leistungsdichten** der Reaktoren liegen in einem Bereich zwischen ca. 0,5 bis 2,3 MW_{th}/m³:* Alle in dieser Arbeit simulierten Reaktorkonzepte werden zusätzlich durch die Bestimmung der Leistungsdichten in ihrer konstruktiven Ausführung und effizienten Ausnutzung von Katalysatormaterial verglichen. In dieser Auswertung zeigt der **Quenchreaktor** mit Leistungsdichten von bis zu 2,3 MW_{th}/m³ das größte Potenzial. Der Lurgireaktor kann mit maximalen Leistungsdichten von ca. 2 MW_{th}/m³ nicht ganz an den Quenchreaktor anknüpfen. Die restlichen Reaktorkonzepte weisen aufgrund der Doppelrohrkonstruktion bzw. aufwändiger Kühlstrukturen relativ niedrige Leistungsdichten von ca. 0,5 bis 1 MW_{th}/m³ auf.
- *Leistungsvorteile von innovativen Reaktoren zeigen ihre volle Wirkung erst durch eine gesteigerte **Wärmeintegration** im Power-to-Fuel-Produktionssystem:*

Die Veränderungen der Leistungsfähigkeiten der Reaktoren besitzen nur einen untergeordneten Einfluss von ca. 1,35 %-Pkt. im betrachteten Referenzfall auf die Prozessbewertung. Erst mit einer Wärmeintegration zwischen der Methanolsynthese und der CO₂-Abscheidung sind deutlich höhere Wirkungsgradgewinne von ca. +3,13 %-Pkt. durch besonders effiziente Reaktoren wie dem Membranreaktor möglich.

Wie können die teilweise sehr anspruchsvollen Reaktorkonzepte durch Strömungssimulationen abgebildet werden?

- *Erstellung einer umfassenden Modellbibliothek mit übertragbaren Funktionen für unterschiedlichste Reaktorkonzepte:* Diese Arbeit hat einen Rahmen für die Anwendung von Benutzerdefinierten Funktionen zur Modellierung von Reaktionskinetiken, Quellfunktionen und Stofftransportmechanismen in Synthesereaktoren erarbeitet und eben diese Funktionen implementiert und angewendet. Die Modellbibliothek umfasst für die CO₂-basierte Methanolsynthese quasi-isotherme (Lurgireaktor, Mitsubishi-Superconverter), quasi-adiabate Reaktorkonzepte (Quenchreaktor), sowie ein Modell für einen Membranreaktor. Als Grundlage für weitere Arbeiten sind Modellierungen für Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktoren ausgearbeitet.

Anhand der hier vorgestellten Ergebnisse können die in Kapitel 1.2 definierten Forschungsfragen eindeutig beantwortet werden. Die einzelnen Reaktortechnologien konnten durch die entwickelten strömungsdynamischen Modelle beschrieben und in Kombination mit Prozessanalysen in ihrer Leistungsfähigkeit bewertet werden. Die Bewertung der Modellierungs- und Analyseergebnisse in Kapitel 7 zeigt die Potenziale der einzelnen Reaktorkonzepte zur Methanolsynthese aus Kohlendioxid und erneuerbarem Wasserstoff vor dem Hintergrund der Energiewende und des Power-to-Fuel-Konzeptes.

A. Anhang zu Kapitel 1: Einleitung

Der Anhang zum Kapitel 1 ist in zwei Teile gegliedert. Abschnitt A.1 ist eine inhaltliche Erweiterung der Motivation, welche u. A. das PtF-Prinzip auf weitere Kraftstoffalternativen ausweitet und diese Alternativen miteinander kurz vergleicht (Abschnitt A.1.2). Danach stehen die Kraftstoffeigenschaften von Methanol in der motorischen Verbrennung im Vordergrund (Abschnitt A.1.2). Abgeschlossen wird der inhaltliche Teil der Anhänge zur Einleitung durch eine Betrachtung von weiterführenden Einsatzgebieten von Methanol neben der motorischen Verbrennung (Abschnitt A.1.3).

Der zweite Teil (Abschnitt A.2) dieses Kapitels trägt Informationen zu den zu dieser Dissertation zugehörigen Veröffentlichungen und betreuten Abschlussarbeiten zusammen.

A.1. Motivation

Die Motivation wird nach den oben beschriebenen Aspekten erweitert. Ein Fokuspunkt stellt die Eignung von Methanol als Kraftstoff für die motorische Verbrennung dar. Aus diesem Grund werden wichtige Eigenschaften wie das Verbrennungsverhalten (Abschnitt A.1.2), das Beimischen (Abschnitt A.1.2.1), die Umweltauswirkungen (Abschnitt A.1.2.2) und die Handhabung von Methanol (Abschnitt A.1.2.3) detailliert beschrieben.

A.1.1. Übersicht alternativer Kraftstoffe

Gegenstand aktueller Diskussionen sind die verschiedenen Zielprodukte der PtF-Prozesse. Verbrennungskraftmaschinen (VKM), sei es Otto- oder Dieselmotor bzw. Turbinen, besitzen spezifische Anforderungen an die einzusetzenden Kraftstoffe, welche in Normen niedergeschrieben sind. Eine Einteilung von verschiedenen Zielprodukten zu den jeweiligen Anwendungen ist in Tabelle A.1 vorgenommen worden.

An dieser Stelle kann zwischen den Molekülgruppen Alkohole (Yusri et al. [295], Kumar et al. [296], Keller et al. [297]), Alkane (Begrthorson et al. [298]) und Ether (Park et al. [299], Omari et al. [300]) unterschieden werden. Dabei ist daraufhinzuweisen, dass auch noch weitere Kraftstoffe wie z. B. Ammoniak von Dincer et al. (NH₃) [301] diskutiert werden. Für diese Darstellung wurden experimentelle Untersuchungen der motorischen Verbrennung von alternativen Kraftstoffe herangezogen. Alkohole können in verschiedenen Formen - sowohl im Ottomotor als auch Dieselmotor - eingesetzt werden. Aufgrund des Sauerstoffgehaltes in Alkoholen und Ethern sind diese beiden Molekülgruppen nicht für den Einsatz in Flugturbinen und somit auch

Tab. A.1.: Einsatz verschiedener synthetischer Kraftstoffe nach Anwendungsbereichen im Verkehr und unter Angabe typischer Herstellungsverfahren

	Ottomotor	Dieselmotor	Turbine
Alkohole	▪ Methanol (MeOH) ▪ Ethanol (EtOH) ▪ Iso-Butanol (BtOH) ▪ Iso-Oktanol (OktOH)	▪ 1-Butanol (1-BtOH) ▪ 1-Oktanol (1-OktOH)	▪ Kein Sauerstoff im Kraftstoff zugelassen
Alkane	▪ Destillationsschnitt C₅-C₁₁	▪ Destillationsschnitt C₉-C₂₂	▪ Destillationsschnitt C₈-C₁₃
Ether	▪ Kein Einsatz	▪ Dimethylether (DME) ▪ Polyoxymethylen-dimethylether (OME_n)	▪ Kein Sauerstoff im Kraftstoff zugelassen

nicht für den Flugverkehr gestattet [302]. Für diesen Zweck kann synthetisches Kerosin über den Fischer-Tropsch-Prozess oder neuerdings auch über den MTK-Prozess (*engl. Methanol-to-Kerosene*, MTK) [303, S.23] hergestellt werden. Die Ausbeute des Fischer-Tropsch-Prozesses lässt sich durch geeignete Nachbehandlung der Produkte auch auf die Herstellung von synthetischem Benzin oder Diesel einstellen [257].

Tabelle A.1 zeigt, dass für Flugzeugturbinen nur synthetisches Kerosin, was z. B. über eine Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden kann, eingesetzt werden darf. Für Motoren, die vorwiegend im Straßen- und Schwerlastverkehr genutzt werden, (wie z. B. Diesel- und Ottomotoren) ist die Bandbreite an alternativen Kraftstoffen deutlich größer.

Energiedichte alternativer Kraftstoffe

Flüssige Kraftstoffe wie Methanol zeichnen sich durch eine vergleichsweise hohe volumetrische Energiespeicherdichte aus. In Abbildung A.1 sind zum Vergleich die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten von alternativen Kraftstoffen vergleichend dargestellt.

Wasserstoff und Erdgas (*engl. compressed natural gas*, CNG) werden teilweise auf sehr hohen Druckstufen (300 - 700 bar) in der Gasphase gespeichert. Diese alternativen Kraftstoffe besitzen zwar eine sehr hohe gravimetrische Speicherdichte, aber aufgrund der geringen Dichten im komprimierten Zustand sind die volumetrischen Speicherdichten von bis zu 8,4 MJ/l (CNG) sehr gering. Methanol weist an dieser Stelle einen mittleren Wert von 11,9 MJ/l aus. Die druckbasierte Speicherung von DME und flüssige Mischung aus OME₃₋₅ erzielen Werte unterhalb von 20 MJ/l. Diesel oder Benzin sind in diesem Vergleich weitabgeschlagen und liegen oberhalb von 32 MJ/l. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass der in Abbildung A.1

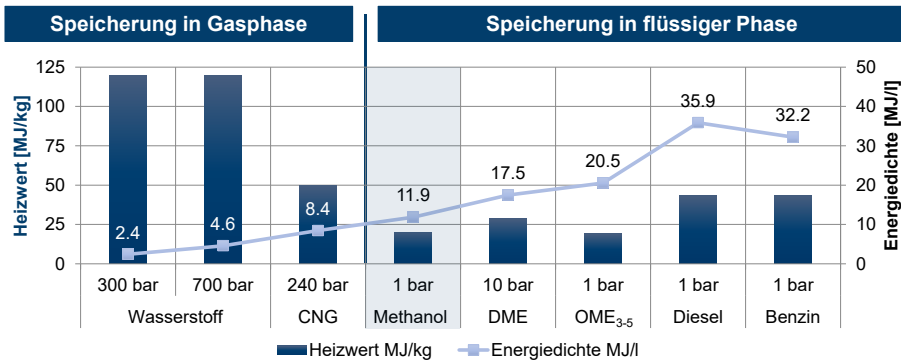


Abb. A.1.: Vergleich der spezifischen und volumetrischen Energiedichten verschiedener Kraftstoffe, eigene Darstellung mit Daten aus JRC Studie [304, S.11], ASG OME_{3,5}-Prüfbericht [305, S.1] und ASPEN PLUS Simulationen zu Dichten mit PRSK-Zustandsgleichung für Real-Gasverhalten

gezeigte Vergleich die unteren Heizwerte mit den vorliegenden Dichten der Kraftstoffe zu den gezeigten Energiedichten zusammenführt. Dieser Vergleich berücksichtigt somit nicht die Vorkette wie z.B. Herstellungsverfahren wie es bei einer well-to-tank-Analyse üblich wäre ein. Ein vollständiger Vergleich der Antriebstechnologien bezieht auch die Effizienz des Antriebsstranges mit ein und setzt so die Systemgrenzen in eine well-to-wheel-Analyse um. Durch den höheren Wirkungsgrad der Brennstoffzellen (ca. +100 % im Vergleich mit VKM) verändert sich der gezeigte Vergleich insofern, dass der Wasserstoff deutlich an Reichweite im Verhältnis zu seiner Speicherdichte gewinnt. Dennoch zeigt Abbildung A.1, dass Methanol als Einstieg in die flüssigen Kraftstoffe mittlere Speicherdichten mit einem im Vergleich¹ simplen Herstellungsverfahren verbindet.

A.1.2. Methanol als alternativer Kraftstoff

Methanol ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche in Wasser löslich und gleichzeitig über biologische Prozesse abbaubar ist [306].

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von Methanol mit dem Anwendungsfall eines Verbrennungsmotors verknüpft. Es gilt die Eigenschaften von Methanol als Kraftstoff herauszuarbeiten und die Vor- und Nachteile von Methanol als alternativen Kraftstoff zu zeigen. In der folgenden Tabelle A.2 sind die wesentlichen Eigenschaften von Methanol, Benzin und Diesel zusammengefasst.

Es ist zu erkennen, dass Methanol einen wesentlich niedrigeren unteren Heizwert als Benzin und Diesel besitzt (ca. 44,8 % bezogen auf den unteren Heizwert von Ben-

¹ Alle weiteren methanolbasierten Kraftstoffe (DME, MtG/MtD) benötigen deutliche mehr Umwandlungsschritte

Tab. A.2.: Vergleich der Kraftstoffeigenschaften von Methanol, Benzin und Diesel

Eigenschaften	Einheit	Methanol	Benzin	Diesel
LHV	MJ/kg	19,66 [307] 19,9 [304] 19,92 [308]	44,5 [307]	42,5 [307]
Siedepunkt	°C	64,6 [306] 64,7 [307]	30-220 [307]	175-360 [307]
Flammpunkt	°C	12 [306] 11 [307]	-45 [307]	55 [307]
Selbstentzündung	°C	465 [307]	228-470 [2]	220- 260 [307]
Research Oktanzahl (ROZ)	-	108,7 [307] 109 [309]	80-98 [307]	-
Motor Oktanzahl (MOZ)	-	88,6 [307] 89 [309]	81-84 [307]	-
Cetanzahl	-	3 [307] 5 [310]	0-10 [307]	40-55 [307]
Dampfdruck	kPa	168 [308] 1173,5 [311]	420*	
Verdampfungswärme	KJ/kg	1169 [307]	341- 359 [311]	
Viskosität	mm/s ²	1168 [309] 10109 [308] 0,07 (25 °C) [308] 0,6 (20 °C) [307]	0,29 (20 °C) [307]	3,9 (20°C) [307]
Löslichkeit	%	100 [306] 1000		
Explosionsgrenzen in Luft	%	g/L [312] 6-36 [306]		

zin). Dieser Unterschied bedeutet für den Einsatz als Kraftstoff zwei unterschiedliche Konsequenzen. Zunächst muss in der motorischen Verbrennung ein deutlich größerer Massenstrom an Methanol im selben Zeitschritt verbrannt werden als im konventionellen Ottomotor um dieselbe Leistung bereitstellen zu können. Aus diesem Grund muss das Einspritzsystem für einen mit Methanol betriebenen Motor angepasst werden. Der zweite wesentliche Unterschied ist, dass eine größere Menge an Kraftstoff getankt bzw. gespeichert werden muss, um dieselbe Reichweite zu garantieren (vorausgesetzt sind identische Wirkungsgrade der Motoren). Der reduzierte untere Heizwert von Methanol ist auf den sehr hohen Sauerstoffanteil von ca. 50 %-gew. zurückzuführen.

Dadurch das Methanol bereits sehr viel Sauerstoff in seiner molekularen Struktur gebunden hat, muss nicht so viel Luft wie im konventionellen Fall in den Zylinder eingeleitet werden und die Gemischbildung ist somit leichter. Eine verbesserte Gemischbildung hat zur Folge, dass deutlich weniger Nebenprodukte und Schadstoffe durch die Verbrennung freigesetzt werden, welche sonst durch Bereich mit schlechter Gemischbildung entstehen würden.

Auffallend sind die besonders hohen Oktanzahlen von Methanol (ROZ und MOZ) nach Tabelle A.2. Der Hang zur Selbstentzündung durch Kompression wird durch die Cetanzahl dargestellt, welche im Umkehrschluss zu den hohen Oktanzahlen sehr niedrige Werte von 3-5 annimmt [307], [310]. Diese spezifischen Kraftstoffeigenschaften zeigen, dass Methanol als Kraftstoff für hochkomprimierende Ottomotoren geeignet ist. Mit steigender Kompression im Verbrennungsmotor steigt auch die Wirkungsgrad des Vergleichsprozesses und somit kann Methanol genutzt werden, um speziell Ottomotoren zu verbessern [295]. Methanol und weitere Alkohole können allerdings auch in Dieselmotoren eingesetzt werden, um z. B. die NO_x -Emissionen zu reduzieren [295]. Nach Yusri et al. [295] sind an dieser Stelle auch Auswirkungen auf weitere Emissionen und die Leistung des Motors zu erkennen. Durch die hohe Oktanzahl von Methanol ist eine Beimischung bereits in geringen Mengen (M15, <15%) wirkungsvoll um die Oktanzahl eines Benzin-Methanol-Kraftstoff um 6-7 Einheiten zu verbessern [39, S.315].

Egal welche Referenzwerte für die Verdampfungswärme von Benzin herangezogen werden (siehe Tabelle A.2), es besteht ein großer Unterschied zur Verdampfungswärme von Methanol. Eine hohe Verdampfungswärme hat zur Folge, dass durch die Verdampfung des Kraftstoffs nach Einspritzen in den Zylinder dem System Wärme entzogen wird. Durch die Verdampfung wird also der Kreisprozess der motorischen Verbrennung vor Beginn der Kompression gekühlt. Die Kühlung hat zur Folge, dass die Kompression auf einem reduzierten Temperaturniveau und dementsprechend effizienter abläuft. Zusätzlich wird auch die maximale Verbrennungstemperatur gesenkt. Durch die deutlich größere Verdampfungswärme kühlt Methanol also den Verbrennungsraum deutlich stärker ab, was zu Vorteilen bei der Verbrennung und für den Kreisprozess führt.

Matzen et al. [313] stellen in ihrer LCA-Studie zur Produktion von Methanol und DME basierend auf CO_2 deutliche Vorteile gegenüber konventionellen Kraftstoffen in verschiedenen Wirkungskategorien besitzen. So reduzieren nachhaltig produziertes Methanol und DME die Treibhausgasemissionen zwischen 82-86 %, bei gleichzeitiger Minimierung von anderen Verschmutzungen wie SO_x , NO_x , etc.. Eine Verbesserung des fossilen Fußabdrucks (*engl. fossil fuel depletion*) von 82-92 % ist möglich.

Kramer et al. [314] evaluieren in ihrer Studie die Vor- und Nachteile diverser alternativer Kraftstoffe. Für Methanol kommen sie zu dem Schluss, dass für einen Kaltstartvorgang ein zweiter Kraftstoff z. B. E-Benzin benötigt wird. Die Vorteile für Methanol liegen in der vielseitig erprobten Technologie, da Methanolfahrzeuge sehr ähnlich zu den in Serie produzierten Ethanolfahrzeugen (FlexFuel) sind [314, S.77].

Nach Zhen et al. [307] ist Methanol der ideale, alternative Kraftstoff, welcher aus der technischen Perspektive gute Anwendungsmöglichkeiten besitzt (Benzinsubsti-

tution, Benzin- und Dieselmischung), umweltschonend und ökonomisch attraktiv ist. Durch die hohe Oktanzahl eignet sich Methanol besonders in Motoren mit starker Kompression und eröffnet so hohe Wirkungsgrade. Die Entwicklung von innovativen Verbrennungstechnologien wie der homogeneous charge compression ignition (HCCI), premixed charge compression ignition (PCCI) und reactivity controlled compression ignition (RCCI) ermöglichen Potenziale für die Entwicklung von Verbrennungsmotoren für Methanol. Im Aufbau und der Verteilung von Methanol müssen geeignete Technologien aufgebaut werden um Methanol zu fördern.

A.1.2.1. Beimischung von Methanol

Methanol kann nicht nur in reiner Form im Verbrennungsmotor genutzt werden, sondern wird häufig als **Beimischung** (*engl. Blend*) verwendet. Durch die Beimischung von Methanol zu konventionellen Kraftstoffen werden die Emissionseigenschaften von konventionellen Kraftstoffen durch die Verbrennungseigenschaften von Methanol verbessert [17]. Für die Beimischung und den Einsatz von Kraftstoffgemischen gibt es viele verschiedene Ansätze.

Nach der Norm EN228 ist eine Beimischung von Methanol bis zu einem Anteil von 3 % Methanol erlaubt [314, S.10]. Winther et al. [315, S.29] setzen mit ihren Untersuchungen ebenfalls an die Norm EN228 und analysieren ein Kraftstoffgemisch bestehend aus 3 vol.% Ethanol und 4 vol.% (**A7**). Mit dieser geringe Menge an Methanol ist es nicht notwendig Anpassung an der Infrastruktur vorzunehmen.

In China gilt der FlexFuel Standard **M15** als sehr weit verbreitet. Hier wird ein Kraftstoffgemisch aus 15 vol.% Methanol und 85 vol.% zur Verfügung gestellt, welches ebenfalls keine Anpassungen an den Fahrzeugen erfordert. In der EU ist dieser Standard nicht erlaubt, da entweder weniger als 3 vol.% oder mehr als 30 vol.% Methanol zugelassen sind [315, S.29 f.].

Ein deutlich höheren Anteil an Methanol kann durch eine Mischung von 56 vo.% Methanol und Benzin erzeugt werden (**M56**). Diese Mischung besitzt das gleiche Luft-Kraftstoffgemisch wie der bereits erprobte FlexFuel-Standard E85. Tests an der Luleå Universität implizieren, dass E85-Fahrzeuge auch mit M56 betrieben werden können [315, S.30 f.].

Die wohl verbreitetste alternative Mischung von Methanol und Benzin ist der Standard **M85**. Für dieses Kraftstoffgemisch stehen zwei unterschiedliche, aneinander angelehnte Normen ASTM Standard D5797-17 (M51-M85) und GB/T 23799-2009 Methanol Gasoline (M85, China) zur Verfügung [315, S.31 f.]. Diese Flexfuel-Technologie wurde bereits in den 1980er entwickelt und ist einfach und kostengünstig [314, S.72] in bestehende Infrastrukturen integrierbar. In ihrer Studie zur Defossilisierung des Transportsektors werden die Kosten für eine Umrüstung mit ca. 300 Euro pro PkW angenommen. Da die Energiedichte des Kraftstoffgemisches deutlich niedriger als die Energiedichte von konventionellen Benzin beträgt, müssen dementsprechend größere Injektoren in das Einspritzsystem eingebaut werden [315, S.31 f.].

Im Vergleich zu den vorgestellten Flex-Fuel Alternativen ist die Nutzung von 100 vol.% Methanol mit Kaltstartproblemen verbunden, welche für eine Markteinfüh-

rung durch innovative Einspritzsystem gelöst werden könnten. Der chinesische Hersteller Geely produziert M100-Fahrzeuge und diese Fahrzeuge werden seit 2017 in Island erprobt (<http://global.geely.com/2017/11/28/renewable-methanol-cars-proven-to-be-a-major-success-iceland/>). In Island wird das nachhaltig produzierte Methanol von CRI in ein Kraftstoffgemisch bestehend aus 7 vol.% Benzin überführt um der Kaltstartproblematik entgegen zu wirken. [315, S.32 f.]

Eine besondere Form des Blendings wird im Motorsport u. A. von Lotus und in der niederländischen Rallye Meisterschaft eingesetzt. Hier wird eine Mischung aus Methanol-Ethanol-Benzin als Tri-Fuel oder GEM-Kraftstoff (*engl. gasoline-ethanol-methanol*) eingesetzt. Die verschiedenen Methanolgehalte liegen hier zwischen 8, 15 und 56 vol.%. [316, S.228]

A.1.2.2. Umweltauswirkungen von Methanol

Peters et al. [317] führen aus, dass für die Applikation von alternativen Kraftstoffen auch sozio-ökonomische Aspekte eine entscheidende Rolle zukommen. Dementsprechend muss Methanol aus verschiedenen Blickwinkeln auf seine Umweltauswirkungen überprüft werden. Eine wichtige Größe in dieser Betrachtung sind Gesundheitsrisiken im Kontaktfall mit dem alternativen Kraftstoff. Im Fall von Methanol können durch verschiedene Kontaktformen Gesundheitsrisiken entstehen. Nach dem Sicherheitsdatenblatt von Methanol [318] besteht akute Toxizität durch oralen, dermalen, inhalativen Kontakt (H301, H311, H331). Des Weiteren besteht auch schon bei einmaliger Exposition die Gefahr von Organschädigungen (H370). Methanol ist eine entzündbare Flüssigkeit und deswegen gilt der Gefahrenhinweis H225.

Schemme [145, S.253 ff.] führt im Anhang seiner Dissertation die Gefahrenhinweise gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP) einer großen Bandbreite an kommerziellen und innovativen Kraftstoffen auf. Aus dieser Betrachtung ist zu erkennen, dass Methanol im Vergleich zu anderen alternativen und kommerziellen Kraftstoffen ähnlich viele wenn nicht sogar weniger Gefahrenhinweise mit sich führt. Kramer et al. [314, S.10] schlussfolgern, dass die Handhabung alternativer Energieträger technisch ausgereift ist. Letztlich kann allerdings aus dieser Analyse kein vermindertes Gefahrenpotenzial abgeleitet werden, da die einzelnen Gefahrenhinweise nicht miteinander verrechnet werden können (Systematik) und Methanol dennoch als akut toxisch eingestuft wird. Vielmehr gelten Kraftstoffe im Allgemeinen als gesundheitsgefährdende Chemikalien. Methanol ist als Chemikalie bereits seit langer Zeit bekannt und der Umgang mit dieser Chemikalie gehört zum industriellen Standard. Mit den geeigneten Sicherheitsvorkehrungen kann die Nutzung dementsprechend mit einem sehr geringen Risiko gewährleistet werden. Eine Zusammenstellung von Vorkehrungen für den Umgang mit Methanol wird in regelmäßigen Abständen vom Methanol Institute in dem Handbuch „Methanol Safe Handling Manual“ veröffentlicht [319].

A.1.2.3. Handhabung von Methanol

Als Handhabung werden in diesem Abschnitt die Speicherung und der Transport von Methanol betrachtet. Methanol gilt – wie bereits zuvor beschrieben – als entzündliche Flüssigkeit und aus diesem Grund muss eine geeignete Sensorik den Methanolgehalt außerhalb des Speichers überwachen [317]. Bei Standardbedingungen (25 °C und 1,013 bar) liegt Methanol in der flüssigen Phase vor, sodass es nach Kommoß leicht zu transportieren und zu speichern ist [320, S.17]. Winther [315, S.28] schreibt im Bericht zum Projekt „Methanol as a motor fuel²“, dass für die Speicherung von Methanol in Tankstellen eine spezifische Oberflächenbeschichtung auf die konventionellen Tanks für Benzin aufgebracht werden müsste. Die Kosten für eine solche Beschichtung liegen zwischen 1100 bis 2700 Euro bei einer Beschichtung im Revisionsfall. Die Speicherung von purem Methanol und hochkonzentrierten Blends (M5) gestaltet sich wegen der Anfälligkeit für Feuchtigkeit schwieriger als die Speicherung in niedrigeren Konzentrationsstufen wie z. B. M85.

A.1.3. Weiterführende Einsatzgebiete von Methanol

Im Zuge der Analyse der Rolle von Methanol in einem erneuerbaren Energienszenario ist also die Funktion als chemische Basischemikalie dargelegt. Methanol kann aber noch zusätzlich weitere Schlüsselrollen übernehmen. Ein weiteres Einsatzgebiet von grünem Methanol wäre die autarke Energieversorgung. Hierfür eignen sich bestens DMFC-Brennstoffzellen, welche mit einem Wirkungsgrad von bis zu 40 % Methanol in Elektrizität und Wasser sowie CO₂ umwandeln. Im Rahmen der Entwicklung von DMFC-Brennstoffzellen gab es auch Überlegungen, ein solches DMFC-System für den Einsatz in PkW einzusetzen. Heute ist das Interesse eher in Richtung von autarken Energieversorgungseinrichtungen verschoben. Hier haben als Beispiel Jülicher Forscher ein Funksystem der Polizei in NRW mit einem Notstromaggregat basierend auf 2 DMFC-Brennstoffzellenstacks, ausgeführt [321] und die Haltbarkeit eines solchen Systems über 20.000 Betriebsstunden nachgewiesen [322]. Ladegeräte für elektronische Geräte können z. B. auch über Mikro-DMFC-Brennstoffzellen bereitgestellt werden [323]. In Verbindung mit der Nutzung von methanolbasierten Brennstoffzellen für die Elektrizitätsversorgung wird häufig die Rolle von Methanol als Wasserstoffspeicher diskutiert [324]. Schaub [325] beschreibt viele Möglichkeiten, Wasserstoff in kohlenstoffhaltiger Form zu speichern und für bestimmte Anwendungen wieder freizusetzen. Die Freisetzung kann dann z. B. durch konventionelle Techniken wie die Dampfpreformierung von Methanol erfolgen. Gulden räumt der Wasserstoffspeicherung durch Methanol, besonders in Mecklenburg-Vorpommern, große Potentiale ein [326].

²Projekt ist integriert in das Forschungsvorhaben IEA-AMF ANNEX 56

A.2. Studentische Arbeiten und Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation

In der Einleitung wird darauf hingewiesen, dass Teile dieser Dissertation aus den Arbeiten verschiedener vom Autor dieser Dissertation betreuten Studenten stammen. Die studentischen Arbeiten sind nach dem Leitbild dieser Dissertation ausgelegt und durchgeführt worden, wodurch ein inhaltlicher Zusammenhang der Arbeiten besteht. In Tabelle A.3 werden die einzelnen an der Entstehung dieser Dissertation beteiligten Studenten und ihre Arbeiten zentral für diese Dissertation genannt und referenziert.

Tab. A.3.: Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit betreuten studentischen Arbeiten

Student	Titel und Institution	Kapitel
R. Becka:	CFD-Modeling and Evaluation of Methanol Synthesis Reactors for Power-to-Fuel Application - RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen [327]	2,3,5,6
A. Twizerimana:	CFD Multiphase Modeling - DAAD RISE Praktikumsbericht [328]	2
J. Ruschke:	Analyse von Simulationsmodellen zur strömungsdynamischen Beschreibung von Mehrphasenreaktoren zur Methanolsynthese - Ruhruniversität Bochum, Fakultät für Maschinenwesen [329]	2,3,5,6
A. Schwabbauer:	CFD Supported Analysis of Innovative Reactors for Fuel Synthesis from Hydrogen and Carbon Dioxide, RWTH Aachen, Fakultät Werkstofftechnik [330]	2,3,5,6
A. Morgan:	Application of Methanol Synthesis to Microreactors, DAAD-RISE Praktikumsbericht [331]	3,6
N. Beltermann:	Analyse von Reaktorkonzepten für die Synthese von Dimethylether (DME) aus H ₂ und CO ₂ durch die Entwicklung von CFD-Modellen, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen[332]	3,6

Tabelle A.3 fasst Einflussgrößen auf diese Arbeit zusammen. Nachfolgend sollen den Einflussgrößen, die aus dieser Dissertation entstandenen Veröffentlichungen gegenüber gestellt werden. Die im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Veröffentlichungen werden durch Tabelle A.4 nach der vorliegenden Autorenschaft (Erstautor bzw. CO-Autor) aufgeteilt.

Tab. A.4.: Im Rahmen dieser Dissertation entstandene Veröffentlichungen

Erstautor:		
1	Prozesstechnik der DME und OME-Synthese und Life Cycle Assessment, 12. Sitzung Expertengruppe Power-to-Gas „Industrielle Erprobung von Power-to-Liquids-Verfahren“ Kraftwerk Niederaussem, 17.5.2019	Vortrag
2	CFD gestützte Analyse von Reaktorkonzepten für die Kraftstoffsynthese, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Energieverfahrenstechnik und des Arbeitsausschusses Thermische Energiespeicherung, Frankfurt, 06.-07.März 2019	Vortrag
3	Techno-ökonomische Bewertung einer integrierten Produktionsanlage zur Herstellung von synthetischem Benzin, 33. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Aachen 12.09.2018	Vortrag
4	Thermodynamische Aspekte und verfahrensanalytische Auslegungen zur Herstellung von OME _{3,5} , Jahrestreffen der ProcessNet Fachgruppe Energieverfahrenstechnik, Frankfurt, 07.03.2018	Poster
5	CFD Supported Reactor Design for Fuel Synthesis from H ₂ , 3.Wissenschaftliche SCI-Treffen Energiesystemintegration, Karlsruhe 11.09.2017	Poster
Co-Autor:		
6	ALIGN-CCUS: Synthese des Dieselerstattreibstoffs DME aus abgetrenntem CO ₂ des Kraftwerks Niederaußem - Demonstration der gesamten CCU-Kette, 2019, 51. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 2019	Vortrag
7	Demonstrating the CCU-Chain and Sector Coupling as Part of ALIGN-CCUS - Dimethyl Ether from CO ₂ as Chemical Energy Storage, Fuel and Feedstock for Industries, 14th International Conference on Greenhouse Gas Control Techniques, Melbourne, 2018	Vortrag
8	ALIGN-CCUS: Synthese des Dieselerstattreibstoffs DME aus abgetrenntem CO ₂ des Kraftwerks Niederaußem - Demonstration der gesamten CCU-Kette und Sektorkopplung, 50. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 2018	Vortrag
9	Thermodynamic and ecological preselection of synthetic fuel intermediates from biogas at farm sites, 2020, Energy, Sustainability and Society [317], DOI:10.1186/s13705-019-0238-8	Paper

B. Anhang zu Kapitel 2: Grundlagen

Der Anhang zu Kapitel 2 ist in drei Abschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt werden Aspekte der Beschreibung von chemischen Reaktionen zum Hauptteil der Arbeit erweitert dargestellt. Danach folgt eine vertiefende Beschreibung von Mehrphasenströmungen in Blasensäulen und schließlich auch in Wirbelschichten (hier steht besonders die Modellierung im Vordergrund).

B.1. Grundlagen der Reaktionstechnik

Zu Beginn werden die thermodynamischen Herleitungen der Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsraten gezeigt, um anschließend detailliert auf die Eigenschaftsbestimmung in Mischungen und den Stofftransport am Katalysatorpartikel (Ein- und Mehrphasensysteme) eingehen zu können.

B.1.1. Kinetische Beschreibung von Reaktionen

Bei kleinen Druckänderungen während der Reaktion ist der Betrag des Aktivierungsvolumens kleiner gegenüber der Aktivierungsenergie und somit kann die Druckabhängigkeit an dieser Stelle vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung bildet die Grundlage für den Arrheniusansatz. [47] Druck- und Temperaturabhängigkeit von Reaktionsraten zusammengefasst nach der folgenden Gleichung. Verweis aus Abschnitt 2.1.1.

$$\left(\frac{\partial \ln(k_j(T, p))}{\partial T} \right)_{p=const.} = \frac{E_{a,j}}{R_g T^2} \quad (\text{B.1})$$

$$\left(\frac{\partial \ln(k_j(T, p))}{\partial p} \right)_{T=const.} = - \frac{\Delta V_j^+}{R_g T} \quad (\text{B.2})$$

$E_{a,j}$ - Aktivierungsenergie der Reaktion ΔV^+ - Aktivierungsvolumen der Reaktion
 R_g - ideale Gaskonstante

B.1.2. Chemisches Gleichgewicht

Die Herleitung der Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes beginnt mit den fundamentalen Gleichungen der Thermodynamik, die als erstes und zweites Gesetz bekannt sind (siehe Gleichung B.3 und B.4).

$$dU = dQ + dW \quad (\text{B.3})$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{B.4})$$

dU - Änderung der inneren Energie des Systems dS - Änderung der Entropie
 dW - dem System zu- oder abgeführte mechanische Arbeit dQ - dem System zu- oder abgeführte Wärme

Der erste Hauptsatz bilanziert die dem System zu bzw. abgeführte Energie während der zweite Hauptsatz Übertragungsmechanismen eine Richtung zuordnet, indem die Entropie in einem geschlossenen System nur zunehmen kann. Unter den Annahmen von konstantem Druck und konstanter Temperatur kann die Gibbs Enthalpie durch den folgenden Ausdruck (Gleichung B.5) definiert werden.

$$d(U + pV - TS)_{T,p=const.} = dG_{T,p=const.} \leq 0 \quad (\text{B.5})$$

G - Gibbs-Enthalpie p - Druck V - Volumen

Aus Gleichung B.5 kann geschlossen werden, dass durch irreversible Prozesse bei konstanten Druck und konstanter Temperatur die Gibbs-Enthalpie eines Systems reduziert werden muss [45, S.4-5 ff.]. Eine Änderung der Gibbs-Enthalpie ist somit mit der Änderung der Zusammensetzung bzw. mit dem chemischen Potenzial verknüpft (siehe Gleichung B.7)

$$dG_{T,p=const.} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (\text{B.6})$$

N - Spezies μ - chemisches Potenzial

Das chemische Potenzial ist hierbei die Triebkraft der chemischen Reaktion in einem System, welche zu einer Änderung der Stoffmengenzusammensetzung führt. Das chemische Gleichgewicht ist also auch durch die Veränderung der inneren Energie eines Systems im Verhältnis zur Änderung der Stoffmenge zu betrachten. Den mathematischen Zusammenhang dieser Beziehung gibt Gleichung B.7 wider [333, S.48].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_k,k \neq i} \quad (\text{B.7})$$

Durch die Differenzialrechnung zu Gleichung B.8 kann die Richtung der Änderung der Spezies durch eine Reaktion hergeleitet werden (Gleichung B.9) angegeben [45, S.4-9 ff.].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_k,k \neq i} \quad dG_{T,p=const.} = \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \right) d\varepsilon \quad (\text{B.8})$$

$$\left(\frac{dG}{d\varepsilon} \right)_{T,p=const.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \leq 0 \quad (\text{B.9})$$

Die bis hierhin beschriebenen Grundlagen werden innerhalb der Arbeit für die Herleitung der Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen genutzt (siehe Kapitel 2.1.2).

B.1.3. Stofftransport am Katalysatorpartikel

Zur Verdeutlichung der verschiedenen Schritte der heterogenen Katalyse sind in Abbildung B.1 eben diese Schritte sowie das Konzentrationsprofil am und im Katalysator zu

Concentration profile in heterogeneous catalysis by slow mass transport in comparison to reaction speed

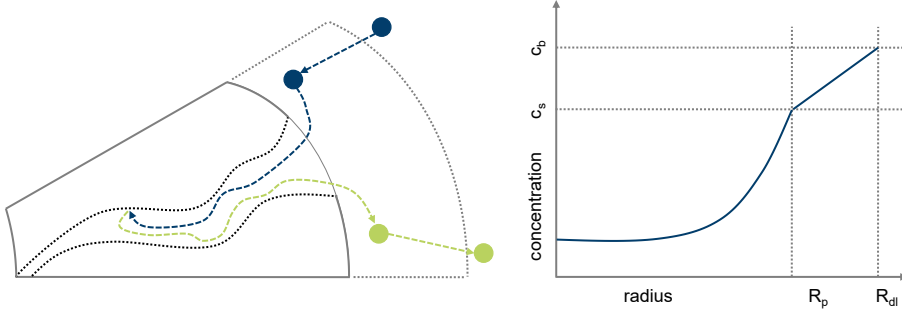


Abb. B.1.: Angenommenes Konzentrationsprofil am Katalysatorpartikel für langsamen Stofftransport im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit, eigene Darstellung nach Ciobîcă [334]

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1.3 beschrieben kann der Stofftransportkoeffizient β_i auch über die Sherwoodzahl (Gleichung B.10) bestimmt werden, welche letztlich eine Funktion der Reynoldszahl und der Schmidtzahl darstellt. [61, S.224]

$$Sh = \frac{\beta_i d_p}{D_{mi}^e} = f(Re_p, Sc) \quad (B.10)$$

$$Re_p = \frac{d_p u}{\nu} \quad (B.11)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{mi}^e} \quad (B.12)$$

Für die Beschreibung von Mehrphasenströmungen wird die Re-Zahl häufig auf die Parameter von Blasen bezogen. Gemello [95, S.40] bezieht die blasenbezogene Reynoldszahl Re_b (Gleichung B.13) auf den äquivalenten Durchmesser der Gasblase d_{eq} (Gleichung B.14). Im Anschluss an die Definition des äquivalenten Durchmessers der Gasblase d_{eq} setzt die Eötvös-Zahl die Kraft der Oberflächenspannung in ein Verhältnis zur auf die Gasblase wirkende Gravitationskraft (Gleichung B.15).

$$Re_b = \frac{\rho_l u_b d_{eq}}{\nu_l} \quad (B.13)$$

$$d_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad (B.14)$$

$$E_o = \frac{\Delta \rho g d_{eq}^2}{\sigma} \quad (\text{B.15})$$

B.1.4. Bestimmung von Stoffeigenschaften in Mischungen

Für die Bestimmung von Stoffeigenschaften nach der SRK-Zustandsgleichungen werden die azentrischen Faktoren, sowie die kritischen Werte des kritischen Punktes (Druck und Temperatur), der einzelnen Stoff benötigt. Tabelle B.1 stellt die Daten für das definierte Stoffsystem (Referenzfall: Industrielle Reaktor) zusammen.

Tab. B.1.: Kritische Werte für Druck und Temperatur nach einzelnen Spezies, aus Perrys's [45, 2-137 ff.]

Spezies	p_{crit} [bar]	T_{crit} [K]	Acentric factor ω [-]
CO	34.9	132.92	0.048
CO ₂	73.9	304.21	0.224
H ₂	13.2	33.19	-0.215
H ₂ O	219.4	647.13	0.343
CH ₃ OH	84.1	512.64	0.566
N ₂	33.9	126.2	0.037
CH ₄	45.9	190.564	0.011

Im erneuerbaren Betriebsfall liegt kein CH₄ und kein N₂ im System vor, sodass das Stoffsystem des erneuerbaren Falls im Stoffsystem des Referenzfalls integriert ist. Für die Bestimmung von Stoffeigenschaften sind des Weiteren binäre Korrekturfaktoren notwendig, welche die Wechselwirkung zwischen bestimmten Molekülen widerspiegeln. Diese Korrekturfaktoren sind der Dissertation von Vollbrecht entnommen (siehe Tabelle B.2) [67].

Tab. B.2.: Binäre Korrekturfaktoren für die SRK-Zustandsgleichung für Gemische, nach Vollbrecht [67]

Spezies	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	N ₂	CH ₄
CO	0	0	0.1	0	0	0.043	0
CO ₂	0	0	-0.3426	0.1	0	0	0
H ₂	0.1	-0.3426	0	0	0	0.1133	0
H ₂ O	0	0.1	0	0	0	0	0
CH ₃ OH	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	0.043	0	0.1133	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0

B.1.5. Stofftransportmechanismen in Mehrphasenströmungen

Die Beschreibung von Oberflächenreaktionen kann in diesem Fall durch das Modell der Zwei-Film-Theorie erfolgen [335]. Grundannahme der Zwei-Film-Theorie ist die Ausbildung von laminaren Grenzschichten an den Phasengrenzen. Diese Grenzschichten treten dann als Filme an beiden Seiten der Phasengrenzfläche in Erscheinung. [336] Diese Filme stellen Hindernisse im Stofftransport dar, welche sich durch Konzentrationsgradienten der einzelnen Spezies zeigen. In Abbildung B.2 ist das Konzentrationsprofil aus der heterogenen Katalyse (vgl. Abbildung B.1) auf die Mehrphasenströmung in einer Blasensäule mithilfe der genannten Zwei-Film-Theorie erweitert.

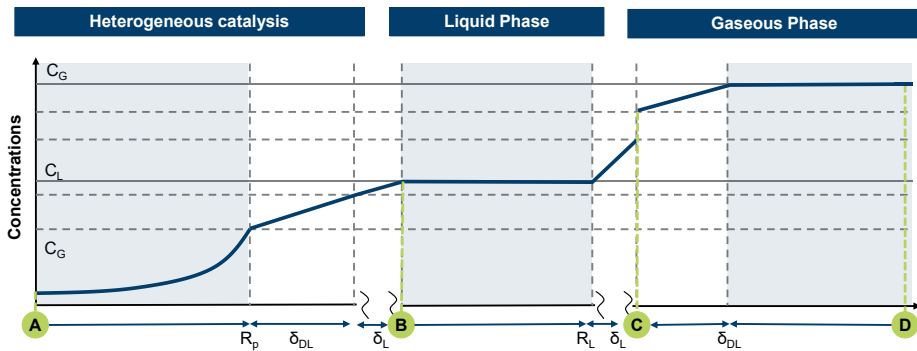


Abb. B.2.: Angenommenes Konzentrationsprofil am Katalysatorpartikel in Mehrphasenströmungen nach dem Zwei-Film-Modell, eigene Darstellung nach Götz [337, S.24]

Aufgrund der hohen, turbulenten Durchmischung der flüssigen Phase im Betrieb des heterogenen Strömungsregime wird die Konzentration der fluiden Phase als konstant angenommen.

Stofftransportmechanismen in Mehrphasenströmungen nach der Zwei-Film-Theorie

- A $\longrightarrow$ B: Diffusiver Stofftransport durch die Grenzschicht der Gasblase. Dabei wird die Konzentration in der Gasphase als konstant angenommen. Innerhalb der Grenzschicht nimmt die Konzentrationen dann linear ab (vgl. Grenzschicht am Katalysatorpartikel).
- B $\longrightarrow$ C: Der Stoffübergang in die kontinuierliche, flüssige Phase ist durch einen Sprung in der Konzentration gekennzeichnet, da die flüssige Phase eine von der Gasphase unterschiedliche Löslichkeit der Spezies aufweist. Innerhalb der flüssigen Phase ist die Konzentration dann, wie auch in der Gasphase, konstant.

C $\longrightarrow$ D: Für den Stoffübergang von der flüssigen Phase in die Gasphase des Katalysatorpartikels findet wiederum die Zwei-Film-Theorie Anwendung. Sowohl die flüssige als auch die Gasphase besitzen eine diffusive Grenzschicht. Im Anschluss finden die Mechanismen der heterogenen Katalyse (wie in Kapitel 2.2 erläutert) statt, d.h. der Stofftransport erfolgt über Diffusion durch die Grenzschicht und ins Innere des Katalysatorpartikels

Für die Bilanzierung des Stofftransportes durch diese verschiedenen Schritte hindurch gilt der Grundsatz der Kontinuität, d.h. der Stofftransport kann nur so schnell erfolgen wie sein langsamster Schritt. In vielen Fällen wird an dieser Stelle die Annahme getroffen, dass der flüssigkeitsseitige Stofftransport an der Grenzschicht der beiden Fluide geschwindigkeitsbestimmend ist. [89], [100]

B.2. Grundlagen der strömungsdynamischen Simulation

Die Grundlagen der strömungsdynamischen Simulationen werden an dieser Stelle in die beiden Betrachtungsfälle Blasensäule und Wirbelschicht aufgeteilt. Am Beispiel der Wirbelschicht folgen grundsätzliche Betrachtungen wie Geschwindigkeitsprofile und Wechselwirkungen (Grundlagen der Turbulenzmodellierung werden im Hauptteil der Dissertation kurz beschrieben). Im Gegensatz dazu wird die zugrundeliegende Theorie der Modellierung von Wirbelschichten in diesem Anhang detailliert beschrieben.

B.2.1. Turbulenz

Zur Veranschaulichung der grundlegenden Betrachtung der Turbulenz in der CFD-Modellierung (Aufteilung der Geschwindigkeitsanteile) und der physikalischen Ausbildung der Strömung sind die Charakteristiken von turbulenten Strömungen in Abbildung B.3 dargestellt.

Als eine Erweiterung zu den gezeigten turbulenten Strömungsprofilen, ist das in Abbildung B.4 aufgezeigte Geschwindigkeitsprofil einer Blasensäule zu verstehen. An der Wand gilt die Haftbedingung und so bildet sich in Wandnähe eine charakteristische Rückströmung aus.

Für die Modellierung von turbulenten Strömungen in CFD-Simulationen stehen viele verschiedene Modellierungsansätze zur Verfügung. In ANSYS FLUENT sind u. A. die folgenden Modellierungsansätze verfügbar [83, S.39]. Typischerweise werden k - ϵ - oder k - ω -Modelle standardmäßig verwendet.

- Spallart-Allmaras, Standard, RNG, Realizable k - ϵ Modelle, Standard und SST k - ω Modelle, k - kl - ω Transitions Modell, Reynolds Stress Model (RSM), Scale-Adaptive Simulation (SAS) Model, Large Eddy Simulation (LES) Modelle

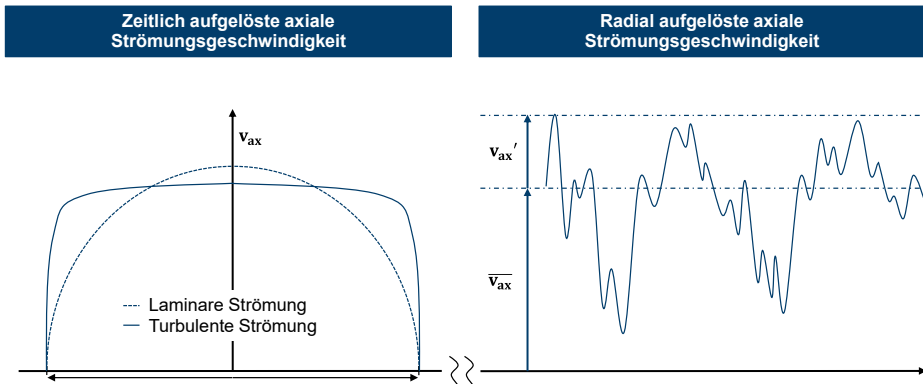


Abb. B.3.: Charakteristiken in laminaren und turbulenten Strömungen, eigene Darstellung nach Gaskell [76, S.138/136]

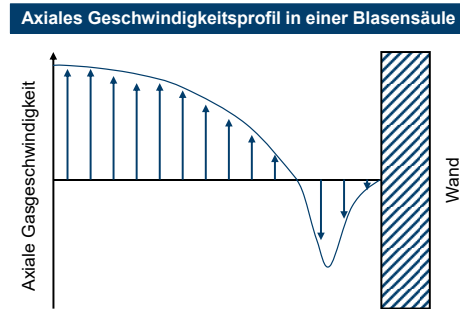


Abb. B.4.: Geschwindigkeitsprofil in einer Blasensäulen, eigene Darstellung nach Ueyama et al. [338]

Um einen groben Überblick über die Einflussfaktoren auf die Mehrphasenströmung in Blasensäulen zu geben, gruppiert Tabelle B.4 die Einflussfaktoren nach ihrer Art (Betrieb, Konstruktion, Eigenschaften/ Materialien). Für die Kategorie Betrieb stehen die Betriebsgrößen Druck und Temperatur, sowie die einzuleitenden Ströme, wodurch auch das Strömungsregime definiert wird. Im Fall der konstruktiven Ausführung der Blasensäule sind eine Vielzahl an unterschiedlichen Entwürfen möglich. Große Unterschiede können in Form der Bagsung der Böden oder Einbauten vorliegen und müssen auf das individuelle Ziel angepasst werden. Die Eigenschaften richten sich vornehmlich auf das betrachtete Stoffsystem, wovon z. B. die Blasenbildung stark abhängig ist. Die hier aufgeführten Einflussgrößen sind aus den Arbeiten von Götz [337], Kraume [339] und Deckwer [89] zusammengefasst und bilden nur einen Teil der möglichen Einflussgrößen ab (Liste besitzt keinen Anspruch auf Vollständigkeit).

Tab. B.4.: Einflussfaktoren auf die Strömungsdynamik von Blasensäulen, eigene Zusammenstellung nach Götz [337], Kraume [339] und Deckwer [89]

Betrieb	Konstruktion	Eigenschaften
Betriebsdruck	Leitung flüssige Phase · Düse · Abzug · Schlaufe	System · Wärmeträgerfluide · Synthesegase · Wasser-Luft
Temperatur	Statische Begasung · Sinterplatte · Lochplatte · Einzelloch · Ringbegaser · Spinne Dynamische Begasung · (Nicht) verdichtend	Blasenbildung · Blasengröße · Blasengrößenverteilung · Phasengrenzflächen · Oberflächenspannung
Volumenstrom (Gas) · Lokaler Gasgehalt · Globaler Gasgehalt · Füllstand	Böden oder Einbauten · Kaskadierung · Packungen · Schächte · Mischer	Wärmeübergang · Siedekühlung · Parallele Einzelrohre · Rohrbündel
Volumenstrom (flüssig)	Mischer · Statisch · Dynamisch	Stofftransport
Strömungsregime	· Festbett · Suspension	· Größe · Dichte

B.3. Phasenwechselwirkungen in Wirbelschichten

In Wirbelschichten bilden sich im Vergleich zur Blasensäule deutlich andere Strömungsmuster bzw. regime aus. Eine Zusammenstellung von verschiedenen Strömungsformen von Wirbelschichten zeigt Abbildung B.5.

Typischerweise werden Wirbelschichten im blasenbildenden bzw. turbulenten Regime betrieben. Nach diesen allgemeinen Einstieg wird im folgenden die granulare Strömungstheorie detailliert beschrieben, welche im Rahmen dieser Dissertation für die Modellierung von Wirbelschichten verwendet wird. Die kinetische Theorie von granularen Strömungen (*engl. kinetic theory of granular flows*) kann nach dem Modell von Lun et al. [341] mit den Erhaltungsgleichungen (Impuls, Energie) verbunden werden. Der Ansatz liegt in der Einführung des Restitutionskoeffizienten, welcher die

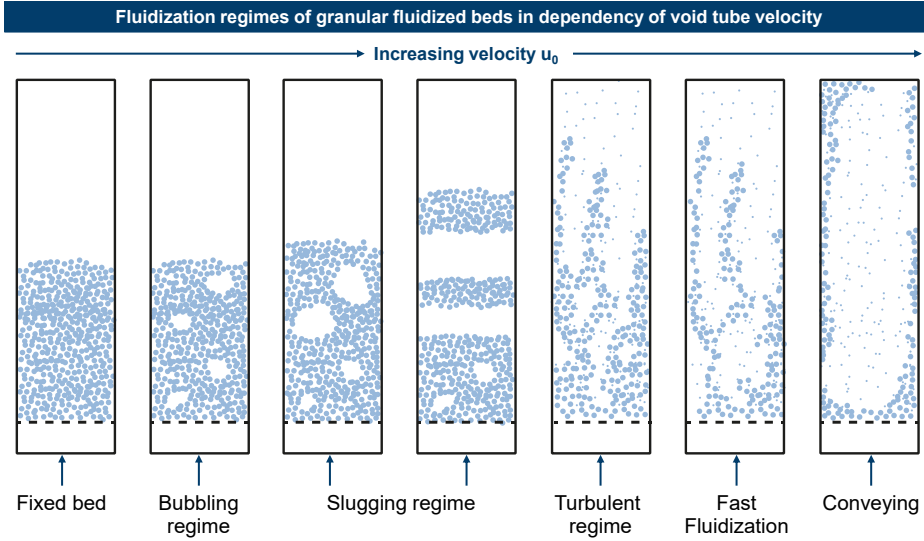


Abb. B.5.: Visualisierung verschiedener Strömungsregime im FLBR in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit, eigene Darstellung nach Yang [340]

elastische oder plastische Natur der Stöße innerhalb der granularen Phase wiedergibt. Ein Resstitutionskoeffizient r von 1 stellt dabei einen voll elastischen Stoß dar. Hierfür wird die granulare Temperatur Θ_s (*engl. granular temperature*) eingeführt, welche als Maß für den Grad der Bewegung der Partikel dienen kann (siehe Gleichung B.16) [342].

$$\Theta_s = \frac{1}{3} v_s'^2 \quad (\text{B.16})$$

Diese Temperatur ist somit an die Fluktuation der Geschwindigkeit der Partikel gebunden. Für die granulare Temperatur kann dementsprechend eine Erhaltungsgleichung bilanziert werden, welche den Austausch der Energie mit granularen Phase berücksichtigt (siehe Gleichung B.17).

$$\underbrace{\frac{3}{2} \left[\frac{\delta}{\delta t} (\rho_s \alpha_s \Theta_s) + \nabla (\rho_s \alpha_s \Theta_s \vec{v}_s) \right]}_{(1)} = \underbrace{(-p_s \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\tau}}_s) \nabla \vec{v}_s}_{(2)} - \underbrace{\nabla (k_s \nabla \Theta_s)}_{(3)} - \underbrace{\gamma \Theta_s}_{(4)} + \underbrace{\phi_{is}}_{(5)} \quad (\text{B.17})$$

Nach Gleichung B.17 werden für die Änderung der granularen Temperatur die Energieerzeugung auf Basis des Spannungstensors (*engl. solid stress tensor*), durch Diffusion (Diffusionskoeffizient k_{Θ_s}), durch Dissipation aufgrund von Kollisionen und dem

- (1): Makroskopische Änderung der granularen Temperatur
- (2): Energieerzeugung durch Festspannungstensor
- (3): Diffusion
- (4): Dissipation durch Kollisionen
- (5): Zwischenphasenenergieaustausch

Energieaustausch zwischen den Phasen berücksichtigt. Die Beschreibung des Diffusionskoeffizienten ist abhängig von der Wahl des Widerstandsmodells. Wenn das Standardmodell nach Syamlal et al. [273] angewendet wird, kann der Diffusionskoeffizient nach Gleichung B.18 und B.19 bestimmt werden. Im Fall der Nutzung des Modells nach Gidaspow et al [276] findet Gleichung B.20 Anwendung. [121, S.567 f.].

$$k_{\Theta_s} = \frac{15d_s\rho_s\alpha_s\sqrt{\Theta_s\pi}}{4(41-33\eta)} \left[1 + \frac{12}{5}\eta^2(4\eta-3)\alpha_sg_{0,ss} + \frac{16}{15\pi}(41-33\eta)\eta\alpha_sg_{0,ss} \right] \quad (\text{B.18})$$

$$\eta = \frac{1}{2}(1 + e_{ss}) \quad (\text{B.19})$$

$$k_{\Theta_s} = \frac{150\rho_sd_s\sqrt{(\Theta\pi)}}{384(1+e_{ss})g_{0,ss}} \left[1 + \frac{6}{5}\alpha_sg_{0,ss}(1+e_s)^2 + 2\rho_s\alpha_s^2d_s(1+e_{ss})g_{0,ss}\sqrt{\frac{\Theta}{\pi}} \right] \quad (\text{B.20})$$

Nach dem Modell von Lun et al. [341] wird die Dissipation von Energie durch die Zusammenströbe von Partikeln über die folgende Gleichung B.21 berechnet [121, S.568].

$$\gamma = \frac{12(1-e_{ss}^2)g_{0,ss}}{d_s\sqrt{\pi}}\rho_s\alpha_s^2\Theta_s^{\frac{3}{2}} \quad (\text{B.21})$$

Als letztes wird der Energietransfer zwischen Phasen berechnet. Hier gilt, dass die Fluktuation der Partikelgeschwindigkeit aus der festen Phase (s) auf fluide Phase (i) übergeht (siehe Gleichung B.22) [342].

$$\phi_{is} = -3K_{is}\Theta_s \quad (\text{B.22})$$

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist die Kenntniss über den Kollisionsdruck P_s notwendig. Nach Lun et al. [341] gilt Gleichung B.23 als Definition für den Kollisionsdruck P_s . Die radiale Verteilungsfunktion $g_{0,ss}$ liefert nach Gleichung B.24 einen Wert für die Wahrscheinlichkeit des Partikelkontakts zurück. Dieser Wert beschreibt die Dichte der Hauptphase (bulk) als eine Funktion der Partikelabstände und wird für dichte granuläre Phasen dominant. [342]

$$P_s = \rho_s\alpha_s\Theta_s + 2\rho_s(1+e_{ss})\alpha_s^2g_{0,ss}\Theta_s \quad (\text{B.23})$$

$$g_{0,ss} = \left[1 - \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_{s,max}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \quad (\text{B.24})$$

Die granulare Temperatur führt auch zur Einführung neuer Eigenschaften wie der Viskosität λ_s (*engl. solid bulk viscosity*) für die Gesamtheit der granularen Phase (Gleichung B.25) [342].

$$\lambda_s = \frac{4}{3} \alpha_s^2 \rho_s d_p g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \sqrt{\frac{\Theta_s}{\pi}} \quad (\text{B.25})$$

Die kinetische Theorie der granularen Phase ist somit vollständig beschrieben. Für das gewählte Kopplungsverfahren muss nun die Modellierung der Widerstandskraft beschrieben werden, welche - wie auch die granulare Temperatur - für einen Austausch von Energie und Impuls zwischen den Phasen sorgt.

B.3.1. Widerstandsmodellierung in Wirbelschichten

In Wirbelschichten mit geeignet gewählten Partikelgrößen erfolgt der Impulsübertrag vorwiegend durch die Widerstandskraft zwischen der granularen und der kontinuierlichen Phase (Gasphase). Auftriebskräfte oder Rotationskräfte können in diesem Fall vernachlässigt werden [117], [343]. Die Widerstandskraft wirkt dabei als Beschleunigung auf die Partikel ein und bestimmt auf diese Weise die Kopplung der Phasen. So wird die Widerstandskraft im Allgemeinen durch die Differenz der Geschwindigkeiten der Phasen und den Impulsübertragungskoeffizienten β beschrieben (Gleichung B.26).

$$f_D = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \rho_g}{d_p} |\bar{v} - u| f(\alpha_g) (\bar{v} - u) = \beta (\bar{v} - u) \quad (\text{B.26})$$

Dieser allgemeine Term reicht in der Regel nicht aus um eine gültige Modellierung von verschiedenen Zuständen zu garantieren. Aus diesem Grund sind verschiedene Ansätze entwickelt worden, um die Widerstandskraft und den Koeffizienten β in Abhängigkeit von Strömungsgrößen beschreiben zu können. Nach Du et al. [342] muss der Koeffizient β auf das vorliegende System durch Fallbetrachtungen angepasst werden.

B.3.1.1. Modell nach Gidaspow et al.

Der Ansatz des Widerstandsmodells nach Gidaspow et al. [276] basiert auf den simplen Modell nach Richardson und Zaki [344]. Gidaspow nutzt die Dichte der dispersen Phase um ein Modell für unterschiedliche Zustände aufzubauen. Diese beiden Zustände werden entweder durch die Ergun-Gleichung [78] (Gleichung B.27) oder die Gleichung nach Wen-Yu (Gleichung B.28) für unterschiedliche Anteile der dichten Phasen genutzt.

$$\alpha_g < 0,8: \quad \beta_{Ergun} = 150 \frac{\alpha_s^2 \mu_g}{\alpha_g d_p^2} + 1,75 \frac{\alpha_s \rho_g}{d_p} |\bar{v} - u| \quad (\text{B.27})$$

$$\alpha_g \geq 0,8: \quad \beta_{Wen-Yu} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \rho_g}{d_p} |\bar{v} - u| \alpha_g^{-2,65} \quad (\text{B.28})$$

Der Widerstandskoeffizient nach Wen-Yu wird dabei noch nach der wirkenden Reynoldspartikelnummer unterschieden (siehe Gleichung B.29 und B.29).

$$Re_p < 1000: \quad C_D = \frac{24}{\alpha_g Re_p} (1 + 0,15(\alpha_g Re_p))^{0,687} \quad (\text{B.29})$$

$$Re_p \geq 1000: \quad C_D = 0,44 \quad (\text{B.30})$$

Für die Berechnung des Widerstandskoeffizienten β wird eine Übergangsfunktion als gewichtete Mittelung auf die beiden Ansätze in den Gleichungen B.27 und B.28 für einen Phasenanteil von $\alpha_g = 0,8$ eingesetzt (siehe Gleichung B.31 und B.32).

$$\beta = (1 - \phi_{gs}) \beta_{Ergung} + \phi_{gs} \beta_{Wen-Yu} \quad (\text{B.31})$$

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \rho_g}{d_p} |\bar{v} - u| f(\alpha_s) \quad (\text{B.32})$$

B.3.1.2. Modell nach Syamlal et al.

Das zweite in dieser Arbeit verwendete Widerstandsmodell für die Modellierung von Wirbelschichten ist das 1988 von Syamlal und O'Brien entwickelte Modell [273]. Das Modell basiert auf Geschwindigkeitsmessungen in Wirbelschichten bzw. abgesetzten Betten (*engl. settled beds*) und folgt der Form von Gleichung B.33.

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{C_D}{f^2} \frac{\rho_g}{d_p} \frac{|\bar{v} - u|}{|\bar{v} - u|} \alpha_s \alpha_g \quad (\text{B.33})$$

Der Widerstandskoeffizient folgt an dieser Stelle der in Gleichung B.34 dargestellten mathematischen Form.

$$C_D = (0,63 + 4,8 \sqrt{\frac{\vartheta}{Re_t}}) \quad (\text{B.34})$$

Gleichung B.34 nutzt das Verhältnis ϑ der Endgeschwindigkeit der Partikel mit der fallenden Geschwindigkeit der Suspension für die Beschreibung des Widerstandskoeffizienten. Um das Verhältnis ϑ anzunähern wird der von Garside und Al-Dibouni [345] definierte Ausdruck verwendet (Gleichung B.35 mit Gleichung B.36 bis B.38).

$$\vartheta = 0,5(P - 0,06Re + \sqrt{(0,06Re)^2 + 0,12Re(2Q - P) + P^2}) \quad (\text{B.35})$$

$$\alpha_s < 0,15: \quad Q = \alpha_g^2, 65 \quad (\text{B.36})$$

$$\alpha_s \geq 0,15: \quad Q = 0,8\alpha_g^1, 28 \quad (\text{B.37})$$

$$P = \alpha_g^4, 14 \quad (\text{B.38})$$

B.3.2. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von Wirbelschichten

Per Definition ist die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} die niedrigste Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase, bei der das Katalysatorbett in einen fluidisierten Zustand übergeht. Als erster Effekt tritt bei der Fluidisierung ein reduzierter Druckverlust auf, da die Strömungsgeschwindigkeit durch die Widerstandskraft dem hydrostatischen Druck aufgrund der Gewichtskräfte entgegen wirken. Wenn also die Widerstandskraft aufgrund von steigenden Strömungsgeschwindigkeiten zunimmt und die Gewichtskraft egalisiert, beginnt die Fluidisierung. Die Abstände zwischen den Partikeln nehmen in diesem Strömungszustand zu, während der Druckverlust über die Schicht konstant bleibt. Das Verhalten der Wirbelschicht in Aufbau und Ausbildung ist in Abbildung B.6 dargestellt.

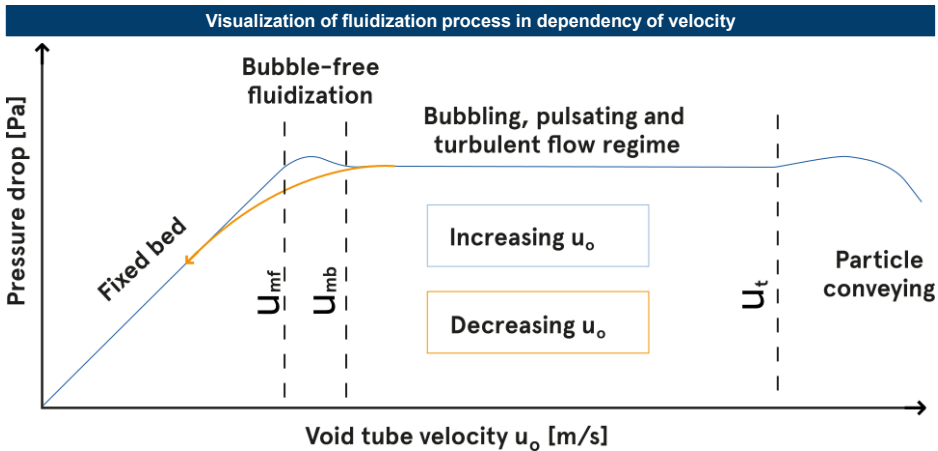


Abb. B.6.: Visualisierung der Fluidisierung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit, eigene Darstellung nach Schildhauer [346, S.7]

Bis zum Erreichen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit verhält sich das Katalysatorbett wie ein Festbett. In diesem Bereich wirken Reibungskräfte der Partikel und Adhäsionskräfte der Bewegung entgegen und unterdrücken diese. Sobald die Fluidisierung beginnt, bleibt der Druckverlust über einen weiten Bereich der Strömungsgeschwindigkeit konstant [347].

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} kann durch experimentelle Untersuchungen und der Schnittpunktberechnung zwischen Festbettverhalten und Druckverlust der Wirbelschicht bestimmt werden (Lockerungspunkt). Über ein Kräftegleichgewicht kann die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} auch analytisch hergeleitet werden [346, S.8 f.]. Die Gewichtskraft und die Auftriebskraft einer Querschnittsfläche können wie folgt in ein Verhältnis gesetzt werden (Gleichung B.39).

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = (\rho_s - \rho_g)g/(1 - \epsilon_{bed}) \quad (\text{B.39})$$

Auch an dieser Stelle kann mithilfe der Ergun Gleichung [78] der Druckverlust über ein Festbett bestimmt werden. Aus dem Einsetzen der Ergun-Gleichung in Gleichung B.39 folgt Gleichung B.40.

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 150 \frac{(1 - \epsilon)^2 \eta}{\epsilon^3 (\phi d_p)^2} u_0 + 1,75 \frac{(1 - \epsilon) \rho_g}{\epsilon^3 \phi d_p} u_0^2 \quad (\text{B.40})$$

Der Ansatz der Ähnlichkeitstheorie in Form von nicht dimensionalen Kennziffern liefert eine Abhängigkeit von der Reynoldszahl und der Archimedeszahl (B.42).

$$\frac{1,75}{\epsilon_{mf}^3 \phi} Re_{mf}^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \phi} Re_{mf} - Ar = 0 \quad (\text{B.41})$$

$$Ar = \frac{\rho \Delta \rho g L^3}{\eta^2} \quad (\text{B.42})$$

Die Bestimmung des Lückengrads am Lockerungspunkt ϵ_{mf} und der Spherizität ϕ mit der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit kann unter Umständen für experimentelle Untersuchungen schwierig sein. Daher wird empfohlen diese Größe durch empirische Korrelationen auf Basis von experimentellen Untersuchungen zu bestimmen. Für die Auslegung von Wirbelschichtreaktoren ist das Verhältnis U aus der vorliegenden Strömungsgeschwindigkeit u und der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} eine der wichtigsten Größen. Weitere wichtige Größen sind das Verhältnis aus Durchmesser und Höhe und Partikeleigenschaften. [346, S.9]

B.3.3. Partikeleigenschaften

Mit den zuvor beschriebenen Einflussgrößen zählen die Eigenschaften der eingesetzten Partikel als maßgeblich für die Ausbildung einer Wirbelschicht. Für die Ausbildung der Strömung sind gerade die Dichte und der Durchmesser der Partikel von besonderer Bedeutung. An dieser Stelle sollte zwischen verschiedenen Formen - wie folgt - unterschieden werden.

- Granulare Skala: Eigenschaften der einzelnen Partikel
- Verdichtete Skala: Zusammenfassung der Partikel ohne Lücken
- Übergeordnete Skala: Eigenschaften der Hauptphase in Zusammennahme der Partikel und des Lückengrades (Bulk)

An dieser Stelle ist es sicherlich hilfreich das Oberflächen zu Volumenverhältnis durch den entsprechenden Durchmesser anzugeben. Hierfür wird der sogenannte Sauterdurchmesser (Gleichung B.43) auf Basis der Partikeleigenschaften bestimmt [346, S.9].

$$\bar{d}_{Sauter} = \frac{6V_p}{S_p} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_{P,i}} \right)^{-1} \quad (\text{B.43})$$

Die in Wirbelschichtreaktoren eingesetzten Partikel werden durch die von Geldart eingeführte Klassifizierung in vier Gruppen eingeteilt [348]. Die Unterscheidung der Katalysatorpartikel erfolgt dementsprechend nach der vorliegende Größe bzw. Sauterdurchmesser und der Dichte der Partikel. Eine grafische Darstellung der Klassifizierung nach Geldart [348] ist in Abbildung B.7 zu sehen, wobei gleichzeitig die für die Synthese relevante Gruppierung (Geldart-B) hervorgehoben wird.

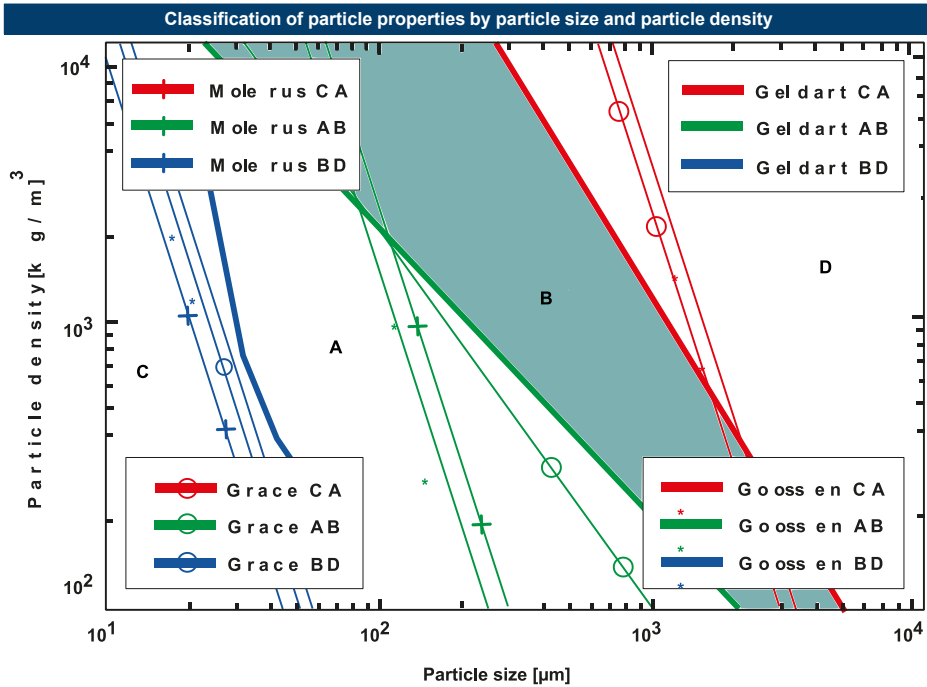


Abb. B.7.: Klassifizierung von Katalysatoreigenschaften nach Geldart [348], eigene Darstellung basierend auf der Arbeit von Schildhauer und Schillinger [346, S.10]

Die Wahl der Kategorie-B liegt in der typischen Anwendung dieser Partikel für heterogen katalysierte Prozesse begründet. zusätzlich wird durch diese Kategorie ein

repräsentativer Bereich mit deutlichen Größenänderungen abgedeckt. Die in Abbildung B.7 dargestellten Klassen werden mit ihren zugehörigen Eigenschaften von Tabelle B.5 genauer ausgeführt.

Tab. B.5.: Eigenschaften Partikelklassen nach Gledart [348], Zusammenstellung basiert auf Schildhauer und Schillinger [346, S.10 f.]

Klasse	Größe μm	Beschreibung
C [346, S.10]	<30	Sehr kleine Partikel mit großen Adhäsionskräften Fluidisierung schwierig Ausbildung von Festbettregionen Mechanische Mischung Feiner Staub
A [349]	30-100	Typisch für katalytische Prozesse (z.B. Cracking) Niedrige Adhäsionskräfte Homogene Fluidisierung mit großer Expansion Blasenbildung und Koaleszenz bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten
B [349]	100-800	Vernachlässigbare Adhäsionskräfte Snadförmig Sofortige Blasenbildung und Fluidisierung (Pulse möglich)
D [350]	>800	Typisch für heterogene Katalyse Große Partikel mit keinen Adhäsionskräften Intensive Blasenbildung Hohe Strömungsgeschwindigkeiten notwendig Geringe Oberflächen zu Volumenverhältnissen Einsatz in Verbrennungsprozesses

C. Anhang zu Kapitel 3: Literatur

Die Literaturanalyse überspannt alle Themenfelder dieser Arbeit und ist dementsprechend sehr divers ausgeführt. Aus diesem Grund ist auch der Anhang zu diesem breiten Kapitel sehr divers aufgestellt. Zunächst werden eher allgemeine Themen wie Preise, Spezifikationen und Technology-Readiness-Level erweitert aufgeführt. Im Abschnitt C.1 werden gegenwärtige Katalysatortechnologien und deren Wirkmechanismen detailliert betrachtet. Aufbauend auf den erweiterten Kenntnissen können anschließend die verschiedenen Reaktortechnologien übersichtlich mit ihren Charakteristiken beschrieben (Abschnitt C.1.3) und anschließend verschiedene kinetische Modellierungsansätze genau dargestellt werden (Abschnitt C.2). Es folgen eine Diskussion über die Modellierung von Zwischenphasenkräften für Mehrphasenströmungen (Abschnitt C.2.4) und erweiterte Informationen zur Prozesssimulation (Abschnitt C.2.5).

Der Marktpreis von Methanol in Europa ist über die vergangenen 6 Jahre (mit Ausnahme des Jahres 2016) relativ konstant bei knapp unter 400 €/t geblieben. Der Preisverlauf des mittleren Methanolpreises wird in Abbildung C.1 gezeigt.

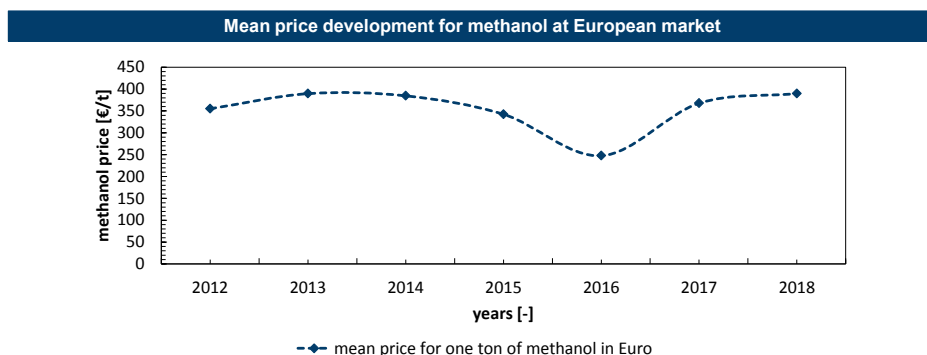


Abb. C.1.: Verlauf der gemittelten Methanolpreise auf dem europäischen Markt, eigene Darstellung mit Daten von Statista [127]

Der hier angegebene Preis liegt deutlich unterhalb der von vielen Autoren bestimmten Preise für erneuerbares Methanol aus CO_2 und H_2 , da der konventionelle Herstellungspfad über die Reformierung von Erdgas oder Kohle für die Herstellung von kommerziellen Methanol verwendet wird. Schemme [145, S.190] bestimmt Kosten von 1,89 €/L_{DE} für die Herstellung von Methanol. Umgerechnet mit den angegebenen Randbedingungen folgt ein Methanolpreis von ca. 1080 €/t für die Herstellung von

grünem Methanol, was mehr als einer Verdopplung des kommerziellen Preises entspricht.

Neben dem Marktpreis von Methanol ist auch der Preis für weitere Materialien wie z. B. Palladium, welches in Membranen eingesetzt werden kann, von Bedeutung. Abbildung C.2 zeigt die Preisentwicklung für Palladium und Silber von 2018 bis 2019.

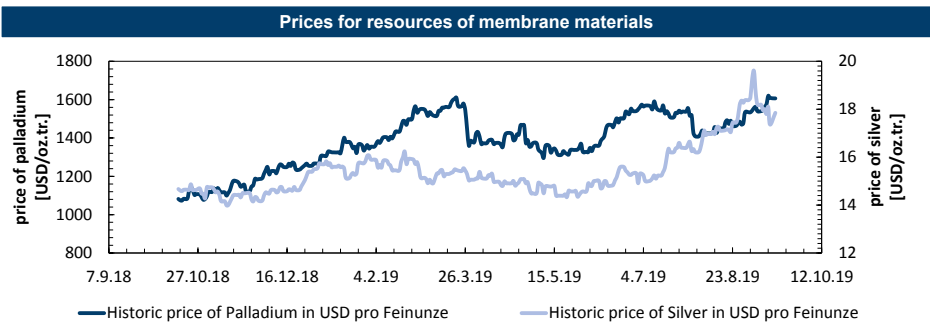


Abb. C.2.: Entwicklung der Rohstoffpreise (Schlusspreise) von Palladium und Silber, eigene Darstellung mit Daten von finanzen.net [351], [352]

Die Diskussion der eingesetzten Technologien für die CO₂-basierte Methanolsynthese nutzt die Einstufung der Reifegrade das von der EU-Kommission adaptierte Konzept der Technology-Readiness-Level (TRL) [353, S.29]. Nachstehend sind zur Veranschaulichung die einzelnen TRL-Level in Abbildung C.3 dargestellt [354, S.4].

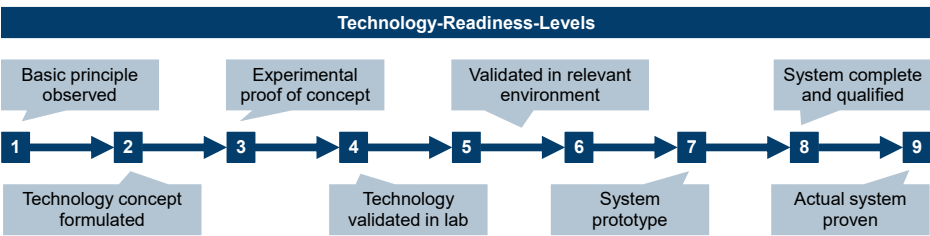


Abb. C.3.: Visualisierung der verschiedenen Technology-Readiness-Level, eigene Darstellung nach [353, S.29] und [354, S.4]

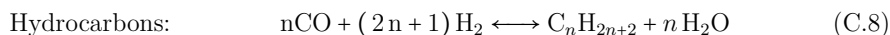
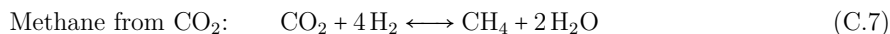
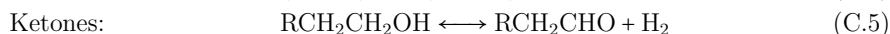
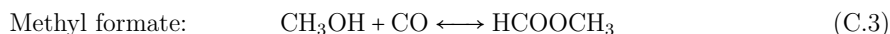
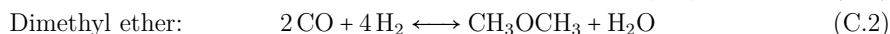
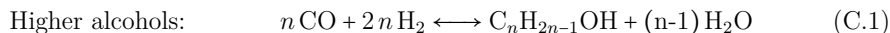
Für den weltweiten Handel von Methanol (Marktdaten siehe oben oder in Kapitel 3.1.2) gilt die IMPCA-Norm als das bedeutendste Regelwerk, was die Produktqualität bzw. Einstufung von Methanol angeht. In Tabelle C.1 sind zusätzlich verschiedene Grenzwerte aus alternativen Regelwerken aufgeführt um ein vollständiges Bild der Regularien abzubilden.

Für die Synthese gilt es also Verunreinigungen, welche z. B. durch die Bildung von Nebenprodukten entstehen können, möglichst zu unter Drücken bzw. durch eine geeignete Nachbehandlung vom gewünschten Produkt zu trennen. Nachfolgend werden

Tab. C.1.: IMPCA Referenzspezifikationen, eigene Darstellung nach [136, S.2]

Test	Einheit	Methode	Grenzwert
Reinheit (trocken)	% w/w	IMPCA 001-14	Min 99.85
Aceton	mg/kg	IMPCA 001-14	Max 30
Ethanol	mg/kg	IMPCA 001-14	Max 50
Colour	Pt-Co	ASTM D1209-11	Max 5
Wasser	% w/w	ASTM D1064-12	Max 5
Chloride Cl^-	mg/kg	IMPCA 002-98	Max 0.5
Schwefel	mg/kg	ASTM D 3961-98	Max 0.5
Kohlenwasserstoffe		ASTM D 1722-09	Pass test

mögliche Reaktionsgleichungen für die Bildung von Nebenprodukten bei der Methanolsynthese nach Kung [148, S.57/58] aufgelistet.



C.1. Katalysatortechnologie

Methanol ist eine weltweite Basischemikalie, welche in großen Mengen produziert wird. Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass viele verschiedene Hersteller Katalysatoren für den Einsatz in der Methanolsynthese anbieten. Tabelle C.2 gibt einen groben Überblick über verschiedene auf dem Markt erhältliche Katalysatoren mit ihren spezifischen Zusammensetzungen.

Dieser grobe Überblick kann als Einsteig in die folgenden Katalysatorbetrachtungen genutzt werden, welche noch wesentlich tiefer in die auftretenden Wirkmechanismen eingeht.

C.1.1. Reaktionsmechanismus am Katalysator

Die Kristallstruktur des Cu besitzt sensitiven Einfluss auf die Hydrierung von CO und CO_2 [356]. Es herrscht in der wissenschaftlichen Gemeinschaft keine Einigkeit über die Rolle von Cu und ZnO als Promoter und Supporter für die Hydrierung. Bozzano

Tab. C.2.: Zusammensetzung von verschiedenen industriellen Katalysatoren, unverändert entnommen aus Pirola [42, S.62] und Patentdaten aus [355, S.3]

Hersteller	Cu [wt.%]	Zn [wt.%]	Al [wt.%]	Rest
Johnson Matthey	20-35	15-50	4-20	MG
IFP	45-70	15-35	4-20	Zr-2-18
BASF	38,5	48,8	12,9	SE Oxide-5
Shell	71	24	12	
Süd Chemie	65	22	31	
DuPont	50	19	17	
United Catalysts	62	21	17	
Haldor Topsoe MK-121	>55	21-25	8-10	
Mitsubishi Gas	63,6	33,4	3	
Lonza	40	20		Zr(40)
AIST, RITE	45,2	27,1	4,5	Zr(22,6), Si(0,6)
YYK Coporation	76,3	11	12,7	

et al. [40] führen in ihrem Review aus, dass sowohl in ZnO aufgelöster Cu als auch metallischer Cu dispergiert auf der Oberfläche von ZnO für die Hydrierung von CO₂ und CO verantwortlich sind. Aus den Arbeiten von Porosoff et al. [356], Behrens et al. [69] und Yoshihara et al. [357] ist erkenntlich, dass keine Einigkeit über die Aktivität von kristallinem Cu bezüglich der in der Methanolsynthese auftretenden Molekülen (hier: vorwiegend CO und H₂) besteht. Vollbrecht [67] stellt fest, dass zusätzlich zur Verteilung der aktiven Zentren auch die Morphologie des Katalysators, welche sich mit dem Oxidationszustand ändert, für die Charakterisierung des Katalysators von Bedeutung ist. Porosoff et al. [356] und Behrens et al. [69] zeigen in ihren Arbeiten, dass die Katalysatoraktivität quasi-linear mit der zugänglichen Fläche von metallischem Cu korreliert. Widersprüchliche Ergebnisse sind bei Fujitani et al. [358] und Ostrovskii et al. [359] zu finden, wobei in diesen Arbeiten ZnO und weniger dispergiertes Cu als aktives Zentrum für die Hydrierung von CO₂ angesehen wird.

Für die Entwicklung von neuen, verbesserten Katalysatoren ist die Kenntnis der Bildungsmechanismen von Zwischenprodukten im detaillierten Reaktionsschema (Einzelschritte) unbedingt notwendig. Ansatzpunkt ist hier die Bildung wichtiger Zwischenprodukte durch den Katalysator zu fördern, sodass die gesamte Umwandlungskette von diesem stabilisierten Zwischenprodukt profitiert [356]. Auch bei den Zwischenprodukten herrscht keine Einigkeit in der wissenschaftlichen Gemeinschaft. So schlussfolgern Uzunova et al. [360] in ihrer Arbeit, dass Carboxylgruppen (*engl. carboxyl*), Ameisensäure (*engl. formic acid*) oder Formaldehyd wichtige Zwischenprodukte sind. Diesem Punkt steht die Arbeit von Fujitani et al. [361] entgegen, die Formiat (*engl. formate*) als wichtiges Zwischenprodukt auf ZnO identifiziert. Durch die Studien von Porosoff et al. [356], welche die Bildung von Zwischenprodukten mittels der DFT-Methodik (*energy density function*, DFT) untersucht haben, wird die Bildung von

Hydrocarboxylgruppen und Dioxomethylen ausgewiesen.

Es ist nicht überraschend, wenn die Bildung der Zwischenprodukte umstritten ist, dass auch die Abbildung der globalen Bruttoreaktionsgleichungen für die Methanolsynthese nicht einheitlich angenommen wird. So sind Studien veröffentlicht, welche die Hydrierung von CO und CO₂ nur einer der beiden Kohlenstoffträger zuordnen und für die Umwandlung der anderen Spezies die Wasser-Gas-Shift (*engl. water-gas-shift*, WGS) bzw. die Reverse-Wasser-Gas-Shift (*engl. reverse-water-gas-shift*, rWGS) Reaktion verantwortlich machen [40], [356]. Dies spiegeln die kinetischen Modelle für die Methanolsynthese von z. B. Graaf et al. [1, S.224] und Bussche-Froment [2] ebenfalls wider.

Offensichtlich bestehen in der Katalysatorforschung zur Methanolsynthese noch einige offene Fragen, und aus diesem Grund ist die Katalysatorforschung auch als hochgradig experimentell einzustufen. Verbesserungen der Katalysatoren können u. a. durch Aspekte der Präparationsmethodik, des strukturellen Aufbaus und der Katalysatorform erzielt werden. Diese beiden Aspekte werden aufgrund der geringen Relevanz für die Modellierung dieser Arbeit im Anhang unter Kapitel C.1 detailliert diskutiert.

C.1.2. Katalysatordeaktivierung

Als thematischer Abschluss zur Literatur im Bereich der Katalysatorentwicklung und -eigenschaften sind die Mechanismen der Katalysatordeaktivierung darzustellen. Mit Katalysatordeaktivierung ist in diesem Zusammenhang der Leistungs- bzw. Aktivitätsverlust von Katalysatoren über die genutzte Betriebszeit gemeint. Mögliche Mechanismen für diese Deaktivierung können u. a. thermisches Sintern und Katalysatorvergiftung sein.

Katalysatorvergiftung beschreibt den Adsorptionsprozess von Schadstoffen an den aktiven Zentren von Katalysatoren. Durch die Anlagerungen dieser Schadstoffe werden Oberflächenbereiche am Katalysator blockiert und somit die Leistung des Katalysators reduziert. Die wichtigsten Schadstoffe für CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren sind Schwefel- und Chlorverbindungen. Im Fall der Chlorverbindungen kann nicht nur die Anlagerung an die Oberfläche die Leistung reduzieren, sondern es können auch durch die Wechselwirkung der Katalysatorgifte mit dem Katalysator hervorgerufene morphologische Veränderungen auftreten [362]. Bozzano et al. [40] geben als Grenze für die Konzentration an Schwefel- und Chlorverbindungen im Frischgasstrom zwischen 1 und 5 ppm an. Typischerweise werden die Eingangsströme der Synthese, die aus der Reformierung stammen, einer Feinwäsche unterzogen, sodass in den meisten Fällen nur das thermische Sintern als Katalysatordeaktivierung von Bedeutung ist [40]. Dem schließt sich der Referenzraum dieser Arbeit an. Da sowohl die Elektrolyse (AEL: 99,8 vol.-% [363]) als auch die CO₂-Abtrennung (99,98 vol.-% [247]) hoch reine Edukte bereitstellen können, ist mit einer Katalysatorvergiftung aufgrund von Verunreinigungen für die CO₂-basierte Methanolsynthese nicht zu rechnen.

Das **thermische Sintern** bedeutet im Fall der Methanolsynthese die Ausbildung und Agglomeration von Cu-Kristallen an der Oberfläche des Katalysators, was eben-

falls zu einer morphologischen Veränderung und Reduktion der aktiven Oberfläche führt. Eine geringere Aktivität des Katalysators folgt schließlich aus einer verkleinerten Oberfläche und einer geringeren Zahl an aktiven Zentren. Tohji et al. [364] stellen in ihrer Arbeit fest, dass der klassische Sinterprozess bei Temperaturen von ca. 230 °C beginnt. Dies ist deutlich höher als die sogenannte Huttig-Temperatur von ca. 134 °C. Die Huttig-Temperatur beschreibt die unterste Temperatur bei der Diffusion und Ablösung der Oberflächenatome stattfinden [40]. Die Zusammensetzung des Eduktgases kann ebenfalls auf den Prozess des thermischen Sinterns einwirken. Sun et al. [365] zeigen die Unterschiede zwischen reduzierenden Eduktströmen, die reich an CO sind und oxidierenden Eduktströmen, welche vorwiegend reich an CO₂ sind, auf. Es wird festgestellt, dass gerade CO das Sintern der Katalysatoren beschleunigt, während ein solcher Effekt nicht für CO₂ nachgewiesen werden konnte. Es ist also an dieser Stelle zu schlussfolgern, dass die Katalysatoren mit einem CO₂-reichen Eduktstrom deutlich höhere Haltbarkeiten erreichen als in der konventionellen Methanolsynthese.

Präparationsmethodik des Katalysators

Kleine Veränderungen in der Präparationsmethodik der Katalysatoren können mitunter zu großen Veränderungen in der Aktivität führen. Innovative Präparationsmethodiken können in diesem Zuge konventionelle Methodiken - wie z. B. die gemeinsame Fällung oder Abscheidung (*engl. co-precipitation*) und Impregnierung [130] - ersetzen. Die Zersetzung von Malachit-(Cu,Zn)-Ammoniak-Verbindungen durch eine Kalzinierung verbessert die Verteilung von Cu durch die Bildung von homogenen Kristallen aus CuO und ZnO, was zu einer Verbesserung der Aktivität führt [366], [367]. Im Anhang dieser Arbeit ist in Abbildung C.4 eine RE-Mikroskopaufnahme von CuO- und ZnO-Kristallen auf der keramischen Grundstruktur gegeben. Kowalik et al. [368] zeigen in ihrem Vergleich verschiedener Präparationsmethodiken, dass durch diese Methodik die größten Oberflächen geschaffen werden können. Eine weitere Methodik ist die sogenannte Verbrennungssynthese (*engl. sol-gel combustion synthesis*), bei der mit Glycin als Markierungsmittel (*engl. tracer*) gearbeitet wird. Über diese Methodik kann das gewünschte stöchiometrische Verhältnis zwischen den Katalysatorelementen präzise eingestellt und gleichzeitig bei niedrigen Kosten gearbeitet werden. Die gewünschten Eigenschaften des Katalysators lassen sich auf diese Weise in einem spezifizierten Bereich einstellen [130]. Durch die Zugabe von CO₂ in der Präparationsmethodik der Fällung kann Einfluss auf die Porengröße und das Anwachsen kleinerer Partikel genommen werden [369].

Einflüsse des Katalysatoraufbaus

Dieses Unterkapitel beleuchtet die Einflüsse der Dotierung (*engl. Promoter*), der Trägerstrukturen (*engl. Support*) und der Form von Katalysatoren für die Methanolsynthese.

Die Hauptaufgabe der **Dotierung** ist es, die Selektivität und die Aktivität einer bestimmten Reaktion zu verbessern. Für diese Verbesserungen gibt es verschiedene

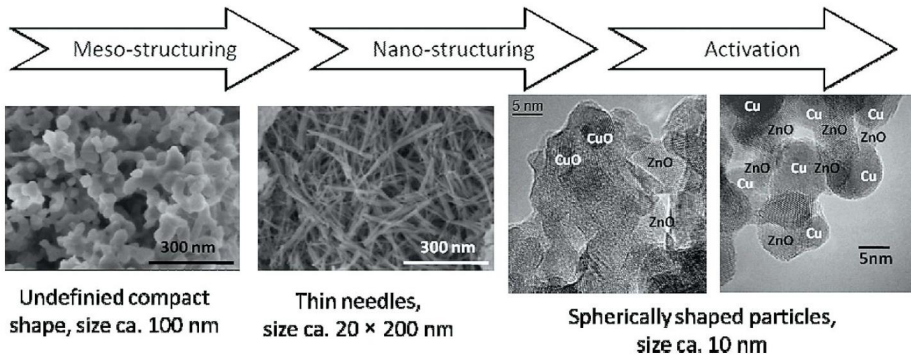


Abb. C.4.: Darstellung der Vorbereitungsmethodik für Katalysatoren der Methanolsynthese, Darstellung unverändert entnommen aus Behrens et al. [370]

Ansätze. So kann z. B. die Trägerstruktur um Zr erweitert werden, was zu einem Verbund aus Cu/Zn/Al/Zr führt und die Kristallbildung von Cu reduziert [371]. Die Zugabe von Au führt ebenfalls zu einer gesteigerten Selektivität bei Cu-basierten Katalysatoren [372], wohingegen die Dotierung mit La die Oberfläche vergrößert und somit die Aktivität des Katalysators verbessert [130]. Ambivalent zeigt sich die Zumischung von CeO_2 bei den genannten Katalysatoren in der Arbeit von Bonura et al. [373], da sich zwar die Selektivität verbessert, aber die Aktivität des Katalysators abnimmt. Zhang et al. [374] zeigen, dass der typische Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysator durch die Dotierung mit verschiedenen Oxiden wie SiO_2 , TiO_2 und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ erhöhte Umsätze und Ausbeuten bereitstellen kann. ZrO_2 und Ga_2O_3 verändern die spezifische Oberfläche der Katalysatoren und erhöhen somit die spezifische Aktivität - bezogen auf die Cu-Menge - genauso wie die Stabilität des Katalysators [130].

Die **Trägerstrukturen** dienen in der Katalysatorsynthese dazu, die Verteilung und die Kristallbildung von Cu zu verbessern. Aus diesem Grund sind die Trägerstrukturen von besonderer Bedeutung für die Einstellung und Verbesserung der Katalysatorleistungsfähigkeit [130]. Maniecki et al. [375] führten Experimente mit unterschiedlichen, keramischen Trägerstrukturen wie z. B. CrAl_3O_6 , FeAlO_3 , ZnAl_2O_4 durch. Aus diesen Experimenten kann geschlossen werden, dass ZnAl_2O_4 die beste Selektivität und Aktivität zeigt, wobei FeAlO_3 besonders förderlich auf die WGS-Reaktion einwirkt.

Die **Katalysatorform** hat grundlegend die Aufgabe, möglichst große Flächen für den Kontakt zwischen Edukten und Katalysator bereitzustellen, aber auch gleichzeitig einen möglichst geringen Druckverlust beim Durchströmen des Katalysators aufzuweisen. Für Festbettreaktoren sind die verschiedensten Formen denkbar. Aus dem Automotiv-Bereich sind monolithische Katalysatoren mit niedrigem Druckverlust und großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen bekannt [376]. Diese grundlegenden Eigenschaften werden durch die Simulationen von Arab et al. [218] auch für die Methanolsynthese nachgewiesen. Aus diesem Grund wird für sehr hohe Raumgeschwindigkeiten (*engl. gas hourly space velocity, GHSV*) größer als 25.000 h^{-1} ein mo-

nolithischer Katalysator empfohlen. Bei niedrigen GHSV werden klassische Festbettreaktoren aufgrund ihrer Simplizität befürwortet. An et al. [377] zeigen, dass durch den Einsatz von faserförmigen Katalysatoren die Ausbeute gesteigert werden kann. Bao et al. [378] führen diesen Ansatz weiter, indem Cu/TiO₂ Schichten im Nano-Maßstab für eine große Oberfläche synthetisiert werden. Deerattrakul et al. [379] haben experimentell nachgewiesen, dass durch eine Trägerstruktur mit reduzierten Graphenoxid-Nanoschichten (*engl. reduced graphene oxide nanosheets*) die Katalysatorleistung für die Hydrierung von CO₂ verbessert werden kann.

C.1.3. Charakterisierung von Reaktoren und alternativen Reaktorkonzepten

In diesem Abschnitt des Anhangs werden zunächst die aus dem Hauptteil bekannten Vor- und Nachteile der in der Literaturanalyse gezeigten Synthesereaktoren gegenübergestellt. In der Reihenfolge des Hauptteils werden zunächst quasi-adiabatische Reaktoren untersucht. Dementsprechend fasst Tabelle C.3 die entnommenen Leistungsdaten, bzw. die Vor- und Nachteile der quasi-adiabaten Reaktoren (QR, ARC, KSR, CMD und MRF-z) zusammen.

Der zweite große Teil der Methanolsynthesereaktoren kann als quasi-isotherm charakterisiert werden. Aus der Literaturanalyse sind der LR, der MSC, der LIR und der IMC bekannt (siehe Kapitel 3.1.5.2). In Analogie zu den Ausführungen der quasi-adiabaten Reaktoren stellt Tabelle C.4 die spezifischen Eigenschaften der quasi-isothermen Reaktoren zusammen.

Als abschließender Vergleich werden nun die Vor- und Nachteile der Blasensäulenreaktoren in allgemeiner Form den Vor- und Nachteilen der Festbettreaktoren gegenübergestellt. Die Ausführungen sind grundsätzlich den Arbeiten von Deckwer [89] und Hiersig [380] entnommen und in Tabelle C.5 eingetragen.

In der Literatur werden weitere Reaktorkonzepte zu den bereits dargestellten Reaktortechnologien diskutiert. Im folgenden werden die verschiedenen Reaktorkonzepte kurz beschrieben und dann abschließend für die Auswahl dieser Arbeit bewertet.

Wang et al. [381] weisen auf die Möglichkeit hin, durch den Einsatz von **Plasma** die Reaktionsbedingungen der Methanolsynthese auf Umgebungsbedingungen zu verschieben. Somit wird eine alternative Prozessführung aufgezeigt. Die Reaktorleistung ist allerdings mit einer Ausbeute von 11,3 % und einer Selektivität von 53 % weiter unter dem Niveau konventioneller Technologien.

Die Integration von erneuerbaren Energien in den Syntheseprozess von Methanol kann nicht nur über die Verwendung von erneuerbarem Wasserstoff erfolgen, sondern auch durch z. B. direkte Nutzung der solaren Einstrahlung. In diesen sogenannten **photokatalytischen** Prozessen wird die solare Einstrahlung auf den Katalysator konzentriert und somit unter atmosphärischem Druck die sonst bei diesen Bedingungen sehr hohe Aktivierungsenergie überwunden. [382] Wang et al. zeigen einen deutlich verbesserten Katalysator für die Prozessführung mit einer Selektivität von über 50 %, sowie Produktivitäten von ca. 50 - 100 $\mu\text{mol}/(g_{\text{cat}}h)$. [383] Weitere pho-

Tab. C.3.: Übersicht über die Vor- und Nachteile verschiedener quasi-adiabatischer Reaktorkonzepte

Konzept	Vorteile	Nachteile
QR	Einfachheit Zuverlässigkeit	Kapazität von ca. 3000 t/d Ungleiche Strömungsverteilung Cold/Hotspots Komplexe Prozessführung Gleichgewichtslage
ARC	Verbessertes Verteilungssystem Um 20 % erhöhte Kapazität	Wie Standard-QR
KSR	Verbessertes Verteilungssystem Verbesserter Druckverlust Dünnere Wände Kapazität von ca. 10000 t/d	Serienschaltung von Reaktoren Wärmetauscher zwischen den Stufen Zusätzlicher Katalysator im Dom
CMD	Gleichmäßige Strömung Erhöhte Umwandlung	Komplexes Design Axiale Verteilung kritisch
MRF-Z	Radiale Strömung Aktive Zwischenkühlung 30 % weniger Katalysator Lebenzeit Katalysator Temperaturkontrolle Scale-Up durch größere Höhen Kapazität von ca. 7000 t/d	Komplexes Design Axiale Verteilung kritisch

tokatalytische Experimente wurden von Rechberger et al. [384] unternommen. Lichtdurchlässige Nanopartikel wurden dabei zu einer Receiverstruktur mit hoher Porosität zusammengesetzt.

Mincer et al. [385] zeigen, dass auch auf biologischem Weg **Algen** durch verschiedene Arten von Plankton zu Methanol umgewandelt werden können. Die Produktivität dieser biologischen Route ist allerdings nicht mit dem chemisch katalytischem Wege vergleichbar.

Bos et al. [386] versuchen durch geschickte Einstellung des Temperaturprofils im Synthesereaktor die thermodynamischen Limitierungen der Methanolsynthese zu verschieben, indem partiell Wasser und Methanol auskondensiert wird. Auf diese Weise ist eine externe Rückführung nicht notwendig. Experimentell wurden Umsätze und Selektivitäten von über 99.5 % nachgewiesen. Drücke müssen über 100 bar erreichen und niedrige Temperaturen von ca. 200 °C sind gefordert. Das **Liquid-Out Gas-In**-Konzept wird allerdings als energieineffizient bewertet. Ein verbessertes Reaktorkonzept wurde vorgestellt, welches die interne Rezyklierung reduziert sowie die Temperaturverteilung verbessert. Aufbauend auf den experimentell bestimmten Er-

Tab. C.4.: Übersicht über die Vor -und Nachteile verschiedener quasi-isothermer Reaktorkonzepte

Konzept	Vorteile	Nachteile
Air Liquid (LR)	Optimales Temperaturprofil Wenig Nebenprodukte Wärmeintegration Kosten Katalysatorlebenszeit 1 bzw. 2 Stufen	Limitierte Kapazität Mehrfachinvestition
Mitsubishi Superconverter (MSC)	Interne Vorwärmung Temperaturprofil Höhere Reaktionsraten	Bauvolumen
Linde Isothermal Reaktor (LIR)	Rohrbündelwärmeübertrager Axiale Belastung Geringerer Energieverbrauch Höhere Produktivität Kapazität 4000 t/d	Komplexes Design Komplexe Beladung
Casale SA. Isothermal Methanol Converter (IMC)	Temperaturkontrolle Druckverlust Lebenszeit Einfache Konstruktion Sehr hohe Kapazitäten	Kühlung (radial)

Tab. C.5.: Vor -und Nachteile von Blasensäulenreaktoren (SBCR) in der Verfahrenstechnik, zusammengefasst nach Deckwer [89] und Hiersig [380]

Vorteile	Nachteile
Einfache Konstruktion ohne mechanisch bewegte Bauteile	Flüssigkeitsseitige Stofftransportlimitierungen
Hohe Wärmeübergangskoeffizienten	Lange Verweilzeit der Flüssigphase
Einheitliches Temperaturprofil bei exothermen Reaktionen	Kurze Verweilzeit in der Gasphase
Gleichförmige Verteilung des Feststoffs beim Drei-Phasen-Betrieb	Komplexe Hydrodynamik
	Schwierigkeiten bei der Maßstabsvergrößerung

gebissen wurde ein eindimensionales Reaktormodell entwickelt. [387]

Insgesamt liegt nach den oben stehenden Ausführungen die Schlussfolgerung nahe, dass die gezeigten alternativen Reaktorkonzepte als teilweise hochgradig experimentell

einzustufen sind. Des Weiteren sind oftmals sehr geringe Leistungskennzahlen aus den Veröffentlichungen extrahiert worden, sodass diese Reaktorkonzepte zu mindestens aktuelle einem Vergleich mit konventionellen Reaktoren nicht standhalten können. Aus diesen Gründen finden diese Reaktorkonzepte keine weitere Verwendung in dieser Arbeit.

C.2. Kinetische Modellierung der Methanolsynthese

Für die kinetische Modellierung der Methanolsynthese sind in den vergangenen Jahrzehnten viele verschiedene Modellierungsansätze entwickelt worden. Eine Zusammenfassung der kinetischen Modelle gibt Tabelle C.6, welche von Bozzano et al. [40] entnommen ist und um das Modell von Seidel et al. [3] erweitert wird.

Tab. C.6.: Überblick zu kinetischen Modellen der Methanolsynthese, reproduziert und erweitert auf Basis von Bozzano et al. [40]

Autor	Jahr	Basis	Bedingungen
Leonov et al.	1973	CO	4-4.5 MPa, 493-533 K
Rozovskii et al.	1977	CO ₂	
Schermuly & Luft	1977	CO	2-8 MPa, 483-538 K
Denise & Sneed	1982	CO+CO ₂	
Klier et al.	1982	CO+CO ₂	7.5 MPa, 498-523 K
Monnier et al.	1984	CO	
Bardet et al.	1984	CO+CO ₂	
Chincen et al.	1984	CO ₂	
Villa et al.	1985	CO	
Liu et al.	1985	CO+CO ₂	
Seyfert & Luft	1985	CO	8-14 MPa, 503-538 K
Dybkjaer	1985	CO ₂	N.A.
Agny & Takoudis	1985	CO	0.3-1.5 MPa, 523-563 K
Takawara & Ohsugi	1987	CO	4-9.5 MPa, 488-574 K
Chincen et al.	1987	CO+CO ₂	
Graaf et al.	1988	CO+CO ₂	1.5-5 MPa, 483-518 K
Shack et al.	1989	CO+CO ₂	
McNeil et al.	1989	CO+CO ₂	2.9/4.4 MPa, 513 K
Skrzypek et al.	1991	CO ₂	3-9 MPa, 460-550 K
Askgaard et al.	1995	CO ₂	0.1-0.4 MPa, 483-563 K
Vanden Bussche & Froment	1996	CO ₂	1.5-5.1 MPa, 453-553 K
Kubota et al.	2001	CO ₂	4.9 MPa, 473-548 K
Setic & Levec	2001	CO ₂	3.4-4.1 MPa, 473-513 K
Rozovskii & Lin	2003	CO+CO ₂	5.2 MPa, 513 K
Lim et al.	2009	CO+CO ₂	5 MPa, 523-553 K
Grabow & Mavrikakis	2011	CO+CO ₂	
Park et al.	2014	CO+CO ₂	5-9 MPa, 503-613 K
Seidel et al.	2018	CO+CO ₂	3-6 MPa, 502-533 K

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle sind in Tabelle C.6 hervorgehoben. Es findet zusätzlich eine Unterscheidung zwischen den betrachteten Synthesen auf Basis von CO und CO₂ statt. Zusätzlich sind in Tabelle C.6 auch die gewählten Betriebsbedingungen für die experimentellen Untersuchungen der Modelle eingetragen.

Im Folgenden werden nun die drei ausgewählten kinetischen Modelle von Graaf [1], Bussche and Froment [2] und Seidel et al. [3] mit allen Gleichungen und Parametern wider gegeben.

C.2.1. Kinetisches Modell nach Graaf

$$r_1 = k_{T,CO} K_{ads,CO} (f_{CO} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{K_{f,CO}} \frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^{\frac{1}{2}}}) \Theta_{s1} \Theta_{s2} \quad (C.9)$$

$$r_2 = k_{T,CO_2} K_{ads,CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{K_{f,CO_2}} \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^{\frac{3}{2}}}) \Theta_{s1} \Theta_{s2} \quad (C.10)$$

$$r_3 = k_{T,rWGS} K_{ads,CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{1}{K_{f,rWGS}} f_{CO} f_{H_2O}) \Theta_{s1} \Theta_{s2} \quad (C.11)$$

$$k_{T,i} = A_i e^{\frac{B_i}{RT}} \quad (C.12)$$

$$\Theta_{s1} = \frac{1}{1 + K_{ads,CO} f_{CO} + K_{ads,CO_2} f_{CO_2}} \quad (C.13)$$

$$\Theta_{s2} = \frac{1}{\sqrt{f_{H_2}} + \frac{K_{ads,H_2O}}{\sqrt{K_{ads,H_2}}} f_{H_2}} \quad (C.14)$$

$$K_{ads,CO} = A_{ads,CO} e^{\frac{B_{ads,CO}}{RT}} \quad (C.15)$$

$$K_{ads,CO_2} = A_{ads,CO_2} e^{\frac{B_{ads,CO_2}}{RT}} \quad (C.16)$$

$$\frac{K_{ads,H_2O}}{\sqrt{K_{ads,H_2}}} = A_{ads,H_2O/H_2} e^{\frac{B_{ads,H_2O/H_2}}{RT}} \quad (C.17)$$

$$\log_{10}(K_{f,CO}) = \frac{5139}{T} - 12.621 \quad (C.18)$$

$$\log_{10}(K_{f,rWGS}) = \frac{-2073}{T} + 2.029 \quad (C.19)$$

$$K_{P,CO_2} = K_{f,CO} K_{P,rWGS} \quad (C.20)$$

Tab. C.7.: Parameterisierung des kinetischen Modells nach Graaf [1]

Parameter	Einheit	Wert
A_{CO}	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{sm}^3 \text{bar}^{1.5}}\right]$	4.89E+07
A_{CO_2}	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{sm}^3 \text{bar}^{1.5}}\right]$	1.09E+05
A_{rWGS}	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{sm}^3 \text{bar}}\right]$	9.64E+11
B_{CO}	[J/mol]	-112000
B_{CO_2}	[J/mol]	-87500
B_{rWGS}	[J/mol]	-152900
$A_{ads,CO}$	[bar ⁻¹]	2.16E-05
A_{ads,CO_2}	[bar ⁻¹]	7.05E-07
$A_{ads,H_2O/H_2}$	[bar ^{-0.5}]	6.37E-09
$B_{ads,CO}$	[J/mol]	46800
B_{ads,CO_2}	[J/mol]	61700
$B_{ads,H_2O/H_2}$	[J/mol]	8400

C.2.2. Kinetisches Modell nach Bussche und Froment

$$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K^*)(p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2})(p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})^3} \quad (C.21)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K^*_3 (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2})(p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})} \quad (C.22)$$

Tab. C.8.: Parameterisierung des kinetischen Modells nach Bussche und Froment [2]

Parameter	Bezug	Wert
$\sqrt{K_{H_2}}$	A*	30,82
	B	17,197
K_{H_2O}	A*	558,17
	B	124,119
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	A*	3.453,38
	B	-
$k'_{5a} K'_2 K_3$	A*	7.070,34
$K_4 K_{H_2}$	B	36.696
k'_1	A*	1,65
	B	-94.765

C.2.3. Kinetisches Modell nach Seidel

$$r_1 = k_{T,CO} p_{CO} p_{H_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{f,CO}} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}^2 p_{H_2}}\right) \Theta_{s_1} \Theta_{s_3}^4 \quad (C.23)$$

$$r_2 = k_{T,CO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^2 \left(1 - \frac{1}{K_{f,CO_2}} \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{CO_2}^3 p_{H_2}}\right) \Theta_{s_2}^2 \Theta_{s_3}^4 \quad (C.24)$$

$$r_3 = k_{T,rWGS} p_{CO} \left(1 - \frac{1}{K_{f,rWGS}} \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2}^3 p_{H_2}}\right) \Theta_{s_1} \Theta_{s_2} \quad (C.25)$$

$$k_i = e^{A_i - B_i \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)} \quad (C.26)$$

$$\Theta_{s_1} = (1 - \phi_{trans}) \frac{1}{1 + K_{ads,CO} p_{CO} + K_{ads,CH_3OH,s1} p_{CH_3OH} + K_{ads,CO_2,s1} p_{CO_2}} \quad (C.27)$$

$$\Theta_{s_2} = \phi_{trans} \frac{1}{1 + \frac{K_{ads,H_2O} K_{ads,O}}{K_{ads,H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_{ads,CO_2,s2} p_{CO_2} + K_{ads,CH_3OH,s2} p_{CH_3OH} + K_{ads,H_2O} p_{H_2O}} \quad (C.28)$$

$$\Theta_{s_3} = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{ads,H_2} p_{H_2}}} \quad (C.29)$$



$$\sum_{i=0}^N s_{1,i} + \sum_{j=0}^M s_{2,j} = 1 \quad (C.32)$$

$$\phi_{trans} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_0}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1 - \sqrt{K_{p,s1} K_{p,s2} \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O} p_{CO_2}}}}{1 + \sqrt{K_{p,s1} K_{p,s2} \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O} p_{CO_2}}}}\right) \quad (C.33)$$

$$K_{p,s1} = \exp \frac{-\Delta G_1}{RT} \quad (C.34)$$

$$K_{p,s2} = \exp \frac{-\Delta G_2}{RT} \quad (C.35)$$

$$\log_{10}(K_{f,CO}) = \frac{5139}{T} - 12.621 \quad (C.36)$$

$$\log_{10}(K_{f,rWGS}) = \frac{-2073}{T} + 2.029 \quad (C.37)$$

$$K_{f,CO_2} = K_{f,CO} K_{f,rWGS} \quad (C.38)$$

Tab. C.9.: Parameterisierung des kinetischen Modells nach Seidel et al. [3]

Parameter	Einheit	Wert
A_{CO}	[-]	-4.7636
A_{CO_2}	[-]	-3.4112
A_{rWGS}	[-]	-5.7239
B_{CO}	[-]	26.1883
B_{CO_2}	[-]	3.447
B_{rWGS}	[-]	23.4744
$\sqrt{K_{ads,CO}}$	[bar ⁻¹]	0.1470
$K_{ads,CH_3OH,s1}$	[bar ⁻¹]	0
$\sqrt{K_{ads,CO_2,s1}}$	[bar ⁻¹]	0
$\frac{K_{ads,H_2O}K_{ads,O}}{K_{ads,H_2}}$	[bar ⁻¹]	34.9226
$\sqrt{K_{ads,CO_2,s2}}$	[bar ⁻¹]	0.04712
$K_{ads,CH_3OH,s2}$	[bar ⁻¹]	0
$\sqrt{K_{ads,H_2}}$	[bar ^{-1/2}]	1.1665
K_{ads,H_2O}	[bar ⁻¹]	0.0297
ΔG_1	[J/mol]	1134.8
ΔG_2	[J/mol]	-769.3

C.2.4. Strömungsdynamische Modellierung von Mehrphasenströmungen

Als Abschluss dieses Kapitels wird die Literatur hinsichtlich der gängigen Modellierungsansätze für Mehrphasenströmungen in CFD-Simulationen untersucht. Dieses Kapitel bildet somit eine Einheit mit den in Kapitel 2.5.3 beschriebenen Grundlagen der Mehrphasenströmungen. Besonderer Fokus liegt an dieser Stelle auf den unterschiedlichen Kraftkorrelationen, welche in der Literatur vorgeschlagen werden. In der gleichen Reihenfolge wie in den Grundlagen werden die Widerstandskraft $\vec{F}_{D,k}$, die virtuelle Massenkraft $\vec{F}_{VM,k}$, die laterale Auftriebskraft $\vec{F}_{L,k}$, die turbulente Dispersionskraft $\vec{F}_{TD,k}$ und schließlich die Wandkraft $\vec{F}_{WL,k}$ betrachtet. Ein zweiter wichtiger Punkt ist die Integration von turbulenten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Phasen. Dieser Aspekt wird im Anschluss an die unterschiedlichen Kraftkorrelationen in diesem Kapitel diskutiert.

C.2.4.1. Zwischenphasenkräfte

In Gleichung 2.77 (siehe Gleichung 2.5.3.1) wird die **Widerstandskraft** $\vec{F}_{D,k}$ in Abhängigkeit eines Widerstandskoeffizienten C_d angegeben. Nach Gemello [95, S.98] beeinflusst dieser Widerstandskoeffizient die Simulationsergebnisse stark. Aus diesem Grund müssen die Zusammenhänge für die Bestimmung dieses Koeffizienten näher analysiert werden. Der Koeffizient ist prinzipiell frei wählbar, wird aber in vielen

Tab. C.10.: Zusammenstellung von in Veröffentlichungen genutzten Kraftkorrelationen für Mehrphasensimulationen von Blasensäulen, eigene Darstellung

Autor	Regime	F_d	f	$\vec{F}_L$	$\vec{F}_{VM}$	$\vec{F}_{TF}$	$\vec{F}_{WL}$
An et al. [388]	HE	SN	Ja	-0,02	-	LH	-
Besagni et al. [389]	HO	IZ	Nein	T;BS	0,5	B	H
Besagni et al. [102]	HO	GR;T	Nein	T	0,5	LDB;B	A;T H;F
Braga et al. [390]	HO	SN	Nein	0,14; 0,5; T	0,5	-	-
Buffo et al. [278]	HO	T	Ja	-	-	-	-
Fletcher et al. [391]	HE	GR	Ja	-	-	B	-
Gao et al. [392]	HO	SN	Ja	-	-	-	-
Gemello et al. [109]	HE	T	Ja	-	-	-	-
Huang et al. [393]	HE	GR	Ja	-	-	B	-
Liao et al. [394]	HO	IZ	Nein	T	0,5	B	H
Rzehak et al. [395]	HO	IZ	Nein	T	0,5	B	H
Syed et al. [396]	HO	IZ	Ja	T	-	SV	A
Yan et al. [279]	HE	SN	Ja	T*	-	LH	T
Ziegenhein et al. [397]	HO	IZ	Nein	ZH	0,5	B	H

Arbeiten in Abhängigkeit eines Schwarmfaktors ausgedrückt. Dieser Schwarmfaktor soll dem veränderten Widerstandsverhalten von Blasenschwärmen Rechnung tragen. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass ein Großteil der in der Literatur verwendeten Schwarmfaktoren zu einer Erhöhung der Widerstandskraft führen. Diese Annahme teilen nicht alle Autoren, sodass Marschall et al. [92], McClure et al. [99] und Hlawitschka et al. [94] von einer Verringerung ausgehen. Gemello et al. [109] und Marschall et al. [92] geben im Anschluss an die aufgezeigte Diskussion zum Schwarmfaktor widersprüchliche Korrelationen an. Eine allgemeine Schreibweise des Widerstandskoeffizienten in Abhängigkeit vom Schwarmfaktor für Einzelblasen $C_{d,0}$ ist u. a. bei Gao et al. [392] zu finden (Gleichung C.39).

$$C_d = f C_{d,0} \quad (\text{C.39})$$

Der Widerstandskoeffizient der Einzelblasen kann über die Korrelation von entweder Schiller und Naumann (SN) [291] oder nach Tomiyama et al. (T) [292] ausgedrückt werden. Das Modell von Schiller und Naumann ist ursprünglich für sphärische Blasen aufgestellt worden und daher wird es bevorzugt für die Beschreibung des homogenen Strömungsregimes eingesetzt [95, S.31].

Nach der detaillierten Einordnung der Wechselwirkungen im Euler-Euler-Modell muss nun tiefer auf die untersuchten Größen eingegangen werden. An dieser Stelle bietet sich ein weiterer Vergleich der auf die Gasblasen wirkenden bzw. modellierten Kräfte an. Die Gültigkeit wird im Allgemeinen bis zu einem Re_b -Wert von 800 angegeben [95, S.201]. Die Definition der blasenbezogenen Reynoldszahl ist im Anhang

(Gleichung B.13) zu finden. Mittels des Schwarmfaktors kann die Korrelation nach Schiller und Naumann auch für die Beschreibung des heterogenen Strömungsregimes angewendet werden [279], [388]. Schiller und Naumann führen eine Fallunterscheidung (Gleichung C.40) für die Beschreibung des Widerstandskoeffizienten für Einzelblasen $C_{d,0}$ nach der blasenbezogenen Reynoldszahl Re_b ein.

$$C_{d,0} = \begin{cases} \frac{24}{Re_b} (1 + 0,15 Re_b^{0,687}) & \text{für } Re_b < 1000 \\ 0,44 & \text{für } Re_b > 1000 \end{cases} \quad (C.40)$$

Die Korrelation nach Tomiyama berücksichtigt zusätzlich die Blasenformänderung der Blase unter verschiedenen Strömungszuständen sowie die Reinheit des Wassers [92]. Die mathematische Form der Korrelation wird durch Gleichung C.41 widergegeben [121, S.547].

$$C_{d,0} = \max \left[\min \left[\frac{24}{Re_b} (1 + 0,15 Re_b^{0,687}) \right]; \frac{72}{Re_b} \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + 4} \right] \quad (C.41)$$

Die Simulationsstudie von Gemello et al. [95] untersucht den Einfluss der Widerstandsmodelle nach Schiller-Naumann und Tomiyama. Für eine Modellierung mittels Schiller-Naumann Korrelationen wird für die Anwendung auf einen heterogenen Strömungsfall ein zu niedriger Gasgehalt vorhergesagt. Im Gegensatz dazu führt die Modellierung mit dem Widerstandsmodell von Tomiyama zu einem zu hoch vorhergesagtem Gasgehalt. Die Schlussfolgerung, welches Modell verwendet werden soll, ist also nicht eindeutig zu beantworten. Zusätzlich können beide Modelle durch verschiedene Parameter an das Strömungsverhalten angepasst werden. Die Modelle nach Schiller und Naumann sowie nach Tomiyama sind in der CFD-Software ANSYS Fluent bereits implementiert und können ausgewählt werden. Abgesehen von diesen beiden Modellen stehen in dieser Software-Umgebung weitere Modelle wie z. B. das Modell nach Morsi und Alexander, das Symmetrie-Modell, das Grace-Model oder das Model nach Ishii zur Verfügung [121, S.544]. Diese Modelle wurden allerdings nicht in dieser Arbeit verwendet.

Wie bereits in Kapitel 2.5.3 angedeutet, wird der Einbezug der **virtuellen Massenkraft** $\vec{F}_{VM,k}$ ebenfalls in der Literatur diskutiert (Gleichung 2.78). Grundlegend stellt Kleinstreuer [96] fest, dass diese Kraft nur für instationäre Strömungen von Bedeutung ist. Für ausgebildete, stationäre Strömungen spielt diese Kraft keine Rolle. Die virtuelle Massenkraft wird von Sokolichin [97] und von Ziegenhein et al. [397] auf Strömungen in Blasensäulen angewendet. Im Gegensatz dazu, sehen Tabib et al. [98] den Einfluss der virtuellen Massenkraft als nicht relevant an. Zusätzlich erkennen Fletcher et al. [391] numerische Herausforderungen in Form von Konvergenzproblemen bei der Nutzung der virtuellen Massenkraft. Mit Bezug auf diese Analyse bleibt zu schlussfolgern, dass die virtuelle Massenkraft nicht zwingend notwendig für die Beschreibung von Mehrphasenströmungen ist, aber sehr wohl einen Einfluss besitzen kann. Die Verwendung in der Modellierung muss durch positive Effekte in den Strömungssimulationen gezeigt werden.

In Kapitel 2.5.3 wurde bereits gezeigt, dass die **laterale Auftriebskraft** $\vec{F}_{L,k}$ nicht nur umstritten ist, sondern heftig diskutiert wird. Sokolichin [97] schreibt der lateralen Auftriebskraft einen signifikanten Einfluss auf die Strömungssimulation zu, wobei für reale Blasenströmungen kein experimenteller oder numerischer Beweis für die Existenz dieser Kraft nachweisbar ist. McClure et al. [99] kann keine Verbesserung des abgebildeten Strömungszustandes durch die Implementierung der lateralen Auftriebskraft ausmachen. Entscheidend ist letztlich, welche Korrelation für die laterale Auftriebskraft genutzt wird. Eine Übersicht über die vielen verschiedenen Möglichkeiten ist bei Sokolichin [97] und Hibiki et al. [398] zu finden. Nach Ziegenhein [397] ist die Entwicklung der Modellierung der Auftriebskraft noch nicht abgeschlossen. Der Koeffizient C_L bestimmt die Richtung, in welche die Blase in radialer Richtung abgelenkt wird. Ein positiver Wert treibt die Blase vom Zentrum der Kolonne zur äußeren Wand. Ein negativer Wert bewirkt entsprechend eine Bewegung zum Zentrum der Kolonne. Nach Tomiyama et al. [294] ergibt sich die in Gleichung C.42 dargestellte Fallunterscheidung.

$$C_L = \begin{cases} \min[0, 288 \tanh(0, 121 Re_b); f(Eo_\perp)] & \text{für } Eo_\perp \leq 4 \\ f(Eo_\perp) & \text{für } 4 < Eo_\perp < 10 \\ -0,27 & \text{für } 10 < Eo_\perp \end{cases} \quad (C.42)$$

Die in dieser Korrelation notierte Funktion in Abhängigkeit der modifizierten Eötvös-Zahl $Eo_\perp$ ist in Gleichung C.43 eingebunden.

$$f(Eo_\perp) = 0,00105 Eo_\perp^3 - 0,0159 Eo_\perp^2 - 0,0204 Eo_\perp + 0,474 \quad (C.43)$$

Die Modifizierung entspricht in diesem Fall dem Bezug auf die Länge einer deformierten Blase, welche letztlich auch wieder von der konventionellen Eötvös-Zahl abhängig ist. Die Formel stammt aus der Arbeit von Wellek et al. [399].

$$d_\perp = d_b \sqrt[3]{1 + 0,163 Eo^{0,757}} \quad (C.44)$$

Nach Besagni et al. [102] ist die Korrelation nach Tomiyama gut geeignet, um die Strömungsverhältnisse im homogenen Strömungsregime widerzugeben. Für die Entwicklung von moderneren Beschreibungsansätzen gilt die Korrelation nach Tomiyama immer noch als geeignete Referenz. So wird die Korrelation von Tomiyama als Basis für die Entwicklungen von Besagni et al. [389] und Ziegenhein et al. [400] verwendet. Für diese Arbeit bildet die Korrelation nach Tomiyama - also in Analogie zu den aufgezeigten Veröffentlichungen - eine Basis, mit der die Untersuchungen gestartet werden können.

Die **turbulente Dispersionskraft** $\vec{F}_{TD,k}$ wird in CFD-Simulationen zur Blasen säule u. a. von Krause [100] und McClure et al. [99] verwendet. Krepper et al. [401] stellen fest, dass bei Strömungen mit erhöhtem Gasvolumenanteil die Einführung der turbulenten Dispersionskraft einen Einfluss auf die laterale Verteilung der Gasblasen besitzt. In der Simulationsstudie von Krause [100] führt die Berücksichtigung der

turbulenten Dispersionskraft zu unphysikalischen Ergebnissen und wird daher vernachlässigt. Die turbulente Dispersionskraft besitzt in der Formulierung nach Gleichung 2.80 den Kraftkoeffizienten C_{TD} . Der Koeffizient C_{TD} wird in den Arbeiten von Besagni et al. [102] und Ziegenhein et al. [397] mit einem Wert von 1 und einer Schmidtzahl σ_{TD} von 0,9 modelliert. Gleichung 2.80 (siehe Kapitel 2.5.3.1) stellt die Korrelation für die turbulente Dispersionskraft nach Burns et al. [101] dar. Neben diesen weit verbreiteten Korrelationen haben z. B. Lopez et al. [286] und Lahey et al. [402] alternative Korrelationen postuliert. Die turbulente Dispersionskraft zeigt sich in der Literatur - also wie auch die bereits vorgestellten Kräfte - als ambivalent bezüglich des Nutzen in CFD-Simulationen. Ein Urteil kann nicht auf der gezeigten Literaturbasis getroffen werden.

Nach Krepper [401] ist die **Wandkraft** $\vec{F}_{WL,k}$ zusammen mit der turbulenten Dispersionskraft für die laterale Verteilung der Gasblasen bei erhöhten Gasgehalten verantwortlich. Marschall et al. [92] misst der Wandkraft wenig Bedeutung zu. Liu et al. [403] identifizieren die Wandkraft als mögliche Ursache für die unphysikalische Wiedergabe des Strömungszustandes in Verbindung mit feinen Rechnernetzen. Das Modell von Antal et al. [103] wurde bereits in Kapitel 2.5.3 mit der entsprechenden Kraftkorrelation eingeführt. Der Widerstandskoeffizient aus Gleichung 2.81 ist durch die in Gleichung C.45 abgebildete Fallunterscheidung definiert [121, S.556].

$$C_{WL} = \max \left[0; \frac{C_{W1}}{d_b} + \frac{C_{W2}}{y_w} \right] \quad (\text{C.45})$$

Gleichung C.45 führt zwei weitere dimensionslose Konstanten C_{W1} und C_{W2} ein. Diese beiden Konstanten bestimmen maßgeblich den Einfluss der Wandkraft und werden in Regel auf den Simulationsfall angepasst. Anpassungen sind in den Arbeiten von Gao et al. [392], Nguyen et al. [404] und Colombo et al. [405] zu finden. Die Variable y_w stellt die Entfernung zur Wand dar. Besagni et al. [102] und Lubchenko et al. [406] wählen die Werte für $C_{W1} = -0,01$ und $C_{W2} = 0,05$, wie sie auch im ANSYS Theory Guide [121, S.557] zu finden sind. In der Literatur sind neben dem Modellierungsansatz nach Antal auch noch weitere Modelle für die Wandkraft zu finden. Hier werden häufig die Modelle von Hosokawa et al. [407], Tomiyama et al. [285] und Frank et al. [408] genannt. Es wird an dieser Stelle deutlich, dass über die verschiedenen Anpassungsmöglichkeiten und Modellierungsansätze die Wandkraft signifikant manipuliert werden kann. Der Einsatz in den Simulationen ist somit in Frage zu stellen und muss in Kombinationen mit den restlichen, modellierten Kräften abgestimmt werden.

C.2.4.2. Turbulenz

Im Anschluss an die variierenden Modellierungen hinsichtlich der Zwischenphasenkräfte kann eine ähnliche Variation bezüglich der Turbulenzmodellierung in CFD-Simulationen zu Mehrphasenströmungen festgestellt werden. Besagni et al. [389] negieren vollständig die Turbulenz der Gasphase. Andere Autoren wie z. B. Fletcher et

al. [391] verwenden Nullgleichungsmodelle für die disperse Phase. In den Grundlagen wurde bereits die Theorie der RANS-Modellierung sowie als Standardfall das (RNG) k - ϵ -Modell vorgestellt. Zusätzlich wird das SST- k - ϵ -Modell häufig angewendet. Besonderer Aufmerksamkeit ist aber an dieser Stelle nicht den Turbulenzmodellen, sondern der Verknüpfung von Turbulenz und Phasenwechselwirkung zu widmen, welche mit den Zweigleichungsmodellen einhergeht. Grundsätzlich bietet ANSYS Fluent die drei verschiedenen Modelle Dispersed, Mixture und Per-Phase an [121, S.572].

Tab. C.11.: Zusammenstellung von in Veröffentlichungen genutzten Turbulenzmodelle für Mehrphasensimulationen von Blasensäulen, eigene Darstellung

Autor	Turbulenz	BIT	Blasen
An et al. [388]	Dispersed Standard k - ϵ	-	uniform
Besagni et al. [389]	SST k - ω	RH	Verteilung
Besagni et al. [102]	SST k - ω	S,SV	Verteilung
Braga et al. [390]	Standard k - ϵ ; Mixture k - ϵ	S	uniform
Buffo et al. [278]	Standard k - ϵ^*	-	Verteilung
Fletcher et al. [391]	Standard k - ϵ	YM;PB	Verteilung
Gao et al. [392]	Mixture k - ϵ	S	Verteilung
Gemello et al. [109]	Dispersed Standard k - ϵ ; Dispersed RNG k - ϵ ; Di- spersed Real k - ϵ ; Disper- sed Standard k - ω	Ym	uniform
Huang et al. [393]	Standard k - ϵ	YM	Verteilung
Liao et al. [394]	SST k - ω	M	Verteilung
Rzehak et al. [395]	SST k - ω	RH	Verteilung
Syed et al. [396]	Mixture RNG k - ϵ	-	uniform
Yan et al. [279]	Standard k - ϵ	-	uniform
Ziegenhein et al. [397]	SST k - ω	M	Verteilung

Die Kopplung nach dem **Mixture**-Modell bietet sich an, wenn mehrere Fluide mit annähernd ähnlicher Dichte simuliert werden. Da in den betrachteten Fällen die Dichten der flüssigen Phase und der Gasphase mit einem Faktor von ca. 1000 auseinanderliegen, muss das Mixture-Modell aus den Betrachtungen ausgeschlossen werden. Um diese starken Gegensätze abzubilden, kann das **Dispersed**-Modell angewendet werden. Grundlegende Eigenschaft ist, dass in diesem Modell keine turbulente Wechselwirkung der Gasphase hinterlegt ist. Um auch diese Beschreibungslücke zu füllen, erweitert das **Per-Phase**-Modell das Dispersed-Modell hinsichtlich der Turbulenzmodellierung der dispersen Phasen. Es ist klar, dass das Per-Phase-Modell den genauesten Modellierungsansatz darstellt. Diese erhöhte Genauigkeit kann allerdings nur durch einen erweiterten Umfang und damit erhöhte Rechenzeiten bereitgestellt werden und wird daher wenig in ingenieurtechnischen Anwendungen eingesetzt [95, S.86]. In diesem Themenfeld wird entgegen der beschriebenen Einschränkungen vor-

wiegend das Dispersed-Modell verwendet [109], [388], sodass dieses Modell auch die erste Wahl für die Modellierungen in dieser Arbeit darstellt.

Zweiter wichtiger Aspekt neben der mathematischen Kopplung der beiden Phasen in Simulationen zu Mehrphasenströmungen ist die Beschreibung der **blaseninduzierten Turbulenz** (BIT). Das Phänomen der blaseninduzierten Turbulenz beschreibt turbulente Erscheinungen in einer kontinuierlichen, flüssigen Phase, welche aus den Wechselwirkungen mit einer dispersen Gasphase hervorgerufen werden. Rzehak et al. [409] und Ma et al. [410] zeigen zu dem Themenfeld der BIT einen Überblick über die gegenwärtig genutzten Modelle. Ein Modell, welches häufig in diesen Studien verwendet wird, ist das Turbulenzmodell nach Sato et al. [411]. Die Anwendung des Modells ist grundsätzlich für den Einsatz in Strömungen mit geringen Gasgehalten geeignet [102], [412]. Es wird allerdings von Rzehak und Krepper [413] für die Entwicklung neuer BIT-Modelle herangezogen, da es als Standardmodell für die blaseninduzierte Turbulenz gilt. Der Ansatz dieses Modells sieht eine Ergänzung zur turbulenten Wirbelviskosität der flüssigen Phase nach der Form von Gleichung C.46 vor [414, S.210 f.].

$$\mu_{l,turb} = \mu_{l,turb,SI} + \mu_{l,turb,BI} \quad (C.46)$$

$$\mu_{l,turb,BI} = C_B \rho_l \alpha_g d_b |\vec{u}_g - \vec{u}_l| \quad (C.47)$$

In der Software ANSYS Fluent kann zwischen den von Haus aus implementierten BIT-Modellen von Troshko und Hassen, Sato und Simonin et al. ausgewählt werden [121, S.556]. Gerade das Modell von Troshko und Hassan wird für die Auslegung von Blasensäulen häufig verwendet [409], [413], [415]. Nach Gemello et al. [109] besitzt die Modellierung der BIT nur einen sehr geringen Einfluss auf die Simulationsergebnisse, wobei McClure et al. [99] hervorragende Resultate durch die Anwendung de BIT-Modells nach Pfleger und Becker erzielen. Damit stellt auch die Modellierung der BIT in der Literatur ein umstrittenes Themenfeld dar. Die Anwendung in diesem Fall muss also wie auch die Wandkraft in Verbindung mit den erarbeiteten Simulationen geprüft werden.

Eine Zusammenfassung der ausgewerteten Literatur mit Blick auf die Kraftkorrelationen, Turbulenzmodellierung und weitere Einflussgrößen ist im Anhang durch die Tabellen C.10, C.11 und C.12 gegeben. An dieser Stelle muss die bisher unkommentierte Blasengrößenverteilung erwähnt werden. In der Literatur zeigt sich im Allgemeinen großer Konsens über die Berücksichtigung von unterschiedlichen Blasengrößen, was auch im Einklang mit den in Kapitel 2.5.3 gelegten Grundlagen steht. Es ist klar, dass Blasenzerfall und Koaleszenz einen enormen Einfluss auf die Simulationsergebnisse besitzen. In dieser Arbeit wird allerdings dennoch davon abgesehen, dieses Themenfeld zu berücksichtigen, da letztlich eine sehr große rekombinatorische Vielfalt durch die Kopplung mit den verschiedenen Kraftkorrelationen entsteht, welche den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Deshalb ist diese Arbeit als Einstieg in dieses Themenfeld zu betrachten, welche die Grundlage für weitere und detailliertere Simulationen legen soll.

Tab. C.12.: Zusammenstellung von in Veröffentlichungen genutzten Randbedingungen für Mehrphasensimulationen von Blasensäulen, eigene Darstellung (E=Entgasung, F=Flüssige Phase, G=Gasphase, Punktquelle, A=Fläche)

Autor	Einlass				Auslass		Wand	
	P	A	m	u	E	p	F	G
An et al. [388]				$\alpha_G = 1$		b=1	H	G
Besagni et al. [389]	x		x		x		H	G
Besagni et al. [102]					x		H	G
Braga et al. [390]		x		$\alpha_G = 1$	x		H	H
Buffo et al. [278]		x		$\alpha_G = 0,5$	x		H	G
Fletcher et al. [391]								
Gao et al. [392]				x		x	H	H
Gemello et al. [109]		x		$\alpha_G = 0,5$		b=1	H	G
Huang et al. [393]		x					H	G
Liao et al. [394]					x		H	G
Rzehak et al. [395]	x	x			x		H	G
Syed et al. [396]				$\alpha_G = 1$		x	H	G
Yan et al. [279]		x		$\alpha_G = 1$		x		
Ziegenhein et al. [397]	x			x	x		H	G

C.2.5. Prozessanalyse der Methanolproduktion

Für die Prozessanalyse können verschiedene Effizienzfaktoren herangezogen werden. Die folgenden Faktoren sind der Dissertation von Schemme [145, S.77] entnommen.

$$\text{Chemical Conversion Efficiency: } \eta_{CCE} = \frac{\dot{m}_P LHV_P}{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}} \quad (C.48)$$

$$\text{Plant effieiceny: } \eta_{Plant} = \frac{\dot{m}_P LHV_P}{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2} + \sum P_u} \quad (C.49)$$

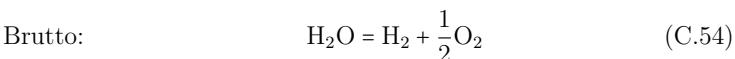
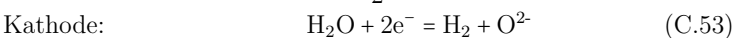
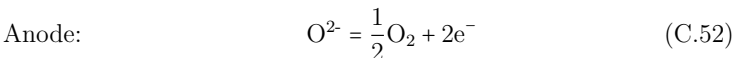
$$\text{Carbon Conversion: } \eta_C = \frac{\dot{n}_{C,P}}{\dot{n}_{C,Feed}} \quad (C.50)$$

$$\text{Recycle Ratio: } R_{total} = \frac{\dot{m}_{Feed} + \dot{m}_{Steam} + \dot{m}_{Internal} + \dot{m}_{External}}{\dot{m}_{Feed} + \dot{m}_{Steam}} \quad (C.51)$$

C.2.5.1. Erneuerbare Wasserstoffbereitstellung

Die Hochtemperaturelektrolyse (oder auch Dampfelektrolyse) von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff wird mithilfe von keramischen Zellen (engl. Solid Oxide Electrolyzer Cell, SOEC) durchgeführt. Das Grundprinzip beruht auf dem Einsatz eines festen Elektrolytens, welcher in der Lage ist Sauerstoffionen zu leiten und die beide

Elektroden voneinander trennt. Grundsätzlich läuft dieselbe Bruttoreaktionsgleichung bei der HT-Elektrolyse ab wie bei AEL oder PEM. Die katalytischen Teilreaktionen geben allerdings Sauerstoffionen ab bzw. auf und sind in den Gleichungen C.52 bis C.54 dargestellt [223, S.3].



Prof. Pitz-Paal [416, S.5] stellt in seinem Konferenzbeitrag den theoretischen, elektrischen Energiebedarf der Elektrolyse bei Raumtemperatur und bei 800 °C beispielhaft gegenüber (thermodynamische Analyse). Bei 20 °C wird die notwendige Energie von 286 kJ/mol elektrisch zugeführt. Im Fall der Hochtemperaturelektrolyse (800 °C) muss die Verdampfungsenergie (40,7 kJ/mol) und sensible Wärme (58,3 kJ/mol) zugeführt werden. Der verbleibende elektrische Energiebedarf wird mit 187 kJ/mol angegeben. Somit wurde gezeigt, dass die Hochtemperaturelektrolyse durch die Nutzung verschiedener Energieformen (Wärme und Elektrizität) den elektrischen Energiebedarf in diesem Beispiel auf ca. 65 % reduziert. Somit ist die HT-Elektrolyse durch ihr Wirkprinzip fest mit der vorliegenden Wärmequelle verbunden.

C.2.5.2. Erneuerbare Kohlenstoffdioxidbereitstellung

Für eine fundierte Bewertung und Auswahl der CO₂-Abscheidetechnologie ist eine Bewertung von unterschiedlichen Waschmitteln im absorptiven Abscheideverfahren wichtig. In der folgenden Tabelle C.13 sind die verschiedenen Waschmittel Monoethanolamin (MEA), Methyl diethanolamine (aMDEA), Diethylethanolamine (aDEAE), Potassium carbonate (K₂CO₃) und Piperazine (PCS) nach Eigenschaften für das beschriebene Abscheideverfahren eingeteilt.

Tab. C.13.: Bewertung vielversprechender Abscheidetechnologien, unverändert übernommen von Albrecht et al. [246]

	MEA	aMDEA	aDEAE	K ₂ CO ₃	PCS
ΔH_{abs}	-2	+2	+1	+3	+1
Abs. rate	+2	-1	+1	-1	+1
$\Delta\alpha$	0	-1	+1	+1	+2
Regenerierfähigkeit	-2	+1	+1	0	+3
Degradation	-3	+2	+1	+3	+1
TRL	9	8	5	5	4

Die Tabelle C.13 zeigt, dass das Standardwaschmittel MEA deutliche Nachteile was das Alterungsverhalten oder die Prozesseffizienz betrifft gegenüber der weiteren Waschmittel aufweist. Aus diesem Grund kann der absorptive Abscheideprozess von CO_2 aus Rauchgasen durch neue Waschmittel verbessert werden. Allerdings ist auch durch die Angabe der TRL-Level eine deutlich höhere technologische Reife für MEA erkennbar. In Abbildung C.5 ist ein vereinfachtes Fließbild für den klassischen absorptiven Abscheideprozess dargestellt.

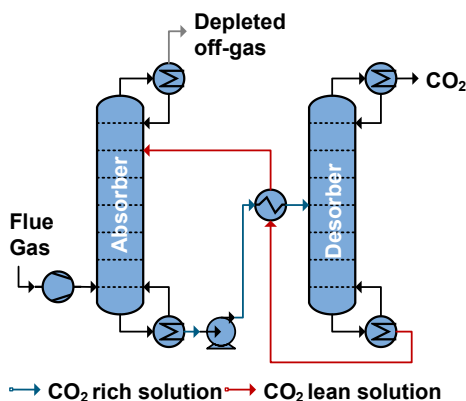


Abb. C.5.: Vereinfachtes Fließbild zur absorptionsbasierten CO_2 -Abscheidung aus Rauchgasen, eigene Darstellung nach [417]

Aufbauend auf der Charakterisierung des Abscheideprozesses folgen nun im weiteren Verlauf des Anhangs die Analysen der verschiedenen CO_2 -Quellen bzw. der industriellen Rauchgase. Abbildung C.6 zeigt die Entwicklung des Brennstoffeinsatzes in der deutschen Zementindustrie von 1996 bis 2016, was einen maßgeblichen Einfluss auf die Emissionsbilanzierung von Zementwerken besitzt. Die Spannweite der Schadstoffemissionen von Zementwerken ist auf der rechten Seite von Abbildung C.6 eingetragen.

In Abbildung C.6 werden die folgenden Abkürzungen verwendet: Staub (Dust), Stickoxide oder nitrogen oxides (NO_x), Schwefeldioxid oder sulphur dioxide (SO_2), Kohlenstoffmonoxid oder carbon monoxide und gesamter Kohlenstoffgehalt oder total organic carbon (TOC), Dioxine oder dioxins, Furane oder furans (PCDD/F), polychlorinated biphenyls (PCB), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX), gaseous inorganic chlorine compounds (HCl), gaseous inorganic fluorine compounds (HF). Für die Analyse der CO_2 -Bereitstellung ist die Kenntnis über den Zementherstellungsprozess und insbesondere der Rauchgaszusammensetzungen von besonderer Bedeutung (beides zu sehen in Abbildung C.7).

Gleiches gilt auch für die übrigen betrachteten industriellen Prozesse. So ist das Fließbild eines integrierten Hüttenwerks für die Stahlproduktion in Abbildung C.8 dargestellt.

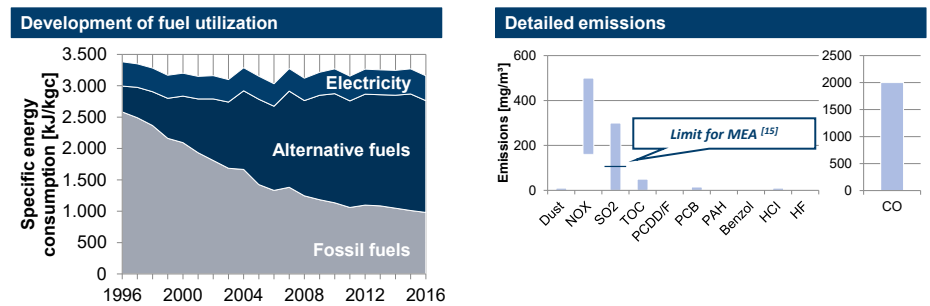


Abb. C.6.: Entwicklung der Nutzung von Energieträgern in der Zementindustrie, sowie Darstellung der Spannweite von Schadstoffemissionen in Zementwerken in Deutschland, eigene Darstellung nach Ruppert et al. [262] und VDZ-Bericht [418, S.16]

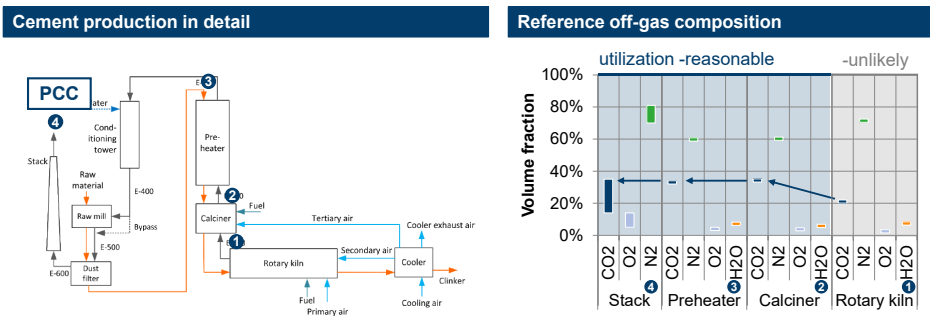


Abb. C.7.: Prozessflussdiagramm eines Zementwerkes mit der Zuordnung der Gaszusammensetzungen zu den einzelnen Prozessschritten, eigene Darstellung nach CEMCAP-Bericht [233] und Ruppert et al. [262]

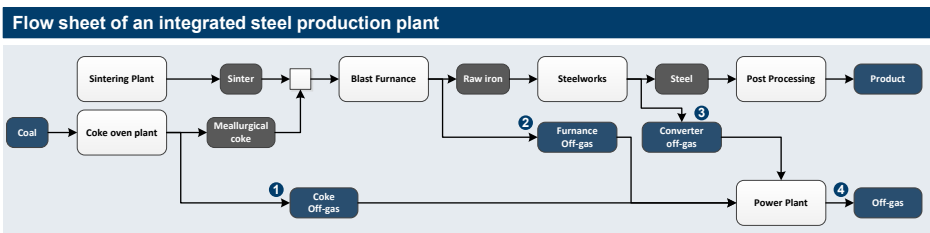


Abb. C.8.: Prozessflussdiagramm eines integrierten Hüttenwerkes, eigene Darstellung nach [263]

Im Stahlwerk, wie auch im Zementwerk, können theoretisch mehrere Ströme für die CO₂-Abscheidung genutzt werden. Besonders qualifiziert scheinen die Rauchgasströ-

me aus dem Hochofen, dem Konverter und dem Kraftwerk, da hier besonders hohe CO₂-Gehalte im Vergleich zur Kokerei vorliegen. Diese Einteilung ist Abbildung C.9 markiert.

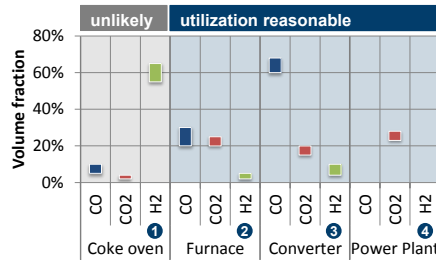


Abb. C.9.: Zusammensetzungen der Kuppelgase in einem integrierten Hüttenwerk, eigene Darstellung nach Jakobs et al. [263]

Als letzten industriellen Prozess wird die Herstellung von Ammoniak als Vertreter der chemischen Industrie genauer betrachtet. Im Unterschied zu den beiden zuvor vorgestellten Prozessen benötigt die Synthese von Ammoniak kein CO₂ intrinsisch (Stahl kann alternativ, ebenfalls mit H₂ reduziert werden ohne CO₂ zu emittieren, Diskussion nur eingeschränkt Teil dieser Arbeit). Nach Gleichung C.55 wird nur N₂ und H₂ benötigt.



Abbildung C.10 ist zu entnehmen (linke Seite), dass dennoch ein Großteil der THG-Emissionen der chemischen Industrie in Deutschland der Ammoniakproduktion (ca. 25 %) entstammt.

Dieser beträchtliche Anteil ist auf die konventionelle Verfahrensweise (rechte Seite in Abbildung C.10) zurückzuführen, bei der H₂ über die klassische Dampfreformierung bereitgestellt wird. Das Erdgas bringt einen großen fossilen Fußabdruck mit in die Bilanz der Ammoniakproduktion ein. Ein Vorteil dieser Produktionskette ist es, dass in den Prozess bereits eine CO₂-Abscheidung integriert ist und so bereits große Mengen an reinem CO₂ zur Verfügung stehen.

Nachdem nun die betrachteten, industriellen Prozesse vorgestellt sind, kann mit der Analyse des energetischen Aufwands für die Bereitstellung von CO₂ fortgefahren werden. Hierfür wird im Hauptteil der Arbeit ein Modell für die Abscheidung von CO₂ mittel absorptiven Trennverfahren (MEA) genutzt und auf die einzelnen industriellen Rauchgasströme angewendet. Um die Ergebnisse mit Daten aus der Literatur vergleichen zu können, werden Daten aus Veröffentlichungen (z. B. Simulationen) und Pilotanlagen (reale Experimente) in einer Metastudie zusammengefasst (siehe Tabelle C.14).

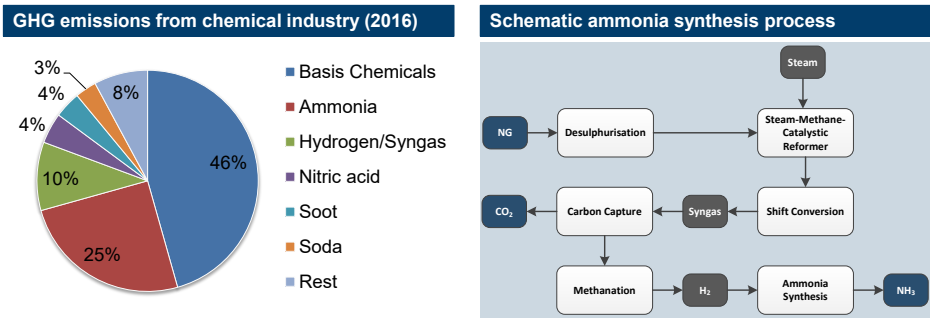


Abb. C.10.: THG-Emissionen in der deutschen Chemieindustrie und Prozessflussdiagramm der konventionellen Ammoniaksynthese, eigene Darstellung nach Appl [238] und DEHSt [236]

Tab. C.14.: Metastudie zum Energiebedarf der CO₂-Abscheidung aufgeteilt nach Verfahren und Anwendung, Daten aus den referenzierten Veröffentlichungen (Kraftwerke: [243], [248], [419]–[421], Stahl: [264], [422], Zement: [239], [249], [264], [422]–[424], Chemie: [239], [250], [264], [422])

Prozess Energie	PCC		Membrane		CA		Oxyfuel		
	MEA Ex.	Th.					Ex.	Th.	Th.
Kraftwerke	1,7-1,8		0,5-6		k.A.		k.A.		
Pilotanlagen		2,8-3,5 3,6-6							
Stahl	0,54 2,3-3,7	4,4	0,76	0,11	3		k.A.		
Zement	0,73 1,2-1,5	3,7	1,2		0,92		0,8	0,07	
Pilotanlagen		2,6-2,7							
Chemie	0,55	3,85	k.A.		1,5-2		2 0,6	3,9 4,6	
Pilotanlagen		3,6-4,2	k.A.			3,4-4			

Als Erweiterung zur technischen Betrachtung der verschiedenen H₂-Erzeugungstechnologien (Elektrolyse) fasst Tabelle C.15 die ökonomischen Randbedingungen (*capital expenditures*, CAPEX) der Elektrolysetechnologien zusammen.

Tab. C.15.: Wirtschaftlichkeitssparameter verschiedener Elektrolysetechnologien, Daten aus den referenzierten Veröffentlichungen

	Einheit	AEL	PEM	HTEL	Referenz
CAPEX	€/kW _P	1.000-1.500	2.000-2.500	2.800	[223]
		800-1.500	1.400-2.100	>2.000	[15]
			1.000-2.000		[228]

D. Anhang zu Kapitel 4: Systemauslegung

Der Anhang zu Kapitel 4 umfasst erweiterte Informationen zu den beiden ausgeführten Prozesssimulationen der Abscheidung von CO₂ (Abschnitt D.1) und der Synthese von Methanol (Abschnitt D.2).

D.1. Prozessmodellierung der CO₂-Abscheidung

Zu Beginn der Modellierung der CO₂-Abtrennung steht die Implementierung der Reaktionschemie. Für die Prozesssimulation wird ein gleichgewichtsbasierter Ansatz gewählt, welcher die Ab- bzw. Desorption mittels Gleichgewichtskonstanten beschreibt. Die Gleichgewichtskonstanten sind in erster Linie von der Temperatur und dem vorliegenden Druck abhängig. Die in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionsgleichungen (siehe Gleichung 4.1 bis 4.5) werden dementsprechend über den folgenden polynomen Ausdruck wider gegeben (Gleichung D.1).

$$\text{Gleichgewichtskonstanten: } \ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT + E \frac{p - p_{ref}}{p_{ref}} \quad (\text{D.1})$$

Die zu Gleichung D.1 zu gehörigen Werte der Parameter (A, B, C, D) sind in der Tabelle D.1 gelistet.

Tab. D.1.: Parametrisierung der CO₂-Abscheidung

Gleichung	A	B	C	D
Gleichung 4.1	132,899	-13445,9	- 22,4773	0
Gleichung 4.2	216,05	-12431,7	-35,4819	0
Gleichung 4.3	231,465	-12092,1	-36,7816	
Gleichung 4.4	-0,52135	-2545,53	0	0
Gleichung 4.5	-3,03833	-7008,36	0	-0,003135

Mit der gewählten Modellierung der Reaktionen kann ein Fließprozess modelliert werden. Im Gegensatz zum realen Fließprozess ist die Modellierung der CO₂-Abtrennung an dieser Stelle allerdings aus Konvergenzgründen nicht geschlossen, d. h.

der Rezyklierstrom wird nicht in den Absorber eingeleitet, sondern ein Stellvertreterstrom, welcher die gleichen Bedingungen vorweisen muss (manuelle Einstellung bei jeder Simulation). Das aufgebaute Aspen Plus Modell wird durch Abbildung D.1 dargestellt.

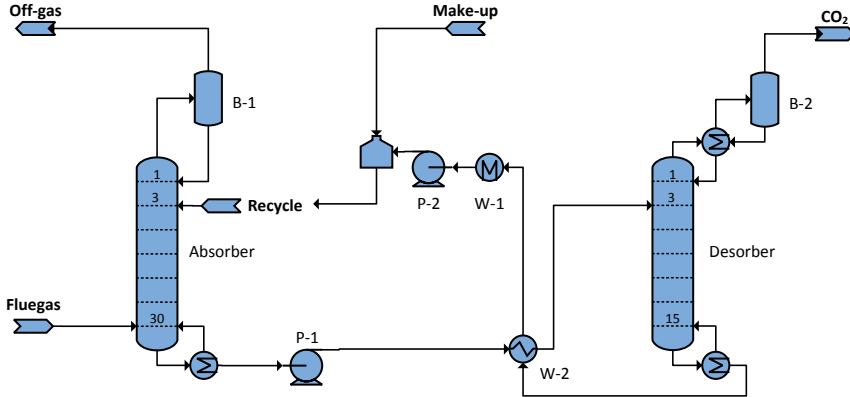


Abb. D.1.: Prozessflussdiagramm zum implementierten Aspen Plus Modell zur absorptionsbasierten CO₂-Abscheidung

Eine wichtige Größe für die Beurteilung des simulierten Abscheideprozesses ist die Beladung von MEA mit CO₂. Die Definition dieser Größe wird durch Gleichung D.2 angegeben.

$$\text{Beladung MEA:} \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{H}_3\text{O}^+} + \dot{n}_{\text{HCO}_3^-} + \dot{n}_{\text{CO}_3^{--}} + \dot{n}_{\text{MEACOO}^-}}{\dot{n}_{\text{MEA}} + \dot{n}_{\text{MEA}^+} + \dot{n}_{\text{MEACOO}^-}} \quad (\text{D.2})$$

D.2. Prozessmodellierung der Methanolsynthese

Wie auch bei der Modellierung der CO₂-Abtrennung, steht die Analyse der Reaktionsmodellierung der Prozesssimulation der Methanolsynthese chronologisch voran. Als erste Analyse findet ein Vergleich zwischen den beiden Gleichgewichtsmodellen von Graaf (1986 [216] und 2016 [219]) mit der R-Gibbs-Modellierung von Aspen Plus statt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle D.2 festgehalten.

Die unterschiedlichen Modelle nach Graaf weisen nur eine geringfügige Abweichung zueinander auf (geringfügige Änderungen durch die Aktualisierung). Im Vergleich zwischen den Vorhersagen von Aspen Plus und dem Graaf Modell treten nur im Bereich von CO erkennbare Abweichungen von über 5 % auf (besonders bei niedrigen Temperaturen). Im Allgemeinen scheint allerdings eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Modellen vorzuliegen.

Boundary Conditions									
Inlet Composition			Temperatures		Pressure	Feed ratio			
H2	mol frac.	0,8	°C	K	bar	H2:CO2			
H2O	mol frac.	0	230	503,15	80	"4:1"			
CO2	mol frac.	0,2	250	523,15					
CH3OH	mol frac.	0	270	543,15					
CO	mol frac.	0							
Summary of Results Aspen Simulation				Graaf Equilibrium Model (1986)			Graaf Equilibrium Model (2016)		
Mole frac [-]				Mole frac [-]			Mole frac [-]		
Temperature	230 °C	250 °C	270 °C	230 °C	250 °C	270 °C	230 °C	250 °C	270 °C
H2	0,6381	0,6673	0,6897	0,6404	0,6685	0,6901	0,6397	0,6677	0,6896
H2O	0,1174	0,0980	0,0843	0,1159	0,0974	0,0844	0,1163	0,0979	0,0846
CO2	0,1272	0,1367	0,1417	0,1278	0,1366	0,1411	0,1276	0,1365	0,1412
CH3OH	0,1113	0,0867	0,0650	0,1093	0,0852	0,0638	0,1099	0,0860	0,0645
CO	0,0060	0,0113	0,0193	0,0066	0,0122	0,0206	0,0064	0,0119	0,0201
				Deviation ASPEN Plus - Graaf			Deviation Graaf (86) - Graaf (16)		
				230 °C	250 °C	270 °C	230 °C	250 °C	270 °C
				0,36%	0,17%	0,05%	0,11%	0,12%	0,07%
				-1,29%	-0,59%	0,16%	-0,39%	-0,46%	-0,25%
				0,53%	-0,01%	-0,43%	0,15%	0,10%	-0,06%
				-1,88%	-1,73%	-1,83%	-0,58%	-0,94%	-1,16%
				8,45%	7,36%	6,35%	2,87%	2,85%	2,56%

Abb. D.2.: Ergebnisse der Simulationsstudie zum Abgleich der Prozessmodellierung und dem Gleichgewichtsmodell nach Graaf

Das Prozessfließbild der Methanolsynthese wird aus den Dissertationen von Otte [18, S.115], Schemme [145, S.118] und der Veröffentlichung von Grazia et al. [252] adaptiert und ist in seiner adaptierten Form in Abbildung 4.4 visualisiert. Die Prozessmodellierungen besitzen ähnliche Ansätze.

- So wird als thermodynamischen Modell für die Hochdruckkomponenten im Verfahren (>10 bar) das SR-Polar Modell von Aspen Plus genutzt. Alle weiteren Komponenten werden durch das NRTL-Modell beschrieben.
- Für die Produktaufbereitung werden drei Flashtanks und eine Kolonne genutzt. Diese Komponenten werden mithilfe von Henry-Komponenten berechnet.
- Der Reaktor ist ein R-Gibbs Reaktor, welcher das chemischen Gleichgewicht durch die Minimierung der Gibbsenthalpie bestimmt.
- Die Kolonne K-1 ist ein Radfrac-Modell für eine detaillierte Auslegung.
- Die Verdichter besitzen ein maximales Kompressionsverhältnis von 3 und werden daher mit unterschiedlichen Stufenanzahlen ausgeführt. Der isentrope Verdichterwirkungsgrad wird zu 76 % und der mechanische Wirkungsgrad zu 93,6 % definiert. Die mehrstufigen Verdichter sind mit einer Stufenkühlung ausgestattet. Die Stufenkühlung arbeitet mit einer Auslasstemperatur von 28 °C.
- Das Ventil V-1 ist mit einer Druckdifferenz von 5 bar für alle Simulationen eingestellt. Diese Differenz referenziert somit pauschal den Druckverlusten im

Reaktor, den Leitungen und des Behälters F-1. Durch die CFD-Simulationen wurde gezeigt, dass der Druckverlust im Lurgireaktor mit ca. 0,5 bar verhältnismäßig gering ist. Somit gilt diese Auslegung als Abschätzung zur sicheren Seite.

- Für die Wärmeintegration wird eine treibende Temperaturdifferenz von mindestens 10 K vorausgesetzt.

Grundlegende Änderungen zum Modell von Schemme [145] sind durch die Abtrennung von Abgasströmen aus den Rezyklierungen ersichtlich. Für die Abgasnachbehandlung wurde ein Brenner in das Fließbild integriert. Die Ergebnisse der Prozesssimulationen zur CO₂-basierten Methanolsynthese sind in Tabelle D.3 zusammengefasst.

		Process analysis by parameter variation																
		Pressure					Temperature					Feed ratio					Side products	
		S9	S10	S1	S2	S3	S8	S4	S5	S11	S6	S7	S12	S13				
Pressure	bar	30	40	50	80	100	140	80	80	80	80	80	80	80	80	80		
Temperature	°C	250	250	250	250	250	250	235	265	250	250	250	250	250	250	250		
H2:CO2	-	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"	"3/1"	"2/1"	"10/1"	"4/1"	"4/1"	"4/1"		
Ethanol	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	390			
Summary of results		S1 0.5 bar																
Mass balances																		
H2 Input	kg/h	792.60	792.17	791.96	791.53	791.61	791.50	791.61	791.66	790.94	789.75	794.26	794.21	794.21	794.21	794.21		
CO2 Input	kg/h	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760	5760		
H2:CO2	-	0.138	0.138	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.138	0.138	0.138		
MeOH Output	kg/h	4107.7	4157.8	4170.1	4179.8	4182.7	4188.8	4182.1	4176.8	4177.4	4172.1	4184.2	4075.8	4082.1	4082.1	4082.1		
Purge gas	kg/h	111.63	44.63	28.30	13.53	9.88	6.01	10.54	17.42	16.80	24.23	9.79	67.10	67.11	67.11	67.11		
Energy balances																		
Electrolysis	MW	37.73	37.71	37.70	37.68	37.68	37.68	37.68	37.68	37.65	37.59	37.81	37.81	37.81	37.81	37.81		
Carbon Capture	MW	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80		
Synthesis Power	MW	22.73	23.01	23.07	23.13	23.14	23.16	23.14	23.11	23.11	23.12	23.09	23.15	22.55	22.99	22.99		
Electricity Demand	MW	2.80	1.63	1.47	1.55	1.63	1.78	1.53	1.57	1.56	1.58	1.59	1.55	1.55	1.55	1.55		
Air Cooling	MW	4.06	4.06	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.05	4.05	2.98	2.94	2.94	2.94		
Thermal Energy Demand	MW	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Thermal Energy Supply	MW	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.71	1.88	1.92	1.85	1.80	2.09	2.23	2.00	2.00		
Purge Power	MW	0.54	0.23	0.15	0.08	0.06	0.04	0.06	0.09	0.07	0.06	0.13	0.37	0.37	0.37	0.37		
Ratio Purge:Energy Input	MW	1.28%	0.53%	0.35%	0.18%	0.13%	0.09%	0.14%	0.22%	0.16%	0.15%	0.31%	0.88%	0.88%	0.88%	0.88%		
PF-Efficiency	-	50.14%	52.12%	52.47%	52.53%	52.49%	52.32%	52.58%	52.46%	52.53%	52.50%	52.38%	51.07%	50.35%	50.35%	50.35%		
PF-Efficiency (heat integration)	-	51.74%	53.83%	54.71%	54.77%	54.72%	54.42%	54.90%	54.85%	54.83%	54.74%	54.98%	53.79%	53.79%	53.79%	53.79%		
Difference	-	1.60%	1.71%	2.24%	2.24%	2.24%	2.10%	2.32%	2.39%	2.30%	2.24%	2.67%	2.71%	2.71%	2.71%	2.71%		
Share heat integration	-	29.21%	29.21%	37.52%	37.52%	37.52%	35.60%	39.17%	40.05%	38.46%	37.50%	43.50%	46.38%	46.38%	46.38%	46.38%		
Chemical Conversion Rate	-	0.86	0.87	0.87	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.87	0.85	0.85	0.85		
Process Efficiency	-	0.78	0.82	0.83	0.83	0.83	0.82	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.81	0.81	0.81		
Efficiency Factor	-	0.90	0.94	0.95	0.94	0.94	0.94	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94		
Pinch-Process Evaluation																		
Methanol	kg/s	1.141	1.155	1.159	1.161	1.162	1.162	1.162	1.162	1.160	1.159	1.162	1.162	1.132	1.134	1.134		
H2	kg/kg	0.193	0.191	0.190	0.189	0.189	0.189	0.189	0.189	0.190	0.189	0.189	0.189	0.190	0.195	0.195		
CO2	kg/kg	1.402	1.385	1.381	1.378	1.377	1.376	1.377	1.376	1.379	1.379	1.381	1.377	1.413	1.413	1.413		
Electricity	MWh/kgM	2.46	1.41	1.27	1.33	1.39	1.54	1.32	1.36	1.34	1.36	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37		
Specific Air (Cooling)	MWh/kgM	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
Specific MP Steam Generation (Cooling)	MWh/kgM	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		

Abb. D.3.: Ergebnisse der Prozesssimulationen zur CO₂-basierten Methanolsynthese

Die aufgezeigte Wärmeintegration unterscheidet die Prozessanalyse ebenfalls von den Darstellung von Schemme [145]. Die Wärmeintegration in der CO₂-basierten Methanolsynthese wurde mittels Pinch-Analyse durchgeführt. Die Pinch-Analyse ist erlaubt es durch eine methodische Vorgehensweise den Prozess mittels Wärmeintegration zu optimieren. Hierfür werden alle temperaturveränderlichen Ströme in aufzuheizende und abzukühlende Ströme eingeteilt. Die zuübertragenden Wärmemengen werden mittels der Ein- und Auslasstemperaturen geordnet und zu einem sogenannten Wärmestromprofil des Gesamtprozesses zusammengesetzt. Die folgende Abbildung D.4 zeigt die Wärmestromprofile der heißen und kalten Ströme in der CO₂-basierten Methanolsynthese.

Das Wärmestromprofil der heißen Ströme liegt in allen Bereichen auf einem höheren Temperaturniveau vor als die kalten Ströme vor. Diese Verhalten impliziert, dass

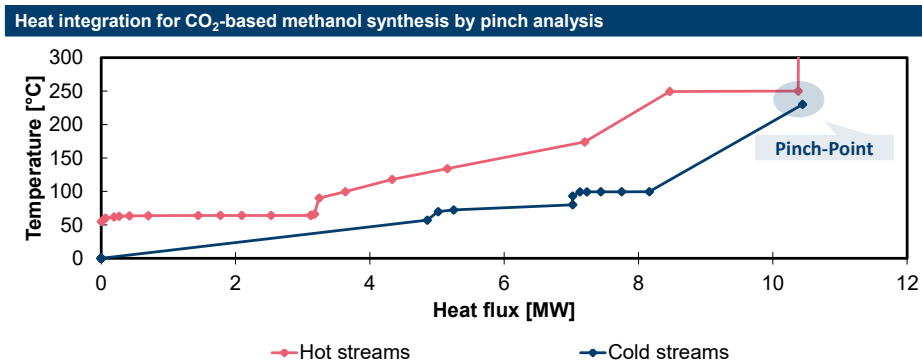


Abb. D.4.: Darstellung der Pinch-Analyse durch die Wärmestromprofile der heißen und kalten Ströme in der CO₂-basierten Methanolsynthese für den Simulationsfall S2; Randbedingungen: H₂:CO₂ = 4:1, T_R = 250 °C, p_R = 80 bar

eine vollständige Wärmeintegration des Prozesses möglich ist. Der Pinch-Punkt des Systems liegt bei 250 °C (heiße Ströme) bzw. bei 230 °C (kalte Ströme). Die vorliegende Temperaturdifferenz übersteigt die vorgegebene minimale Temperaturdifferenz von 10 K. Somit kann der Prozess vollständig integriert werden. Für diese Integration wurde das in Abbildung 4.4 eingezeichnete Wärmeübertragernetzwerk ausgelegt. Die anschließende Prozessbewertung zeigt ebenfalls, dass in den meisten Fällen der Simulationsstudie die CO₂-basierte Methanolsynthese exotherm betrieben werden kann.

Ein weiterer Aspekt der Analyse zur CO₂-basierten Methanolsynthese schließt die Analyse bezüglich möglicher Nebenprodukte in die Simulationsreihe mit ein. Die Bildung von Nebenprodukten wird dabei durch Ethanol abgebildet, welches in bestimmten Mengen (hier maximal 390 ppm) in den Produktstrom des Reaktors gemischt wird. Auf diese Weise ist es möglich die Auswirkungen auf die Produktqualität zu bewerten. Die Kolonne K-1 zeigt ein deutlich verändertes Phasenverhalten, was zu einem Anstieg des Dampfbedarfes führt; siehe Abbildung D.5.

Die Produktqualität erreicht in jeder Simulation eine auf den trockenen Zustand basierte Reinheit von mindestens 99,87 % (w/w). In den meisten Simulationen sogar 99,92 % (w/w). Damit wird die erste Voraussetzung der IMPCA-Norm erfüllt [136]. Im Fall der Simulationen mit Ethanol als Nebenprodukt befinden sich ca. 212 mg/kg bzw. 465 mg/kg Ethanol im Produktstrom, was den Grenzwert von 50 mg/kg deutlich übersteigt. An dieser Stelle müsste noch eine weitere Produktaufbereitung integriert werden, um die IMPCA-Norm zu erfüllen. Die Mengen an Ethanol sind für den Einsatz als Kraftstoff keien technische Hürde. Abbildung D.6 zeigt die in den Prozesssimulationen genutzten (fest definierten) Dampf niveaus (Temperatur bzw. Druck).

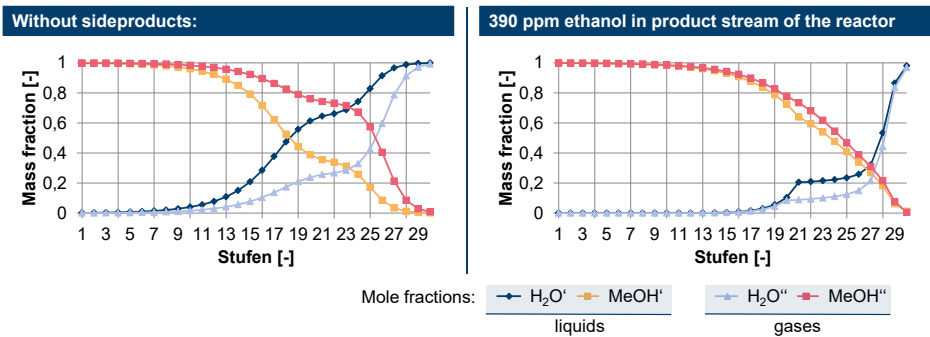


Abb. D.5.: Visualisierung der Konzentrationsprofile der Kolonne K-1 bei unterschiedlicher Belastung mit Nebenprodukten

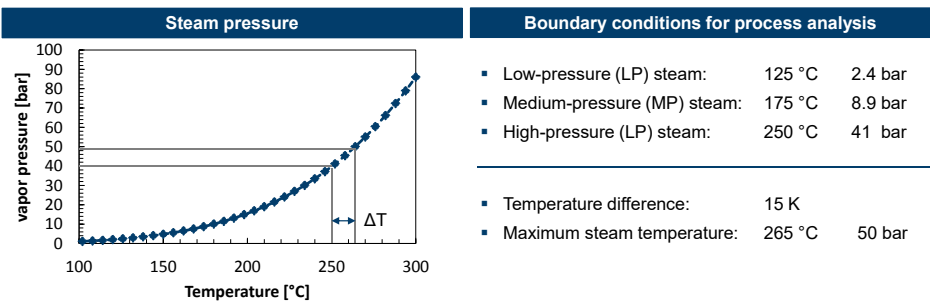


Abb. D.6.: Dampfdrucktafel von Wasser, Simulationsergebnisse aus Aspen Plus mit NRTL-Modell

E. Anhang zu Kapitel 5: Reaktormodellierung

Der Anhang zur Modellbildung gliedert sich in 3 Abschnitte. Der Abschnitt E.1 gibt zusätzliche Informationen zu den Reaktormodellen (Auslegung und Modellierung von Katalysatorbetten). Danach wird in Abschnitt E.2 die Numerik der Modellierungen genau beleuchtet. Als Abschluss werden die in dieser Arbeit entwickelten User-Defined-Functions (UDFs) in ihrer genutzten Form abgedruckt (siehe Kapitel E.3).

E.1. Erweiterte Information zur Auslegung von Reaktoren

An dieser Stelle folgt eine kurze Diskussion über die Auslegung der Ein- und Auslaufzonen in den Reaktoren (Referenz: LR). Typischerweise werden für die Definition der Längen der Ein- und Auslaufzonen Abhängigkeiten von der Strömungsform (laminar, turbulent) genutzt [425]. Die Strömungen der Reaktoren besitzt Reynoldszahlen von ca. 3000 bis über 50000 und sind somit als turbulent einzustufen. Die turbulente Einlaufstrecke für die Ausbildung einer turbulenten Strömung würde im Fall des Lurgireaktors 1,9 m betragen (Überschlagsrechnung nach [425]) und damit deutlich über den gewählten 0,3 m liegen. Eine solche Ausführung der Ein- und Auslaufzonen erscheint als deutlich überdimensioniert und nicht für die CFD-Simulationen geeignet (große Bereiche ohne Funktion, da bereits ein homogenisierter Eingangszustand vorliegt). Die genannte Regel scheint also nicht anwendbar zu sein. Aus Sicht der Simulationen ist die Gestaltung der Ein- und Auslasszonen von untergeordneter Bedeutung, da als Randbedingung ein uniformes Strömungsprofil mit uniform verteilten Spezies eingesetzt wird. Eine Homogenisierung des Frischgasgemisches ist somit nicht notwendig.

Als zusätzliche Beschreibung der Modellierung führt der folgende Abschnitt die Modellierung der Festbettkatalysatoren genauer aus. Es wird in Kapitel 5.2.1 angemerkt, dass aufgrund der unterschiedlichen Modellierungsansätze und Modelle auch verschiedene Katalysatordichten für die Validierung (ausschließlich hier) verwendet werden. Tabelle E.1 zeigt die unterschiedlichen Annahmen bezüglich der Katalysatordichten und Modelle.

Die in den Simulationen verwendeten Dichten orientieren sich nicht am Referenzfall nach Suzana et al. [155], sondern nutzen die von Autoren zu den einzelnen Modellen gewählten Katalysatordichten. Durch die Wahl eines pseudo-homogenen Modellie-

Tab. E.1.: Übersicht über die in der Modellierung von Festbettreaktoren verwendeten Katalysatordichten

		Graaf [1]	Bussche [2]	Seidel et al. [3]	Suzana et al. [155]
ρ_{cat}	kg/m ³	1950	1775	1775	1833.3
ϵ_{cat}	-	0.39	0.39	0.39	0.4
ρ_{cat}^*	kg/m ³	1189.5	1082.75	1082.75	1100

rungsansatzes wird die effektive Katalysatordichte ρ_{cat}^* , welche maßgeblich für die Bildung von Produkten nach dem integralen Modellierungsansatz ist, reduziert. Die reduzierten Katalysatordichten haben somit einen gedämpften Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Große Unterschiede sind aus diesem Grund durch Dichteunterschiede nicht zu erwarten (max. 4 % Abweichung im Methanolgehalt, also vernachlässigbar).

Neben der Diskussion um die Katalysatordichten, ist auch die Katalysatorform bzw. die Widerstandsmodellierung von Bedeutung für die CFD-Simulationen, da der gewählte Widerstand des Katalysators maßgeblich den Druckverlust im Reaktor bestimmt. Abbildung E.1 zeigt die vereinfachende Annahme, dass die Katalysatorpartikel in der Schüttung und den 2D-Modellen wie Kreisflächen angeordnet sind (vgl. Pellets).

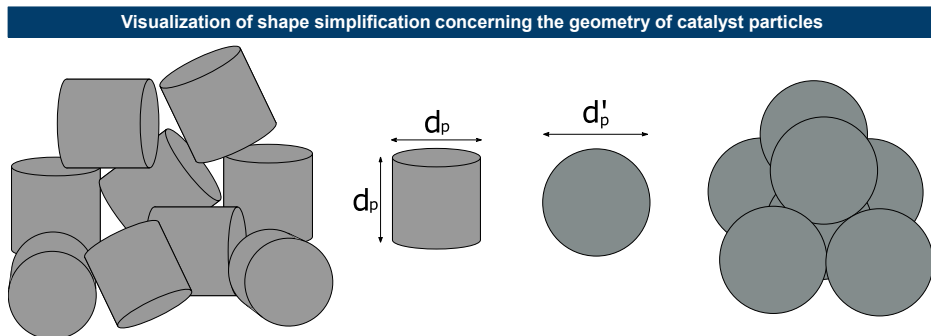


Abb. E.1.: Visualisierung der getroffenen Annahme zur Vereinfachung der Katalysatorpartikelgeometrie

Dadurch, dass in der Realität Pellets eingesetzt werden, muss der Durchmesser der Kreisflächen im 2D-Fall korrigiert werden. Abbildung E.1 zeigt ebenfalls die Unterschiede für die ausgewählten Durchmesser in der Modellierung (Kugel und Pellet). Die Korrektur der Durchmesser erfolgt durch die Anwendung der folgenden Gleichung E.1 für den äquivalenten Durchmesser.

$$\text{Äquivalenter Durchmesser:} \quad d'_p = \sqrt[3]{\frac{3}{2}d_p} \quad (\text{E.1})$$

Die mithilfe des effektiven Katalysatorpartikeldurchmessers bestimmten Werte für die Parameterisierung der pseudo-homogenen Reaktionszone sind in Tabelle E.2 eingetragen. Für die Bestimmung wird die Ergun-Gleichung für Festbettschüttungen angewendet [78].

Tab. E.2.: Erweiterte Parameterisierung der pseudo-homogenen Reaktionszone

Parameter	Einheit	Wert
Äquivalenter sphärischer Durchmesser	d'_p [m]	6,26E-03
Intrinsische Permeabilität	m^2	4.165E+08
Inertialer Widerstand	1/m	2874.747

Im Bezug auf die Strömung durch den Katalysator und an den Partikel kann es hilfreich sein eine alternative Definition der Reynoldszahl zu verwenden. Die Reynoldszahl bezogen auf die Partikelgrößen (hier: FLBR) wird von Gleichung E.2 angegeben [426, S.5-84].

$$Re_p = \frac{d_p u_g}{\mu_g(1 - \epsilon)} \quad (E.2)$$

Die Modellierung der Katalysatorwirkungsgrade (hier: externer Wirkungsgrad) erfolgt u. A. über die Bestimmung der Porendiffusion und daher werden die Diffusionsvolumina der einzelnen Spezies für die Berechnung der Wirkungsgrade benötigt. Tabelle E.3 fasst die beschriebenen Volumina, die kinetischen Durchmesser und den entsprechenden Molmassen zusammen.

Tab. E.3.: Diffusionseigenschaften der verwendeten Spezies

	Molmasse [186] g/mol	Kinetischer Durchmesser [186] Å	Diffusionsvolumen [57] -
CO ₂	44	3.3	26.9
O ₂	32	3.46	16.6
N ₂	28	3.64	17.7
H ₂ O	18	2.65	12.7
CH ₄	16	3.8	24.4
H ₂	2	2.89	7.07

E.2. Numerik der CFD-Simulationen

In diesem Abschnitt stehen die numerischen Elemente der CFD-Simulationen im Vordergrund. Als erstes werden allgemeine, numerische Parameter vorgestellt, welche in

den CFD-Simulationen Anwendung finden. Besonderer Bedeutung wird - in dieser Erweiterung der Arbeit - der Erstellung von Rechengittern (siehe Abschnitt E.2.1) und der Entwicklung von geeigneten Relaxationsstrategien (siehe Abschnitt E.2.2) beigemessen.

Für die Simulation von Festbettreaktoren wird das Residuum der Massenerhaltung (*engl. continuity*) um zwei Dekaden im Vergleich zum Standardwert von ANSYS Fluent reduziert. Arzamendi et al. [199] erzielt mit diesen Einstellung gute Resultate für die Simulation eines Mikroreaktors. An diesen Wert angepasst werden die restlichen skalierten Residuen ebenfalls um zwei Dekaden reduziert. Die angewendeten Residuen sind in Tabelle E.4 eingetragen.

Tab. E.4.: Konvergenzkriterien in ANSYS Fluent, Standardparametrisierung aus ANSYS Fluent [108, S.815 ff.]

Konvergenzkriterium	Wert für Festbettreaktoren
Massenerhaltung	1.00E-05
Impuls in X-Richtung	1.00E-05
Impuls in Y-Richtung	1.00E-05
Energieerhaltung	1.00E-08
Turbulenz k	1.00E-04
Turbulentedissipationsrate ϵ	1.00E-04
Spezies	1.00E-08

Im Fall der Simulationen zum MSC kann das entsprechende Residuum für die Massenerhaltung auch nach 20000 Iterationen nicht eingehalten werden, sodass in diesem Fall ein Kriterium von 5E-05 akzeptiert wird (deutlich geringer als Referenzwerte). Für den QR stellten sich teilweise auch nach 30000 Iterationen nur skalierte Residuen von 2E-05 ein, welche dementsprechend akzeptiert werden müssen. Diese Grenze ist immernoch deutlich unterhalb der Referenzwerte von ANSYS Fluent und damit zulässig. Für die Berechnungen werden verschiedenste Rechenkapazitäten genutzt, welche in der folgenden Tabelle zusammengefasst werden.

Tab. E.5.: Setup vom genutzten PC und Rechencluster

Cluster:	Red Hat Enterprise Linux Server 6.7 (Santiago) 64 bit, 6 Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2620, 128GB RAM
Personal Computer I:	Windows 7 64 bit, Intel(R) Core(TM) i7-2600, 32 GB RAM
Personal Computer II:	Windows 7 64 bit, Intel(R) Core(TM) i7-2600, 16 GB RAM

E.2.1. Rechengitter der Reaktoren

Im Gegensatz zu den Rechengittern des SCBR werden die Rechengitter zu den Festbettreaktoren (LR, MSC, MR) im Anhang beschrieben, da die ausgearbeiteten Netze nur eine untergeordnete Rolle für die Analysen besitzen. Alle Festbettreaktoren sind mit einem hexaedrischen Rechengitter (*engl. hexahedral*, hex) mit lokalen Inflationen (*engl. inflation*) ausgeführt. Die Inflation besteht aus 7 Schichten (*engl. layers*), welche einer skalierten Steigerungsrate (*engl. growth rate*) in der radialen Ausrichtung von 1,2. Diese Inflationen sind vorwiegend in Regionen großer Gradienten platziert. Im Allgemeinen sind diese die Reaktorwände und die Ein- und Austrittsbereiche des katalytischen Reaktionszone. Durch die Smooth-Transition-Methode können die in Tabelle E.6 gezeigten Qualitätsgrößen zu den einzelnen Reaktormodellen erreicht werden.

Tab. E.6.: Eigenschaften der Rechengitter für die Modellierung der Festbettreaktoren

	Anzahl an Zellen	Längen- verhältnis (max.)	Schiefe- grad (max.)	Orthogonale qualität (min.)	Rechen- zeit (Cluster)
LR	687 089	2.41 (15.53)	0.046 (0.5)	1 (0.7)	2-3 h
MSC	1 147 096	2.66 (13.06)	0.0476 (0.66)	0.98 (0.52)	3-4 h
QR	381 587	2.21 (11.4)	0.073 (0.67)	1 (0.53)	24-28 h
MR	1 097 568	2.70 (10.98)	0.0013 (0.28)	1 (0.94)	3-4 h

Zusätzlich zu verschiedenen Qualitätsgrößen (Beschreibung erfolgt in Kapitel 2.5.4.1) sind in Tabelle E.6 die Anzahl an Rechenzellen im Rechengitter und die geschätzte Simulationszeit eingetragen. Die Simulationszeit hängt im entscheidenden Maße von der Größe des Rechengitters ab, welche letztlich durch die Größe der einzelnen Elemente bestimmt wird. Im Fall der tubularen Reaktoren findet eine Diskussion der Elementgrößen im Rahmen der Netzunabhängigkeitsstudie in Kapitel 6.1.2 statt. Der Trade-off zwischen Genauigkeit und Rechnzeit für die tubularen Reaktoren legt eine Wahl der Elementgröße von 0,5 mm bis 4 mm nahe. Für den QR kann diese Größe nicht durchgängig eingehalten werden, sodass eine Größe von 4 mm für die Katalysatorbetten und Ein -und Auslaufzonen angenommen wird. In den Quenchstufen allerdings wird die Auflösung des Rechengitter deutlich erhöht, indem hier die analysierten 0,5 mm als Richtlänge eingehalten werden. Die eingeklammerten Werte in Tabelle E.6 geben jeweils die schlechtesten Werte der jeweiligen Kategorie wider, welche im gesamten Rechengitter vorliegt.

Zur Vervollständigung der Angaben bezüglich der Rechengitter der Reaktoren, muss an dieser Stelle das Rechengitter des FLBR vorgestellt werden. Da - ähnlich wie bei der Blasensäule - eine transiente Berechnung des Wirbelschichtreaktors erfolgt und zusätzlich eine komplexe Mehrphasenströmung vorliegt, kann das Modell des FLBR nicht in der Größe wie die bis hierhin beschriebenen Reaktoren erfolgen (genaue Beschreibung erfolgt im Hauptteil der Arbeit). Tabelle E.7 stellt die wichtigsten Kennwerte des Rechengitters des FLBR zusammen.

Tab. E.7.: Daten und Qualitätsmerkmale des Rechengitters für die Modellierung des FLBR

Anzahl Zellen	Zelldurchmesser	Schiefegrad	Max. Längenverhältnis
-	mm	-	-
11857	5	0.8415	4.523

E.2.2. Diskretisierungsmethoden und Relaxationsstrategien

Da in den Simulationen der Synthesreaktoren die Strömungsgeschwindigkeiten deutlich unterhalb der Schallgeschwindigkeit liegen und des Weiteren nur geringe Druckdifferenzen über die Reaktorlänge vorliegen (vgl. Kapitel 6.1.1 von ca. 0,2 bar), treten nur geringe Unterschiede in den vorliegenden Dichten der Ein- und Ausgangsströme vor. Aus diesem Grund kann auf den einfachen SIMPLE-Algorithmus zurückgegriffen werden (siehe Kapitel 2.5.4.3). In einer weiterführenden Studie zur Synthese von DME (nicht in dieser Arbeit enthalten) werden die CFD-Modelle des LR auch mit dem sogenannten Coupled-Algorithmus gelöst, was im Vergleich zum SIMPLE-Algorithmus deutliche Vorteile durch eine Verkürzung der Rechenzeiten zeigt [332]. Somit ist festzuhalten, dass die nicht am SIMPLE-Algorithmus festgehalten werden muss und modernere Lösungsverfahren wie der Coupled-Algorithmus auch für die Methanolsynthese eingesetzt werden können. Als Diskretisierungsmethode wird das second-order-upwind-Verfahren ausgewählt, da es gegenüber dem first-order-upwind-Verfahren Vorteile bezüglich der Stabilität und des Konvergenzverhaltens besitzt. Einen kurzen Überblick über alle in ANSYS Fluent verfügbaren Methoden ist nachfolgend gelistet.

Von ANSYS Fluent zur Verfügung gestellte Diskretisierungsschemata [121, S.669 ff.]:

- First-Order-Upwind, Second-Order-Upwind, Power law, Quick, First-to-Higher Order Blending, Central-Differencing Scheme, Bounded Central Differencing Scheme (LES), Third-Order MUSCL Scheme, Modified HRIC Scheme, High Order Term Relaxation

Die diffusiven Massenströme werden durch die least squares cell-based Methode aufgelöst, was eine ähnliche Genauigkeit wie die node-gradient method ermöglicht, aber

weniger Rechenkapazitäten benötigt. Für die Wahl der Relaxationsfaktoren werden die Standardparameter von ANSYS Fluent übernommen (siehe Tabelle E.8).

Tab. E.8.: Relaxationsfaktoren für strömungsdynamische Simulationen, Standardparametrisierung aus ANSYS Fluent [108, S.393 ff.]

Relaxationsfaktor	Standardwert
Pressure	0.5
Density	1
Body Forces	1
Momentum	0.5
Volume Fraction	0.5
Turbulent Kinetic Energy	0.7
Turbulent Dissipation Rate	0.7
Turbulent Viscosity	0.7

Die Initialisierung erfolgt mit Hilfe von Eingangsparametern, was zur Folge hat, dass im gesamten Reaktor hervorragende Bedingungen für die Synthesereaktionen vorliegen und daher in den ersten Iterationsschritten sehr starke Umwandlungen und große Wärmemengen freiwerden. Damit die Simulationen aufgrund der starken Gradienten nicht divergieren, kann bzw. muss der Relaxationsfaktor der Spezies für die ersten 400 Iterationen auf 0,8 reduziert werden. Nach diesen 400 ersten Iterationen kann der Relaxationsfaktor schrittweise auf 0,9 für weitere 400 Iterationen und anschließend auf den vollen Referenzwert von 1 erhöht werden. Bei der Simulation des QR treten ebenfalls große Gradienten in Form von Temperaturschwankungen auf, welche grundsätzlich mit den Reaktionsraten und den Konzentrationen der Spezies verbunden sind. Auch für diesen Reaktor ist es sinnvoll, die Relaxationsfaktoren für die Energieerhaltung und Spezies auf einen Wert von 0,9 zu reduzieren. Es hat sich in den Simulationen des QR gezeigt, dass dieser Wert deutlich länger als z. B. bei den quasi-isothermen Reaktoren gehalten werden muss (ca. 20000 Iterationen). Der große Umfang und die Kopplung aus Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Konvergenz der Simulation, führen dazu, dass eine deutlich höhere Rechenzeit für die Simulation des QR benötigt wird als bei den restlichen Reaktoren (siehe Tabelle E.6).

E.3. User Defined Functions

E.3.1. Quenchfunktion

```

1  /*****
2  Quench function UDF
3  *****/
4
5  expressions:
6
7  c          : cell [/]
8  ct*        : cell threat [/]
9  d*         : Fluent domain [/]
10 ds[eqn]    : derivation of source variable [X/s]
11 e_source   : volumetric energy source [J/(m^3s)]
12 eps       : turbulence dissipation rate [kg/(m^4s^4)]
13 eps_source : volumetric turbulence kinetic energy source [kg/(m^4s^4)]
14 feed      : feed mass flow rate [kg/s]
15 h         : enthalpy [J/kg]
16 i         : count variable [/]
17 k         : turbulence kinetic energy [kg/(m^3s)]
18 k_source   : volumetric turbulence kinetic energy source [kg/(m^4s^3)]
19 m_dot     : mass flow rate / volumetric mass source [kg/s] / [kg/(m^3s)]
20 mFrac     : weight fraction [/]
21 mv_dot    : axial momentum [kgm/s^2]
22 NUM_UDM   : number of user defined memories [/]
23 q         : mass flow fraction of each quench stage (array) [/]
24 qIID      : ID of the quench sections [/]
25 species_source : volumetric species mass source [kg/(m^3s)]
26 V_quench  : volume of the Quench areas [m^3]
27 vel       : axial velocity [m/s]
28 *****/
29
30 /*SERIAL or NODE process possible*/
31
32 #include "udf.h"
33
34 /*set number of user defined memories*/
35
36 #define NUM_UDM 4
37
38 /*implement IDs of Quench stages*/
39
40 #define qIID 26
41 #define qIID 28
42 #define qIID 30
43 #define qIID 32
44
45 /*writes four volumetric mass source terms in each cells user defined memor when function is loaded*/
46
47 DEFINE_EXECUTE_ON_LOADING(set_udms, libudf)
48 {
49     #if !PR_HOST
50
51     /*total mass flow rate*/
52
53     real m_dot = 19.45529;
54
55     /*quench stage volume*/
56
57     real V_quench = 0.095058311;
58
59     /*ratios of quench stage mass flows*/
60
61     real q[4];
62     q[0] = 0.222219177;
63     q[1] = 0.222232881;
64     q[2] = 0.259246571;
65     q[3] = 0.296301372;
66
67     /*main feed mass flow rate*/
68
69     real feed = 5.25818122813;
70
71     /*write volumetric mass source terms in the four memories of all cells in liguid domain*/
72
73     Domain *d;
74     Thread *ct;
75     cell_t c;
76     int i;
77     d=Get_Domain(1);
78     Message("Setting UDMs\n");
79     for (i=0;i<NUM_UDM;i++)
80     {
81         thread_loop_c(ct,d)
82         {
83             begin_c_loop(c,ct)
84             {
85                 C_UDMI(c,ct,i)= q[i] * (m_dot - feed) / V_quench;
86             }
87         }
88     }
89 }

```

```

87     end_c_loop(c,ct)
88   }
89 }
90 #endif
91 }
92
93 /*mass source function*/
94
95 DEFINE_SOURCE(mass, c, t, dS, eqn)
96 {
97   #if !PR_HOST
98     real m_dot = 0;
99     dS[eqn]=0;
100
101     /*write individual volumetric mass source term for quench section qIID*/
102
103     if(THREAD_ID(t) == qIID){
104       m_dot = C_UDMI(c, t, 0);
105     }
106     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
107       m_dot = C_UDMI(c, t, 1);
108     }
109     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
110       m_dot = C_UDMI(c, t, 2);
111     }
112     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
113       m_dot = C_UDMI(c, t, 3);
114     }
115     return m_dot;
116   #endif
117 }
118
119 /*momentum source function*/
120
121 DEFINE_SOURCE(momentum, c, t, dS, eqn)
122 {
123   #if !PR_HOST
124
125     /*get velocity from the cell*/
126
127     real vel = C_U(c,t);
128     real mv_dot = 0;
129     dS[eqn]=0;
130
131     /*write individual volumetric momentum source term for quench section qIID*/
132
133     if(THREAD_ID(t) == qIID){
134       mv_dot = C_UDMI(c, t, 0) * vel;
135     }
136     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
137       mv_dot = C_UDMI(c, t, 1) * vel;
138     }
139     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
140       mv_dot = C_UDMI(c, t, 2) * vel;
141     }
142     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
143       mv_dot = C_UDMI(c, t, 3) * vel;
144     }
145     return mv_dot;
146   #endif
147 }
148
149 /*energy source function*/
150
151 DEFINE_SOURCE(energy, c, t, dS, eqn)
152 {
153   #if !PR_HOST
154
155     /*implement enthalpy for the desired quench mass flow temperature (zero j/kg at 288.15K)*/
156
157     real h = 571355.98;
158     real e_source = 0;
159     dS[eqn]=0;
160
161     /*write individual volumetric energy source term for quench section qIID*/
162
163     if(THREAD_ID(t) == qIID){
164       e_source = C_UDMI(c, t, 0) * h;
165     }
166     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
167       e_source = C_UDMI(c, t, 1) * h;
168     }
169     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
170       e_source = C_UDMI(c, t, 2) * h;
171     }
172     if(THREAD_ID(t) == q4ID){

```

```
173     e_source = C_UDMI(c, t, 3) * h;
174 }
175 return e_source;
176 #endif
177 }
178
179 /*turbulence energy source function*/
180
181 DEFINE_SOURCE(k, c, t, dS, eqn)
182 {
183     #if !PR_HOST
184
185     /*get turbulence energy from the cell*/
186
187     real k = C_K(c,t);
188     real k_source = 0;
189     dS[eqn]=0;
190
191     /*write individual volumetric turbulence energy source term for quench section q1ID*/
192
193     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
194         k_source = C_UDMI(c, t, 0) * k;
195     }
196     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
197         k_source = C_UDMI(c, t, 1) * k;
198     }
199     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
200         k_source = C_UDMI(c, t, 2) * k;
201     }
202     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
203         k_source = C_UDMI(c, t, 3) * k;
204     }
205     return k_source;
206 #endif
207 }
208
209 /*turbulence dissipation rate source function*/
210
211 DEFINE_SOURCE(epsilon, c, t, dS, eqn)
212 {
213     #if !PR_HOST
214
215     /*get turbulence dissipation rate from the cell*/
216
217     real eps = C_D(c,t);
218     real eps_source = 0;
219     dS[eqn]=0;
220
221     /*write individual volumetric turbulence dissipation rate source term for quench section q1ID*/
222
223     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
224         eps_source = C_UDMI(c, t, 0) * eps;
225     }
226     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
227         eps_source = C_UDMI(c, t, 1) * eps;
228     }
229     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
230         eps_source = C_UDMI(c, t, 2) * eps;
231     }
232     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
233         eps_source = C_UDMI(c, t, 3) * eps;
234     }
235     return eps_source;
236 #endif
237 }
238
239 /*CO mass source function*/
240
241 DEFINE_SOURCE(CO_source, c, t, dS, eqn)
242 {
243     #if !PR_HOST
244
245     /*implement CO mass fraction*/
246
247     real mfrac = 0.02883552;
248     real species_source = 0;
249     dS[eqn]=0;
250
251     /*write individual volumetric CO mass source term for quench section q1ID*/
252
253     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
254         species_source = C_UDMI(c, t, 0) * mfrac;
255     }
256     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
257         species_source = C_UDMI(c, t, 1) * mfrac;
258     }
```

```

259 if(THREAD_ID(t) == q3ID){
260     species_source = C_UDMI(c, t, 2) * mfrac;
261 }
262 if(THREAD_ID(t) == q4ID){
263     species_source = C_UDMI(c, t, 3) * mfrac;
264 }
265 return species_source;
266 #endif
267 }
268
269 /*CO2 mass source function*/
270
271 DEFINE_SOURCE(CO2_source, c, t, dS, eqn)
272 {
273     #if IPR_HOST
274
275     /*implement CO2 mass fraction*/
276
277     real mfrac = 0.786719234;
278     real species_source = 0;
279     dS[eqn]=0;
280
281     /*write individual volumetric CO2 mass source term for quench section qiID*/
282
283     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
284         species_source = C_UDMI(c, t, 0) * mfrac;
285     }
286     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
287         species_source = C_UDMI(c, t, 1) * mfrac;
288     }
289     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
290         species_source = C_UDMI(c, t, 2) * mfrac;
291     }
292     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
293         species_source = C_UDMI(c, t, 3) * mfrac;
294     }
295     return species_source;
296     #endif
297 }
298
299 /*H2 mass source function*/
300
301 DEFINE_SOURCE(H2_source, c, t, dS, eqn)
302 {
303     #if IPR_HOST
304
305     /*implement H2 mass fraction*/
306
307     real mfrac = 0.144164531;
308     real species_source = 0;
309     dS[eqn]=0;
310
311     /*write individual volumetric H2 mass source term for quench section qiID*/
312
313     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
314         species_source = C_UDMI(c, t, 0) * mfrac;
315     }
316     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
317         species_source = C_UDMI(c, t, 1) * mfrac;
318     }
319     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
320         species_source = C_UDMI(c, t, 2) * mfrac;
321     }
322     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
323         species_source = C_UDMI(c, t, 3) * mfrac;
324     }
325     return species_source;
326     #endif
327 }
328
329 /*H2O mass source function*/
330
331 DEFINE_SOURCE(H2O_source, c, t, dS, eqn)
332 {
333     #if IPR_HOST
334
335     /*implement H2O mass fraction*/
336
337     real mfrac = 0.005448023;
338     real species_source = 0;
339     dS[eqn]=0;
340
341     /*write individual volumetric H2O mass source term for quench section qiID*/
342
343     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
344         species_source = C_UDMI(c, t, 0) * mfrac;

```

```

345 }
346 if(THREAD_ID(t) == q2ID){
347     species_source = C_UDMI(c, t, 1) * mfrac;
348 }
349 if(THREAD_ID(t) == q3ID){
350     species_source = C_UDMI(c, t, 2) * mfrac;
351 }
352 if(THREAD_ID(t) == q4ID){
353     species_source = C_UDMI(c, t, 3) * mfrac;
354 }
355 return species_source;
356 #endif
357 }
358
359 /*CH3OH mass source function*/
360
361 DEFINE_SOURCE(CH3OH_source, c, t, dS, eqn)
362 {
363     #if !PR_HOST
364
365     /*implement CH3OH mass fraction*/
366
367     real mfrac = 0.03483266;
368     real species_source = 0;
369     dS[eqn]=0;
370
371     /*write individual volumetric CH3OH mass source term for quench section q1ID*/
372
373     if(THREAD_ID(t) == q1ID){
374         species_source = C_UDMI(c, t, 0) * mfrac;
375     }
376     if(THREAD_ID(t) == q2ID){
377         species_source = C_UDMI(c, t, 1) * mfrac;
378     }
379     if(THREAD_ID(t) == q3ID){
380         species_source = C_UDMI(c, t, 2) * mfrac;
381     }
382     if(THREAD_ID(t) == q4ID){
383         species_source = C_UDMI(c, t, 3) * mfrac;
384     }
385     return species_source;
386     #endif
387 }
388

```

E.3.2. Membranfunktion

```

1  /*****
2  Membrane function UDF
3  *****/
4
5  expressions:
6
7  Area                : face area normal vector          [m^2]
8  c0                  : face-cell c0                      [/]
9  c1                  : face-cell c1                      [/]
10 Diff                : diffusion coefficient              [mol/(sm^2bar)]
11 f                   : face threat                        [/]
12 fluxH2              : H2 flux over membrane             [kg/(m^3s)]
13 fluxH2O             : H2O flux over membrane           [kg/(m^3s)]
14 i                   : count variable                    [/]
15 mw                  : molecular weight (array)          [g/mol]
16 NUM_UDM             : number of user defined memories   [/]
17 pi                  : constant pi                      [/]
18 membraneID          : ID of the membrane wall          [/]
19 *ti                 : cell threat of ci                 [/]
20 *t                  : overall cell threat               [/]
21 volci               : volume of ci                      [m^3]
22 xH2O_i              : molar fraction of H2O in cell ci  [/]
23 xsum_i              : auxiliary variable for c0/c1       [mol/g]
24 *****/
25
26
27
28
29 #include "udf.h"
30
31 /*set number of user defined memories and the ID of membrane wall*/
32
33 #define NUM_UDM 6
34 #define membraneID 63
35
36
37 DEFINE_ADJUST(membraneFlux, d)
38 {
39
40 /*SERIAL or NODE process possible*/
41
42 #if !PR_HOST
43     real pi = 3.14159265359;
44     real Diff = 0.00000005;
45     real fluxH2;
46     real fluxH2O;
47     cell_t c0;
48     cell_t c1;
49     Thread *t0;
50     Thread *t1;
51     real volc0;
52     real volc1;
53     real xsum_0;
54     real xH2O_0;
55     real xsum_1;
56     real xH2O_1;
57     real mw[7];
58     face_t f;
59     Thread *t;
60     int i;
61     mw[0] = 28.01000;
62     mw[1] = 44.01000;
63     mw[2] = 2.01600;
64     mw[3] = 18.01600;
65     mw[4] = 32.04000;
66     mw[5] = 28.02000;
67     mw[6] = 16.04000;
68
69 /*initialize vector to store the face area normal vector*/
70
71     real Area[ND_ND];
72
73 /*search for all cells that lie on membrane boundary*/
74
75     t = Lookup_Thread(d, membraneID);
76
77 /*for all face cells of the membrane:*/
78
79     begin_f_loop(f,t)
80     {
81
82 /*store face area normal vector*/
83
84         F_AREA(Area, f, t);
85
86 /*find cells c0 and c1 and their cell threats*/

```



```

87  c0 = F_C0(f,t);
88  t0 = THREAD_T0(t);
89  c1 = F_C1(f,t);
90  t1 = THREAD_T1(t);
91
92
93  /*read the volume of cells c0 and c1*/
94
95  volc0 = C_VOLUME(c0, t0)*2*pi;
96  volc1 = C_VOLUME(c1, t1)*2*pi;
97
98  /*calculate the molar fraction of H2O in c0, c1*/
99
100  xsum_0 = C_YI(c0, t0, 0)/mw[0]+C_YI(c0, t0, 1)/mw[1]+C_YI(c0, t0, 2)/mw[2]+C_YI(c0, t0, 3)/mw[3]+C_YI(c0, t0, 4)/mw[4]+C_YI(c0, t0, 5)/mw[5]+C_YI(c0, t0, 6)/mw[6];
101  xsum_1 = C_YI(c1, t1, 0)/mw[0]+C_YI(c1, t1, 1)/mw[1]+C_YI(c1, t1, 2)/mw[2]+C_YI(c1, t1, 3)/mw[3]+C_YI(c1, t1, 4)/mw[4]+C_YI(c1, t1, 5)/mw[5]+C_YI(c1, t1, 6)/mw[6];
102
103  xH2O_0 = C_YI(c0, t0, 3)/mw[3]/xsum_0;
104  xH2O_1 = C_YI(c1, t1, 3)/mw[3]/xsum_1;
105
106  /*calculate mass flux between c0, c1 for H2O and H2*/
107
108  fluxH2O = mw[3] / 1000 * Diff * NW_MAG(Area) * (xH2O_1*(RP_Get_Real ("operating-pressure")+C_P(c1, t1))-xH2O_0 *
    (RP_Get_Real ("operating-pressure")+C_P(c0, t0)));
109  fluxH2 = mw[2] / mw[3] / 200 * fluxH2O;
110
111  /*store volumetric flux in user defined memories of c0, c1*/
112
113  C_UDMI(c0,t0,0)=(fluxH2+fluxH2O)/volc0;
114  C_UDMI(c1,t1,0)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc1;
115
116  C_UDMI(c0,t0,3)=fluxH2/volc0;
117  C_UDMI(c1,t1,3)=-fluxH2/volc1;
118
119  C_UDMI(c0,t0,4)=fluxH2O/volc0;
120  C_UDMI(c1,t1,4)=-fluxH2O/volc1;
121
122  /*since flux is relative to face area normal vector (positive from c0 to c1) look up the y-direction of face area normal
    vector,
123  if negative: take properties from other side*/
124
125  if( Area[1] > 0){
126
127      C_UDMI(c0,t0,1)=(fluxH2+fluxH2O)/volc0 * C_K(c0,t0);
128      C_UDMI(c1,t1,1)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc1* C_K(c0,t0);
129
130      C_UDMI(c0,t0,2)=(fluxH2+fluxH2O)/volc0 * C_D(c0,t0);
131      C_UDMI(c1,t1,2)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc1* C_D(c0,t0);
132
133      C_UDMI(c0,t0,5)=(fluxH2+fluxH2O)/volc0 * C_H(c0,t0);
134      C_UDMI(c1,t1,5)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc1* C_H(c0,t0);
135  }
136  else{
137
138      C_UDMI(c0,t0,1)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc0 * C_K(c1,t1);
139      C_UDMI(c1,t1,1)=(fluxH2+fluxH2O)/volc1* C_K(c1,t1);
140
141      C_UDMI(c0,t0,2)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc0 * C_D(c1,t1);
142      C_UDMI(c1,t1,2)=(fluxH2+fluxH2O)/volc1* C_D(c1,t1);
143
144      C_UDMI(c0,t0,5)=- (fluxH2+fluxH2O)/volc0 * C_H(c1,t1);
145      C_UDMI(c1,t1,5)=(fluxH2+fluxH2O)/volc1* C_H(c1,t1);
146  }
147  end_f_loop(f,t)
148  }
149
150  #endif
151  }
152
153  /*write selected source terms*/
154
155  DEFINE_SOURCE(mass, c, t, dS, eqn)
156  {
157      #if !PR_HOBT
158          return C_UDMI(c,t,0);
159      #endif
160  }
161
162  DEFINE_SOURCE(energy, c, t, dS, eqn)
163  {
164      #if !PR_HOBT
165          return C_UDMI(c,t,5);
166      #endif
167  }
168  }

```

```
169
170 DEFINE_SOURCE(k, c, t, d5, eqn)
171 {
172     #if IPR_HOST
173     return C_UDMI(c,t,1);
174     #endif
175 }
176
177 DEFINE_SOURCE(epsilon, c, t, d5, eqn)
178 {
179     #if IPR_HOST
180     return C_UDMI(c,t,2);
181     #endif
182 }
183
184
185 DEFINE_SOURCE(H2_source, c, t, d5, eqn)
186 {
187     #if IPR_HOST
188     return C_UDMI(c,t,3)/10000;
189     #endif
190 }
191
192 DEFINE_SOURCE(H2O_source, c, t, d5, eqn)
193 {
194     #if IPR_HOST
195     return C_UDMI(c,t,4);
196     #endif
197 }
198
```

E.3.3. Kinetisches Modell nach Graaf

```

1 /*****
2 Methanol syntheses UDF
3 kinetic & equilibrium equations from Graaf et. al.
4 *****/
5
6 reactions:
7
8 R1: CO + 2H2 <=> CH3OH
9 R2: CO2 + 3H2 <=> CH3OH + H2O
10 R3: CO2 + H2 <=> CO + H2O
11
12
13 expressions:
14
15
16 a1 : SRK parameters for pure component (array) [J]
17 a11 : auxiliary variable for SRK parameter (array) [J]
18 a1um : auxiliary variable for SRK parameter (array) [J]
19 am : SRK parameters in mixture [J]
20 Ausrk : srk Parameter [J]
21 bi : SRK parameters for pure component (array) [J]
22 bm : SRK parameters in mixture [J]
23 Burk : srk Parameter [J]
24 e1, e2, e3, e4 : auxiliary variables [J]
25 etaExt : external catalyst efficiency (array) [J]
26 etaInt : internal catalyst efficiency (array) [J]
27 fugacity : fugacities of species (array) [bar]
28 gi : SRK intermolecular forces (array) [J]
29 i, j : iteration counters [J]
30 K_ads,j : adsorption constant of species j [1/bar]
31 K_GGk : equilibrium constants (array) [1/bar*x]
32 kt : reaction temperature konstant (array) [mol/(m^3*s*bar*x)]
33 mfrac : mole fractions (array) [J]
34 Mw,i : molecular weights of species (array) [g/mol]
35 omega : acentric factor (array) [J]
36 p_ref : reference pressure [bar]
37 p_rel : relative pressure [bar]
38 p_tot : total pressure [bar]
39 pc : critical pressures of species (array) [bar]
40 phi : fugacity coefficients (array) [J]
41 pi : constant pi [J]
42 R : gas konstant [J/(mol*K)]
43 rate : reaction rates (array) [mol/(m^3*s)]
44 rho_cat : catalyst density [kg/m^3]
45 rhomix : mixture density [kg/m^3]
46 Tc : critical temperatures of species (array) [K]
47 temp : temperature [K]
48 theta_i : surface coverage of site i [J]
49 wfrac : weight fractions (array) [J]
50 Z : compressibility factor [J]
51
52 yk, species:
53
54 [0] CO
55 [1] CO2
56 [2] H2
57 [3] H2O
58 [4] CH3OH
59 [5] N2
60 [6] CH4
61
62
63 #include "udf.h"
64
65
66 DEFINE_VR_RATE(GraafKinetic, C, T, r, mu, yk, rT, rT_1)
67 {
68     /*SERIAL or NODE process possible, no host activity*/
69
70     #if IPH_HOST
71
72
73     /*initializing main variables/constants*/
74
75
76     real afrac[7];
77     real phi [5];
78     real wfrac[7];
79     real fugacity[5];
80     real ai[7];
81     real aii[7][7] = {0};
82     real aium[7] = {0};
83     real gi[7][7] = {0};
84     real am = 0;
85     real bi[7];
86     real bm = 0;
87     real Ti[7];
88     real pc[7];
89     real omega[7];
90     real Mw_i[7];
91     real rhoMix = 0;
92     real Ausrk;
93     real Burk;
94     real Z;
95     real e1;
96     real e2;
97     real e3;
98     real e4;
99     real etaInt[3];
100     real etaExt;
101     real K_GGk[3];
102     real kt[3];
103     real K_ads_CO;
104     real K_ads_H2O_H2;
105     real K_ads_CO2;
106     real theta_CO;
107     real theta_H2O;
108     real rate[3];
109     real R = 8.314472;
110     real pi = 3.14159265359;
111     real rho_cat = 1950;
112     real rhomix = C_R[0, 1];
113     int i;
114     int j;
115     real sum;
116     real p_tot;
117     real p_ref = RP_Get_Real ("operating-pressure")*pow(10, -5);
118     real p_rel = C_P[0, 1];
119     real temp = C_T[0, 1];
120
121     /*implementing catalyst efficiency from external program*/
122
123     etaInt[0] = 0.728983;
124     etaInt[1] = 0.728983;
125     etaInt[2] = 0.936386;
126     etaExt = 0.863244;

```

```

227
228 /* Tc, pc, acentric factors from: Perry's Chemical Engineers Handbook*/
229
230 Tc[0] = 132.92;
231 Tc[1] = 304.21;
232 Tc[2] = 33.109;
233 Tc[3] = 647.13;
234 Tc[4] = 512.64;
235 Tc[5] = 126.2;
236 Tc[6] = 190.564;
237
238 pc[0] = 34.9;
239 pc[1] = 72.9;
240 pc[2] = 33.2;
241 pc[3] = 219.4;
242 pc[4] = 84.1;
243 pc[5] = 33.9;
244 pc[6] = 45.9;
245
246 omega[0] = 0.048;
247 omega[1] = 0.244;
248 omega[2] = -0.225;
249 omega[3] = 0.343;
250 omega[4] = 0.546;
251 omega[5] = 0.897;
252 omega[6] = 0.811;
253
254 /*Intermolecular forces from: Bert Vollbrecht, Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al2O3-Katalysator*/
255
256 g[2][0]=0.1;
257 g[5][0]=0.043;
258 g[2][1]=-0.3426;
259 g[3][1]=-0.1;
260 g[6][2]=-0.1;
261 g[1][2]=-0.3426;
262 g[5][2]=-0.3426;
263 g[1][3]=0.1;
264 g[6][3]=-0.043;
265 g[2][3]=0.1339;
266
267 /*calculating ttl pressure*/
268
269 p_tot = p_ref + p_rel*pow(10, -5);
270
271 /* converting weight fractions to mole fractions*/
272
273 for (i = 0; i<7; i++){
274     Mw_i[i] = m[i];
275     wfrac[i] = w[i]/i;
276 }
277 sum = wfrac[0]/Mw_i[0]+wfrac[1]/Mw_i[1]+wfrac[2]/Mw_i[2]+wfrac[3]/Mw_i[3]+wfrac[4]/Mw_i[4]+wfrac[5]/Mw_i[5]+wfrac[6]/Mw_i[6];
278 for(i = 0; i<7; i++){
279     nfrac[i] = wfrac[i] / Mw_i[i] / sum;
280 }
281
282 /*calculating SRK mixture parameters corresponding to : Bert Vollbrecht, Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al2O3-Katalysator*/
283
284 for (i = 1; i < 7; i++){
285
286     ai[i] = pow((1 + (0.48308 + 1.55171 * omega[i] - 0.15613 * pow(omega[i], 2)) * (1 - sqrt(temp / Tc[i]))), 2) * 0.42747* pow((R * Tc[i]), 2))/pc[i];
287     bi[i] = 0.08064 * R * Tc[i] / pc[i];
288 }
289 bm = nfrac[0]*bi[0]+nfrac[1]*bi[1]+nfrac[2]*bi[2]+nfrac[3]*bi[3]+nfrac[4]*bi[4]+nfrac[5]*bi[5]+nfrac[6]*bi[6];
290 am=0;
291 for(i=0; i<7; i++){
292     for(j=0; j<7; j++){
293         ai[i][j] = (2-g[i][j])*sqrt(ai[i]*ai[j]);
294         aium[i] = aium[i] + nfrac[i] * ai[i][j];
295         am = am + nfrac[i] * nfrac[j] * ai[i][j];
296     }
297 }
298 Asrk = am * p_tot / pow ((R * temp, 2);
299 Bsrk = bm * p_tot / (R * temp);
300
301 /*calculating compressibility*/
302
303 for(i=0; i<7; i++){
304     Mmix = Mmix + nfrac[i] * Mw_i[i];
305 }
306 Z = p_tot * pow(10, 5) / (R * temp * rhoixa) * Mmix * pow(10, -3);
307
308
309 /*calculating fugacities and fugacity coefficients corresponding to: Bert Vollbrecht 2007, Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al2O3-Katalysator*/
310
311 for (i=0; i<7; i++){
312     o1 = bi[i] / bm * (Z - 1);
313     o2 = log(Z - Bsrk);
314     o3 = Asrk / Bsrk * (Z * aium[i]/am - bi[i] / bm);
315     o4 = log(1 + Bsrk / Z);
316     phi[i] = exp(o1 - o2 - o3 + o4);
317     fugacity[i] = nfrac[i] * phi[i] * p_tot;
318 }
319
320
321
322
323 /* calculating equilibrium constants corresponding to G. H. Graef 1988, The Synthesis of Methanol in Gas-Solid and Gas-Slurry Reactors */
324
325 K_GSM[0] = pow(10, ((1139/Temp) - 12.621));
326
327 K_GSM[2]= pow(10, ((-2073/Temp)+2.029));
328
329 K_GSM[1] = K_GSM[0]*K_GSM[2];
330
331
332 /* calculating forward reaction temperature constantcorresponding to G. H. Graef 1988, The Synthesis of Methanol in Gas-Solid and Gas-Slurry Reactors */
333
334 kt[0] = 4.89E+04*exp(-112000/(R*temp));
335
336 kt[1] = 1.89E+02*exp(-87500/(R*temp));
337
338 kt[2] = 9.64E+05*exp(-152900/(R*temp));
339
340 /*calculating adsorption constants corresponding to G. H. Graef 1988, The Synthesis of Methanol in Gas-Solid and Gas-Slurry Reactors */
341
342 K_ads_CO = 2.16E-05*exp(46800/(R*temp));
343
344 K_ads_CO2 = 7.05E-07*exp(61700/(R*temp));
345
346 K_ads_H2O_H2 = 6.37E-09*exp(8400/(R*temp));
347
348 /* calculation surface coverages corresponding to G. H. Graef 1988, The Synthesis of Methanol in Gas-Solid and Gas-Slurry Reactors */
349
350 theta_CuO = 1/(1+K_ads_CO*fugacity[0]+K_ads_CO2*fugacity[1]);
351
352 theta_ZnO = 1/(sqrt(fugacity[2])+K_ads_H2O_H2*fugacity[3]);
353

```

```

253 /*calculating reaction rates corresponding to G. H. Graef 1988, The Synthesis of Methanol in Gas-Solid and Gas-Slurry Reactors */
254
255 rate[0] = etaInt[0] * etaExt * rho_cat*kt[0]*%_ads_CO*(fugacity[0]*pow(fugacity[2], 1.5)-fugacity[4]/(sqrt(fugacity[2]))*%_GG[0]))*theta_CuO*theta_ZnO;
256
257 rate[1] = etaInt[1] * etaExt * rho_cat*kt[1]*%_ads_CO2*(fugacity[1]*pow(fugacity[2], 1.5)-fugacity[4]*fugacity[3]/(pow(fugacity[2], 1.5)*%_GG[1]))*theta_CuO*theta_ZnO;
258
259 rate[2] = etaInt[2] * etaExt * rho_cat*kt[2]*%_ads_CO2*(fugacity[1]*fugacity[2]-fugacity[0]*fugacity[3]/%_GG[2])*theta_CuO*theta_ZnO;
260
261 /*writing selected reaction rate*/
262
263 if (strcmp(--name, "CO_hydrogenation"))
264 {
265     *r = rate[0];
266     *r_i = rate[0];
267 }
268 else if (strcmp(--name, "CO2_hydrogenation"))
269 {
270     *r = rate[1];
271     *r_i = rate[1];
272 }
273 else if (strcmp(--name, "reverse_ags"))
274 {
275     *r = rate[2];
276     *r_i = rate[2];
277 }
278
279
280 }
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

```

E.3.4. Kinetisches Modell nach Bussche und Froment

```

...Modellbildung\UDF\MA Schwabbauer\BusscheFroment_v2_m2.c 1
1 / 2
  ***** 2
  ***** 3
2 Mehanol syntheses UDF
3 Kinetic Model by Vanden Bussche et. al. (1996)
4 ----- 4
  -----
5 reactions:
6 (CO2 hydrogenation as main synthesis pathway)
7
8 R1: CO + 2H2 <-> CH3OH
9 R2: CO2 + 3H2 <-> CH3OH + H2O
10 R3: CO2 + H2 <-> CO + H2O
11
12 expressions:
13
14 etaExt : external catalyst efficiency (array) 2
15          [/]
16 etaInt : internal catalyst efficiency (array) 2
17          [/]
18
19 i,j : iteration counters 2
20          [/]
21
22 K_GGW : equilibrium konstants (array) 2
23          [1/bar^x]
24 kt : reaction temperature konstants (array) 2
25          [kmol/(m^3*s*bar^x)]
26 mfrac : mole fractions (array) 2
27          [/]
28 Mw_i : molecular weights of species (array) 2
29          [g/mol]
30
31 p_ref : reference pressure 2
32          [bar]
33 p_rel : relative pressure 2
34          [bar]
35 p_tot : total pressure 2
36          [bar]
37
38 pp : partial pressure of species (array) 2
39          [bar]
40
41 pc : critical pressures of species (array) 2
42          [bar]
43
44 rho_cat : catalyst density (from Samimi et. al 2017) 2
45          [kg/m^3]
46
47 por_cat : catalyst porosity (from Samimi et. al 2017) 2
48          [/]
49
50 pi : constant pi 2
51          [/]
52
53 R : gas konstant 2
54          [J/(mol*K)]
55
56 rate : reaction rates (array) 2
57          [kmol/(m^3*s)]
58
59 rho_cat : catalyst density 2

```

```

...Modellbildung\UDF\MA Schwabbauer\BusscheFroment_v2_m2.c 2
    [kg/m³]
37 rhomix :          mixture density
    [kg/m³]
38 Tc :          critical temperatures of species (array)
    [K]
39 temp :          temperature
    [K]
40 theta_i :       surface coverage of site i
    [/]
41 wfrac :         weight fractions (array)
    [/]
42
43 -----
44 yk, species:
45
46 [0] CO
47 [1] CO2
48 [2] H2
49 [3] H2O
50 [4] CH3OH
51 [5] N2
52 [6] CH4
53
54 ****/
55
56
57
58 /*
59 variables
60
61 rate[]          reaction rates
62 C_P( c, t);     static gauge pressure relative to the
    defined operating pressure
63 RP_Get_real ("operating-pressure") operating pressure
64 temp            (isothermal) temperature
65 pp[]           partial pressures: CO2, H2, H2O,
    CH3OH, CO
66
67
68 */
69
70
71 #include <udf.h>
72
73
74 DEFINE_VR_RATE(BusscheKinetic, c, t, r, mw, yi, rr, rr_t)
75 {
76     /*SERIAL or NODE process possible, no host activity*/
77
78     #if !PR_HOST
79
80     /*initializing main variables/constants*/
81
82

```

```

...Modellbildung\UDF\MA Schwabbauer\BusscheFroment_v2_m2.c 3
83     real pp[5];
84     real Msum;
85     real Mw_i[7];
86     real wfrac[7];
87
88     real p_ref = RP_Get_Real("operating-pressure");
89     real p_rel = C_P(c, t);
90     real T = C_T(c, t);
91     real R = 8.3144598;
92     real p_tot;
93
94     /*woher kommt dieser Wert für rho_cat?*/
95
96     real rho_cat = 1950;
97     real vrate[2];
98
99     real KEQ[3];
100    real rate[3];
101
102    real etaInt[3] = {0};
103    real etaExt;
104
105    int i;
106    real AV[5];
107    real pv[5][2];
108
109
110    /*Catalyst efficiency values copied from Rafael Becka as first try to make udf
run*/
111
112    etaInt[1] = 0.720896;
113    etaInt[2] = 0.935636;
114    etaExt = 0.863243;
115
116
117    /* converting weight fractions to partial pressures*/
118
119    p_tot = (p_ref + p_rel) * pow(10, -5);
120
121    for (i = 0; i < 7; i++) {
122        Mw_i[i] = mw[i];
123        wfrac[i] = y[i];
124    }
125
126    Msum = wfrac[0] / Mw_i[0] + wfrac[1] / Mw_i[1] + wfrac[2] / Mw_i[2] +
wfrac[3] / Mw_i[3] + wfrac[4] / Mw_i[4] + wfrac[5] / Mw_i[5] + wfrac
[6] / Mw_i[6];
127
128    for (i = 0; i < 7; i++) {
129        pp[i] = (wfrac[i] / Mw_i[i]) / Msum * p_tot;
130    }
131
132    /* calculating equilibrium constants from Graaf et. al (2016) */
133
134    float a[7] = { 7.44140E4, 1.8926E2, 3.2443E-2, 7.0432E-6, -5.6053E-9,
1.0344E-12, -6.4364E1 };

```



```

...Modellbildung\UDF\MA Schwabbauer\BusscheFroment_v2_m2.c 4
135
136 float b[7] = { -3.94121E4, -5.41516E1, -5.5642E-2, 2.576E-5, -7.6594E-9,
1.0161E-12, 1.8429E1 };
137
138 KEQ[0] = exp(((1 / (R*T))*(a[0] + a[1] * T + a[2] * pow(T, 2) + a[3] * pow
(T, 3) + a[4] * pow(T, 4) + a[5] * pow(T, 5) + a[6] * T*log(T))));
139
140 KEQ[2] = exp(((1 / (R*T))*(b[0] + b[1] * T + b[2] * pow(T, 2) + b[3] * pow
(T, 3) + b[4] * pow(T, 4) + b[5] * pow(T, 5) + b[6] * T*log(T))));
141
142 KEQ[1] = KEQ[0] * KEQ[2];
143
144 /* Calculating Arrhenius plot from Bussche et. al (1996) */
145
146 pv[0][0] = 0.499;
147 pv[0][1] = 17197;
148 pv[1][0] = 6.62E-11;
149 pv[1][1] = 124119;
150 pv[2][0] = 3453.38;
151 pv[2][1] = 0;
152 pv[3][0] = 1.07;
153 pv[3][1] = 36696;
154 pv[4][0] = 1.22E10;
155 pv[4][1] = -94765;
156
157 for (i = 0; i < 5; i++) {
158     AV[i] = pv[i][0] * exp(pv[i][1] / (R*T));
159 }
160
161 /*calculating reaction rates*/
162
163 rate[1] = (AV[3] * pp[1] * pp[2] * (1 - (1 / KEQ[1]))*(pp[3] * pp[3]) /
(pow(pp[2], 3)*pp[1])) / pow(1 + AV[2] * (pp[3] / pp[2]) + AV[0] * sqrt
(pp[2]) + AV[1] * pp[3], 3);
164
165 rate[2] = (AV[4] * pp[1] * (1 - KEQ[2] * ((pp[3] * pp[1]) / (pp[1] * pp
[2])))) / (1 + AV[2] * (pp[3] / pp[2]) + AV[0] * sqrt(pp[2]) + AV[1] *
pp[3]);
166
167
168 /* reaction rates of Bussche et. al are calculated in mol/kg(cat)/s. Fluent
writes kmol/m^3/s */
169
170 vr[1] = etaInt[1] * etaExt * rate[1] * rho_cat * 0.001;
171 vr[2] = etaInt[2] * etaExt * rate[2] * rho_cat * 0.001;
172
173 /*writing selected reaction rate*/
174
175 printf("\n");
176 printf("\n vr[0]= ");
177 printf("%.6f", vr[0]);
178
179 printf("\n vr[2]= ");
180 printf("%.6f", vr[2]);
181 printf("\n");
182

```

```
...Modellbildung\UDF\MA Schwabbauer\BusscheFroment_v2_m2.c 5
183     if (!strcmp(r->name, "CO2_hydrogenation"))
184     {
185         *rr = vrate[1];
186         *rr_t = vrate[1];
187     }
188
189     else if (!strcmp(r->name, "reverse_wgs"))
190     {
191         *rr = vrate[2];
192         *rr_t = vrate[2];
193     }
194
195 #endif /*PR-HOST*/
196 }
197
```

E.3.5. Kinetisches Modell nach Seidel

```

1  /*****
2  Mehanol syntheses UDF
3  kinetik from Seidel 2017
4  *****/
5
6  reactions:
7
8  R1: CO + 2H2 <-> CH3OH
9  R2: CO2 + 3H2 <-> CH3OH + H2O
10 R3: CO2 + H2 <-> CO + H2O
11
12 morphology changes:
13
14 R4: H2 + CuO(s) <-> H2O + Cu(s)
15 R5: CO + CuO(s) <-> CO2 + Cu(s)
16
17 expressions:
18
19 etaExt          : external catalyst efficiency          [/]
20 etaInt          : internal catalyst efficiency (array)  [/]
21 i               : counter variable                     [/]
22 K_GGW           : equilibrium konstants (array)         [1/bar*X]
23 K_ads_j         : adsorption constant of species j      [1/bar]
24 kt              : reaction temperature konstants (array) [mol/(s*kgbar*X)]
25 mfrac_xi        : initial molan fractions (array)      [/]
26 phi             : relative amount of reduced centers    [/]
27 p_part          : partial pressure of species (array)   [bar]
28 p_ref           : reference pressure                    [bar]
29 p_tot           : total pressure                        [Pa]
30 porosity        : catalyst porosity                     [/]
31 R               : gas konstant                         [J/(mol*K)]
32 rate            : reaction rates (array)                [mol/(m^3*s)]
33 rdata           : equilibrium data                      [/]
34 rho_cat         : catalyst density                     [kg/m^3]
35 startc          : concentrations at initial composition (array) [mol/m^3]
36 startf          : fugacities at initial composition (array) [bar]
37 temp            : temperature                           [K]
38 temp_ref        : reference temperature                 [K]
39 theta_i         : surface coverage of site i            [/]
40
41 -----
42 yk, species:
43
44 [0] CO
45 [1] CO2
46 [2] H2
47 [3] H2O
48 [4] CH3OH
49 [5] N2
50 [6] CH4
51 *****/
52
53 #include "udf.h"
54
55
56 DEFINE_VR_RATE(Vollmerrate, c, t, r, mw, yi, rT, rT_t)
57
58
59 /*SERIAL or NODE process possible, no host activity*/
60
61 #if !PR_HOST
62 {
63 /*check for catalyst*/
64
65     real porosity = C_POR(c,t);
66     if(porosity > 0.01)
67     {
68 /*initializing main variables and constants*/
69
70         real p_part[7];
71         real K_GGW_1;
72         real K_GGW_2;
73         real K_GGW_3;
74         real K_GGW_4;
75         real K_GGW_5;
76         real kt_1;
77         real kt_2;
78         real kt_3;
79         real phi;
80         real theta_CuO;
81         real theta_Cu;
82         real theta_ZnO;
83         real rate_1;
84         real rate_2;
85         real rate_3;
86         real R = 8.3144598;

```

```

87     real temp_ref = 523.15;
88     real rho_cat = 1775;
89     int i;
90     real sum;
91     real root;
92     real p_ref = 76.98;
93     real p_tot = C_P(c, t);
94     real temp = C_T(c, t);
95     real etaInt[3];
96     real etaExt;
97
98     /*implementing catalyst efficiency*/
99
100     etaInt[0] = 0.560578;
101     etaInt[1] = 0.560578;
102     etaInt[2] = 0.872912;
103     etaExt = 0.8347855;
104
105     /* converting weight fractions to partial pressures [bar]*/
106
107     sum = 1/(y[i][0]/mw[0]+y[i][1]/mw[1]+y[i][2]/mw[2]+y[i][3]/mw[3]+y[i][4]/mw[4]+y[i][5]/mw[5]+y[i][6]/mw[6]);
108     for(i = 0; i<7; i++){
109         p_part[i] = (y[i][i]/mw[i])*sum*(p_tot*1E-05+p_ref);
110     }
111
112     /* calculating equilibrium constants (Graaf et. al. 2016) */
113
114     K_GGW_1 = pow(10, ((5139/temp) - 12.621));
115     K_GGW_3 = pow(10, ((-2073/temp)+2.029));
116     K_GGW_2 = K_GGW_1*K_GGW_3;
117
118     /*calculating surface morphology equilibrium constants corresponding to Seidel et al. 2018*/
119
120     K_GGW_4 = exp(-1.1348E+03/(R*temp));
121     K_GGW_5 = exp(0.7693E+03/(R*temp));
122
123     /* calculating forward reaction temperature constant corresponding to Seidel et al. 2018*/
124
125     kt_1 = exp(-4.7636 - 26.1883*(temp_ref/temp-1))/1000;
126     kt_2 = exp(-3.4112 - 3.447*(temp_ref/temp-1))/1000;
127     kt_3 = exp(-5.7239 - 23.4744*(temp_ref/temp-1))/1000;
128
129     /* calculation surface coverages corresponding to Seidel et al. 2018*/
130
131     root = sqrt((K_GGW_4*K_GGW_5*p_part[0]*p_part[2]/(p_part[1]*p_part[3]));
132     phi = 0.5*(1 - (1 - root) / (1 + root));
133     theta_CuO = (1-phi) * 1/(1+1.47E-01*p_part[0]);
134     theta_Cu = phi * 1/(1+2.97E-02*1.6E+03*p_part[3]/(pow(1.1665, 2)*p_part[2]+4.712E-02*p_part[1]+2.97E-02*p_part[3]));
135     theta_ZnO = 1/(1+1.1665*sqrt(p_part[2]));
136
137     /*calculating reaction rates corresponding to Seidel et al. 2018*/
138
139     rate_1 = etaInt[0] * etaExt * rho_cat*kt_1*p_part[0]*pow(p_part[2], 2)*(1-p_part[4]/(K_GGW_1*p_part[0]*pow(p_part
140     [2],2)))*theta_CuO*pow(theta_ZnO, 4);
141     rate_2 = etaInt[1] * etaExt * rho_cat*kt_2*p_part[1]*pow(p_part[2], 2)*(1-(p_part[4]*p_part[3])/(K_GGW_2*p_part[1]*pow
142     (p_part[2],3)))*pow(theta_Cu, 2)*pow(theta_ZnO, 4);
143     rate_3 = etaInt[3] * etaExt * rho_cat*kt_3*p_part[1]*(1-(p_part[0]*p_part[3])/(K_GGW_1*p_part[1]*p_part[2]))
144     *theta_CuO*theta_Cu;
145
146     /*writing selected reaction rate*/
147
148     if (strcmp(r->name, "CO_hydrogenation"))
149     {
150         *rr = rate_1;
151         *rr_t = rate_1;
152     }
153     else if (strcmp(r->name, "CO2_hydrogenation"))
154     {
155         *rr = rate_2;
156         *rr_t = rate_2;
157     }
158     else if (strcmp(r->name, "reverse_wgs"))
159     {
160         *rr = rate_3;
161         *rr_t = rate_3;
162     }
163     else
164     {
165         *rr = 0;
166         *rr_t = 0;
167     }
168 }
169 #endif /*PR-HOST*/
170 }

```

E.3.6. Stofftransportlimitierungen

```

1  /*****
2  Catalyst Model
3  *****/
4
5  reactions:
6
7  R1: CO + 2H2 <-> CH3OH
8  R2: CO2 + 3H2 <-> CH3OH + H2O
9  R3: CO2 + H2 <-> CO + H2O
10
11
12  expressions:
13
14  eqc          : equilibrium concentrations (array)          [mol/m^3]
15  eqmfrac      : equilibrium molar fractions (array)         [1]
16  i            : counter variable                            [1]
17  K_eq         : equilibrium konstants (array)               [1/bar^X]
18  K_ads_j      : adsorption constant of species j            [1/bar]
19  kt           : reaction temperature konstants (array)      [mol/(s*kgbar^X)]
20  mfrac,Xi     : initial molar fractions (array)             [1]
21  p            : pressure                                     [bar]
22  R            : gas konstant                                 [J/(mol*K)]
23  rate         : reaction rates (array)                      [mol/(m^3*s)]
24  rdata        : equilibrium data                             [1]
25  rho_cat      : catalyst density                             [kg/m^3]
26  startc       : concentrations at initial composition (array) [mol/m^3]
27  startf       : fugacities at initial composition (array)   [bar]
28  theta_i      : surface coverage of site i                  [1]
29
30  -----
31  yk, species:
32
33  [0] CO
34  [1] CO2
35  [2] H2
36  [3] H2O
37  [4] CH3OH
38  [5] H2
39  [6] CH4
40  *****/
41
42
43
44  #include <stdio.h>
45
46  #include <math.h>
47
48  /*generate data structure to store equilibrium data*/
49
50  struct rdata
51  {
52      double eqmfrac[7];
53      double eqc[7];
54      double startc[5];
55      double startf[5];
56  };
57
58  /*generate data structure to store efficiency*/
59
60  struct eta
61  {
62      double CO;
63      double CO2;
64      double RWGS;
65  };
66
67  double
68  VRRATE(double T, double P, double xCOa, double xCO2a, double xH2a,
69         double xH2Oa, double xCH3OHa, double xH2a, double xCH4a)
70  {
71
72  /*initialize variables*/
73
74      struct rdata eqData;
75      const double R = 8.3144598;
76      const double rho_cat = 1950;
77      double mfrac[7];
78      double K_eq[3];
79      double kt[3];
80      double rate[3];
81      double K_ads_CO;
82      double K_ads_CO2;
83      double K_ads_H2O_H2;
84      double theta_Cu0;
85      double theta_Zn0;
86      double theta_Cu0T;

```

```

87 double theta_ZnO;
88 int i;
89 struct eta etaInt;
90 double etaext;
91 double Mw_i[7];
92
93 /*store molar fractions (input parameters) in local array*/
94
95 mfrac[0] = xCOa;
96 mfrac[1] = xCO2a;
97 mfrac[2] = xH2a;
98 mfrac[3] = xH2Oa;
99 mfrac[4] = xCH3OHa;
100 mfrac[5] = xN2a;
101 mfrac[6] = xCH4a;
102
103 Mw_i[0] = 28.01;
104 Mw_i[1] = 44.01;
105 Mw_i[2] = 2.016;
106 Mw_i[3] = 18.016;
107 Mw_i[4] = 28.01;
108 Mw_i[5] = 28.02;
109 Mw_i[6] = 16.04;
110
111 /*calculate equilibrium data*/
112
113 eqData = eqCalculation(T, P, mfrac);
114
115 /* calculating reaction rate constants corresponding to G.H.Graaf 1988, The Synthesis of Methanol in Gas?Solid and Gas?Slurry
Reactors*/
116
117 K_eq[0] = pow(10, ((5139 / T) - 12.621));
118 K_eq[2] = pow(10, ((-2073 / T) + 2.029));
119 K_eq[1] = K_eq[0] * K_eq[2];
120
121 kt[0] = 4.89E+07 * exp(-112000 / (R * T));
122 kt[1] = 1.09E+05 * exp(-87500 / (R * T));
123 kt[2] = 9.64E+11 * exp(-152900 / (R * T));
124
125 K_ads_CO = 2.16E-05 * exp(46800 / (R * T));
126 K_ads_CO2 = 7.05E-07 * exp(61700 / (R * T));
127 K_ads_H2O_H2 = 6.37E-09 * exp(8400 / (R * T));
128
129 theta_CuO = 1 / (1 + K_ads_CO * eqData.startf[0] + K_ads_CO2 * eqData.startf[1]);
130 theta_ZnO = 1 / (sqrt(eqData.startf[2]) + K_ads_H2O_H2 * eqData.startf[3]);
131
132 rate[0] = rho_cat * kt[0] * K_ads_CO * (eqData.startf[0] * pow(eqData.startf[2], 1.5) - eqData.startf[4] / (sqrt
(eqData.startf[2]) * K_eq[0])) * theta_CuO * theta_ZnO;
133 rate[1] = rho_cat * kt[1] * K_ads_CO2 * (eqData.startf[1] * pow(eqData.startf[2], 1.5) - eqData.startf[4] * eqData.startf
[3] / (pow(eqData.startf[2], 1.5) * K_eq[1])) * theta_CuO * theta_ZnO;
134 rate[2] = rho_cat * kt[2] * K_ads_CO2 * (eqData.startf[1] * eqData.startf[2] - eqData.startf[0] * eqData.startf[3] / K_eq
[2]) * theta_CuO * theta_ZnO;
135
136 /*calculate internal catalyst efficiency*/
137
138 etaInt = CalEtaInt(T, P, eqData, mfrac, rate, Mw_i);
139
140 /*calculate external catalyst efficiency*/
141
142 etaext = etaExt(T, P, eqData, mfrac, rate, Mw_i, etaInt);
143
144 /*print efficiencies to console*/
145
146 printf("%f\t %f\t %f\t %f\t\n", etaInt.CO, etaInt.CO2, etaInt.RWG5, etaext);
147
148 return 0;
149
150 }
151
152
153
154

```

E.3.7. Chemisches Gleichgewichts

```

1  /*****
2  Equilibrium model
3  -----
4
5  reactions
6
7  R1: CO + 2H2 <-> CH3OH
8  R2: CO2 + 3H2 <-> CH3OH + H2O
9  R3: CO2 + H2 <-> CO + H2O
10
11
12  expressions:
13
14  ai          : SRK parameters for pure component (array)          [/]
15  ail         : auxiliary variable for SRK parameter(array)        [/]
16  aisum       : auxiliary variable for SRK parameter(array)        [/]
17  Asrk        : SRK Parameter                                       [/]
18  am          : SRK parameters in mixture                           [/]
19  bi          : SRK parameters for pure component (array)          [/]
20  bm          : SRK parameters in mixture                           [/]
21  Bsrk        : SRK Parameter                                       [/]
22  ca          : concentration (start of iteration)(array)          [mol/m^3]
23  cgas        : total concentration                                 [mol/m^3]
24  cnext       : updated concentrations                               [mol/m^3]
25  deltamfrac  : sum of relative apriori errors of molar fractions   [/]
26  deltat      : update timestep in iteration                       [s]
27  Disc        : discremenent                                        [/]
28  e1, e2, e3, e4 : auxiliary variables                               [/]
29  eqc/cEq     : equilibrium concentrations (array)                  [mol/m^3]
30  eqmfrac     : equilibrium molar fractions (array)                 [/]
31  fugacity    : fugacities of species (array)                       [bar]
32  fugacityya  : fugacities of species (start of iteration)(array)  [bar]
33  gi          : SRK intermolecular forces (array)                  [/]
34  i,j,k       : counter variables                                   [/]
35  K_eq        : equilibrium konstants (array)                       [1/bar*X]
36  K_ads_j     : adsorption constant of species j                    [1/bar]
37  kt          : reaction temperature konstants (array)             [mol/(s*kgbar*X)]
38  mfrac       : initial molar fractions (array)                     [/]
39  mfracT      : molar fractions (start of iteration)(array)         [/]
40  mfracT      : temporary molar fraction storage (array)           [/]
41  omega       : acentric factor                                     [/]
42  p           : pressure                                             [bar]
43  pc          : critical pressures of species                       [bar]
44  phiia       : fugacity coefficients (start of iteration)(array)  [/]
45  pi          : constant pi                                          [/]
46  q, p, a2, a1, a0, h, h1, :
47  c1-c5, m, r : cubic equation parameter                             [/]
48  R           : gas konstant                                         [J/(mol*K)]
49  rate        : reaction rates (array)                               [mol/(m^3*s)]
50  rdata       : equilibrium data                                     [/]
51  rho_cat     : catalyst density                                     [kg/m^3]
52  startc      : concentrations at initial composition (array)       [mol/m^3]
53  startf      : fugacities at initial composition (array)           [bar]
54  sumC        : sum of C-atom-"concentrations"                      [mol/m^3]
55  sumH        : sum of H-atom-"concentrations"                      [mol/m^3]
56  T           : Temperature                                           [K]
57  Tc          : critical temperatures of species                    [K]
58  theta_i     : surface coverage of site i                           [/]
59  Z           : compressibility factor                                [/]
60  Zi          : possible compressibility factor                       [/]
61  -----
62  yk, species:
63
64  [0] CO
65  [1] CO2
66  [2] H2
67  [3] H2O
68  [4] CH3OH
69  [5] H2
70  [6] CH4
71  *****/
72
73
74
75  #include <stdio.h>
76
77  #include <math.h>
78
79  /*generate data structure to store equilibrium data*/
80
81  struct rdata
82  {
83      double eqmfrac[7];
84      double eqc[7];
85      double startc[5];
86      double startf[5];

```

```

87 };
88
89 struct rdata
90 eqCalculation (double T, double P, double mfrac[7])
91 {
92
93 /* initializing main variables and constants*/
94
95 struct rdata eqData;
96 const double R = 8.3144598;
97 const double pi = 3.14159265359;
98 const double rho_cat = 1950;
99 double K_eq[3];
100 double mfrac[7];
101 double mfracT[7] = { 0 };
102 double deltamfrac = 0;
103 double deltat;
104 double ai[7];
105 double bi[7];
106 double Tc[7];
107 double pc[7];
108 double omega[7];
109 double gi[7][7] = { 0 };
110 double fugacity[7] = { 0 };
111 double fugacityT[7] = { 0 };
112 double cnextrn[7] = { 0 };
113 double cges;
114 double phia[7] = { 0 };
115 double ail[7][7] = { 0 };
116 double aism[7] = { 0 };
117 double cEq[7];
118 double cal[7];
119 double kt[3];
120 double rate[3];
121 double K_ads_CO;
122 double K_ads_CO2;
123 double K_ads_H2O_H2;
124 double theta_CuOT;
125 double theta_ZnOT;
126 double sumC;
127 double sumH;
128 int i;
129 int j;
130 int k;
131 double am;
132 double bm;
133 double Asrk;
134 double Bsrk;
135 double Disc;
136 double a1;
137 double a1;
138 double a0;
139 double p;
140 double q;
141 double h;
142 double c1;
143 double h1;
144 double c2;
145 double c3;
146 double c4;
147 double c5;
148 double Z1;
149 double Z2;
150 double Z3;
151 double Z;
152 double e1;
153 double e2;
154 double e3;
155 double e4;
156
157 /*Tc, pc, acentric factors from: Perry's Chemical Engineers Handbook*/
158
159 Tc[0] = 132.92;
160 Tc[1] = 304.21;
161 Tc[2] = 33.19;
162 Tc[3] = 647.13;
163 Tc[4] = 512.64;
164 Tc[5] = 126.2;
165 Tc[6] = 198.564;
166
167 pc[0] = 34.9;
168 pc[1] = 73.9;
169 pc[2] = 13.2;
170 pc[3] = 219.4;
171 pc[4] = 84.1;
172 pc[5] = 33.9;

```



```

173 pc[6] = 45.9;
174
175 omega[0] = 0.048;
176 omega[1] = 0.224;
177 omega[2] = -0.215;
178 omega[3] = 0.343;
179 omega[4] = 0.566;
180 omega[5] = 0.037;
181 omega[6] = 0.011;
182
183 /*inter molecular forces from: Bert Vollbrecht, Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al2O3?Katalysator*/
184
185 g1[2][0] = 0.1;
186 g1[5][0] = 0.043;
187 g1[2][1] = -0.3426;
188 g1[3][1] = 0.1;
189 g1[0][2] = 0.1;
190 g1[1][2] = -0.3426;
191 g1[5][2] = 0.1133;
192 g1[1][3] = 0.1;
193 g1[0][5] = 0.043;
194 g1[2][5] = 0.1133;
195
196
197 /* storing molar fractions on local temporary array*/
198
199 for (i = 0; i < 7; i++)
200 {
201     mfracT[i] = mfrac[i];
202 }
203
204 /* setting step size for concentration update in iteration*/
205
206 deltat = 0.1;
207
208 /* iteration: calculating mole fractions from fugacities at equilibrium (k high enough for low deltat)*/
209
210 for (k = 0; k < 1000; k++)
211 {
212
213     /*molar fractions at start of iteration = calculated molar fractions from last iteration*/
214
215     for (i = 0; i < 7; i++)
216     {
217         mfrac[i] = mfracT[i];
218     }
219
220 /* calculate Soave-Redlich-Kwong parameters after Bert Vollbrecht, Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al2O3?
221 Katalysator*/
222
223     for (i = 0; i < 7; i++)
224     {
225         ai[i] =
226             pow ((1 +
227                 (0.48508 + 1.55171 * omega[i] -
228                 0.15613 * pow (omega[i], 2))) * (1 - sqrt (T / Tc[i]))),
229                 2) * 0.42747 * pow ((R * Tc[i]), 2) / pc[i];
230         bi[i] = 0.08664 * R * Tc[i] / pc[i];
231     }
232     bm =
233     mfrac[0] * bi[0] + mfrac[1] * bi[1] + mfrac[2] * bi[2] +
234     mfrac[3] * bi[3] + mfrac[4] * bi[4] + mfrac[5] * bi[5] +
235     mfrac[6] * bi[6];
236     am = 0;
237     for (j = 0; j < 7; j++)
238     {
239         aism[j] = 0;
240     }
241     for (i = 0; i < 7; i++)
242     {
243         for (j = 0; j < 7; j++)
244         {
245             ail[i][j] = (1 - g1[i][j]) * sqrt (ai[i] * ai[j]);
246             aism[i] = aism[i] + mfrac[j] * ail[i][j];
247             am = am + mfrac[i] * mfrac[j] * ail[i][j];
248         }
249     }
250     Asrk = am * P / pow ((R * T), 2);
251     Bsrk = bm * P / (R * T);
252
253     /* calculating compressibility factor with cardano's equation*/
254
255     a2 = -1;
256     a1 = Asrk - Bsrk - pow (Bsrk, 2);
257     a0 = -Asrk * Bsrk;
258     p = a1 - a2 * a2 / 3;

```

```

258 q = 2 * pow (a2, 3) / 27 - a2 * a1 / 3 + a0;
259 Disc = pow ((q / 2), 2) + pow ((p / 3), 3);
260 if (Disc > 0)
261 {
262     h = -q / 2 + sqrt (Disc);
263     h1 = pow (fabs (h), 1 / 3);
264     if (h < 0)
265     {
266         h1 = -h1;
267     }
268     Z = h1 + p / (3 * h1) + 1 / 3;
269 }
270 else
271 {
272     c1 = atan (-sqrt (-Disc) * 2 / q);
273     c2 = cos (c1 / 3);
274     if (q > 0)
275     {
276         c3 = sin (c1 / 3);
277         c2 = (c2 - c3 * sqrt (3)) / 2;
278     }
279     Z1 = 2.0 * sqrt (-p / 3) * c2 + 1 / 3;
280     c4 = Z1 - 1;
281     c5 = sqrt (c4 * c4 - 4 * (a1 + c4 * Z1));
282     Z2 = (-c4 + c5) / 2;
283     Z3 = (-c4 - c5) / 2;
284     Z = Z1;
285     if (Z2 > Z)
286     {
287         Z = Z2;
288     }
289     if (Z3 > Z)
290     {
291         Z = Z3;
292     }
293 }
294
295 /* calculating fugacities and fugacity coefficients corresponding to Bert Vollbrecht, Methanolsynthese an einem technischen CU/
296 ZnO/Al2O3-Katalysator*/
297 for (i = 0; i < 7; i++)
298 {
299     e1 = bi[i] / bm * (Z - 1);
300     e2 = log (Z - Bsrk);
301     e3 = Asrk / Bsrk * (2 * aism[i] / am - bi[i] / bm);
302     e4 = log (1 + Bsrk / Z);
303     phia[i] = exp (e1 - e2 - e3 * e4);
304     fugacity[i] = mfrac[i] * phia[i] * P;
305 }
306
307 /* converting fugacities in concentrations*/
308 for (i = 0; i < 7; i++)
309 {
310     ca[i] = fugacity[i] * 100000 / (phia[i] * R * T * Z);
311 }
312
313
314
315 /* calculating reaction rate constants corresponding to G.H.Graaf 1988, The Synthesis of Methanol in Gas/Solid and Gas/Slurry
316 Reactors*/
317 K_eq[0] = pow (10, ((5139 / T) - 12.621));
318 K_eq[2] = pow (10, ((-2873 / T) + 2.029));
319 K_eq[1] = K_eq[0] * K_eq[2];
320
321 kt[0] = 4.89E+07 * exp (-112000 / (R * T));
322 kt[1] = 1.09E+05 * exp (-87500 / (R * T));
323 kt[2] = 9.64E+11 * exp (-152900 / (R * T));
324
325 K_ads_CO = 2.16E-05 * exp (46800 / (R * T));
326 K_ads_CO2 = 7.05E-07 * exp (61700 / (R * T));
327 K_ads_H2O_H2 = 6.37E-09 * exp (8400 / (R * T));
328
329 /*calculating stoichiometric balances for Carbon and atomar hydrogen*/
330
331 sumC = ca[0] + ca[1] + ca[4];
332 sumH = 2 * ca[2] + 2 * ca[3] + 4 * ca[4];
333
334
335 /*write initial fugacities and concentrations in output data "eqdata"*/
336
337 if (k == 0)
338 {
339     for (j = 0; j < 5; j++)
340     {
341         eqData.startc[j] = ca[j];

```

```

342     eqData.startf[j] = fugacity[j];
343   }
344 }
345
346 theta_CuOT = 1 / (1 + K_ads_CO * fugacity[0] + K_ads_CO2 * fugacity[1]);
347 theta_ZnOT = 1 / (sqrt(fugacity[2])) + K_ads_H2O_H2 * fugacity[3]);
348 rate[0] = rho_cat * kt[0] * K_ads_CO * (fugacity[0] * pow(fugacity[2], 1.5) - fugacity[4] / (sqrt(fugacity[2]) *
349   K_eq[0])) * theta_CuOT * theta_ZnOT;
350 rate[1] = rho_cat * kt[1] * K_ads_CO2 * (fugacity[1] * pow(fugacity[2], 1.5) - fugacity[4] * fugacity[3] / (pow
351   (fugacity[2], 1.5) * K_eq[1])) * theta_CuOT * theta_ZnOT;
352 rate[2] = rho_cat * kt[2] * K_ads_CO2 * (fugacity[1] * fugacity[2] - fugacity[0] * fugacity[3] / K_eq[2]) *
353   theta_CuOT * theta_ZnOT;
354
355 /*update concentrations with volumetric reaction rates*/
356
357 cnextn[4] = ca[4] + (rate[0] + rate[1]) * deltat;
358 cnextn[3] = ca[3] + rate[2] * deltat;
359 cnextn[2] = 0.5 * sumH - cnextn[3] - 2 * cnextn[4];
360
361 /*stoichiometric balances*/
362
363 cnextn[1] = ca[1] - rate[2] * deltat;
364 cnextn[0] = sumC - cnextn[1] - cnextn[4];
365
366 /*consider new concentrations as equilibrium concentrations*/
367 for (i = 0; i < 5; i++)
368 {
369   cEq[i] = cnextn[i];
370 }
371
372 /*methane and nitrogen are assumed as inert*/
373
374 cEq[5] = fugacity[5] * 100000 / (phia[5] * R * T * Z);
375 cEq[6] = fugacity[6] * 100000 / (phia[6] * R * T * Z);
376
377 /*calculate next molar fractions from concentrations*/
378
379 cges = cEq[0] + cEq[1] + cEq[2] + cEq[3] + cEq[4] + cEq[5] + cEq[6];
380 for (i = 0; i < 7; i++)
381 {
382   mfracT[i] = cEq[i] / cges;
383 }
384
385 /*sum up relative a-priori errors of molar fractions*/
386
387 deltamfrac = 0;
388 for (i = 0; i < 5; i++)
389 {
390   deltamfrac =
391     deltamfrac + fabs((mfracT[i] - mfrac[i]) / mfracT[i]);
392 }
393
394 /*check if error is below limit and reaction rates are close to zero*/
395
396 if (deltamfrac < 0.000001
397   && fabs(rate[0]) + fabs(rate[1]) + fabs(rate[2]) < 0.000001)
398 {
399   break;
400 }
401
402 printf ("%1\t\n", k);
403
404 /*write equilibrium concentrations and equilibrium molar fractions in output data "eqData"*/
405
406 for (i = 0; i < 7; i++)
407 {
408   eqData.eqmfrac[i] = mfracT[i];
409   eqData.eqc[i] = cEq[i];
410 }
411 return eqData;
412

```


E.3.8. Interner Katalysatorwirkungsgrad

```

1  /*****
2  Internal catalyst efficiency function
3  *****/
4
5  reactions
6
7  R1: CO + 2H2 <-> CH3OH
8  R2: CO2 + 3H2 <-> CH3OH + H2O
9  R3: CO2 + H2 <-> CO + H2O
10
11
12  expressions:
13
14  DbCH3OH          : binary diffusion coefficients CH3OH (array)      [m^2/s]
15  DbCO2            : binary diffusion coefficients CO2 (array)        [m^2/s]
16  dcat             : catalyst pellet size                             [m]
17  DkCH3OH          : Knudsen diffusion coefficient CH3OH             [m^2/s]
18  DkCO2            : Knudsen diffusion coefficient CO2                [m^2/s]
19  DneffCH3OH       : effective diffusion coefficient CH3OH            [m^2/s]
20  DneffCO2         : effective diffusion coefficient CO2               [m^2/s]
21  DsumCH3OH        : auxiliary variable                               [s/m^2]
22  DsumCO2          : auxiliary variable                               [s/m^2]
23  dp              : equivalent diameter of catalyst pellet           [m]
24  eqc              : equilibrium concentrations (array)              [mol/m^3]
25  eqmfrac          : equilibrium molar fractions (array)             [/]
26  etaInt           : internal catalyst efficiency                    [/]
27  i,j              : counter variables                                [/]
28  kpsCH3OH         : linearized equilibrium constant hydrogenation    [/]
29  Kpsrwgs          : linearized equilibrium constant rWGS            [/]
30  ktspCH3OH        : linearized temperature constant hydrogenation    [/]
31  ktspRWGS         : linearized temperature constant rWGS            [/]
32  mfrac            : initial molar fractions (array)                 [/]
33  Mw_i             : molecular weight (array)                        [g/mol]
34  nu               : special atomic diffusion volumes                 [cm^3/(gmol)]
35  p                : pressure                                         [bar]
36  PhiCH3OH         : Thiele modulus for hydrogenation                [/]
37  Phirwgs          : Thiele modulus for rWGS                         [/]
38  pi               : constant pi                                      [/]
39  R                : gas konstant                                     [J/(mol*K)]
40  rate             : reaction rates (array)                          [mol/(m^3*s)]
41  rdata            : equilibrium data                                 [/]
42  startc           : concentrations at initial composition (array)    [mol/m^3]
43  startf           : fugacities at initial composition (array)        [bar]
44  T               : temperature                                      [K]
45
46  -----
47  yk, species:
48
49  [0] CO
50  [1] CO2
51  [2] H2
52  [3] H2O
53  [4] CH3OH
54  [5] N2
55  [6] CH4
56  -----/
57
58
59
60  #include <stdio.h>
61
62  #include <math.h>
63
64  /*generate data structure to store equilibrium data*/
65
66  struct rdata
67  {
68      double eqmfrac[7];
69      double eqc[7];
70      double startc[5];
71      double startf[5];
72  };
73
74  /*generate data structure to store efficiency*/
75
76  struct eta
77  {
78      double CO;
79      double CO2;
80      double RWGS;
81  };
82
83  struct eta
84  CalEtaInt(double T, double P, struct rdata eqData, double mfrac[7],
85            double rate[3], double Mw_i[7])
86  {

```

```

87
88 /*initializing variables*/
89
90 const double pi = 3.14159265359;
91 const double R = 8.3144598;
92 double kpsCH3OH = 0;
93 double Kpsrwgs = 0;
94 double ktpsCH3OH = 0;
95 double ktpsrwgs = 0;
96 struct eta etaInt;
97 double PhICH3OH = 0;
98 double PHIrwgs = 0;
99 double DmeffCH3OH = 0;
100 double DsumCH3OH = 0;
101 double nu[7];
102 double D_bCH3OH[7];
103 double D_kCH3OH;
104 double DmeffCO2 = 0;
105 double DsumCO2 = 0;
106 double D_bCO2[7];
107 double D_kCO2;
108 double dcat = 0.00547;
109 double dp;
110 int i;
111 int j;
112
113 /*special atomic diffusion volumes taken from Fuller et al. 1966*/
114
115 nu[0] = 18.9;
116 nu[1] = 26.9;
117 nu[2] = 7.07;
118 nu[3] = 12.7;
119 nu[4] = 30.11;
120 nu[5] = 17.7;
121 nu[6] = 24.4;
122
123 /*equivalent diameter*/
124
125 dp = pow(1.5, 1 / 3)*dcat;
126
127 /*linearize equilibrium constants*/
128
129 kpsCH3OH = eqData.eqc[4] / eqData.eqc[2];
130 Kpsrwgs = eqData.eqc[3] / eqData.eqc[2];
131
132 /*Knudsen diffusion coefficient from Smith: Fundamentals of momentum, heat and mass transfer */
133
134 D_kCH3OH = 4 / 3 * pow(10, -8) * sqrt(8 * R * T * 1000 / (Mw_i[4] * pi)) * 0.123;
135
136 /*binary diffusion coefficients corresponding to Fuller et al. 1966*/
137
138 for (j = 0; j < 7; j++)
139 {
140     D_bCH3OH[j] = pow(10, -8) * pow(T, 1.75) * pow((1 / Mw_i[4] + 1 / Mw_i[j]), 0.5) / (P * 1.01325 * pow((pow(nu[4], (1 / 3)) + pow(nu[j], (1 / 3))), 2)) * 0.123;
141 }
142
143 /*Effective diffusion coefficient*/
144
145 DsumCH3OH = mfrac[0] / D_bCH3OH[0] + mfrac[2] / D_bCH3OH[2] + mfrac[3] / D_bCH3OH[3] + mfrac[4] / D_bCH3OH[4] + mfrac[5] / D_bCH3OH[5] + mfrac[6] / D_bCH3OH[6];
146 DmeffCH3OH = 1 / (DsumCH3OH + 1 / D_kCH3OH);
147
148 /*Knudsen diffusion coefficient from Smith: Fundamentals of momentum, heat and mass transfer */
149
150 D_kCO2 = 4 / 3 * pow(10, -8) * sqrt(8 * R * T * 1000 / (Mw_i[1] * pi)) * 0.123;
151
152 /*binary diffusion coefficients corresponding to Fuller et al. 1966*/
153
154 for (j = 0; j < 7; j++)
155 {
156     D_bCO2[j] = pow(10, -8) * pow(T, 1.75) * pow((1 / Mw_i[1] + 1 / Mw_i[j]), 0.5) / (P * 1.01325 * pow((pow(nu[1], (1 / 3)) + pow(nu[j], (1 / 3))), 2)) * 0.123;
157 }
158
159 /*Effective diffusion coefficient*/
160
161 DsumCO2 = mfrac[0] / D_bCO2[0] + mfrac[2] / D_bCO2[2] + mfrac[3] / D_bCO2[3] + mfrac[4] / D_bCO2[4] + mfrac[5] / D_bCO2[5] + mfrac[6] / D_bCO2[6];
162 DmeffCO2 = 1 / (DsumCO2 + 1 / D_kCO2);
163 printf("%e", DmeffCH3OH);
164
165 /*linearize temperature constants*/
166
167 ktpsCH3OH = (rate[0] + rate[1]) / (eqData.startc[2] - eqData.startc[4] / kpsCH3OH);
168 ktpsrwgs = rate[2] / 2 / (eqData.startc[2] - eqData.startc[3] / Kpsrwgs);

```

```
169
170 /*Calculating Thiele modulus and efficiency corresponding to Lommerts et al. 2000*/
171
172 PhiCH3OH = dp / 6 * sqrt(ktpsCH3OH * (kpsCH3OH + 1) / (DmeffCH3OH * kpsCH3OH));
173 PHIrws = dp / 6 * sqrt(ktpsrwgs * (Kpsrwgs + 1) / (DmeffCO2 * Kpsrwgs));
174
175 etaInt.CO = 1 / PhiCH3OH * (3 * PhiCH3OH * (1 + 2 / (exp(6 * PhiCH3OH) - 1))) - 1 / (3 * PhiCH3OH);
176 etaInt.CO2 = 1 / PhiCH3OH * (3 * PhiCH3OH * (1 + 2 / (exp(6 * PhiCH3OH) - 1))) - 1 / (3 * PhiCH3OH);
177 etaInt.RWGS = 1 / PHIrws * (3 * PHIrws * (1 + 2 / (exp(6 * PHIrws) - 1))) - 1 / (3 * PHIrws);
178
179 return etaInt;
180 }
181
182
183
```

E.3.9. Externer Katalysatorwirkungsgrad

```

1  /*****
2  External catalyst efficiency function
3  -----
4
5  reactions
6
7  R1: CO + 2H2 <-> CH3OH
8  R2: CO2 + 3H2 <-> CH3OH + H2O
9  R3: CO2 + H2 <-> CO + H2O
10
11
12  expressions:
13
14  Amext          : specific external catalyst surface          [1/m]
15  beta           : mass transport coefficient                  [mol/(m^2s)]
16  Da2            : second order Damköhler number              [/]
17  DbCH3OH        : binary diffusion coefficients CH3OH (array) [m^2/s]
18  DbCO2          : binary diffusion coefficients CO2 (array)   [m^2/s]
19  dcat           : catalyst pellet size                       [m]
20  DmeffCH3OH      : effective diffusion coefficient CH3OH      [m^2/s]
21  DmeffCO2        : effective diffusion coefficient CO2         [m^2/s]
22  DmsumCH3OH      : auxiliary variable                        [s/m^2]
23  DmsumCO2        : auxiliary variable                        [s/m^2]
24  dp             : equivalent diameter of catalyst pellet      [m]
25  eqc            : equilibrium concentrations (array)          [mol/m^3]
26  eqmfrac        : equilibrium molar fractions (array)         [/]
27  etaext         : internal catalyst efficiency                [/]
28  i,j            : counter variables                           [/]
29  kpsCH3OH       : linearized equilibrium constant hydrogenation [/]
30  kpsrws         : linearized equilibrium constant rws         [/]
31  ktpsCH3OH      : linearized temperature constant hydrogenation [/]
32  ktpsrws        : linearized temperature constant rws         [/]
33  mfrac          : initial molar fractions (array)             [/]
34  Mw_i           : molecular weight (array)                    [g/mol]
35  nu             : special atomic diffusion volumes             [cm^3/(gmol)]
36  p              : pressure                                    [bar]
37  pi             : constant pi                                  [/]
38  R              : gas konstant                                [J/(mol*K)]
39  rate           : reaction rates (array)                      [mol/(m^3*s)]
40  rdata          : equilibrium data                             [/]
41  startc         : concentrations at initial composition (array) [mol/m^3]
42  startf         : fugacities at initial composition (array)    [bar]
43  T              : temperature                                  [K]
44
45  -----
46  yk, species:
47
48  [0] CO
49  [1] CO2
50  [2] H2
51  [3] H2O
52  [4] CH3OH
53  [5] N2
54  [6] CH4
55  -----*/
56
57
58
59  #include <stdio.h>
60
61  #include <math.h>
62
63  /*generate data structure to store equilibrium data*/
64
65  struct rdata
66  {
67      double eqmfrac[7];
68      double eqc[7];
69      double startc[5];
70      double startf[5];
71  };
72
73  /*generate data structure to store efficiency*/
74
75  struct eta
76  {
77      double CO;
78      double CO2;
79      double rws;
80  };
81
82
83
84  double
85  etaExt(double T, double P, struct rdata eqData, double mfrac[7],
86         double rate[3], double Mw_i[7], struct eta etaInt)

```



```

87 {
88
89 /*initializing variables*/
90
91 const double pi = 3.14159265359
92 const double R = 8.3144598;
93 double KpsCH3OH = 0;
94 double ktpsCH3OH = 0;
95 double DmCO2 = 0;
96 double DsumCO2 = 0;
97 double nu[7];
98 double D_bCO2[7];
99 double dcat = 0.00547;
100 double dp;
101 double etaext;
102 double beta;
103 double Amext = 626.98;
104 double Da2;
105 int i;
106 int j;
107
108 /*special atomic diffusion volumes taken from Fuller et al. 1966*/
109
110 nu[0] = 18.9;
111 nu[1] = 26.9;
112 nu[2] = 7.07;
113 nu[3] = 12.7;
114 nu[4] = 30.11;
115 nu[5] = 17.7;
116 nu[6] = 24.4;
117
118 /*equivalent diameter*/
119
120 dp = pow(1.5, 1 / 3)*dcat;
121
122 /*linearize equilibrium constant*/
123
124 KpsCH3OH = eqData.eqc[4] / eqData.eqc[2];
125
126 /*binary diffusion coefficients corresponding to Fuller et al. 1966*/
127
128 for (j = 0; j < 7; j++)
129 {
130     D_bCO2[j] = pow(10, -8) * pow(T, 1.75) * pow((1 / nu_w[1] + 1 / nu_w[1][j]), 0.5) / (P * 1.01325 * pow((pow(nu[1], (1 / P
131     3)) + pow(nu[j], (1 / 3))), 2)) * 0.123;
132 }
133
134 /*Effective diffusion coefficient*/
135
136 DsumCO2 = mfrac[0] / D_bCO2[0] + mfrac[2] / D_bCO2[2] + mfrac[3] / D_bCO2[3] + mfrac[4] / D_bCO2[4] + mfrac[5] / D_bCO2[5] + mfrac[6] / D_bCO2[6];
137 DmCO2 = 1 / DsumCO2;
138 printf("%e\n", DmCO2);
139
140 /*linearize temperature constant*/
141
142 ktpsCH3OH = (rate[0] + rate[1]) / (eqData.startc[2] - eqData.startc[4] / KpsCH3OH);
143
144 /*calculating mass transport coefficient from Re-Sh-Sc-correlation corresponding to Wessling: Begleitende Unterlagen CVT*/
145
146 beta = 3.8 * DmCO2 / dp;
147
148 /*calculating second order Damköler number corrected with internal catalyst efficiency corresponding to Wessling: Begleitende Unterlagen CVT*/
149
150 Da2 = ktpsCH3OH * etaInt.CO / (beta * Amext);
151
152 /*calculating external catalyst efficiency corresponding to Wessling: Begleitende Unterlagen CVT*/
153
154 etaext = 1 / (1 + Da2);
155
156 return etaext;
157
158
159
160

```

F. Anhang zu Kapitel 6: Analyse

Die Struktur des Anhangs zum Kapitel 6 wird durch die Dreiteilung des Kapitels 6 vorgegeben. Zunächst werden in Abschnitt F.1 zusätzliche Inhalte zu den Simulationen und Analysen der Festbettreaktoren (vornehmlich: LR) aufgezeigt. Danach werden die Analysen zu den Mehrphasenreaktoren und hier besonders zum SCBR vertieft (siehe Abschnitt F.2). Den Anhang wird durch die Evaluation der Leistungsdichten geschlossen (siehe Abschnitt F.3).

F.1. Erweiterte Simulationsergebnisse der Festbettreaktoren

Für die Überprüfung der Vorhersagen der verschiedenen kinetischen Modelle zur CO₂-basierten Methanolsynthese (Kapitel 6.1.1) werden standardisierte Eingangsbedingungen benötigt. Diese Eingangsbedingungen werden - wie auch die geometrische Auslegung des LR - aus der Veröffentlichung von Samimi et al. [41] entnommen, welcher einen kommerziellen, industriellen Methanolreaktor untersucht. Die gewonnenen Daten sind in Tabelle F.1 eingetragen.

Tab. F.1.: Einlassparameter für den Referenzreaktor zur Validierung der kinetischen Modelle, Daten aus Samimi et al. [41]

Parameter	Einheit	Wert
Druck	[bar]	76,98
Frischgastemperatur	[K]	503
Dampf Temperatur	[K]	524
Stoffmengenstrom	[mol/s]	1673,53
CO	[mol-%]	4,66
CO ₂	[mol-%]	3,45
H ₂	[mol-%]	79,55
H ₂ O	[mol-%]	0,08
CH ₃ OH	[mol-%]	0,032
N ₂	[mol-%]	0,508
CH ₄	[mol-%]	11,72

Abbildung 6.1 visualisiert die Abweichungen der unterschiedlichen Modellierungen für den Referenz- und erneuerbaren Betriebsfalls. Tabelle F.2 knüpft an diesen Punkt an und liefert die zugehörigen Zahlenwerte zu den Darstellungen in Abbildung 6.1.

Tab. F.2.: Validierung verschiedener kinetischer Modellierungsansätze für den konventionellen und erneuerbaren Synthesebetrieb

Deviation	Reference Case			Renewable Case		
	Graaf - Seidel	Seidel - Bussche	Bussche - Graaf	Graaf - Seidel	Graaf - Bussche	Graaf - Eq
CO	2.08%	59.76%	17.87%	69.79%	37.06%	41.92%
CO2	0.46%	18.29%	1.51%	15.39%	5.51%	9.85%
H2	0.03%	1.49%	0.25%	5.44%	4.46%	2.77%
H2O	0.03%	29.69%	2.62%	42.86%	27.11%	40.02%
MeOH	0.91%	29.14%	4.58%	23.48%	37.53%	19.41%
N2	0.02%	2.81%	0.53%	0.85%	0.86%	0.68%
CH4	0.08%	2.74%	0.60%	0.00%	0.00%	0.00%
Temperature	0.75%	0.75%	0.75%			

Als Erweiterung der in Kapitel 6.1.1.1 beschriebenen Ergebnisse zu den Stofftransportlimitierungen der Modellierung findet an dieser Stelle eine Diskussion der Katalysatorwirkungsgrade und deren Auswirkungen auf die einzelnen Reaktionen und Simulationsergebnisse statt. In der in Kapitel 6.1.1.1 durchgeführten Analyse werden die Katalysatorwirkungsgrade in den Stufen 0,5 und 0,75 und 1 variiert. Diese Werte stellen Grenzwerte bzw. symmetrische Abweichungen für die Katalysatorwirkungsgrade dar. Der getestete Bereich ist ebenfalls aus Abbildung F.1 erkennbar.

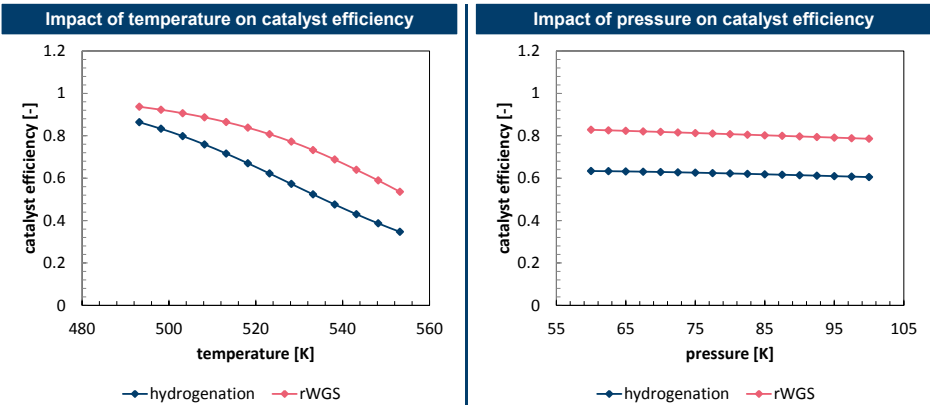


Abb. F.1.: Einfluss der Dampftemperatur und des Betriebsdrucks auf die Katalysatorwirkungsgrade

Abbildung F.1 zeigt die Abhängigkeit der Katalysatorwirkungsgrade von den vorliegenden Betriebsbedingungen, also vom Druck und der Temperatur. Besonders die Wirkungsgrade der Hydrierungen scheinen von der Temperatur abhängig. Im Gegensatz dazu, zeigen die Katalysatorwirkungsgrade kaum eine Abhängigkeit vom Druck. Der Einfluss der Katalysatorwirkungsgrade auf die Simulationsergebnisse wird durch Abbildung F.2 verdeutlicht.

Die in Abbildung F.2 gezeigte Analyse ist in die beiden Teilbereiche Hydrierungen (oben) und rWGS-Reaktion (unten) aufgeteilt. Es ist zu erkennen, dass im Fall der

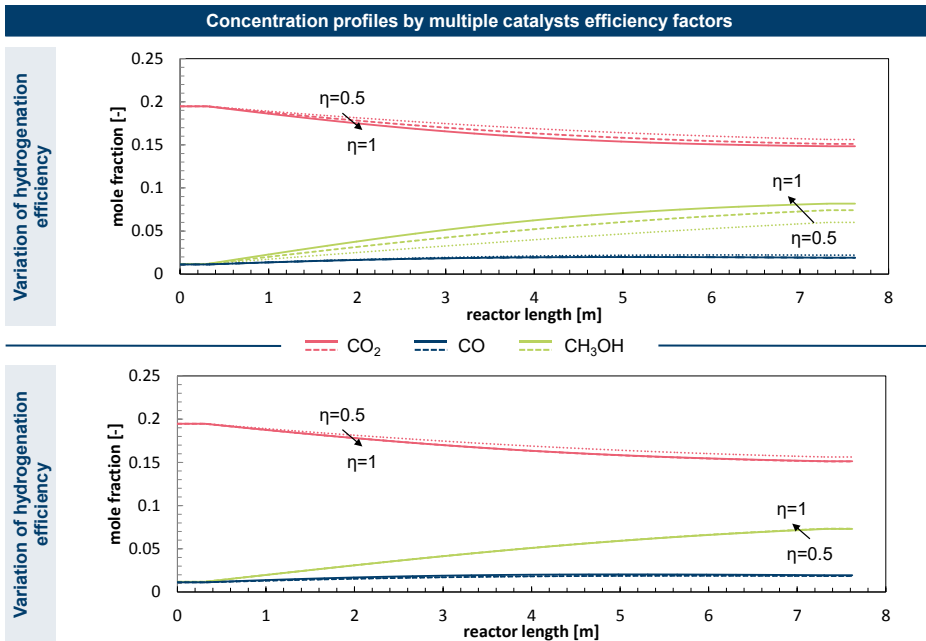


Abb. F.2.: Einfluss der Katalysatorwirkungsgrade auf die Stoffmengenprofile von CO₂,CH₃OH und CO im Lurgirreaktor für den Betrieb mit erneuerbaren Frischgas (H₂:CO₂=4:1)

Einflussnahme auf die Hydrierung, das Simulationsergebnis deutlich stärker verändert wird als im Fall der Einflussnahme auf die rWGS-Reaktion. Im Bereich der Methanolproduktion sind Veränderungen als gering einzustufen, aber zeigen dennoch, dass durch eine Verringerung der Stofftransportlimitationen die Produktivität der Reaktoren gesteigert werden kann. Zu den Analyseergebnissen der Festbettreaktoren zählt auch die Netzunabhängigkeitsstudie. Die Ergebnisse zu dieser Netzunabhängigkeitsstudie sind in Abbildung F.3 eingetragen.

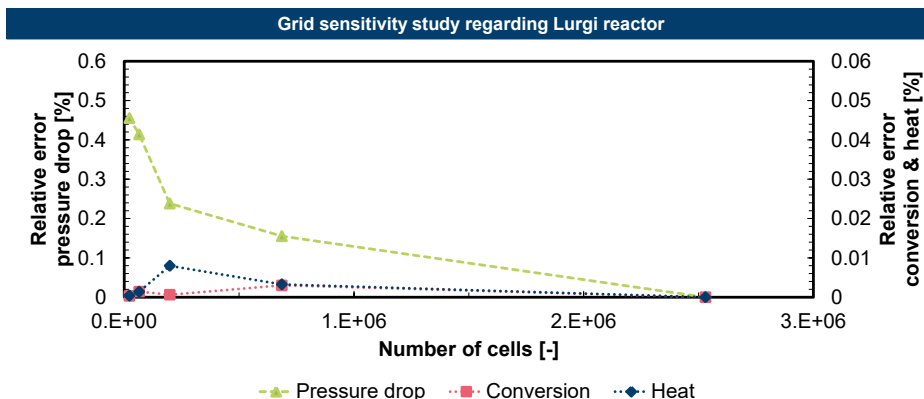


Abb. F.3.: Relative Fehler für ausgewählte Kenngrößen der Netzunabhängigkeitsstudie für die Validierung des Lurgireaktors

F.2. Erweiterte Simulationsergebnisse der Mehrphasenreaktoren

F.2.1. Wirbelschichtreaktor

Die Schüttungsdichte in einer idealen Kugelpackung ist unabhängig vom Durchmesser der einzelnen Kugeln. Es bestehen diverse Anordnungen für die Packungen in einer Elementarzelle. Die dichteste Kugelpackung ermöglicht das kubisch-raumzentrierte Gitter. Das Packungsvolumen beträgt in dieser Anordnung ca. 74 %, wobei das Leervolumen zwischen den einzelnen Kugeln die restlichen 26 % einnimmt. Die kubisch-flächenzentrierte Anordnung besitzt eine Raumfüllung von 68,02 % bzw. ein Leervolumen von 31,98 % [427]. Diese Kugelpackungen sind von besonderer Bedeutung für den Aufbau von Kristallgittern. In Wirbelschichtreaktoren wird meist nicht nur ein diskreter Durchmesser für die Katalysatorpellets eingesetzt. In diesem besonderen Fall ist die Packungsdichte von der Koordinationszahl¹, Korngrößenverteilung und der Morphologie (z. B. rund oder eckig, Kugel oder Pellet) ab. [428] Ein anschauliches Beispiel zeigen Romero et al. [429] in ihrer Monte-Carlo Simulation zum Einfluss der Packungsdichte in Festbettreaktoren auf die Verweilzeitverteilung.

F.2.2. Blasensäulenreaktor

Für die Netzunabhängigkeitsstudie des SCBR (Kapitel 6.1.2.2) werden mehrere Simulationen des SCBR mit unterschiedlichen Netzauflösungen vollzogen. Für diese

¹Die Koordinationszahl entspricht der Anzahl der möglichen Berührungspunkte der einzelnen Partikel. Die Koordinationszahl gibt somit die Anordnung der Partikel in der Schüttung wider und liegt typischerweise zwischen 6 und 12.

Analyse werden die in Tabelle F.3 angegebenen Rechengitter verwendet.

Tab. F.3.: Netzparameter für die Analyse der Netzunabhängigkeit der Simulationen zum SCBR

		Studie 1			Studie 2		
		grob	mittel	fein	grob	mittel	fein
Min. Länge	mm	10	10	5	6	4	2,7
Max. Länge	mm	23	14,5	9,6	12,5	8,4	5,6
Anzahl	-	86400	291600	1008450	15360	51480	174960
Seitenverhältnis	-	3,37	3,17	3,32	3,59	3,94	4,22
Orthogonale Qualität	-	0,78	0,76	0,73	0,79	0,77	0,75

Aus den in Tabelle F.3 angegebenen Rechengittern, werden jeweils die mittleren Vertreter für die Visualisierung in Abbildung F.4 ausgewählt.

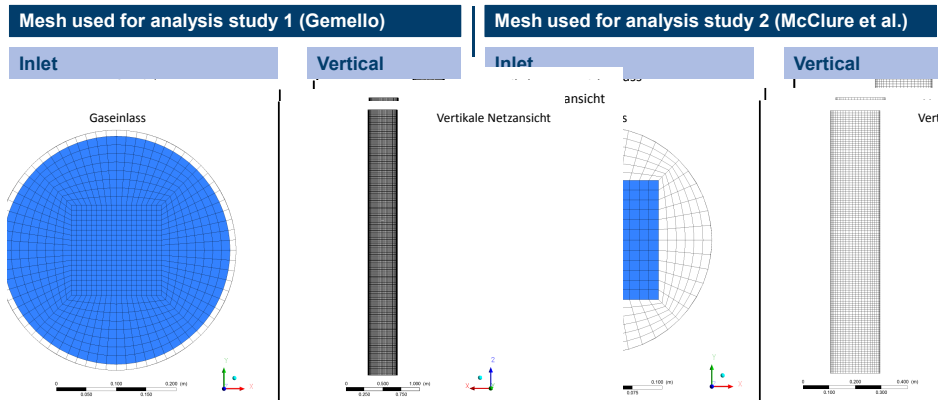


Abb. F.4.: Für die strömungsdynamische Analyse der Mehrphasenströmung in Blasensäulen erzeugte Rechengitter, Dimenseionen wurden aus den Arbeiten von Gemello [95] und McClure et al. [99], [277] entnommen

Die Netzauflösung besitzt - wie bereits in Kapitel 6.1.2.2 beschrieben - großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse des SCBR. In Kapitel 6.1.2.2 werden zur Beurteilung der Netzunabhängigkeit vorallem der globale Gasgehalt und die Flüssigkeitshöhe herangezogen. Zusätzlich zu diesen beiden Parametern kann die axiale Flüssigkeitgeschwindigkeit genutzt werden. In Abhängigkeit der Netzauflösung und verschiedenen Modellierungsansätzen sind der globale Gasgehalt (links) und die axiale Flüssigkeitgeschwindigkeit (rechts) in Abbildung F.5 eingetragen.

In Kapitel 6.2.3.2 wird bei der Modellierung des heterogenen Strömungsregimes ein Wasserverlust in der Blasensäule beobachtet. Eine genaue Aufstellung über die verschiedenen Modelle und die zugehörigen Wasserverluste ist in Tabelle F.4 zu sehen.

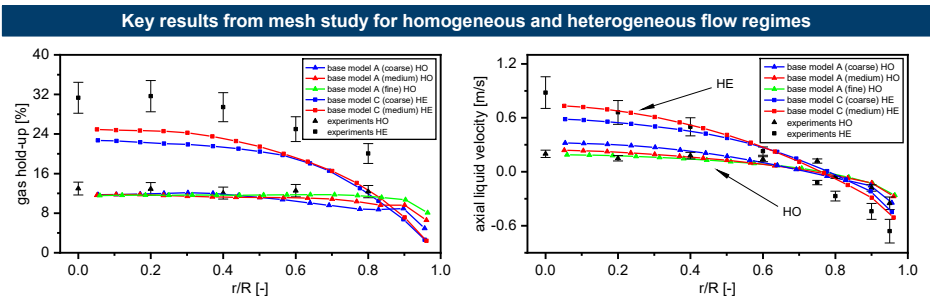


Abb. F.5.: Zeitliche Entwicklung des globalen Gasgehaltes und der Flüssigkeitsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Modellierungsansätzen und Netzauflösungen; experimentelle Daten von Gemello [95]

Tab. F.4.: Überblick auf beobachte Massenverluste bei der Modellierung des heterogenen Strömungszustandes mit der Modellreihe A

Modell	Simulationszeit	Wassermasse	rel. Verlust	$\bar{\alpha}_{G,sim}$	$\Delta\bar{\alpha}_G$
	s	kg	%	%	%
A	100	190,75	4,5	48,4	96,7
A1	100	179,04	10,3	31,2	27
A2	100	180,68	9,1	30,6	24,3
A3	50	178,32	10,7	15,8	-35,9
A3.1	50	196,49	1,6	21,6	-12,3
A3.2	50	199,23	0,2		

Auf Basis der Daten von Tabelle F.4 kann darauf geschlossen werden, dass der beobachte Wassermassenverlust mit der Wahl der Residuen korreliert, welche für die Modelle A3.1 und A3.2 deutlich niedriger gewählt sind, als für das Modell A3.

Zusätzlich zu den in Kapitel 6.2.3.2 aufgeführten Modellierungsansätzen sind weitere Modellierungen in dieser Arbeit integriert. Tabelle F.5 zeigt die Erweiterung der Modellierungsansätze (hin zu komplexeren Systemen).

Tab. F.5.: Erweiterung der Simulationsstudie 1 für den Betrieb im heterogenen Strömungsregime

Modell	FD	f	FL	FVM	FTD	FWL	BIT	Turbulenz
C	SN	-	-	-	-	-	-	Dispersed RNG-k-e
D	T	-	T	C=0,25	B	A	S	Dispersed RNG-k-e
D1	T	f=0,5	T	C=0,25	B	A	S	Dispersed RNG-k-e

Die Studie 2 führt die Simulationen der Studie 1 fort und überprüft die Abhän-

gigkeit der gewählten Modellierungsansätze auf die vorliegende Geometrie der Blasensäule. Durch Wahl von unterschiedlichen Geometrien kann so festgestellt werden, ob die entwickelten Ansätze nur in ihrem speziellen Anwendungsfall Gültigkeit besitzen oder vielseitig einsetzbar sind. Die Ergebnisse der Studie 2 beziehen sich auf den homogenen Betriebsfall und sind in Abbildung F.6 zusammengeführt.

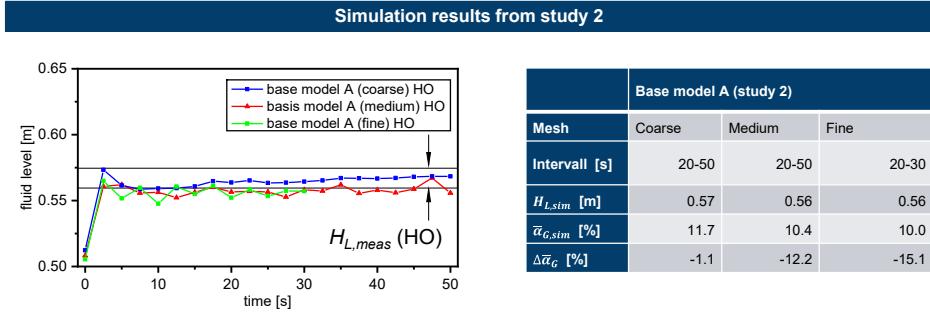


Abb. F.6.: Simulationsstudie zur Geometrieabhängigkeit des Basismodells A; experimentelle Daten von McClure et al. [277]

F.3. Analyse der Reaktorkonzepte

Für die Analyse der Leistungsdichte der Rohrreaktoren (siehe Kapitel 6.3.2) ist die Bestimmung der Leerstellenfläche (Fläche, welche nicht für die Reaktion genutzt werden kann) von besonderer Bedeutung. Um das Konzept, welches in dieser Arbeit verwendet wird, zu verdeutlichen, ist die Aufteilung der Querschnittsfläche der Rohrreaktoren in Abbildung F.7 eingetragen.

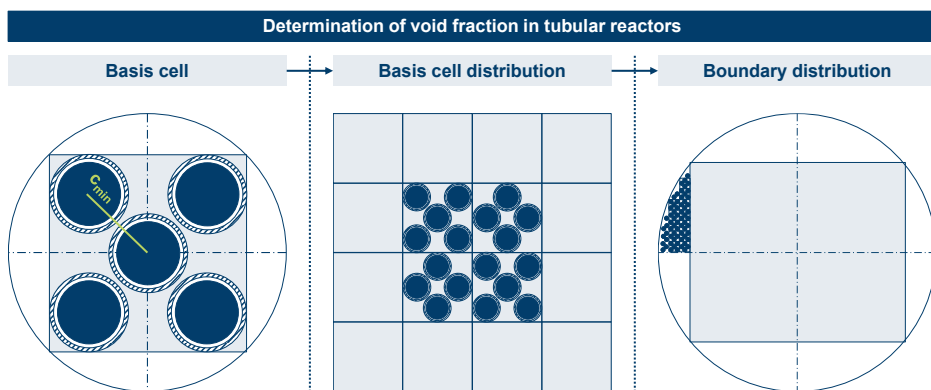


Abb. F.7.: Bestimmung der Leerflächenanteile der Rohrreaktoren

Der Grundgedanke besteht darin, die Querschnittsfläche mit zwei unterschiedlichen Elementarzellen (5er- und 4er-Anordnung) zu besetzen. Mit Vernachlässigung der Randbereiche² nähert sich die Leerstellenfläche dem Mittelwert der beiden Elementarzellen an. Die Leerstellenfläche der Elementarzellen ist wiederum von der Auslegung der Rohre abhängig, d. h. welche Wandstärke, Durchmesser, Schweißnähte werden vorgesehen. Eine breit angelegte Parametervariation zu diesen Einflussfaktoren ist in Abbildung F.8 dargestellt.

An dieser Stelle wird zwischen den Doppelrohr- und Einfachrohrkonzepten unterschieden. Die Doppelrohrkonzepte nutzen dabei die zur Verfügung stehende Fläche der Reaktoren deutlich schlechter als die Einfachrohrkonzepte.

Für die Abbildung 6.36 visualisierte Sensitivitätsstudie der Leistungsdichten geht die oben beschriebene Leerstellenfläche (bzw. der Leerflächenanteil) als Sensitivitätsparameter mit in die Studie ein. Zusätzlich werden noch eine Reihe an weiteren Parametern und deren Auswirkung auf die Leistungsdichte der Reaktoren untersucht. Tabelle F.6 gibt einen Überblick über die für die Sensitivitätsstudie verwendeten Parametern und deren Veränderungen.

Zu jedem Parameter bestehen innerhalb dieser Studie 5 unterschiedliche Werte, welche ausgehend von einem mittleren Parameter (Med, gemäßigte Schätzung) in positive und negative Richtung wertbezogen abweichen. Die hier angegebenen Extremalwer-

²bei Rohrzahlen von mehreren Tausend Rohren vertretbar ist diese Annahme vertretbar

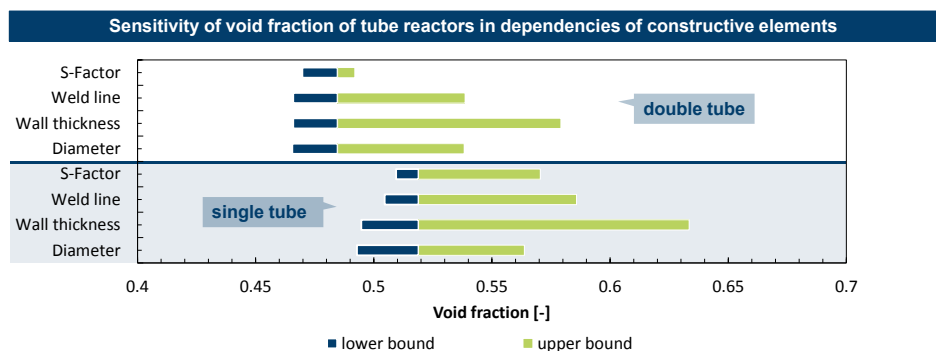


Abb. F.8.: Sensitivitätsstudie zum Leervolumenanteil von Rohrreaktoren in Abhängigkeit von konstruktiven Elementen

Tab. F.6.: Für die Sensitivitätsstudie der Leistungsdichten ausgewählte Eingangsgrößen

Reaktor	Parameter	Einheit	Min	Min+	Med	Max-	Max
QR	STY	mol/m³s	1,44	2,23	3,02	3,27	3,53
	Umsatz	-	0,09	0,14	0,19	0,21	0,23
	Stufe	mm	5	10	20	100	200
Rohre	Leeranteile	-	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7
	Längenver.	-	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
LR	STY	mol/m³s	2,31	3,17	4,03	4,82	5,61
MSC	STY	mol/m³s	2,50	3,43	4,36	5,22	6,07
	Umsatz	-	0,14	0,19	0,24	0,25	0,26
MR	STY	mol/m³s	2,38	2,53	2,68	4,23	5,78
MiR	STY	mol/m³s			4,03126		4,55
	Wände	mm	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3
	Kanäle	mm	0,1	0,5	2	3	4
	Kühlung	-	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75
	Längenver.	-	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3

te sind mit Min und Max gekennzeichnet. Die restlichen beiden Werte (Min+ und Max-) sind als Stützstellen zwischen den beiden Extremalwerten und dem mittleren Parametersatz gewählt.

In die Betrachtungen der Leistungsdichte ist ein Gutschriftverfahren für die Reaktoren integriert, die zusätzliche Funktionen zur Wärmeübertragung übernehmen (QR und MSC). Der Wärmeübertrager vor dem Reaktor wird durch die interne Wärmeübertragung teilweise substituiert und diese Substitution ist die Grundlage für die Gutschrift der Leistungsdichte. Die Randbedingungen für die Substitution sind in

Tabelle F.7 zusammengefasst.

Tab. F.7.: Randbedingungen für die Gutschriftbestimmung im Vergleich der Leistungsdichten

Parameter	Einheit	Wert
Wärmetransportkoeffizient	$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	50
Treibende Temperaturdifferenz	K	20
Oberflächen-Volumen-Verhältnis	m^2/m^3	1500

Die Leistungsdichten der Doppelrohrreaktorkonzepte ist besonders von der effizienten Nutzung bzw. Auslegung der Anordnung abhängig. Um einen detaillierten Blick in das Innere der Reaktoren (MSC und MR) zu werfen, werden an unterschiedlichen Stellen im axialen Verlauf Schnitte durchgeführt, um Temperatur bzw. Massenprofile auszuwerten. Diese Profile sind in Abbildung F.9 zu sehen.

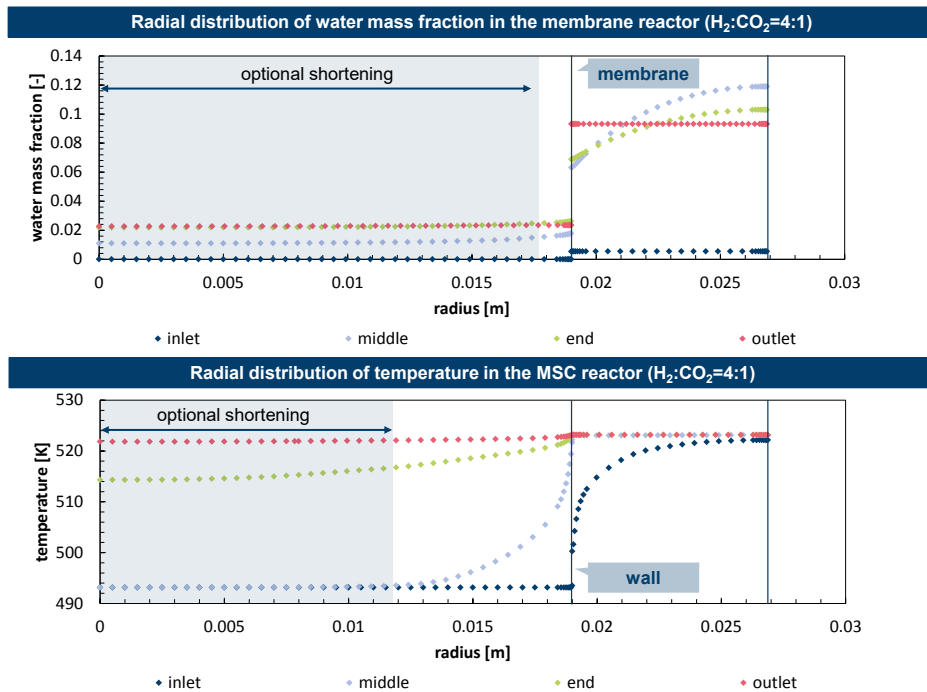


Abb. F.9.: Auswertung der radialen Verteilung von Wasser (im MR) und der Temperatur (im MSC)

Es ist in beiden Fällen zuerkennen, dass die innen liegenden Rohre deutlich zu groß ausgelegt sind (geringe Differenzen). Im Gegensatz dazu sind in den äußeren

Rohren starke Gradienten erkennbar, sodass geschlussfolgert werden kann, dass die inneren Rohre verkleinert werden können, während die äußeren Rohre nicht zwingend vergrößert werden sollten.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Graaf, *The Synthesis of methanol in Gas-Solid and Gas-Slurry Reactors - PhD Thesis, 1988.* 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.1002.8402.
- [2] K. M. VandenBussche und G. F. Froment, „A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst,“ *Journal of Catalysis*, Jg. 161, Nr. 1, S. 1–10, 1996, ISSN: 0021-9517.
- [3] C. Seidel, A. Jorke, B. Vollbrecht, A. Seidel-Morgenstern und A. Kienle, „Kinetic modeling of methanol synthesis from renewable resources,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 175, S. 130–138, 2018, ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2017.09.043.
- [4] S. Haag, F. Castillo-Welter, T. Schuhmann, B. A. Williams, T. Oelmann u. a., „How to Convert CO₂ to Green Methanol,“ *Oil Gas-European Magazine*, Jg. 45, Nr. 2, S. 67–70, 2019, ISSN: 0342-5622. DOI: 10.19225/190603.
- [5] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea u. a., „IPCC, 2018: Summary for Policymakers. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty,“ Report, 2018.
- [6] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), „Paris Agreement,“ 2015.
- [7] W. D. D. Bundestag, „Anthropogener Treibhauseffekt und Klimaänderungen - Darstellung des gegenwärtigen wissenschaftlichen Erkenntnisstandes,“ 2017.
- [8] D. A. Lashof und D. R. Ahuja, „Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming,“ *Nature*, Jg. 344, S. 529, 1990. DOI: 10.1038/344529a0.
- [9] J. F. B. Mitchell, „The Greenhouse-Effect and Climate Change,“ *Reviews of Geophysics*, Jg. 27, Nr. 1, S. 115–139, 1989, ISSN: 8755-1209. DOI: DOI10.1029/RG027i001p00115.
- [10] R. F. Keeling, S. J. Walker, S. C. Piper und A. F. Bollenbacher, „Atmospheric CO₂ concentrations (ppm) derived from in situ air measurements,“ Report, 2019.
- [11] B. f. W. u. E. (BMW), „Zweiter Fortschrittsbericht zur Energiewende - Die Energie der Zukunft,“ Report, 2019.
- [12] A. Brunnengräber und M. R. D. Nucci, *Im Hürdenlauf zur ENergiewende - Von Transformationen, Reformen und Innovationen.* Springer, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-06788-5>.

- [13] D. Stolten und V. Scherer, „Transition to Renewable Energy Systems Preface,“ *Transition to Renewable Energy Systems*, S. Xxix–Xxx, 2013. DOI: Book_Doi10.1002/9783527673872.
- [14] M. Robinius, A. Otto, P. Heuser, L. Welder, K. Syranidis u. a., „Linking the Power and Transport Sectors-Part 1: The Principle of Sector Coupling,“ *Energies*, Jg. 10, Nr. 7, 2017, ISSN: 1996-1073. DOI: ARTN95610.3390/en10070956.
- [15] A. Buttler und H. Spliethoff, „Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review,“ *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 82, S. 2440–2454, 2018, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [16] P. Gerbert, P. Herhold, J. Burchardt, S. Schönberger, F. Rechenmacher u. a., „Klimapfade für Deutschland,“ Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI), The Boston Consulting Group, Prognos, Report, 2018.
- [17] S. Schemme, R. C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, „Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems - An analysis of diesel fuels produced from CO₂ and renewable electricity,“ *Fuel*, Jg. 205, S. 198–221, 2017, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.061.
- [18] A. Otto, T. Grube, S. Schiebahn und D. Stolten, „Closing the loop: captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 8, Nr. 11, S. 3283–3297, 2015, ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/c5ee02591e.
- [19] M. Lehtveer, S. Brynole und M. Grahn, „What Future for Electrofuels in Transport? Analysis of Cost Competitiveness in Global Climate Mitigation,“ *Environmental Science & Technology*, Jg. 53, Nr. 3, S. 1690–1697, 2019, ISSN: 0013-936x. DOI: 10.1021/acs.est.8b05243.
- [20] G. A. Olah, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (Angewandte Chemie International Edition). 2009, Bd. 44, S. 2636–2639. DOI: doi : 10.1002/anie.200462121.
- [21] D. W. Stephan, „CATALYSIS A step closer to a methanol economy,“ *Nature*, Jg. 495, Nr. 7439, S. 54–55, 2013, ISSN: 0028-0836. DOI: DOI10.1038/nature11955.
- [22] G. A. Olah, „After oil and gas: methanol economy,“ *Catalysis Letters*, Jg. 93, Nr. 1-2, S. 1–2, 2004, ISSN: 1011-372x. DOI: DOI10.1023/B:CATL.0000017043.93210.9c.
- [23] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins und E. Kakaras, „The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies,“ *Journal of Supercritical Fluids*, Jg. 132, S. 3–16, 2018, ISSN: 0896-8446. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [24] M. Decker, F. Schorn, R. C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, „Off-grid power-to-fuel systems for a market launch scenario - A techno-economic assessment,“ *Applied Energy*, Jg. 250, S. 1099–1109, 2019, ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.05.085.
- [25] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BmWi), „Zahlen und Fakten - Energiedaten,“ 2018.

-
- [26] P. M. Heuser, D. S. Ryberg, T. Grube, M. Robinius und D. Stolten, „Techno-economic analysis of a potential energy trading link between Patagonia and Japan based on CO₂ free hydrogen“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 44, Nr. 25, S. 12 733–12 747, 2019, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.156.
- [27] *World energy outlook . 2019* (World energy outlook ;). Paris: OECD/IEA, 2019, Bd. 2019, 807 Seiten, ISBN: 9789264523272.
- [28] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun und K. H. Kim, „Solar energy: Potential and future prospects“, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 82, S. 894–900, 2018, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.094.
- [29] J. Artz, T. E. Muller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys u. a., „Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment“, *Chemical Reviews*, Jg. 118, Nr. 2, S. 434–504, 2018, ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00435.
- [30] A. Sternberg und A. Bardow, „Power-to-What? - Environmental assessment of energy storage systems“, *Energy & Environmental Science*, Jg. 8, Nr. 2, S. 389–400, 2015, ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/c4ee03051f.
- [31] The Editor, „BP Statistical Review of World Energy“, Report, 2019.
- [32] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), „Kommission Wachstum, Strukturwandel und Beschäftigung - Abschlussbericht“, Report, 2019.
- [33] F. J. Keil, „Methanol-to-hydrocarbons: process technology“, *Microporous and Mesoporous Materials*, Jg. 29, Nr. 1, S. 49–66, 1999, ISSN: 1387-1811. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- [34] Z. Q. Guo, T. R. Li, J. L. Dong, R. R. Chen, P. J. Xue u. a., „Combustion and emission characteristics of blends of diesel fuel and methanol-to-diesel“, *Fuel*, Jg. 90, Nr. 3, S. 1305–1308, 2011, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.12.011.
- [35] M. Yang, D. Fan, Y. X. Wei, P. Tian und Z. M. Liu, „Recent Progress in Methanol-to-Olefins (MTO) Catalysts“, *Advanced Materials*, 2019, ISSN: 0935-9648. DOI: ARTN190218110.1002/adma.201902181.
- [36] P. Tian, Y. X. Wei, M. Ye und Z. M. Liu, „Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization“, *Acs Catalysis*, Jg. 5, Nr. 3, S. 1922–1938, 2015, ISSN: 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.5b00007.
- [37] Methanol Institute, „MMSA Global Methanol Supply and Demand Balance“, Report, 2019.
- [38] R. Kajaste, M. Hurme und P. Oinas, „Methanol-Managing greenhouse gas emissions in the production chain by optimizing the resource base“, *Aims Energy*, Jg. 6, Nr. 6, S. 1074–1102, 2018, ISSN: 2333-8326. DOI: 10.3934/energy.2018.6.1074.
- [39] M. Bertau, K. Räuchle und H. Offermanns, „Methanol – die Basischemikalie“, *Chemie in unserer Zeit*, Jg. 49, Nr. 5, S. 312–329, 2015, ISSN: 0009-2851. DOI: 10.1002/ciuz.201500689.
- [40] G. Bozzano und F. Manenti, „Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies“, *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 56, S. 71–105, 2016, ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.06.001.

- [41] F. Samimi, M. R. Rahimpour und A. Shariati, „Development of an Efficient Methanol Production Process for Direct CO₂ Hydrogenation over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst,“ *Catalysts*, Jg. 7, Nr. 11, 2017, ISSN: 2073-4344. DOI: ARTN33210.3390/catal7110332.
- [42] C. Pirola, G. Bozzano und F. Manenti, „Chapter 3 - Fossil or Renewable Sources for Methanol Production?“ In *Methanol*, A. Basile und F. Dalena, Hrsg. Elsevier, 2018, S. 53–93, ISBN: 978-0-444-63903-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00003-0>.
- [43] M. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*. Springer US, 2006, ISBN: 9780387259727.
- [44] K. Hertwig und L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik - Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007, ISBN: 978-3-486-57798-3.
- [45] R. Perry, D. Green und J. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 1997, ISBN: 9780071154482.
- [46] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2007, ISBN: 9783835190979.
- [47] B. Markus, „Chemische Verfahrenstechnik. Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren. Von Klaus Hertwig und Lothar Martens,“ *Angewandte Chemie*, Jg. 120, Nr. 24, S. 4540–4541, 2008. DOI: [doi:10.1002/ange.200785569](https://doi.org/10.1002/ange.200785569).
- [48] K. Bardow A.; Leonhard, *Thermodynamik der Gemische - Vorlesungsfolien*. 2014.
- [49] H. Fogler, *Essentials of Chemical Reaction Engineering: Essenti Chemica Reactio Engi*. Pearson Education, 2010, ISBN: 9780132317177.
- [50] G. Blumenthal, D. Linke und S. Vieth, *Chemie - Grundwissen für Ingenieure*. Vieweg+Teubner Verlag, 2006. DOI: [10.1007/978-3-8351-9047-4](https://doi.org/10.1007/978-3-8351-9047-4).
- [51] P. Kurzweil und P. Scheipers, *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Vieweg+Teubner Verlag, 2010, ISBN: 9783834803412.
- [52] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, „Basiswissen Physikalische Chemie,“ 2010.
- [53] R. Klaewkla, M. Arend und W. F. Hoelderich, „A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems,“ *Mass Transfer - Advanced Aspects*, S. 667–684, 2011. DOI: [Book_Doi10.5772/1432](https://doi.org/10.5772/1432).
- [54] M. Wessling, „Begleitende Unterlagen zur Veranstaltung Chemische Verfahrenstechnik,“ 2017.
- [55] J. Crank und E. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, 1979, ISBN: 9780198534112.
- [56] W. He, W. Lv und J. Dickerson, *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*. 2014. DOI: [10.1007/978-3-319-09737-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-09737-4).
- [57] E. N. Fuller, P. D. Schettler und J. C. Giddings, „NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS,“ *Industrial & Engineering Chemistry*, Jg. 58, Nr. 5, S. 18–27, 1966, ISSN: 0019-7866. DOI: [10.1021/ie50677a007](https://doi.org/10.1021/ie50677a007).

-
- [58] K. A. Smith, „Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer,“ *Journal of Fluid Mechanics*, Jg. 89, Nr. 4, S. 793–794, 2006, ISSN: 0022-1120. DOI: 10.1017/S0022112078212852.
- [59] B. J. Lommerts, G. H. Graaf und A. A. C. M. Beenackers, „Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 55, Nr. 23, S. 5589–5598, 2000, ISSN: 0009-2509. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00194-9).
- [60] E. W. Thiele, „Relation between Catalytic Activity and Size of Particle,“ *Industrial & Engineering Chemistry*, Jg. 31, Nr. 7, S. 916–920, 1939, ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50355a027.
- [61] E. L. Cussler, „Fundamentals of Mass Transfer,“ in *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (Cambridge Series in Chemical Engineering), E. L. Cussler, Hrsg., 3. Aufl., Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge: Cambridge University Press, 2009, S. 237–273, ISBN: 9780521871211. DOI: DOI:10.1017/CB09780511805134.010.
- [62] M. Wessling, *Begleitende Unterlagen zur Veranstaltung Chemische Verfahrenstechnik*. 2017.
- [63] E. Klemm und G. Emig, *„Technische Chemie [E-Book] : Einführung in die chemische Reaktionstechnik* (Springer-Lehrbuch.), 5., akt. u. erg. Aufl. Berlin: Springer, 2005, ISBN: 9783540234524.
- [64] G. Argaman N.; Makov, „Density functional theory: An introduction,“ *American Journal of Physics*, Jg. 68, Nr. 1, S. 69–79, 2000. DOI: 10.1119/1.19375.
- [65] N. Park, M.-J. Park, Y.-J. Lee, K.-S. Ha und K.-W. Jun, „Kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption,“ *Fuel Processing Technology*, Jg. 125, S. 139–147, 2014, ISSN: 0378-3820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.041>.
- [66] I. Langmuir, „THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM,“ *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 40, Nr. 9, S. 1361–1403, 1918, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- [67] B. Vollbrecht, „Zur Kinetik der Methanolsynthese an einem technischen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator,“ Thesis, 2007.
- [68] H.-J. Freund und G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, XXIX, 1141 Seiten, ISBN: 9783527329090.
- [69] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker u. a., „The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts,“ *Science*, Jg. 336, Nr. 6083, S. 893–897, 2012, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1219831.
- [70] T. Al-Shemmeri, *Engineering Thermodynamics*. Ventus Publishing ApS, 2010, ISBN: 978-87-7681-670-4.
- [71] O. Redlich, „On the Three-Parameter Representation of the Equation of State,“ *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Jg. 14, Nr. 3, S. 257–260, 1975, ISSN: 0196-4313. DOI: 10.1021/i160055a020.

- [72] G. Soave, „Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 27, Nr. 6, S. 1197–&, 1972, ISSN: 0009-2509. DOI: Doi10.1016/0009-2509(72)80096-4.
- [73] A. Chakraborty, R. Kumar, A. Kumar und S. Barari, *Fugacity coefficient estimation of pure Carbon dioxide and water: Approach aimed at comparative study through Van der Waals and Soave-Redlich-Kwong EOS Modelling*. 2017. DOI: 10.13140/RG.2.2.21139.99363.
- [74] M. D. M. Innocentini, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli und J. R. Coury, „Assessment of Forchheimer’s equation to predict the permeability of ceramic foams,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 82, Nr. 7, S. 1945–1948, 1999, ISSN: 0002-7820. DOI: DOI10.1111/j.1151-2916.1999.tb02024.x.
- [75] P. Macini, E. Mesini und R. Viola, „Laboratory measurements of non-Darcy flow coefficients in natural and artificial unconsolidated porous media,“ *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Jg. 77, Nr. 3, S. 365–374, 2011, ISSN: 0920-4105. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.04.016>.
- [76] D. Gaskell, *An Introduction to Transport Phenomena In Materials Engineering, 2nd edition*. Momentum Press, 2012, ISBN: 9781606503577.
- [77] E. A. Moreira, M. D. M. Innocentini und J. R. Coury, „Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 24, Nr. 10-11, S. 3209–3218, 2004, ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.014.
- [78] S. Ergun, „Fluid Flow through Packed Columns,“ *Chemical Engineering Progress*, Jg. 48, Nr. 2, S. 89–94, 1952, ISSN: 0360-7275.
- [79] M. Innocentini, V. Salvini, A. Macedo und V. Pandolfelli, „Prediction of Ceramic Foams Permeability Using Ergun’s Equation,“ *Materials Research*, Jg. 2, Nr. 4, S. 283–289, 1999. DOI: 10.1590/S1516-14391999000400008.
- [80] D. Nemec und J. Levec, „Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 60, Nr. 24, S. 6947–6957, 2005, ISSN: 0009-2509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.068>.
- [81] J. S. Wu und S. X. Yin, „A Micro-Mechanism Model for Porous Media,“ *Communications in Theoretical Physics*, Jg. 52, Nr. 5, S. 936–940, 2009, ISSN: 0253-6102.
- [82] J. Wu, B. Yu und M. Yun, *A resistance model for flow through porous media*. 2008, Bd. 71, S. 331–343. DOI: 10.1007/s11242-007-9129-0.
- [83] ANSYS Incorporation, *ANSYS Fluent Theory Guide*. 2013, Bd. Release 15.0.
- [84] A. Marquard W.; Mitsos, *Vorlesungsmanuskript - Modellierung technischer Systeme*. 2014.
- [85] T. Gatski und J. Bonnet, *Compressibility, Turbulence and High Speed Flow*. Elsevier Science, 2013, ISBN: 9780123973184.
- [86] A. Dorfman, *Classical and Modern Engineering Methods in Fluid Flow and Heat Transfer: An Introduction for Engineers and Students*. Momentum Press, 2012, ISBN: 9781606502716.

-
- [87] M. Oberlack und F. Busse, *Theories of Turbulence*. Springer Vienna, 2014, ISBN: 9783709125649.
- [88] Y. T. Shah, B. G. Kelkar, S. P. Godbole und W. D. Deckwer, „Design Parameters Estimations for Bubble Column Reactors,“ *Aiche Journal*, Jg. 28, Nr. 3, S. 353–379, 1982, ISSN: 0001-1541. DOI: DOI10.1002/aic.690280302.
- [89] W.-D. Deckwer, *Reaktionstechnik in Blasensäulen - Grundlagen der Technik*. Frankfurt am Main, 1985, Bd. 1st Edition.
- [90] R. Krishna und J. M. van Baten, „Mass transfer in bubble columns,“ *Catalysis Today*, Jg. 79, Nr. 1-4, S. 67–75, 2003, ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00046-4.
- [91] A. V. Kulkarni und J. B. Joshi, „Design and selection of sparger for bubble column reactor. Part I: Performance of different spargers,“ *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, ISSN: 02638762. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.01.004.
- [92] H. Marschall, R. Mornhinweg, A. Kossmann, S. Oberhauser, K. Langbein u. a., „Numerische Simulation disperser Gas/Flüssig-Strömungen in Blasensäulen bei hohen Gasgehalten mit OpenFOAM® Teil 1 - Grundlagen der Modellierung. Numerical Simulation of Dispersed Gas/Liquid Flows in Bubble Columns at High Phase Fractions using OpenFOAM® P,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 82, Nr. 12, S. 2129–2140, 2010, ISSN: 0009286X. DOI: 10.1002/cite.201000027.
- [93] M. W. Hlawitschka und S. Drefenstedt, „Local Analysis of CO₂ Chemisorption in a Rectangular Bubble Column Using a Multiphase Euler-Euler CFD Code,“ *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, Jg. 7, Nr. 3, 2016. DOI: 10.4172/2157-7048.1000300.
- [94] M. W. Hlawitschka, J. Schäfer, M. Hummel, C. Garth und H.-J. Bart, „Populationsbilanzmodellierung mit einem Mehrphasen-CFD-Code und vergleichende Visualisierung,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 88, Nr. 10, S. 1480–1491, 2016, ISSN: 0009286X. DOI: 10.1002/cite.201600006.
- [95] L. Gemello, *Modelling of the hydrodynamics of bubble columns using a two-fluid model coupled with a population balance approach*. Universite de Lyon; Politecnico di Torino: Mechanics of the fluids, 2018.
- [96] C. Kleinstreuer, *Two-Phase Flow: Theory and Applications*, 1st. Routledge, 2017, 1 online resource (512, ISBN: 9781351406482.
- [97] A. Sokolichin, „Mathematische Modellbildung und numerische Simulation von Gas-Flüssigkeits-Blasenströmungen,“ Thesis, 2004.
- [98] M. V. Tabib, S. A. Roy und J. B. Joshi, „CFD simulation of bubble column—An analysis of interphase forces and turbulence models,“ *Chemical Engineering Journal*, Jg. 139, Nr. 3, S. 589–614, 2008, ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2007.09.015.
- [99] D. D. McClure, J. M. Kavanagh, D. F. Fletcher und G. W. Barton, „Development of a CFD Model of Bubble Column Bioreactors: Part Two - Comparison of Experimental Data and CFD Predictions,“ *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 37, Nr. 1, S. 131–140, 2014, ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/ceat.201300546.

- [100] B. Krause, „Auslegung eines Prozesses zur Produktion der höheren Alkohole Ethanol und Propanol aus Synthesegas“, Thesis, 2016.
- [101] A. Burns, T. Frank, I. Hamill und J.-M. Shi, „The Favre Averaged Drag Model for Turbulent Dispersion in Eulerian Multi-Phase Flows“, *Conf. on Multiphase Flow, ICMF2004*, Jg. 392, 2004.
- [102] G. Besagni, G. R. Guédon und F. Inzoli, „Computational fluid-dynamic modeling of the mono-dispersed homogeneous flow regime in bubble columns“, *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 331, S. 222–237, 2018, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.03.003.
- [103] S. P. Antal, R. T. Lahey und J. E. Flaherty, „Analysis of phase distribution in fully developed laminar bubbly two-phase flow“, *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 17, Nr. 5, S. 635–652, 1991, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/0301-9322(91)90029-3.
- [104] A. Shaikh und M. Al-Dahhan, „Scale-up of Bubble Column Reactors: A Review of Current State-of-the-Art“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 52, Nr. 24, S. 8091–8108, 2013, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie302080m.
- [105] J. G. M. Kuerten, „Point-Particle DNS and LES of Particle-Laden Turbulent flow - a state-of-the-art review“, *Flow, Turbulence and Combustion*, Jg. 97, Nr. 3, S. 689–713, 2016, ISSN: 1573-1987. DOI: 10.1007/s10494-016-9765-y.
- [106] H. Herwig, *Strömungsmechanik A - Z: Eine systematische Einordnung von Begriffen und Konzepten der Strömungsmechanik* (Vieweg Praxiswissen Strömungsmechanik), 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg, 2004, S. 451, ISBN: 9783528039745.
- [107] J. Meissner, S. Weiske, D. Faidel, A. Tschauder, R. C. Samsun u. a., „Highly integrated catalytic burner with laser-additive manufactured manifolds“, *Reaction Chemistry & Engineering*, Jg. 2, Nr. 4, S. 437–445, 2017, ISSN: 2058-9883. DOI: 10.1039/c6re00223d.
- [108] ANSYS Incorporation, *ANSYS Fluent User’s Guide*. 2016, Bd. Release 17.2.
- [109] L. Gemello, V. Cappello, F. Augier, D. Marchisio und C. Plais, „CFD-based scale-up of hydrodynamics and mixing in bubble columns“, *Chemical Engineering Research & Design*, Jg. 136, S. 846–858, 2018, ISSN: 0263-8762. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.06.026.
- [110] I. Roghair, Y. M. Lau, N. G. Deen, H. M. Slagter, M. W. Baltussen u. a., „On the drag force of bubbles in bubble swarms at intermediate and high Reynolds numbers“, *Chemical Engineering Science*, Jg. 66, Nr. 14, S. 3204–3211, 2011, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2011.02.030.
- [111] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2011, ISBN: 9783527332700.
- [112] C. Hirt und B. Nichols, „Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries“, *Journal of Computational Physics*, Jg. 39, Nr. 1, S. 201–225, 1981, ISSN: 00219991. DOI: 10.1016/0021-9991(81)90145-5.
- [113] M. Rebay, S. Kakaç und R. M. Cotta, *Microscale and Nanoscale Heat Transfer: Analysis, Design and Application*, 1st ed. Portland; Ann Arbor, Michigan: Chapman und Hall/CRC ProQuest, 2016, 1 Online-Ressource (499, ISBN: 9781498736312).

-
- [114] T. Ziegenhein, „Fluid dynamics of bubbly flows,“ Thesis, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-5399>.
 - [115] T. Ma, T. Ziegenhein, D. Lucas, E. Krepper und J. Fröhlich, „Euler–Euler large eddy simulations for dispersed turbulent bubbly flows,“ *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Jg. 56, S. 51–59, 2015, ISSN: 0142727X. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2015.06.009.
 - [116] S. Sundaresan, „Modeling the hydrodynamics of multiphase flow reactors: Current status and challenges,“ *Aiche Journal*, Jg. 46, Nr. 6, S. 1102–1105, 2000, ISSN: 0001-1541. DOI: DOI10.1002/aic.690460602.
 - [117] T. Bodnar und M. Sommerfeld, *Numerical Methods for Dispersed Multiphase Flows*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 328–398, ISBN: 9783319602813 (alk. paper).
 - [118] W. G. Habashi, J. Dompierre, Y. Bourgault, D. Ait-Ali-Yahia, M. Fortin u. a., „Anisotropic mesh adaptation: towards user-independent, mesh-independent and solver-independent CFD. Part I: general principles,“ *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, Jg. 32, Nr. 6, S. 725–744, 2000, ISSN: 0271-2091. DOI: Doi10.1002/(Sici)1097-0363(20000330)32:6<725::Aid-Fld935>3.0.Co;2-4.
 - [119] J. H. Ferziger und M. Perić, *Numerische Strömungsmechanik*. Berlin: Springer, 2008, ISBN: 978-3-540-67586-0. DOI: 10.1007/978-3-540-68228-8.
 - [120] C. Krupp, *Computerunterstützte Auslegung eines Brennstoffzellen-Batterie-Hybrid-systems für die Bordstromversorgung [E-Book]* (Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;). Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2016, Bd. 309, 1 Online-Ressource (III, 207 Seiten), ISBN: 9783958061248.
 - [121] ANSYS Incorporation, *ANSYS Fluent Theory Guide*. 2016, Bd. Release 17.2.
 - [122] M. Kronbilcher, „Computational fluid dynamics,“ Report, 2010.
 - [123] A. Reusken und W. Dahmen, *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler [E-Book] : 59 Tabellen* (Springer-Lehrbuch.). Berlin: Springer, 2006, ISBN: 9783540255444.
 - [124] D. Sheldon, „Methanol Production - A Technical History,“ *Johnson Matthey Technology Review*, Jg. 61, Nr. 3, S. 172–182, 2017. DOI: 10.1595/205651317X695622.
 - [125] A. A. Methanex, „Verteilung der Nachfrage von methanol weltweit nach Region im Jahr 2015,“ 2016.
 - [126] Verband der chemischen Industrie e.V. (VCI), „Chemiewirtschaft in Zahlen 2019,“ Report, 2019.
 - [127] Methanex, „Durchschnittlicher Preis für Methanol auf dem europäischen Markt in den Jahren von 2012 bis 2018 (in Euro je Tonne),“ 2018.
 - [128] S. S. Bharadwaj und L. D. Schmidt, „Catalytic Partial Oxidation of Natural-Gas to Syngas,“ *Fuel Processing Technology*, Jg. 42, Nr. 2-3, S. 109–127, 1995, ISSN: 0378-3820. DOI: Doi10.1016/0378-3820(94)00098-E.

- [129] N. Abatzoglou und C. Fauteux-Lefebvre, „Review of catalytic syngas production through steam or dry reforming and partial oxidation of studied liquid compounds,“ *Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment*, Jg. 5, Nr. 2, S. 169–187, 2016, ISSN: 2041-8396. DOI: 10.1002/wene.167.
- [130] K. A. Ali, A. Z. Abdullah und A. R. Mohamed, „Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review,“ *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 44, S. 508–518, 2015, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.010.
- [131] H. Kong, H.-Y. Li, G.-D. Lin und H.-B. Zhang, „Pd-Decorated CNT-Promoted Pd-Ga₂O₃ Catalyst for Hydrogenation of CO₂ to Methanol,“ *Catalysis Letters*, Jg. 141, Nr. 6, S. 886, 2011, ISSN: 1572-879X. DOI: 10.1007/s10562-011-0584-4.
- [132] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel und B. Ahlers, „CO₂-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production,“ *Catalysis Today*, Jg. 171, Nr. 1, S. 242–250, 2011, ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.04.049.
- [133] A. Otto, *Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie [E-Book]* (Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;). Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2015, Bd. 268, ISBN: 9783958060647.
- [134] B. Doss, C. Ramos und S. Atkins, „Optimization of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen: Demonstration of a Pilot-Scale Carbon-Neutral Synthetic Fuels Process,“ *Energy & Fuels*, Jg. 23, Nr. 9, S. 4647–4650, 2009, ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef900466u.
- [135] J. Toyir, R. Miloua, N. E. Elkadri, M. Nawdali, H. Toufik u. a., „Sustainable process for the production of methanol from CO₂ and H₂ using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst,“ *Proceedings of the Jmsm 2008 Conference*, Jg. 2, Nr. 3, S. 1075–1079, 2009, ISSN: 1875-3892. DOI: 10.1016/j.phpro.2009.11.065.
- [136] International Methanol Producers & Consumers Association (IMPCA), „Methanol Reference Specifications,“ Report, Dez. 2015.
- [137] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann u. a., *Methanol* (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). American Cancer Society, 2012, ISBN: 1435-6007. DOI: 10.1002/14356007.a16_465.pub3.
- [138] T. Matsushita, T. Haganuma und D. Fujita, „PROCESS FOR PRODUCING METHANOL,“ Jg. 20130237618, 2013.
- [139] G. Centi und S. Perathoner, „Green Carbon Dioxide Advances in CO₂ Utilization Preface,“ *Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization*, S. Xi–Xv, 2014. DOI: Book_Doi10.1002/9781118831922.
- [140] P. E. V. de Miranda, „Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation Preface,“ *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation*, S. Xvii–Xviii, 2019.

-
- [141] M. Perez-Fortes, J. C. Schoneberger, A. Boulamanti und E. Tzimas, „Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment,“ *Applied Energy*, Jg. 161, S. 718–732, 2016, ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.07.067.
- [142] D. S. Marlin, E. Sarron und Ó. Sigurbjörnsson, „Process Advantages of Direct CO(2) to Methanol Synthesis,“ *Frontiers in Chemistry*, Jg. 6, S. 446, 2018, ISSN: 2296-2646. DOI: 10.3389/fchem.2018.00446.
- [143] B. Stefansson, „MefCO₂ Final dissemination event - Technology Roadmap,“ 2019.
- [144] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, T. Buddenberg, S. Wu, O. Sigurbjörnsson u. a., „The Challenge of Energy Storage in Europe: Focus on Power to Fuel,“ *Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the Asme*, Jg. 138, Nr. 4, 2016, ISSN: 0195-0738. DOI: Artn04200210.1115/1.4032544.
- [145] S. Schemme, *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂* (Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;). Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2020, Bd. XXX.
- [146] P. Moser, G. Wiechers, S. Schmidt, R. Elsen, E. Goetheer u. a., „MEA consumption - ALIGN-CCUS: Comparative long-term testing to answer the open questions,“ in *14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-14*, S. 13.
- [147] B. Heuser, „C₃-Mobility - closed carbon cycle - climate-neutral fuels for the traffic of the future,“ *SciTech Europa Quarterly*, Jg. 31, S. 208–209, 2019.
- [148] H. H. Kung, *Methanol Production and Use Chemical Industries*. CRC Press, 1994, Bd. 57, ISBN: 9780824792237.
- [149] A. Alarifi, S. Alsobhi, A. Elkamel und E. Croiset, „Multiobjective Optimization of Methanol Synthesis Loop from Synthesis Gas via a Multibed Adiabatic Reactor with Additional Interstage CO₂ Quenching,“ *Energy & Fuels*, Jg. 29, Nr. 2, S. 530–537, 2015, ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef502073b.
- [150] R. E. Smith, G. C. Humphreys und G. W. Griffiths, „Optimize Large Methanol Plants,“ *Hydrocarbon Processing*, Jg. 63, Nr. 5, S. 95–100, 1984, ISSN: 0018-8190.
- [151] Haldor Topsøe, *CMD Methanol Reactor*, <https://www.topsoe.com/products/equipment/collect-mix-distribute-system>, Web Page, 2019.
- [152] Toyo Engineering Corporation, *MRF-Z Methanol Reactor*, <https://www.toyo-eng.com/jp/en/products/petrochemical/methanol/>, Web Page, 2019.
- [153] M. R. Rahimpour, E. Pourazadi, D. Iranshahi und A. M. Bahmanpour, „Methanol synthesis in a novel axial-flow, spherical packed bed reactor in the presence of catalyst deactivation,“ *Chemical Engineering Research & Design*, Jg. 89, Nr. 11a, S. 2457–2469, 2011, ISSN: 0263-8762. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.02.030.
- [154] F. Hartig und F. J. Keil, „Large-scale spherical fixed bed reactors: modeling and optimization,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 32, Nr. 3, S. 424–437, 1993, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00015a005.

- [155] Y. Suzana, N. P. Anh und H. Zabiri, *A simulation study of an industrial methanol reactor based on simplified steady-state model*. 2010, Bd. 5, S. 213–222.
- [156] F. Samimi, M. Feilizadeh, M. Ranjbaran, M. Arjmand und M. R. Rahimpour, „Phase stability analysis on green methanol synthesis process from CO₂ hydrogenation in water cooled, gas cooled and double cooled tubular reactors,“ *Fuel Processing Technology*, Jg. 181, S. 375–387, 2018, ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.10.004.
- [157] Air Liquid Engineering & Construction, *Methanol and Derivatives - Proven Technologies for optimal Production*. 2017.
- [158] A. Alarifi, A. Elkamel und E. Croiset, „Steady-State Simulation of a Novel Annular Multitubular Reactor for Enhanced Methanol Production,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 52, Nr. 44, S. 15 387–15 393, 2013, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie4006589.
- [159] M. Bayat, Z. Dehghani und M. R. Rahimpour, „Sorption-enhanced methanol synthesis in a dual-bed reactor: Dynamic modeling and simulation,“ *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Jg. 45, Nr. 5, S. 2307–2318, 2014, ISSN: 1876-1070. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.04.023.
- [160] The Linde Group, *Hydrogen*. 2018.
- [161] M. B. E. Filippi, *Methanol Converter and Synloop Designs for Gasification Plants* (World Methanol Conference). Orlando, Florida, USA, 2007.
- [162] P. Moser, A. Heberle und E. Sarron, „MefCO₂ Final dissemination event - Integrated Methanol System,“ 2019.
- [163] D. Kopač, M. Huš, M. Ogrizek und B. Likozar, „Kinetic Monte Carlo Simulations of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen on Cu(111) Catalysts: Statistical Uncertainty Study,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 121, Nr. 33, S. 17 941–17 949, 2017, ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04985.
- [164] M. Huš, D. Kopač, N. S. Štefančič, D. L. Jurković, V. D. B. C. Dasireddy u. a., „Unravelling the mechanisms of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu-based catalysts using first-principles multiscale modelling and experiments,“ *Catalysis Science & Technology*, Jg. 7, Nr. 24, S. 5900–5913, 2017, ISSN: 2044-4753. DOI: 10.1039/C7CY01659J.
- [165] MefCO₂, „Deliverable D2.2 – Operational laboratory-scale reaction models,“ Report, 2018.
- [166] MefCO₂, „Deliverable D2.1 - Operational laboratory-scale reactors,“ Report, 2018.
- [167] P. Moser, G. Wiechers, S. Schmidt, K. Stahl, M. Majid u. a., „Demonstrating the CCU-chain and sector coupling as part of ALIGN-CCUS - Dimethyl ether from CO₂ as chemical energy storage, fuel and feedstock for industries,“ in *14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-14*.
- [168] G. Deerberg, M. Oles und R. Schlögl, „Carbon2Chem: CO₂-Reduzierung durch cross-industrielle Kooperation der Stahl-, Chemie- und Energiebranche,“ 2019.

-
- [169] M. Oles, W. Luke, R. Kleinschmidt, K. Buker, H. J. Weddige u. a., „Carbon2Chem (R) - A Cross-Industry Approach to Reduce Greenhouse Gas Emissions,“ *Chem-bioeng Reviews*, Jg. 5, Nr. 5, S. 285–293, 2018, ISSN: 2196-9744. DOI: 10.1002/cben.201800012.
- [170] P. Viebahn, *Kraftstoffe aus der Wüste - Das Projekt MENA-Fuels* (DesertFuel: Beiträge solarthermischer Kraftwerke zur Brennstoffversorgung der Zukunft). Köln: 10. Workshop des Arbeitskreises Solarthermische Kraftwerke des Netzwerks Kraftwerkstechnik NRW, 2019.
- [171] B. d. Haart, *CO₂ als Rohstoff für Synthesegas*. 2019.
- [172] S. Foit, L. Dittrich, S. Morgenthaler, R.-A. Eichel und L. D. Haart, *Hochtemperatur Ko-Elektrolyse* (DesertFuel: Beiträge solarthermischer Kraftwerke zur Brennstoffversorgung der Zukunft). Köln: 10. Workshop des Arbeitskreises Solarthermische Kraftwerke des Netzwerks Kraftwerkstechnik NRW, 2019.
- [173] I. Stoica, I. Banu, I. Bobarnac und G. Bozga, „Optimization of a Methanol Synthesis Reactor,“ *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry and Materials Science*, Jg. 77, Nr. 4, S. 133–146, 2015, ISSN: 1454-2331.
- [174] F. Maréchal, G. Heyen und B. Kalitventzeff, „Energy savings in methanol synthesis: Use of heat integration techniques and simulation tools,“ *Computers & Chemical Engineering*, Jg. 21, S511–S516, 1997, ISSN: 0098-1354. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(97\)87553-9](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)87553-9).
- [175] A. Mirvakili, A. Bakhtyari und M. R. Rahimpour, „A CFD modeling to investigate the impact of flow mal-distribution on the performance of industrial methanol synthesis reactor,“ *Applied Thermal Engineering*, Jg. 128, S. 64–78, 2018, ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.145.
- [176] N. Rezaie, A. Jahanmiri, B. Moghtaderi und M. R. Rahimpour, „A comparison of homogeneous and heterogeneous dynamic models for industrial methanol reactors in the presence of catalyst deactivation,“ *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, Jg. 44, Nr. 8, S. 911–921, 2005, ISSN: 0255-2701. DOI: 10.1016/j.cep.2004.10.004.
- [177] F. Askari, M. R. Rahimpour, A. Jahanmiri und A. K. Mostafazadeh, „Dynamic simulation and optimization of a dual-type methanol reactor using genetic algorithms,“ *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 31, Nr. 4, S. 513–524, 2008, ISSN: 0930-7516. DOI: 10.1002/ceat.200700408.
- [178] B. Rahmatmand, M. R. Rahimpour und P. Keshavarz, „Development of Two Novel Processes for Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst to Improve the Performance of Conventional Dual Type Methanol Synthesis Reactor,“ *Catalysts*, Jg. 8, Nr. 7, 2018, ISSN: 2073-4344. DOI: ARTN25510.3390/catal8070255.
- [179] K. Ghasemzadeh, E. Andalib und A. Basile, „Evaluation of dense Pd-Ag membrane reactor performance during methanol steam reforming in comparison with auto-thermal reforming, using CFD analysis,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 41, Nr. 20, S. 8745–8754, 2016, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.139.

- [180] M. R. Rahimpour und H. Elekaei, „Enhancement of methanol production in a novel fluidized-bed hydrogen-permselective membrane reactor in the presence of catalyst deactivation,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 34, Nr. 5, S. 2208–2223, 2009, ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.009>.
- [181] D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa u. a., „The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors - a review,“ *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Jg. 5, Nr. 1, S. 111–137, 2010, ISSN: 1932-2135. DOI: 10.1002/apj.364.
- [182] G. Q. Lu, J. C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow u. a., „Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 314, Nr. 2, S. 589–603, 2007, ISSN: 0021-9797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.067>.
- [183] M. Bayat, Z. Dehghani und M. R. Rahimpour, „Membrane/sorption-enhanced methanol synthesis process: Dynamic simulation and optimization,“ *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 20, Nr. 5, S. 3256–3269, 2014, ISSN: 1226-086x. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.007.
- [184] L. Puppe, „Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen,“ *Chemie in unserer Zeit*, Jg. 20, Nr. 4, S. 117–127, 1986. DOI: doi:10.1002/ciuz.19860200404.
- [185] M. P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J. C. Jansen und F. Kapteijn, „Fischer–Tropsch synthesis with in situ H₂O removal – Directions of membrane development,“ *Microporous and Mesoporous Materials*, Jg. 115, Nr. 1, S. 123–136, 2008, ISSN: 1387-1811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.052>.
- [186] C. Scholes, S. Kentish und G. Stevens, „Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications,“ *Recent Patents on Chemical Engineering*, Jg. 1, 2008. DOI: 10.2174/1874478810801010052.
- [187] M. E. Davis und R. F. Lobo, „Zeolite and molecular sieve synthesis,“ *Chemistry of Materials*, Jg. 4, Nr. 4, S. 756–768, 1992, ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm00022a005.
- [188] B. Sea und K. H. Lee, „Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen using a ceramic membrane reactor,“ *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Jg. 80, Nr. 1, S. 33–38, 2003, ISSN: 0133-1736. DOI: Doi10.1023/A:1026015705619.
- [189] M. Farsi und A. Jahanmiri, „Application of water vapor-permselective alumina–silica composite membrane in methanol synthesis process to enhance CO₂ hydrogenation and catalyst life time,“ *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 18, Nr. 3, S. 1088–1095, 2012, ISSN: 1226-086X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.12.009>.
- [190] I. Iliuta, F. Larachi und P. Fongarland, „Dimethyl Ether Synthesis with in situ H₂O Removal in Fixed-Bed Membrane Reactor: Model and Simulations,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 49, Nr. 15, S. 6870–6877, 2010, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie901726u.

-
- [191] J. Gorbe, J. Lasobras, E. Frances, J. Herguido, M. Menendez u. a., „Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production,“ *Separation and Purification Technology*, Jg. 200, S. 164–168, 2018, ISSN: 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.036.
- [192] F. Gallucci, L. Paturzo und A. Basile, „An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor,“ *Chemical Engineering and Processing*, Jg. 43, Nr. 8, S. 1029–1036, 2004, ISSN: 0255-2701. DOI: 10.1016/j.cep.2003.10.005.
- [193] T. V. Tran, L. P. Nguyen, T. H. Nguyen, T. T. Dang, P. T. Ngo u. a., „Application of NaA Membrane Reactor for Methanol Synthesis in CO₂ Hydrogenation at Low Pressure,“ *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Jg. 16, Nr. 4, 2018, ISSN: 2194-5748. DOI: ARTN2017004610.1515/ijcre-2017-0046.
- [194] F. Dalena, A. Senatore, M. Basile, S. Knani, A. Basile u. a., „Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology,“ *Membranes*, Jg. 8, Nr. 4, 2018, ISSN: 2077-0375. DOI: ARTN9810.3390/membranes8040098.
- [195] M. Bayat, Z. Dehghani, M. Hamidi und M. R. Rahimpour, „Methanol synthesis via sorption-enhanced reaction process: Modeling and multi-objective optimization,“ *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Jg. 45, Nr. 2, S. 481–494, 2014, ISSN: 1876-1070. DOI: 10.1016/j.jtice.2013.06.013.
- [196] H. J. Venvik und J. Yang, „Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products,“ *Catalysis Today*, Jg. 285, S. 135–146, 2017, ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.014.
- [197] R. Myrstad, S. Eri, P. Pfeifer, E. Rytter und A. Holmen, „Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor,“ *Catalysis Today*, Jg. 147, S301–S304, 2009, ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.011.
- [198] P. Pfeifer, P. Piermartini und A. Wenka, *Microstructure Reactor for Carrying Out Exothermic Heterogenously-Catalysed Reactions with Efficient Evaporative Cooling*. Deutschland: INERATEC GmbH, 2018, Bd. US 10,150,093 B2, S. 10.
- [199] G. Arzamendi, P. M. Diéguez, M. Montes, M. A. Centeno, J. A. Odriozola u. a., „Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: A CFD simulation study,“ *Catalysis Today*, Jg. 143, Nr. 1, S. 25–31, 2009, ISSN: 0920-5861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.034>.
- [200] A. Montebelli, C. G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi und S. Kohler, „Optimization of compact multitubular fixed-bed reactors for the methanol synthesis loaded with highly conductive structured catalysts,“ *Chemical Engineering Journal*, Jg. 255, S. 257–265, 2014, ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.050.
- [201] V. Palma, E. Meloni, C. Ruocco, M. Martino und A. Ricca, „Chapter 2 - State of the Art of Conventional Reactors for Methanol Production,“ in *Methanol*, A. Basile und F. Dalena, Hrsg. Elsevier, 2018, S. 29–51, ISBN: 978-0-444-63903-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00002-9>.

- [202] X. L. Zhai, S. Ding, Y. H. Cheng, Y. Jin und Y. Cheng, „CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 35, Nr. 11, S. 5383–5392, 2010, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.034.
- [203] D. Y. Shin, K. S. Ha, M. J. Park, G. Kwak, Y. J. Lee u.a., „CFD modeling of a modular reactor for the Fischer-Tropsch synthesis: Effectiveness of a micro-scale cross-current cooling channel,“ *Fuel*, Jg. 158, S. 826–834, 2015, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.040.
- [204] V. Hessel, H. Lowe und F. Schonfeld, „Micromixers - a review on passive and active mixing principles,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 60, Nr. 8-9, S. 2479–2501, 2005, ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2004.11.033.
- [205] K. M. Wagjalla und S. S. E. H. Elnashaie, „Fluidized-bed reactor for methanol synthesis. A theoretical investigation,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 30, Nr. 10, S. 2298–2308, 1991, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00058a009.
- [206] F. J. Keil, „Methanol-to-hydrocarbons: process technology,“ *Microporous and Mesoporous Materials*, Jg. 29, Nr. 1, S. 49–66, 1999, ISSN: 1387-1811. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- [207] E. C. Heydorn, B. W. Diamond und R. D. Lilly, „COMMERCIAL-SCALE DEMONSTRATION OF THE LIQUID PHASE METHANOL (LPMEOH) PROCESS,“ Report, 2003.
- [208] S. N. Khadzhiev, N. V. Kolesnichenko und N. N. Ezhova, „Slurry technology in methanol synthesis (Review),“ *Petroleum Chemistry*, Jg. 56, Nr. 2, S. 77–95, 2016, ISSN: 0965-5441. DOI: 10.1134/S0965544116020079.
- [209] K. Schinarakis, *Chemikalien aus Biomasse*, <https://idw-online.de/de/news662004>, Presseinformation, 2016.
- [210] S. Bajohr und N. Trudel, „Optimierte Prozesskette zur ressourceneffizienten Methanolsynthese,“ in *CO₂-Plus, 1. Statuskonferenz*, Engler-Bunte-Institut, Chemische Energieträger - Brennstofftechnologie, EBI ceb.
- [211] A. Cybulski, „Liquid-Phase Methanol Synthesis: Catalysts, Mechanism, Kinetics, Chemical Equilibria, Vapor-Liquid Equilibria, and Modeling—A Review,“ *Catalysis Reviews*, Jg. 36, Nr. 4, S. 557–615, 1994, ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614949408013929.
- [212] M. I. Ivantsov, M. V. Kulikova, M. A. Gubanov, O. S. Dement'eva, M. V. Chudakova u. a., „Methanol Synthesis in a Three-Phase Slurry Reactor with Ultrafine Catalysts,“ *Petroleum Chemistry*, Jg. 57, Nr. 7, S. 571–575, 2017, ISSN: 0965-5441. DOI: 10.1134/S0965544117070027.
- [213] A. Cybulski, R. Edvinsson, S. Irandoust und B. Andersson, „Liquid-phase methanol synthesis: modelling of a monolithic reactor,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 48, Nr. 20, S. 3463–3478, 1993, ISSN: 0009-2509. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)85002-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)85002-7).

-
- [214] J. Wang, R. G. Anthony und A. Akgerman, „Mathematical simulations of the performance of trickle bed and slurry reactors for methanol synthesis,“ *Computers & Chemical Engineering*, Jg. 29, Nr. 11, S. 2474–2484, 2005, issn: 0098-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2005.06.003>.
- [215] I. K. Gamwo, J. S. Halow, D. Gidaspow und R. Mostofi, „CFD models for methanol synthesis three-phase reactors: reactor optimization,“ *Chemical Engineering Journal*, Jg. 93, Nr. 2, S. 103–112, 2003, issn: 1385-8947. DOI: [PiiS1385-8947\(02\)00192-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00192-4).
- [216] G. H. Graaf, P. J. J. M. Sijtsema, E. J. Stamhuis und G. E. H. Joosten, „Chemical-Equilibria in Methanol Synthesis,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 41, Nr. 11, S. 2883–2890, 1986, issn: 0009-2509. DOI: [Doi10.1016/0009-2509\(86\)80019-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)80019-7).
- [217] N. Parvaneh, M. Panahi, A. Mousavi, A. Niaei, D. Farzi u. a., *Simulation of methanol synthesis from synthesis gas in fixed bed catalytic reactor using mathematical modeling and neural networks*. 2018.
- [218] S. Arab, J. M. Commenge, J. F. Portha und L. Falk, „Methanol synthesis from CO2 and H-2 in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths,“ *Chemical Engineering Research & Design*, Jg. 92, Nr. 11, S. 2598–2608, 2014, issn: 0263-8762. DOI: [10.1016/j.cherd.2014.03.009](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.009).
- [219] G. H. Graaf und J. G. M. Winkelman, „Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water-Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 55, Nr. 20, S. 5854–5864, 2016, issn: 0888-5885. DOI: [10.1021/acs.iecr.6b00815](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00815).
- [220] J. J. Meyer, P. Tan, A. Apfelbacher, R. Daschner und A. Hornung, „Modeling of a Methanol Synthesis Reactor for Storage of Renewable Energy and Conversion of CO2 - Comparison of Two Kinetic Models,“ *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 39, Nr. 2, S. 233–245, 2016, issn: 0930-7516. DOI: [10.1002/ceat.201500084](https://doi.org/10.1002/ceat.201500084).
- [221] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis und A. A. C. M. Beenackers, „Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 43, Nr. 12, S. 3185–3195, 1988, issn: 0009-2509. DOI: [Doi10.1016/0009-2509\(88\)85127-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3).
- [222] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BmWi), „Zahlen und Fakten Energiedaten - Nationale und Internationale Entwicklung,“ Report, 2019.
- [223] S. Milanzi, C. Spiller, B. Grosse, L. Hermann, J. Kochems u. a., „Technischer Stand und Flexibilität des Power-to-Gas-Vefahrens,“ Technische Universität Berlin, Report, 2018.
- [224] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Merge und D. Stolten, „A comprehensive review on PEM water electrolysis,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 38, Nr. 12, S. 4901–4934, 2013, issn: 0360-3199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.01.151](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151).
- [225] T. Smolinka, M. Günther und J. Garche, „NOW-Studie Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien - Kurzfassung des Abschlussberichts,“ Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie – NOW GmbH, Report, 2010.

- [226] R. Shandarr, C. A. Trudewind und P. Zapp, „Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - a review,“ *Journal of Cleaner Production*, Jg. 85, S. 151–163, 2014, ISSN: 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.
- [227] T. Smolinka, N. Wiebe, P. Sterchele, A. Palzer, F. Lehner u. a., „Studie IndWEDe - Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme,“ NOW-GmbH, Report, 2018.
- [228] S. M. Saba, M. Muller, M. Robinius und D. Stolten, „The investment costs of electrolysis - A comparison of cost studies from the past 30 years,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 43, Nr. 3, S. 1209–1223, 2018, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.115.
- [229] D. Krekel, R. C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, „The separation of CO₂ from ambient air - A techno-economic assessment,“ *Applied Energy*, Jg. 218, S. 361–381, 2018, ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.144.
- [230] Umweltbundesamt, *Prozessbedingte CO₂-Emissionen in Deutschland nach ausgewählten Produktionsbereichen im Jahr 2016 (in 1.000 Tonnen)*. Statistisches Bundesamt, Umweltnutzung und Wirtschaft - Tabellen zu den umweltökonomischen Gesamtrechnungen - Teil 3: Antropogene Luftemissionen, Tabelle 4.2.3, 2019.
- [231] T. E. C. A. CEMBUREAU, „The role of cement in the 2050 low carbon economy,“ Report, 2017.
- [232] Europäische Kommission, „Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement Lime and Magnesium Oxide,“ Report, 2013.
- [233] SINTEF-ER, „D3.2 CEMCAP framework for comparative techno-economic analysis of CO₂ capture from cement plants,“ Report, 2017.
- [234] M. Fishedick, J. Marzinkowski, P. Winzer und M. Weigel, „Techno-economic evaluation of innovative steel production technologies,“ *Journal of Cleaner Production*, Jg. 84, S. 563–580, 2014, ISSN: 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.05.063.
- [235] M. Åhman, O. Olsson, V. Vogl, B. Nyqvist, A. Maltais u. a., „Hydrogen steelmaking for a low-carbon economy - A joint LU-SEI working paper for the HYBRIT project,“ Lund University, Sockholm Environment Institute, Report, 2018.
- [236] Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt), „Treibhausgasemissionen 2016 - Emissionspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland (VET-Bericht 2016),“ Report, 2017.
- [237] M. Appl, „Ammonia, 1. Introduction,“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. DOI: 10.1002/14356007.a02_143.pub3.
- [238] M. Appl, „Ammonia, 3. Production Plants,“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. DOI: 10.1002/14356007.o02_o12.
- [239] N. von der Assen, L. J. Müller, A. Steingrube, P. Voll und A. Bardow, „Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves,“ *Environmental Science & Technology*, Jg. 50, Nr. 3, S. 1093–1101, 2016, ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.5b03474.

-
- [240] N. Gaurina-Medimurec, K. Novak-Mavar und M. Majic, „Carbon Capture and Storage (CCS): Technology, Projects and Monitoring Review,“ *Rudarsko-Geolosko-Naftni Zbornik*, Jg. 33, Nr. 2, S. 1–15, 2018, ISSN: 0353-4529. DOI: 10.17794/rgn.2018.2.1.
- [241] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia und T. Stoffregen, „Performance of MEA in a long-term test at the post-combustion capture pilot plant in Niederaussem,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Jg. 5, Nr. 4, S. 620–627, 2011, ISSN: 1750-5836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.05.011.
- [242] P. Moser, S. Schmidt, K. Stahl, G. Vorberg, G. A. Lozano u. a., „The wet electrostatic precipitator as a cause of mist formation-Results from the amine-based post-combustion capture pilot plant at Niederaussem,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Jg. 41, S. 229–238, 2015, ISSN: 1750-5836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.07.010.
- [243] S. Luhr, *Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen* (Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;). Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2016, Bd. 334, VI, 231 Seiten, ISBN: 9783958061705.
- [244] A. S. Bhowan, „Status and analysis of next generation post-combustion CO₂ capture technologies,“ *12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Ghgt-12*, Jg. 63, S. 542–549, 2014, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.059.
- [245] M. Wang, A. S. Joel, C. Ramshaw, D. Eimer und N. M. Musa, „Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review,“ *Applied Energy*, Jg. 158, S. 275–291, 2015, ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.083.
- [246] F. G. Albrecht, *PtX für nachhaltig erzeugtes Kerosin* (Expertengruppe Power-to-Gas). Jülich, 2017.
- [247] P. Moser, G. Wiechers, S. Schmidt, K. Stahl, G. Vorberg u. a., „OASE blue - optimierte CO₂-Abtrenntechnik als Ergebnis des 10-jährigen Entwicklungsprogramms von BASF, Linde und RWE Power im Innovationszentrum Kohle in Niederaußem,“ *VGB PowerTech*, Jg. 1/2, S. 43–49, 2018.
- [248] P. Moser, S. Schmidt, S. Wallus, T. Ginsberg, G. Sieder u. a., „Enhancement and long-term testing of optimised post-combustion capture technology - Results of the second phase of the testing programme at the Niederaussem pilot plant,“ *Ghgt-11*, Jg. 37, S. 2377–2388, 2013, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.119.
- [249] N. Brigman, M. I. Shah, O. Falk-Pedersen, T. Cents, V. Smith u. a., „Results of amine plant operations from 30 wt% and 40 wt% aqueous MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad,“ *12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Ghgt-12*, Jg. 63, S. 6012–6022, 2014, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.635.
- [250] E. Gjernes, S. Pedersen, T. Cents, G. Watson, B. F. Fostas u. a., „Results from 30 wt% MEA Performance Testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad,“ *13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Ghgt-13*, Jg. 114, S. 1146–1157, 2017, ISSN: 1876-6102. DOI: DOI10.1016/j.egypro.2017.03.1276.

- [251] H. M. Kvamsdal, S. O. Hauger, F. Gjertsen, T. Mejdell, N. E. Flo u. a., „Demonstration of two-level non-linear model predictive control of CO₂ capture plants,“ in *ghgt-14*.
- [252] G. Leonzio, „State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation,“ *Journal of CO₂ Utilization*, Jg. 27, S. 326–354, 2018, ISSN: 2212-9820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.005>.
- [253] G. Leonzio, E. Zondervan und P. U. Foscolo, „Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 44, Nr. 16, S. 7915–7933, 2019, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.056.
- [254] K. Atsonios, K. D. Panopoulos und E. Kakaras, „Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 41, Nr. 2, S. 792–806, 2016, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.001.
- [255] D. Bellotti, M. Dierks, F. Moellenbruck, L. Magistri, K. Görner u. a., „Thermodynamic and economic analysis of a plant for the CO₂ hydrogenation for methanol production,“ *E3S Web Conf.*, Jg. 113, S. 01013, 2019.
- [256] S. Kar, A. Goeppert und G. K. S. Prakash, „Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads,“ *Accounts of Chemical Research*, 2019, ISSN: 0001-4842. DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00324.
- [257] D. H. König, M. Freiberg, R. U. Dietrich und A. Worner, „Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons,“ *Fuel*, Jg. 159, S. 289–297, 2015, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.085.
- [258] M. Grahn, S. Brynolf, J. Hansson und M. Taljegard, „The Cost-Effectiveness of Electrofuels in Comparison to Other Alternative Fuels for Transport in a Low Carbon Future,“ *Papers of the 24th European Biomass Conference: Setting the Course for a Biobased Economy*, S. 1472–1478, 2016.
- [259] S. Brynolf, M. Taljegard, M. Grahn und J. Hansson, „Electrofuels for the transport sector: A review of production costs,“ *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 81, S. 1887–1905, 2018, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.288.
- [260] U. S. P. R. Arachchige und M. C. Melaaen, „Aspen plus simulation of CO₂ removal from coal and gas fired power plants,“ *6th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage*, Jg. 23, S. 391–399, 2012, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.06.060.
- [261] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia, T. Stoffregen u. a., „The post-combustion capture pilot plant Niederaussem - Results of the first half of the testing programme,“ *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Jg. 4, S. 1310–1316, 2011, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.188.
- [262] J. Ruppert, „CO₂-Emissionen der Zementindustrie: Möglichkeiten zur Abscheidung und Nutzung,“ in *Expertengruppe Power-to-Gas*.
- [263] S. Jakobs, „Hüttengase der Stahlindustrie - Menge und Verteilung in Deutschland und Europa,“ in *Expertengruppe "Power to Gas"*.

-
- [264] M. T. Ho und D. E. Wiley, „Liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture in industrial processes,“ *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*, Nr. 101, S. 711–756, 2016, ISSN: 2044-9372. DOI: 10.1016/B978-0-08-100514-9.00028-7.
- [265] J. Husebye, A. L. Brunsvold, S. Roussanaly und X. P. Zhang, „Techno economic evaluation of amine based CO₂ capture: impact of CO₂ concentration and steam supply,“ *6th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage*, Jg. 23, S. 381–390, 2012, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.06.053.
- [266] AspenTech, „White Paper - Three Essential Operations in a Plant: Simulation Models Turn Innovative Ideas Into Reality,“ Report, 2018.
- [267] E. S. Van-Dal und C. Bouallou, „CO₂ Abatement Through a Methanol Production Process,“ *Pres 2012: 15th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*, Jg. 29, S. 463–468, 2012, ISSN: 2283-9216. DOI: 10.3303/Cet1229078.
- [268] C. Gebald, W. Meier, N. Repond, T. Ruesch und A. Wurzbacher, *Direct Air Capture Device*. United States: Climeworks AG, 2017, S. 27.
- [269] M. Held, Y. Tönges, D. Pélerin, M. Härtl, G. Wachtmeister u. a., „On the energetic efficiency of producing polyoxymethylene dimethyl ethers from CO₂ using electrical energy,“ *Energy & Environmental Science*, 2019, ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C8EE02849D.
- [270] T. Fröhlich, S. Blömer, D. Münter und L.-A. Brischke, „CO₂-Quellen für die PtX-Herstellung in Deutschland - Technologien, Umweltwirkung, Verfügbarkeit,“ Report, 2019.
- [271] A. de Klerk, „Adiabatic laboratory reactor design and verification,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 44, Nr. 25, S. 9440–9445, 2005, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie050212a.
- [272] C. W. Fariborz Taghipour Naoko Ellis, „Experimental and Computational Study of Gas–Solid Fluidized Bed Hydrodynamics,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 60, S. 6857–6867, 2005.
- [273] M. Syamlal und T. J. O'Brien, „Simulation of Granular Layer Inversion in Liquid Fluidized-Beds,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 14, Nr. 4, S. 473–481, 1988, ISSN: 0301-9322. DOI: Doi10.1016/0301-9322(88)90023-7.
- [274] C. K. K. Lun, S. B. Savage, D. J. Jeffrey und N. Chepuriniy, „Kinetic Theories for Granular Flow - Inelastic Particles in Couette-Flow and Slightly Inelastic Particles in a General Flowfield,“ *Journal of Fluid Mechanics*, Jg. 140, Nr. Mar, S. 223–256, 1984, ISSN: 0022-1120. DOI: Doi10.1017/S0022112084000586.
- [275] D. G. Schaeffer, „Instability in the Evolution-Equations Describing Incompressible Antigranulocytes Flow,“ *Journal of Differential Equations*, Jg. 66, Nr. 1, S. 19–50, 1987, ISSN: 0022-0396. DOI: Doi10.1016/0022-0396(87)90038-6.
- [276] J. Ding und D. Gidaspow, „A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic-Theory of Granular Flow,“ *Aiche Journal*, Jg. 36, Nr. 4, S. 523–538, 1990, ISSN: 0001-1541. DOI: DOI10.1002/aic.690360404.

- [277] D. D. McClure, J. M. Kavanagh, D. F. Fletcher und G. W. Barton, „Development of a CFD Model of Bubble Column Bioreactors: Part One - A Detailed Experimental Study,“ *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 36, Nr. 12, S. 2065–2070, 2013, ISSN: 0930-7516. DOI: 10.1002/ceat.201300544.
- [278] A. Buffo, M. Vanni, P. Renze und D. L. Marchisio, „Empirical drag closure for polydisperse gas–liquid systems in bubbly flow regime: Bubble swarm and micro-scale turbulence,“ *Chemical Engineering Research and Design*, Jg. 113, S. 284–303, 2016, ISSN: 02638762. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.08.004.
- [279] P. Yan, H. Jin, G. He, X. Guo, L. Ma u. a., „CFD simulation of hydrodynamics in a high-pressure bubble column using three optimized drag models of bubble swarm,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 199, S. 137–155, 2019, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2019.01.019.
- [280] G. Li, X. Yang und G. Dai, „CFD simulation of effects of the configuration of gas distributors on gas–liquid flow and mixing in a bubble column,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 64, Nr. 24, S. 5104–5116, 2009, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2009.08.016.
- [281] F. Nestler, A. R. Schutze, M. Ouda, M. J. Hadrich, A. Schaadt u. a., „Kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment,“ *Chemical Engineering Journal*, Jg. 394, 2020, ISSN: 1385-8947. DOI: ARTN12488110.1016/j.cej.2020.124881.
- [282] C. Loha, H. Chattopadhyay und P. K. Chatterjee, „Effect of coefficient of restitution in Euler-Euler CFD simulation of fluidized-bed hydrodynamics,“ *Particuology*, Jg. 15, S. 170–177, 2014, ISSN: 1674-2001. DOI: 10.1016/j.partic.2013.07.001.
- [283] J. Jung, D. Gidaspow und I. K. Gamwo, „Measurement of two kinds of granular temperatures, stresses, and dispersion in bubbling beds,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 44, Nr. 5, S. 1329–1341, 2005, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie0496838.
- [284] X. K. Luo, D. J. Lee, R. Lau, G. Q. Yang und L. S. Fan, „Maximum stable bubble size and gas holdup in high-pressure slurry bubble columns,“ *Aiche Journal*, Jg. 45, Nr. 4, S. 665–680, 1999, ISSN: 0001-1541. DOI: DOI10.1002/aic.690450402.
- [285] A. Tomiyama, A. Sou, I. Zun, N. Kanami und T. Sakaguchi, „Effects of Eötvös Number and Dimensionless Liquid Volumetric Flux on Lateral Motion of a Bubble in a Laminar Duct Flow,“ in *Multiphase Flow 1995*. Elsevier, 1995, S. 3–15, ISBN: 9780444818119. DOI: 10.1016/b978-0-444-81811-9.50005-6.
- [286] M. Lopez de Bertodano, *Turbulent Bubbly Two-phase Flow in a Triangular Duct*. UMI, 1992.
- [287] C. Laborde-Boutet, F. Larachi, N. Dromard, O. Delsart und D. Schweich, „CFD simulation of bubble column flows: Investigations on turbulence models in RANS approach,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 64, Nr. 21, S. 4399–4413, 2009, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2009.07.009.

-
- [288] C. Laborde-Boutet, F. Larachi, N. Dromard, O. Delsart, P.-E. Béliard u. a., „CFD simulations of hydrodynamic/thermal coupling phenomena in a bubble column with internals“, *AIChE Journal*, Jg. 48, NA-NA, 2010, ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.12171.
- [289] P. Mellin, Q. Zhang, E. Kantarelis und W. Yang, „An Euler–Euler approach to modeling biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors – Focusing on the gas phase“, *Applied Thermal Engineering*, Jg. 58, Nr. 1-2, S. 344–353, 2013, ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.04.054.
- [290] X. Guan und N. Yang, „CFD simulation of pilot-scale bubble columns with internals: Influence of interfacial forces“, *Chemical Engineering Research and Design*, Jg. 126, S. 109–122, 2017, ISSN: 02638762. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.08.019.
- [291] L. Schiller und Z. Naumann, „A Drag Coefficient Correlation“, *VDI Zeitung*, Nr. 77, S. 318–320, 1935.
- [292] A. TOMIYAMA, I. KATAOKA, I. ZUN und T. SAKAGUCHI, „Drag Coefficients of Single Bubbles under Normal and Micro Gravity Conditions“, *JSME International Journal Series B*, Jg. 41, Nr. 2, S. 472–479, 1998, ISSN: 1340-8054. DOI: 10.1299/jsmeb.41.472.
- [293] *VDI-Wärmeatlas* (VDI-Buch). Düsseldorf: Springer Vieweg, 2013, Bd. 11, S. XXIII, 1760, ISBN: 978-3-642-19981-3.
- [294] A. TOMIYAMA, H. Tamai, I. ZUN und S. Hosokawa, „Transverse migration of single bubbles in simple shear flows“, *Chemical Engineering Science*, Jg. 57, Nr. 11, S. 1849–1858, 2002, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00085-4.
- [295] I. M. Yusri, R. Mamat, G. Najafi, A. Razman, O. I. Awad u. a., „Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions“, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 77, S. 169–181, 2017, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.080.
- [296] B. R. Kumar und S. Saravanan, „Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review“, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 60, S. 84–115, 2016, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2016.01.085.
- [297] P. Keller, T. Knorsch, M. Wensing und C. Hasse, „Experimental and numerical analysis of iso-octane/ethanol sprays under gasoline engine conditions“, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Jg. 84, S. 497–510, 2015, ISSN: 0017-9310. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.011.
- [298] J. M. Bergthorson und M. J. Thomson, „A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines“, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 42, S. 1393–1417, 2015, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.034.
- [299] S. H. Park und C. S. Lee, „Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system (vol 39, pg 147, 2013)“, *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 39, Nr. 6, S. 606–606, 2013, ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.pecs.2013.09.001.

- [300] A. Omari, B. Heuser und S. Pischinger, „Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines,“ *Fuel*, Jg. 209, S. 232–237, 2017, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.07.107.
- [301] A. Yapicioglu und I. Dincer, „Experimental investigation and evaluation of using ammonia and gasoline fuel blends for power generators,“ *Applied Thermal Engineering*, Jg. 154, S. 1–8, 2019, ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.02.072.
- [302] A. International, *ASTM D7566-18, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*. 2018. DOI: 10.1520/D7566-18.
- [303] W.-C. Wang, L. Tao, J. Markham, Y. Zhang, E. Tan u.a., „Review of Biojet Fuel Conversion Technologies,“ ; National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), Report NREL/TP-5100-66291 United States 10.2172/1278318 NREL English, 2016.
- [304] JEC, „WELL-TO-TANK Appendix 1 - Version 4a (Conversion factors and fuel properties),“ Report, 2014. DOI: 10.2790/95629.
- [305] ASG Analytik-Service GmbH, „Internes Dokument: Lieferspezifikation OME (Prüfbericht: 2602506-1, 04.04.2018),“ 2018.
- [306] Methanol Institute, *Methanol Technical Data Sheet*. 2016.
- [307] X. D. Zhen und Y. Wang, „An overview of methanol as an internal combustion engine fuel,“ *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Jg. 52, S. 477–493, 2015, ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.083.
- [308] Aspen Technology Incorporation, „Aspen Physical Property System 11.1,“ 2001.
- [309] C. D. Yao, W. Pan und A. R. Yao, „Methanol fumigation in compression-ignition engines: A critical review of recent academic and technological developments,“ *Fuel*, Jg. 209, S. 713–732, 2017, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.038.
- [310] D. Gruden, *Umweltschutz in der Automobilindustrie*. Vieweg+Teubner Verlag, 2008, Bd. 1, ISBN: 978-3-8348-9526-4. DOI: 10.1007/978-3-8348-9526-4.
- [311] G. M. Fioroni, E. Christensen, L. Fouts und R. McCormick, „Heat of Vaporization and Species Evolution during Gasoline Evaporation Measured by DSC/TGA/MS for Blends of C1 to C4 Alcohols in Commercial Gasoline Blendstocks,“ 2019. DOI: <https://doi.org/10.4271/2019-01-0014>.
- [312] S. Kim, P. A. Thiessen, E. E. Bolton, J. Chen, G. Fu u.a., „PubChem Substance and Compound databases,“ *Nucleic Acids Research*, Jg. 44, Nr. D1, S. D1202–D1213, 2015, ISSN: 0305-1048. DOI: 10.1093/nar/gkv951.
- [313] M. Matzen und Y. Demirel, „Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment,“ *Journal of Cleaner Production*, Jg. 139, S. 1068–1077, 2016, ISSN: 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.08.163.
- [314] U. Kramer, J. Winterhagen, P. Tutsch und R. Thee, „Defossilisierung des Transportsektors – Optionen und Voraussetzungen in Deutschland,“ 2018.
- [315] K. Winther, *Methanol as motor fuel* (IE-AMF Annex 56). Danish Technological Institute, 2019, ISBN: 64018-0719.

-
- [316] G. A. Olah, A. Goepfert und G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Wiley -VCH, 2018, Bd. Third, Updated an Enlarged Edition, S. 650, ISBN: 978-3-527-80567-9.
- [317] R. Peters, M. Decker, L. Eggemann, S. Schemme, F. Schorn u. a., „Thermodynamic and ecological preselection of synthetic fuel intermediates from biogas at farm sites,“ *Energy, Sustainability and Society*, Jg. 10, Nr. 1, S. 4, 2020, ISSN: 2192-0567. DOI: 10.1186/s13705-019-0238-8.
- [318] Carl Roth GmbH + Co. KG, „Sicherheitsdatenblatt Methanol,“ 2018.
- [319] E. Medina, R. R. Roberts, G. C. Wellon und F. Evegren, *Methanol Safe Handling Manual*. 2017, Bd. 4th Edition.
- [320] B. Kommoß, „Die Hydrierung von CO₂ zu CH₃OH unter überkritischen Bedingungen - eine reaktionstechnische Untersuchung,“ Thesis, 2016.
- [321] E. Zeiss, *Jülicher Brennstoffzellen liefern Notstrom für Digitalfunk der Polizei*. 2016.
- [322] N. Kimiaie, K. Wedlich, M. Hehemann, R. Lambertz, M. Muller u. a., „Results of a 20 000 h lifetime test of a 7 kW direct methanol fuel cell (DMFC) hybrid system - degradation of the DMFC stack and the energy storage,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 7, Nr. 9, S. 3013–3025, 2014, ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/c4ee00749b.
- [323] L. W. Wang, M. Y. He, Y. Hu, Y. F. Zhang, X. W. Liu u. a., „A "4-cell" modular passive DMFC (direct methanol fuel cell) stack for portable applications,“ *Energy*, Jg. 82, S. 229–235, 2015, ISSN: 0360-5442. DOI: 10.1016/j.energy.2015.01.033.
- [324] M. Bowker, „Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation,“ *Chemcatchem*, 2019, ISSN: 1867-3880. DOI: 10.1002/cctc.201900401.
- [325] T. Schaub, „CO₂-based hydrogen storage: CO₂ hydrogenation to formic acid, formaldehyde and methanol,“ *Hydrogen Storage: Based on Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions of Small Molecules*, S. 35–56, 2019. DOI: 10.1515/9783110536423-002.
- [326] J. Gulden, A. Sklarow und T. Lushtinetz, „New means of hydrogen storage - the potentials of methanol as energy storage for excessive windpower in North Germany,“ *17th International Conference Heat Transfer and Renewable Sources of Energy (Htrse-2018)*, Jg. 70, 2018, ISSN: 2267-1242. DOI: UNSP0100410 . 1051 / e3sconf / 20187001004.
- [327] R. Becka, „CFD-Modeling and Evaluation of Methanol Synthesis Reactors for Power-to-Fuel Applications,“ Thesis, 2018.
- [328] A. L. Twizerimana, „Introduction to Multitphase Modeling with ANSYS Fluent,“ DAAD RISE program, Forschungszentrum Jülich GmbH, Report, 2018.
- [329] J. Ruschke, „Analyse von Simulationsmodellen zur strömungsdynamischen Beschreibung von Mehrphasenreaktoren zur Methanolsynthese,“ Thesis, 2019.
- [330] A. V. Schwabbauer, „CFD Supported Analysis of Innovative Reactors for Fuel Synthesis from Hydrogen and Carbon Dioxide,“ Thesis, 2019.
- [331] A. Morgan, „Application of Microreactors to Methanol Synthesis,“ DAAD RISE program, Forschungszentrum Jülich GmbH, Report, 2019.

- [332] N. Beltermann, „Analyse von Reaktorkonzepten für die Synthese von Dimethylether (DME) aus H₂ und CO₂ durch die Entwicklung von CFD-Modellen,“ Thesis, 2020.
- [333] J. Teixeira-Dias, *Molecular Physical Chemistry - A Computer-based Approach using Mathematica and Gaussian*. 2017, ISBN: 978-3-319-41092-0 978-3-319-41093-7 (eBook). DOI: 10.1007/978-3-319-41093-7.
- [334] I. M. Ciobîcă, F. Frechard, C. G. M. Hermse, A. P. J. Jansen und R. A. van Santen, „Modeling Heterogeneous Catalytic Reactions,“ in *Surface Chemistry and Catalysis*, A. F. Carley, P. R. Davies, G. J. Hutchings und M. S. Spencer, Hrsg. Boston, MA: Springer US, 2002, S. 79–102, ISBN: 978-1-4757-6637-0. DOI: 10.1007/978-1-4757-6637-0_5.
- [335] W. K. Lewis und W. G. Whitman, „Principles of Gas Absorption,“ *Industrial & Engineering Chemistry*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1215–1220, 1924, ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50180a002.
- [336] W. Reschetilowski, *Technisch-Chemisches Praktikum*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012, S. 342, ISBN: 9783527663743.
- [337] M. Götz, „Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor,“ Thesis, 2014.
- [338] K. Ueyama und T. Miyauchi, „Properties of recirculating turbulent two phase flow in gas bubble columns,“ *AIChE Journal*, Jg. 25, Nr. 2, S. 258–266, 1979, ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690250207.
- [339] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, Bd. 2. Auflage, ISBN: 978-3-642-25148-1. DOI: 10.1007/978-3-642-25149-8.
- [340] W.-C. Yang, *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*. Pittsburgh, PE: Marcel Dekker, Inc., 2003, ISBN: 0-8247-0259-X.
- [341] C. K. K. Lun, S. B. Savage, D. J. Jeffrey und N. Chepuruiy, „Kinetic Theories for Granular Flow - Inelastic Particles in Couette-Flow and Slightly Inelastic Particles in a General Flowfield,“ *Journal of Fluid Mechanics*, Jg. 140, Nr. Mar, S. 223–256, 1984, ISSN: 0022-1120. DOI: Doi10.1017/S0022112084000586.
- [342] W. Du, X. J. Bao, J. Xu und W. S. Wei, „Computational fluid dynamics (CFD) modeling of spouted bed: Assessment of drag coefficient correlations,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 61, Nr. 5, S. 1401–1420, 2006, ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2005.08.013.
- [343] S. Zimmermann und F. Taghipour, „CFD modeling of the hydrodynamics and reaction kinetics of FCC fluidized-bed reactors,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 44, Nr. 26, S. 9818–9827, 2005, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie050490+.
- [344] J. F. Richardson und W. N. Zaki, „The Sedimentation of a Suspension of Uniform Spheres under Conditions of Viscous Flow,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 3, Nr. 2, S. 65–73, 1954, ISSN: 0009-2509. DOI: Doi10.1016/0009-2509(54)85015-9.
- [345] J. Garside und M. R. Aldibouni, „Velocity-Voidage Relationships for Fluidization and Sedimentation in Solid-Liquid Systems,“ *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Jg. 16, Nr. 2, S. 206–214, 1977, ISSN: 0196-4305. DOI: DOI10.1021/i260062a008.

-
- [346] T. J. Schildhauer und F. Schillinger, *Reaktoren für Fluid-Feststoff-Reaktionen: Wirbelschichtreaktoren*. Villingen, Schweiz: Springer Verlag Deutschland, 2019.
- [347] P. E. G. Gogolek und J. R. Grace, „Fundamental hydrodynamics related to pressurized fluidized bed combustion,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 21, Nr. 5, S. 419–451, 1995, ISSN: 0360-1285. DOI: [Doi10.1016/0360-1285\(95\)00010-0](https://doi.org/10.1016/0360-1285(95)00010-0).
- [348] D. Geldart, „Types of Gas Fluidization,“ *Powder Technology*, Jg. 7, Nr. 5, S. 285–292, 1973, ISSN: 0032-5910. DOI: [Doi10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3).
- [349] M. Horio und A. Nonaka, „A Generalized Bubble Diameter Correlation for Gas-Solid Fluidized-Beds,“ *Aiche Journal*, Jg. 33, Nr. 11, S. 1865–1872, 1987, ISSN: 0001-1541. DOI: [DOI10.1002/aic.690331113](https://doi.org/10.1002/aic.690331113).
- [350] L. R. Glicksman und G. Mearns, „The Effect of Bed Width on the Hydrodynamics of Large Particle Fluidized-Beds,“ *Powder Technology*, Jg. 42, Nr. 2, S. 159–167, 1985, ISSN: 0032-5910. DOI: [Doi10.1016/0032-5910\(85\)80049-8](https://doi.org/10.1016/0032-5910(85)80049-8).
- [351] finanzen.net GmbH, *Historische Palladiumpreis Tabelle in USD je Feinunze*, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/palladiumpreis/historisch>, Web Page, 2019.
- [352] finanzen.net GmbH, *Historische Silberpreis Tabelle in USD je Feinunze*, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/silberpreis/historisch>, Web Page, 2019.
- [353] E. Commission, *Horizon 2020: Work Programme 2016-2017*. 2017, Bd. 20. General Annexes.
- [354] N. D. Authority, *Guide to Technology Readiness Levels for the NDA Estate and its Supply Chain*. 2014, S. 27.
- [355] P. Spath und D. Dayton, „Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas,“ National Renewable Energy Laboratory, Report, 2003.
- [356] M. D. Porosoff, B. H. Yan und J. G. G. Chen, „Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 9, Nr. 1, S. 62–73, 2016, ISSN: 1754-5692. DOI: [10.1039/c5ee02657a](https://doi.org/10.1039/c5ee02657a).
- [357] J. Yoshihara und C. T. Campbell, „Methanol Synthesis and Reverse Water-Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity,“ *Journal of Catalysis*, Jg. 161, Nr. 2, S. 776–782, 1996, ISSN: 0021-9517. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0240>.
- [358] T. Fujitani und J. Nakamura, „The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts,“ *Applied Catalysis A: General*, Jg. 191, Nr. 1, S. 111–129, 2000, ISSN: 0926-860X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00313-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00313-0).
- [359] V. E. Ostrovskii, „Mechanisms of methanol synthesis from hydrogen and carbon oxides at Cu–Zn-containing catalysts in the context of some fundamental problems of heterogeneous catalysis,“ *Catalysis Today*, Jg. 77, Nr. 3, S. 141–160, 2002, ISSN: 0920-5861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00241-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00241-9).

- [360] E. L. Uzunova, N. Seriani und H. Mikosch, „CO₂ conversion to methanol on Cu(i) oxide nanolayers and clusters: an electronic structure insight into the reaction mechanism,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 17, Nr. 16, S. 11 088–11 094, 2015, ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/C5CP01267H.
- [361] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima und J. Nakamura, „The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO₂ over a Zn-deposited Cu(111) surface,“ *Surface Science*, Jg. 383, Nr. 2, S. 285–298, 1997, ISSN: 0039-6028. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00192-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00192-1).
- [362] H. Huang, S. H. Wang, S. J. Wang und G. P. Cao, „Deactivation Mechanism of Cu/Zn Catalyst Poisoned by Organic Chlorides in Hydrogenation of Fatty Methyl Ester to Fatty Alcohol,“ *Catalysis Letters*, Jg. 134, Nr. 3-4, S. 351–357, 2010, ISSN: 1011-372x. DOI: 10.1007/s10562-009-0247-x.
- [363] J. Kotowicz, M. Jurczyk, D. Wecel und W. Ogulewicz, „Analysis of Hydrogen Production in Alkaline Electrolyzers,“ *Journal of Power Technologies*, Jg. 96, Nr. 3, S. 149–156, 2016, ISSN: 2083-4187.
- [364] K. Tohji, Y. Udagawa, T. Mizushima und A. Ueno, „The Structure of the Cu/ZnO Catalyst by an Insitu Exafs Study,“ *Journal of Physical Chemistry*, Jg. 89, Nr. 26, S. 5671–5676, 1985, ISSN: 0022-3654. DOI: DOI10.1021/j100272a019.
- [365] J. T. Sun, I. S. Metcalfe und M. Sahibzada, „Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst by Sintering,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 38, Nr. 10, S. 3868–3872, 1999, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie990078s.
- [366] C. Baltès, S. Vukojević und F. Schüth, „Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis,“ *Journal of Catalysis*, Jg. 258, Nr. 2, S. 334–344, 2008, ISSN: 0021-9517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.004>.
- [367] D. Wang, J. Zhao, H. Song und L. Chou, „Characterization and performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared via decomposition of M(Cu, Zn)-ammonia complexes under sub-atmospheric pressure for methanol synthesis from H₂ and CO₂,“ *Journal of Natural Gas Chemistry*, Jg. 20, Nr. 6, S. 629–634, 2011, ISSN: 1003-9953. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60246-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60246-0).
- [368] P. Kowalik, K. Antoniuk-Jurak, W. Prochniak, P. Wiercioch, M. Konkol u. a., „The Evaluation of Synthesis Route Impact on Structure, Morphology and LT-WGS Activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts,“ *Catalysis Letters*, Jg. 147, Nr. 6, S. 1422–1433, 2017, ISSN: 1011-372x. DOI: 10.1007/s10562-017-2048-y.
- [369] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein u. a., „Relations between Synthesis and Microstructural Properties of Copper/Zinc Hydroxycarbonates,“ *Chemistry – A European Journal*, Jg. 9, Nr. 9, S. 2039–2052, 2003, ISSN: 0947-6539. DOI: 10.1002/chem.200204122.
- [370] M. Behrens und R. Schlögl, „How to Prepare a Good Cu/ZnO Catalyst or the Role of Solid State Chemistry for the Synthesis of Nanostructured Catalysts,“ *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, Jg. 639, Nr. 15, S. 2683–2695, 2013, ISSN: 0044-2313. DOI: 10.1002/zaac.201300356.

-
- [371] P. Gao, F. Li, F. K. Xiao, N. Zhao, N. N. Sun u. a., „Preparation and activity of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-containing precursors for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation,” *Catalysis Science & Technology*, Jg. 2, Nr. 7, S. 1447–1454, 2012, ISSN: 2044-4753. DOI: 10.1039/c2cy00481j.
- [372] P. Mierczynski, T. P. Maniecki, W. Maniukiewicz und W. K. Jozwiak, „Cu/Cr₂O₃•3Al₂O₃ and Au–Cu/Cr₂O₃•3Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis and water gas shift reactions,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Jg. 104, Nr. 1, S. 139, 2011, ISSN: 1878-5204. DOI: 10.1007/s11144-011-0336-x.
- [373] G. Bonura, F. Arena, G. Mezzatesta, C. Cannilla, L. Spadaro u. a., „Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO₂-to-methanol hydrogenation reaction,” *Catalysis Today*, Jg. 171, Nr. 1, S. 251–256, 2011, ISSN: 0920-5861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.038>.
- [374] L. Zhang, Y. Zhang und S. Chen, „Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation,” *Applied Catalysis A: General*, Jg. 415-416, S. 118–123, 2012, ISSN: 0926-860X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.013>.
- [375] T. P. Maniecki, P. Mierczyński und W. K. Józwiak, „Copper-supported catalysts in methanol synthesis and water gas shift reaction,” *Kinetics and Catalysis*, Jg. 51, Nr. 6, S. 843–848, 2010, ISSN: 1608-3210. DOI: 10.1134/S0023158410060108.
- [376] P. Granger und V. I. Parvulescu, „Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies,” *Chemical Reviews*, Jg. 111, Nr. 5, S. 3155–3207, 2011, ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr100168g.
- [377] X. An, Y. Z. Zuo, Q. Zhang und J. F. Wang, „Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Jg. 17, Nr. 1, S. 88–94, 2009, ISSN: 1004-9541. DOI: Doi10.1016/S1004-9541(09)60038-0.
- [378] Y. F. Bao, C. L. Huang, L. M. Chen, Y. D. Zhang, L. Liang u. a., „Highly efficient Cu/anatase TiO₂ 001-nanosheets catalysts for methanol synthesis from CO₂,” *Journal of Energy Chemistry*, Jg. 27, Nr. 2, S. 381–388, 2018, ISSN: 2095-4956. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.12.015.
- [379] V. Deerattrakul, P. Dittanet, M. Sawangphruk und P. Kongkachuichay, „CO₂ hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets,” *Journal of Co₂ Utilization*, Jg. 16, S. 104–113, 2016, ISSN: 2212-9820. DOI: 10.1016/j.jcou.2016.07.002.
- [380] H. M. Hiersig, *Lexikon Produktionstechnik Verfahrenstechnik* (VDI-Buch). Berlin: Springer, 1995.
- [381] L. Wang, Y. H. Yi, H. C. Guo und X. Tu, „Atmospheric Pressure and Room Temperature Synthesis of Methanol through Plasma-Catalytic Hydrogenation of CO₂,” *Acs Catalysis*, Jg. 8, Nr. 1, S. 90–100, 2018, ISSN: 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.7b02733.

- [382] I. Ganesh, „Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review),“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 31, S. 221–257, 2014, issn: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>.
- [383] L. Wang, M. Ghoussoub, H. Wang, Y. Shao, W. Sun u.a., „Photocatalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with High Selectivity to Methanol at Atmospheric Pressure,“ *Joule*, Jg. 2, Nr. 7, S. 1369–1381, 2018, issn: 2542-4351. DOI: [10.1016/j.joule.2018.03.007](https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.007).
- [384] F. Rechberger und M. Niederberger, „Translucent nanoparticle-based aerogel monoliths as 3-dimensional photocatalysts for the selective photoreduction of CO₂ to methanol in a continuous flow reactor,“ *Materials Horizons*, Jg. 4, Nr. 6, S. 1115–1121, 2017, issn: 2051-6347. DOI: [10.1039/c7mh00423k](https://doi.org/10.1039/c7mh00423k).
- [385] T. J. Mincer und A. C. Aicher, „Methanol Production by a Broad Phylogenetic Array of Marine Phytoplankton,“ *PLOS ONE*, Jg. 11, Nr. 3, e0150820, 2016. DOI: [10.1371/journal.pone.0150820](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0150820).
- [386] M. J. Bos und D. W. F. Brilman, „A novel condensation reactor for efficient CO₂ to methanol conversion for storage of renewable electric energy,“ *Chemical Engineering Journal*, Jg. 278, S. 527–532, 2015, issn: 1385-8947. DOI: [10.1016/j.cej.2014.10.059](https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.059).
- [387] M. J. Bos, Y. Slotboom, S. R. A. Kersten und D. W. F. Brilman, „110th Anniversary: Characterization of a Condensing CO₂ to Methanol Reactor,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 58, Nr. 31, S. 13 987–13 999, 2019, issn: 0888-5885. DOI: [10.1021/acs.iecr.9b02576](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02576).
- [388] M. An, X. Guan, N. Yang, Y. Bu, M. Xu u.a., „Effects of internals on fluid dynamics and reactions in pilot-scale slurry bubble column reactors: A CFD study for Fischer-Tropsch synthesis,“ *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Jg. 132, S. 194–207, 2018, issn: 02552701. DOI: [10.1016/j.cep.2018.09.004](https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.09.004).
- [389] G. Besagni, F. Inzoli, T. Ziegenhein und D. Lucas, „The pseudo-homogeneous flow regime in large-scale bubble columns: experimental benchmark and computational fluid dynamics modeling,“ *Petroleum*, 2017, issn: 24056561. DOI: [10.1016/j.petlm.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.12.004).
- [390] C. Braga Vieira, G. Litrico, E. Askari, G. Lemieux und P. Proulx, „Hydrodynamics of Bubble Columns: Turbulence and Population Balance Model,“ *ChemEngineering*, Jg. 2, Nr. 1, S. 12, 2018. DOI: [10.3390/chemengineering2010012](https://doi.org/10.3390/chemengineering2010012).
- [391] D. F. Fletcher, D. D. McClure, J. M. Kavanagh und G. W. Barton, „CFD simulation of industrial bubble columns: Numerical challenges and model validation successes,“ *Applied Mathematical Modelling*, Jg. 44, S. 25–42, 2017, issn: 0307904X. DOI: [10.1016/j.apm.2016.08.033](https://doi.org/10.1016/j.apm.2016.08.033).
- [392] Y. Gao, D. Hong, Y. Cheng, L. Wang und X. Li, „CFD simulation for up flow jet-loop reactors by use of bi-dispersed bubble model,“ *Chemical Engineering Research and Design*, Jg. 141, S. 66–83, 2019, issn: 02638762. DOI: [10.1016/j.cherd.2018.10.035](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.035).

-
- [393] Z. Huang, D. D. McClure, G. W. Barton, D. F. Fletcher und J. M. Kavanagh, „Assessment of the impact of bubble size modelling in CFD simulations of alternative bubble column configurations operating in the heterogeneous regime,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 186, S. 88–101, 2018, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2018.04.025.
- [394] Y. Liao, T. Ma, L. Liu, T. Ziegenhein, E. Krepper u.a., „Eulerian modelling of turbulent bubbly flow based on a baseline closure concept,“ *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 337, S. 450–459, 2018, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.07.021.
- [395] R. Rzehak, T. Ziegenhein, S. Kriebitzsch, E. Krepper und D. Lucas, „Unified modeling of bubbly flows in pipes, bubble columns, and airlift columns,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 157, S. 147–158, 2017, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2016.04.056.
- [396] A. H. Syed, M. Boulet, T. Melchiori und J.-M. Lavoie, „CFD Simulations of an Air-Water Bubble Column: Effect of Luo Coalescence Parameter and Breakup Kernels,“ *Frontiers in chemistry*, Jg. 5, S. 68, 2017, ISSN: 2296-2646. DOI: 10.3389/fchem.2017.00068.
- [397] T. Ziegenhein und D. Lucas, „The critical bubble diameter of the lift force in technical and environmental, buoyancy-driven bubbly flows,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 116, S. 26–38, 2019, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2019.03.007.
- [398] T. Hibiki und M. Ishii, „Lift force in bubbly flow systems,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 62, Nr. 22, S. 6457–6474, 2007, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.07.034.
- [399] R. M. Wellek, A. K. Agrawal und A. H. P. Skelland, „Shape of liquid drops moving in liquid media,“ *AIChE Journal*, Jg. 12, Nr. 5, S. 854–862, 1966, ISSN: 00011541. DOI: 10.1002/aic.690120506.
- [400] T. Ziegenhein, A. Tomiyama und D. Lucas, „A new measuring concept to determine the lift force for distorted bubbles in low Morton number system: Results for air/water,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 108, S. 11–24, 2018, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.06.012.
- [401] E. Krepper, R. Rzehak und D. Lucas, „Validation of a closure model framework for turbulent bubbly two-phase flow in different flow situations,“ *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 340, S. 388–404, 2018, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.09.042.
- [402] R. T. Lahey, M. Lopez de Bertodano und O. C. Jones, „Phase distribution in complex geometry conduits,“ *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 141, Nr. 1-2, S. 177–201, 1993, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/0029-5493(93)90101-e.
- [403] L. Liu, O. Keplinger, T. Ziegenhein, N. Shevchenko, S. Eckert u.a., „Euler–Euler modeling and X-ray measurement of oscillating bubble chain in liquid metals,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 110, S. 218–237, 2019, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.09.011.

- [404] T. van Nguyen, C.-H. Song, B.-U. Bae und D.-J. Euh, „The dependence of wall lubrication force on liquid velocity in turbulent bubbly two-phase flows,“ *Journal of Nuclear Science and Technology*, Jg. 50, Nr. 8, S. 781–798, 2013, ISSN: 0022-3131. DOI: 10.1080/00223131.2013.807999.
- [405] M. Colombo und M. Fairweather, „Influence of multiphase turbulence modelling on interfacial momentum transfer in two-fluid Eulerian-Eulerian CFD models of bubbly flows,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 195, S. 968–984, 2019, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2018.10.043.
- [406] N. Lubchenko, B. Magolan, R. Sugrue und E. Baglietto, „A more fundamental wall lubrication force from turbulent dispersion regularization for multiphase CFD applications,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 98, S. 36–44, 2018, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2017.09.003.
- [407] S. Hosokawa, A. TOMIYAMA, S. Misaki und T. Hamada, „Lateral Migration of Single Bubbles Due to the Presence of Wall,“ in *Volume 1: Fora, Parts A and B*. ASME, 2002, S. 855–860, ISBN: 0-7918-3615-0. DOI: 10.1115/fedsm2002-31148.
- [408] T. Frank, P. J. Zwart, E. Krepper, H.-M. Prasser und D. Lucas, „Validation of CFD models for mono- and polydisperse air–water two-phase flows in pipes,“ *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 238, Nr. 3, S. 647–659, 2008, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2007.02.056.
- [409] R. Rzehak und E. Krepper, „Closure models for turbulent bubbly flows: A CFD study,“ *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 265, S. 701–711, 2013, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2013.09.003.
- [410] T. Ma, C. Santarelli, T. Ziegenhein, D. Lucas und J. Fröhlich, „Direct numerical simulation–based Reynolds-averaged closure for bubble-induced turbulence,“ *Physical Review Fluids*, Jg. 2, Nr. 3, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevFluids.2.034301.
- [411] Y. Sato, M. Sadatomi und K. Sekoguchi, „Momentum and heat transfer in two-phase bubble flow—I. Theory,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 7, Nr. 2, S. 167–177, 1981, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/0301-9322(81)90003-3.
- [412] T. Ma, T. Ziegenhein, D. Lucas, E. Krepper und J. Fröhlich, „Euler–Euler large eddy simulations for dispersed turbulent bubbly flows,“ *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Jg. 56, S. 51–59, 2015, ISSN: 0142727X. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2015.06.009.
- [413] R. Rzehak und E. Krepper, „Bubble-induced turbulence: Comparison of CFD models,“ *Nuclear Engineering and Design*, Jg. 258, S. 57–65, 2013, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2013.02.008.
- [414] E. Laurien und H. Oertel, *Numerische Strömungsmechanik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013, S. 328, ISBN: 978-3-658-03144-2. DOI: 10.1007/978-3-658-03145-9.
- [415] M. Colombo und M. Fairweather, „Multiphase turbulence in bubbly flows: RANS simulations,“ *International Journal of Multiphase Flow*, Jg. 77, S. 222–243, 2015, ISSN: 03019322. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2015.09.003.

-
- [416] R. Pitz-Paal, *Solare Brennstoffe aus solarthermischen Kraftwerken* (DesertFuel: Beiträge solarthermischer Kraftwerke zur Brennstoffversorgung der Zukunft). Köln: EnergieAgentur.NRW, 2019.
- [417] A. Kossmann, S. Rehfeldt, P. Moser und H. Klein, „Process study for stripping components in absorption-desorption processes for CO₂-removal from power plant flue gases,“ *Chemical Engineering Research & Design*, Jg. 99, S. 236–247, 2015, ISSN: 0263-8762. DOI: 10.1016/j.chemd.2015.04.012.
- [418] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (V.D.Z.), *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie*. Düsseldorf, 2016.
- [419] P. Mathieu, K. Thambimuthu, M. Soltanieh, J. Abanades, R. Allam u. a., „The IPCC special report on carbon dioxide capture and storage,“ *ECOS 2006: Proceedings of the 19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Vols 1-3*, S. 1611–1617, 2005.
- [420] N. E. Flo, H. M. Kvamsdal und M. Hillestad, „Dynamic simulation of post-combustion CO₂ capture for flexible operation of the Brindisi pilot plant,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Jg. 48, S. 204–215, 2016, ISSN: 1750-5836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.11.006.
- [421] V. Telikapalli, F. Kozak, J. Francois, B. Sherrick, J. Black u. a., „CCS with the Alstom Chilled Ammonia Process Development Program - Field Pilot Results,“ *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Jg. 4, S. 273–281, 2011, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.052.
- [422] T. Kuramochi, A. Ramirez, W. Turkenburg und A. Faaij, „Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 38, Nr. 1, S. 87–112, 2012, ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.05.001.
- [423] L. M. Bjerger und P. Brevik, „CO₂ Capture in the Cement Industry, Norcem CO₂ Capture Project (Norway),“ *12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Ghgt-12*, Jg. 63, S. 6455–6463, 2014, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.680.
- [424] J. F. Perez-Calvo, D. Sutter, M. Gazzani und M. Mazzotti, „Application of a chilled ammonia-based process for CO₂ capture to cement plants,“ *13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Ghgt-13*, Jg. 114, S. 6197–6205, 2017, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1757.
- [425] T. Rieckmann, *Scale-Up - Maßstabsvergrößerung verfahrenstechnischer Prozesse*. DECHEMA Fortbildungsunterlagen, 2019.
- [426] C. T. Crowe, *Multiphase flow handbook* (Mechanical engineering series). Boca Raton, FL: CRC : Taylor & Francis, 2006, ISBN: 9780849312809.
- [427] Hans-Peter Willig, *Packungsdichte (Kristallographie)*, [https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Packungsdichte_\(Kristallographie\)](https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Packungsdichte_(Kristallographie)), Web Page, 2021.
- [428] Schiele Schön GmbH, *Packungsdichte*, <https://www.giesserei-praxis.de/giesserei-lexikon/glossar/packungsdichte>, Web Page, 2021.

- [429] J. Romero und J. B. P. Soares, „A Monte Carlo Method to Quantify the Effect of Reactor Residence Time Distribution on Polyolefins Made with Heterogeneous Catalysts: Part II - Packing Density Effects,“ *Macromolecular Reaction Engineering*, Jg. 12, Nr. 4, 2018, ISSN: 1862-832x. DOI: ARTN180000210.1002/mren.201800002.

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1:	Übersicht über wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Methanol-synthese durch die Hydrierung von CO_2	49
Tab. 3.2:	Übersicht über die in dieser Arbeit analysierten innovativen Reaktorkonzepte	61
Tab. 3.3:	Von Lommerts et al. [59] angewandte Modelle für die Beschreibung von Stofftransportwiderständen	74
Tab. 3.4:	Betriebs- und Leistungsparameter verschiedener Elektrolysetechnologien	76
Tab. 5.1:	Übersicht über die in dieser Arbeit analysierten Reaktorkonzepte . .	103
Tab. 5.2:	Eigenschaften vom modellierten Festbettkatalysator und Katalysatorpellet	118
Tab. 6.1:	Potenzialstudie des Lurgireaktor bezüglich variierender Katalysator-wirkungsgrade	131
Tab. 6.2:	Zusammenstellung der Simulationsergebnisse des Blasensäulenreaktors bezüglich der Netzunabhängigkeit vom globalen Gasgehalt und Flüssigkeitshöhe	134
Tab. 6.3:	Übersicht über Ein- und Auslassbedingungen zur Parameterstudie des Lurgireaktors bezüglich verschiedener Frischgaszusammensetzungen	136
Tab. 6.4:	Simulationsstudie zum Membranreaktor, STY:Raumzeitausbeute . .	148
Tab. 6.5:	Aufteilung der Massenströme für die Simulation des Basisfalls des Quenchreaktors	154
Tab. 6.6:	Simulationsergebnisse zur Konzeptstudie des Quenchreaktors	157
Tab. 6.7:	Simulationsergebnisse der Parametersstudie zur Aufteilung der Massenströme des Quenchreaktors im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$)	158
Tab. 6.8:	Einstufung der Einflussgrößen auf charakteristische Größen der Strömung in Wirbelschichten basierend auf der Simulationsstudie zum Wirbelschichtreaktor	168
Tab. 6.9:	Fallunterscheidung für die Modellierung des homogenen Strömungsregimes in Studie 1	170
Tab. 6.10:	Vom Basismodell A abgeleitete Modellierungsansätze für die Beschreibung des heterogenen Strömungsregimes	173

Tab. 6.11: Bewertung vom Basismodell A abgeleitete Modellierungsansätze für die Beschreibung des homogenen und heterogenen Strömungsregimes in Blasensäulen	177
Tab. 6.12: Ausgabebereiche der Sensitivitätsstudien bezüglich der Parameter Syntheseleistung (1), Reaktorvolumen (2) und Leistungsdichte (3) der einzelnen Reaktorkonzepte	186
Tab. A.1: Einsatz verschiedener synthetischer Kraftstoffe nach Anwendungsbereichen	204
Tab. A.2: Vergleich der Kraftstoffeigenschaften von Methanol, Benzin und Diesel	206
Tab. A.3: Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit betreuten studentischen Arbeiten	211
Tab. A.4: Im Rahmen dieser Dissertation entstandene Veröffentlichungen	212
Tab. B.1: Einflussfaktoren auf die Strömungsdynamik von Blasensäulen	216
Tab. B.2: Binäre Korrekturfaktoren für die SRK-Zustandsgleichung für Gemische	216
Tab. B.4: Einflussfaktoren auf die Strömungsdynamik von Blasensäulen	220
Tab. B.5: Eigenschaften Partikelklassen nach Gledart [348], Zusammenstellung basiert auf Schildhauer und Schillinger [346, S.10 f.]	228
Tab. C.1: IMPCA Referenzspezifikationen	231
Tab. C.2: Zusammensetzung von verschiedenen industriellen Katalysatoren . .	232
Tab. C.3: Übersicht über die Vor -und Nachteile verschiedener quasi-adiabatischer Reaktorkonzepte	237
Tab. C.4: Übersicht über die Vor -und Nachteile verschiedener quasi-isothermer Reaktorkonzepte	238
Tab. C.5: Vor -und Nachteile von Blasensäulenreaktoren (SBCR) in der Verfahrenstechnik	238
Tab. C.6: Überblick zu kinetischen Modellen der Methanolsynthese, reproduziert und erweitert auf Basis von Bozzano et al. [40]	240
Tab. C.7: Parameterisierung des kinetischen Modells nach Graaf [1]	242
Tab. C.8: Parameterisierung des kinetischen Modells nach Bussche und Froment [2]	242
Tab. C.9: Parameterisierung des kinetischen Modells nach Seidel et al. [3] . .	244
Tab. C.10: Zusammenstellung von in Veröffentlichungen genutzten Kraftkorrelationen für Mehrphasensimulationen von Blasensäulen	245
Tab. C.11: Zusammenstellung von in Veröffentlichungen genutzten Turbulenzmodelle für Mehrphasensimulationen von Blasensäulen	249
Tab. C.12: Zusammenstellung von in Veröffentlichungen genutzten Randbedingungen für Mehrphasensimulationen von Blasensäulen	251
Tab. C.13: Bewertung vielversprechender Abscheidetechnologien	252
Tab. C.14: Metastudie zum Energiebedarf der CO ₂ -Abscheidung aufgeteilt nach Verfahren und Anwendung	256
Tab. C.15: Wirtschaftlichkeitssparameter verschiedener Elektrolysetechnologien .	257

Tab. D.1:	Parametrisierung der CO ₂ -Abscheidung	259
Tab. E.1:	Übersicht über die in der Modellierung von Festbettreaktoren ver- wendeten Katalysatordichten	266
Tab. E.2:	Erweiterte Parameterisierung der pseudo-homogenen Reaktionszone .	267
Tab. E.3:	Diffusionseigenschaften der verwendeten Spezies	267
Tab. E.4:	Konvergenzkriterien in ANSYS Fluent	268
Tab. E.5:	Setup vom genutzten PC und Rechencluster	268
Tab. E.6:	Eigenschaften der Rechengitter für die Modellierung der Festbettre- aktoren	269
Tab. E.7:	Daten und Qualitätsmerkmale des Rechengitters für die Modellie- rung des FLBR	270
Tab. E.8:	Relaxationsfaktoren für strömungsdynamische Simulationen	271
Tab. F.1:	Einlassparameter für den Referenzreaktor zur Validierung der kine- tischen Modelle	303
Tab. F.2:	Validierung verschiedener kinetischer Modellierungsansätze für den konventionellen und erneuerbaren Synthesebetrieb	304
Tab. F.3:	Netzparameter für die Analyse der Netzunabhängigkeit der Simula- tionen zum SCBR	307
Tab. F.4:	Überblick auf beobachtete Massenverluste bei der Modellierung des heterogenen Strömungszustandes mit der Modellreihe A	308
Tab. F.5:	Erweiterung der Simulationsstudie 1 für den Betrieb im heterogenen Strömungsregime	308
Tab. F.6:	Für die Sensitivitätsstudie der Leistungsdichten ausgewählte Ein- gangsgrößen	311
Tab. F.7:	Randbedingungen für die Gutschriftbestimmung im Vergleich der Leistungsdichten	312

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Motivation zum Aufbau einer Methanolversorgungskette	4
Abb. 1.2:	Vergleich Feedzusammensetzungen der Methanolsynthesen	6
Abb. 1.3:	Methodik zur Analyse und Bewertung von Methanolproduktions- technologien und -verfahren	8
Abb. 2.1:	Stofftransport am Katalysatorpartikel	17
Abb. 2.2:	Schematische Darstellung der Strömungszustände in Blasensäulen . .	33
Abb. 2.3:	Schematische Darstellung der Wirkungsweise verschiedener Zwi- schenphasenkräfte	34
Abb. 2.4:	Schematische Darstellung der volumetrischen Mittelung nach dem Euler-Euler-Modell	37
Abb. 2.5:	Schematische Darstellung verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten in Abhängigkeit der Partikelabstände und Volumenanteilen	38
Abb. 2.6:	Visualisierung verschiedener Rechengitter	40
Abb. 2.7:	Druckbasierter SIMPLE Algorithmus zur Lösung von Strömungssi- mulationen	43
Abb. 3.1:	Darstellung der Entwicklung des nach Endverbrauch aufgeschlüssel- tem weltweiten Methanolbedarfs sowie der regionalen Herstellung von 2015	47
Abb. 3.2:	Schematische Darstellung eines Quenchreaktors mit zugehörigem Reaktionsprofil	52
Abb. 3.3:	Reaktorkonzepte für die Methanolsynthese in verschiedenen adiabati- schen Reaktoren	54
Abb. 3.4:	Quasi-isotherme Reaktorkonzepte	55
Abb. 3.5:	Weiterführende Entwicklungen im Themenfeld der quasi-isothermen Reaktorkonzepte	56
Abb. 3.6:	Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Methanolsynthese nach dem Modell nach Graaf	69
Abb. 3.7:	Vergleich des spezifischen Energiebedarfs für die CO ₂ -Abtrennung mittels MEA in verschiedenen Pilotanlagen	81
Abb. 4.1:	Einordnung des Aspen Plus Modells in die Nachbehandlung von in- dustriellen Rauchgasen	87
Abb. 4.2:	Analyse der spezifischen Energiebedarfe zur Regenerierung des Waschmittels in Abhängigkeit der Abgaszusammensetzung	89

Abb. 4.3:	Thermodynamische Analyse der CO ₂ -basierten Methanolsynthese in Abhängigkeit der Frischgaszusammensetzung, des Betriebsdruckes und der Betriebstemperatur	91
Abb. 4.4:	Fließbild des implementierten Aspen Plus Modells zur CO ₂ -basierten Methanolsynthese mit Wärmeintegration	93
Abb. 4.5:	Simulationsergebnisse der Prozessanalyse zur CO ₂ -basierten Methanolsynthese in Aspen Plus	96
Abb. 4.6:	Links: Statistische Auswertung zur Prozesssimulationen der CO ₂ -basierten Methanolsynthese mit Fokus auf die Ein- und Ausgangszusammensetzungen des Reaktors. Rechts: Ein- und Auslasszusammensetzungen für den Referenzfall S2	97
Abb. 4.7:	PtF-Wirkungsgrad eines Methanolproduktionssystems in Abhängigkeit von Elektrolysewirkungsgrad und spezifischer Arbeit zur CO ₂ -Abtrennung	98
Abb. 5.1:	Darstellung des integralen Reaktormodells mit allen Beziehungen zu den entwickelten Submodellen sowie des SIMPLE-Algorithmus	101
Abb. 5.2:	Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Quenchreakortyp	105
Abb. 5.3:	Flussdiagramm zur UDF des Quenchreaktors	106
Abb. 5.4:	Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Lurgireaktortyp	108
Abb. 5.5:	Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Mitsubishi-Superconverter-Reaktortyp	109
Abb. 5.6:	Visualisierung des entwickelten Reaktormodells zum Membranreaktortyp	110
Abb. 5.7:	Flussdiagramm zur UDF des Membranreaktors	111
Abb. 5.8:	Modellbildung des Wirbelschichtreaktors auf Basis der experimentellen Arbeit von Taghipour	113
Abb. 5.9:	Setup der Simulationsstudien zum Blasensäulenreaktor	115
Abb. 5.10:	Flussdiagramm zur allgemeinen Bestimmung von Reaktionsraten im integralen Reaktormodell	116
Abb. 5.11:	Flussdiagramm zur Bestimmung der Katalysatorwirkungsgrade mit Fokus auf dem Ablauf des Gleichgewichtsmodells	119
Abb. 5.12:	Flussdiagramm zur Bestimmung des internen und externen Katalysatorwirkungsgrads	121
Abb. 6.1:	Validierung und Verifizierung der reaktionskinetischen Modellierung in Abhängigkeit von variierenden Randbedingungen	124
Abb. 6.2:	Molare Stoffmengenanteile im Lurgireaktor für die Betrachtung des Referenzfalls mit den kinetischen Modellen nach Graaf und Seidel . .	126
Abb. 6.3:	Reaktionsraten für den Referenzfall nach den verschiedenen kinetischen Modellen	127
Abb. 6.4:	Axiale Stoffmengenprofile für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbarem Frischgas H ₂ :CO ₂ =4:1)	128

Abb. 6.5:	Reaktionsraten nach unterschiedlichen kinetischen Modellen für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$)	129
Abb. 6.6:	Einfluss der Katalysatorwirkungsgrade auf die Reaktionsraten im Lurgireaktor für den Betrieb mit erneuerbarem Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$)	130
Abb. 6.7:	Einfluss der Einlasstemperatur des Frischgases auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und der Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)	138
Abb. 6.8:	Einfluss der Dampftemperatur auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und der Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)	139
Abb. 6.9:	Einfluss des Betriebsdrucks auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und der Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)	140
Abb. 6.10:	Einfluss der Verweilzeit auf die Produktzusammensetzung, den Umsatz und der Raumzeitausbeute für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$)	142
Abb. 6.11:	Produktzusammensetzung und Reaktionsraten für den Lurgireaktor im Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4$) und einer relativen Verweilzeit von 3,3	143
Abb. 6.12:	Tornadodiagramm zum Antwortverhalten des Lurgireaktormodells bezüglich der durchgeführten Parameterstudien	144
Abb. 6.13:	Parameterstudie zum Einfluss der Einlasstemperatur auf die Reaktionsführung im Mitsubishi-Superconverter	146
Abb. 6.14:	Vergleich der molaren Stoffmengenanteile entlang der Reaktorachse für den Basisfall 2 und den optimierten Betriebsfall 3 des Membranreaktors mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1	150
Abb. 6.15:	Vergleich der kinetischen Reaktionsraten entlang der Reaktorachse für den Basisfall 2 und den optimierten Betriebsfall 3 des Membranreaktors mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1	151
Abb. 6.16:	Vergleich der molaren Stoffmengenanteile im optimierten Fall des Membranreaktors mit niedriger (3) und hoher Permeabilität (4)	152
Abb. 6.17:	Reaktionsraten des Quenchreaktors im Basisfall mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1	155
Abb. 6.18:	Temperatur- und Stoffmengenverteilung von Methanol im Quenchreaktor beim Betrieb im Basisfall mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 4:1	155
Abb. 6.19:	Kennfeld der Leistungsfähigkeit des Quenchreaktors bezüglich des chemischen Umsatzes durch verschiedene Ansteuerungsvarianten	159
Abb. 6.20:	Optimierung des Quenchreaktors durch unterschiedliche Ansteuerung der Reaktionszonen	159
Abb. 6.21:	Simulationsstudie zur Fluidisierung und Blasenbildung des Wirbelschichtreaktors mit unterschiedlichen Restitutionskoeffizienten	161

Abb. 6.22: Visualisierung der Katalysatorbetten im Wirbelschichtreaktor bei unterschiedlichen Einlassgeschwindigkeiten	162
Abb. 6.23: Simulationsstudie zur Ausdehnung des Katalysatorbettes in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit u_0	163
Abb. 6.24: Simulationsstudie zum Druckverlust des Katalysatorbettes in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit u_0	164
Abb. 6.25: Axiale und radiale Geschwindigkeitsverteilung in der Wirbelschicht bei einer repräsentativen Höhe von $y=0,2$ m	165
Abb. 6.26: Analyse der Geschwindigkeitsverteilung in der Wirbelschicht in Abhängigkeit der Einlassgeschwindigkeit u_0	166
Abb. 6.27: Einfluss der Partikelgrößenvariation auf den Druckverlust und Katalysatorbettausdehnung im FLBR	167
Abb. 6.28: Analyse der modellierten Kräfte für den Blasensäulenreaktor durch die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitshöhe im homogenen Strömungsregime	171
Abb. 6.29: Analyse der durch unterschiedliche Modellierungsansätze bestimmten radialen Profile für Gasgehalte und Strömungsgeschwindigkeiten in Studie 1 für den Blasensäulenreaktor beim Betrieb im homogenen Strömungsregime	172
Abb. 6.30: Zeitliche Verläufe der Flüssigkeitshöhe im heterogenen Strömungsregime nach vom Basismodell A abgeleiteten Modellierungsansätzen für den Blasensäulenreaktor	174
Abb. 6.31: Auswertung der Residuuenanalyse der Studie 1 bezüglich Veränderungen im lokalen Gasgehalt und der Wassergeschwindigkeit für den Blasensäulenreaktor	175
Abb. 6.32: Analyse verschiedener Modellierungsansätze für das heterogene Strömungsregime (links) mit besonderer Betrachtung der Phasenanteile (rechts) des Modells A3.1 für den Blasensäulenreaktor	176
Abb. 6.33: Visualisierung der Phasenverteilung im Blasensäulenreaktor beim Betrieb mit Stickstoff-Paratherm System und erhöhten Betriebsdruck	178
Abb. 6.34: Vergleich der durch CFD-Simulationen bestimmten Umsätze verschiedener Reaktortypen	180
Abb. 6.35: Darstellung der spezifischen Leistungskennfelder der untersuchten Reaktorkonzepte	182
Abb. 6.36: Vergleich der Leistungsdichten der Reaktorkonzepte mit Bezug auf intrinsische Optimierungsstrategien und Konstruktionselementen . .	186
Abb. 7.1: Bewertung des Kraftstoffproduktionssystems anhand des PtF-Wirkungsgrads in Abhängigkeit von der Reaktorleistung und Wärmeintegration	196
Abb. A.1: Vergleich der spezifischen und volumetrischen Energiedichten verschiedener Kraftstoffe	205

Abb. B.1: Konzentrationsprofile am Katalysatorpartikel	215
Abb. B.2: Konzentrationsprofile in Mehrphasenströmungen	217
Abb. B.3: Charakteristiken in laminaren und turbulenten Strömungen	219
Abb. B.4: Geschwindigkeitsprofil in einer Blasensäulen	219
Abb. B.5: Visualisierung verschiedener Strömungsregime im FLBR in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit	221
Abb. B.6: Visualisierung der Fluidisierung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit	225
Abb. B.7: Klassifizierung von Katalysatoreigenschaften nach Geldart	227
Abb. C.1: Verlauf der gemittelten Methanolpreise auf dem europäischen Markt	229
Abb. C.2: Entwicklung der Rohstoffpreise (Schlusspreise) von Palladium und Silber	230
Abb. C.3: Visualisierung der verschiedenen Technology-Readiness-Level	230
Abb. C.4: Darstellung der Vorbereitungsmethodik für Katalysatoren der Methanolsynthese	235
Abb. C.5: Vereinfachtes Fließbild zur absorptionsbasierten CO ₂ -Abscheidung aus Rauchgasen	253
Abb. C.6: Entwicklung der Nutzung von Energieträgern in der Zementindustrie, sowie Darstellung der Spannweite von Schadstoffemissionen in Zementwerken in Deutschland	254
Abb. C.7: Prozessflussdiagramm eines Zementwerkes mit der Zuordnung der Gaszusammensetzungen zu den einzelnen Prozessschritten	254
Abb. C.8: Prozessflussdiagramm eines integrierten Hüttenwerkes	254
Abb. C.9: Zusammensetzungen der Kuppelgase in einem integrierten Hüttenwerk	255
Abb. C.10: THG-Emissionen in der deutschen Chemieindustrie und Prozessflussdiagramm der konventionellen Ammoniaksynthese	256
Abb. D.1: Prozessflussdiagramm zum implementierten Aspen Plus Modell zur absorptionsbasierten CO ₂ -Abscheidung	260
Abb. D.2: Ergebnisse der Simulationsstudie zum Abgleich der Prozessmodellierung und dem Gleichgewichtsmodell nach Graaf	261
Abb. D.3: Ergebnisse der Prozesssimulationen zur CO ₂ -basierten Methanolsynthese	262
Abb. D.4: Darstellung der Pinch-Analyse durch die Wärmestromprofile der heißen und kalten Ströme in der CO ₂ -basierten Methanolsynthese	263
Abb. D.5: Visualisierung der Konzentrationsprofile der Kolonne K-1 bei unterschiedlicher Belastung mit Nebenprodukten	264
Abb. D.6: Dampfdrucktafel von Wasser	264
Abb. E.1: Visualisierung der getroffenen Annahme zur Vereinfachung der Katalysatorpartikelgeometrie	266
Abb. F.1: Einfluss der Dampftemperatur und des Betriebsdrucks auf die Katalysatorwirkungsgrade	304

Abb. F.2: Einfluss der Katalysatorwirkungsgrade auf die Stoffmengenprofile von CO_2 , CH_3OH und CO im Lurgirreaktor für den Betrieb mit erneuerbaren Frischgas ($\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$)	305
Abb. F.3: Relative Fehler für ausgewählte Kenngrößen der Netzunabhängigkeitsstudie für die Validierung des Lurgireaktors	306
Abb. F.4: Für die strömungsdynamische Analyse der Mehrphasenströmung in Blasensäulen erzeugte Rechengitter	307
Abb. F.5: Zeitliche Entwicklung des globalen Gasgehaltes und der Flüssigkeitsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Modellierungsansätzen und Netzauflösungen	308
Abb. F.6: Simulationsstudie zur Geometrieabhängigkeit des Basismodells A . . .	309
Abb. F.7: Bestimmung der Leerflächenanteile der Rohrreaktoren	310
Abb. F.8: Sensitivitätsstudie zum Leervolumenanteil von Rohrreaktoren in Abhängigkeit von konstruktiven Elementen	311
Abb. F.9: Auswertung der radialen Verteilung von Wasser (im MR) und der Temperatur (im MSC)	312

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AEL	Alkalische Elektrolyse
AER	Engl. adsorption enhanced reactor
ALIGN CCUS	Accelerating Low carbon Industrial Growth through Carbon Capture, Utilization and Storage
ARC	Engl. advanced reactor concept
ASG	Analytik-Service-Gesellschaft
ATR	Engl. autothermal reforming
BASF	Badische Anilin- und Sodafabrik
BEV	Engl. battery electric vehicle
BIT	Blaseninduzierte Turbulenz
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BOP	Engl. balance of plant
CCS	Engl. carbon capture and storage
CEMBUREAU	Europäische Vereinigung der Zementindustrie
CFD	Engl. computational fluid dynamics
CMD	Engl. collect-mix-distribute
CNG	Engl. compressed natural gas
CNT	Engl. carbon nanotubes
CRI	Carbon Recycling International
DAC	Engl. direct air capture
DEHSt	Deutsche Emissionshandelsstelle
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
DR	Engl. dry reforming
EE	Erneuerbare Energie
FCEV	Engl. fuel cell electric vehicle
FLBR	Engl. fluidized bed reactor
GEM	Engl. gasoline-ethanol-methanol
GHSV	Engl. gas hourly space velocity
GWP	Engl. global warming potential
HCCI	Engl. homogeneous charge compression ignition
HE	Engl. heterogeneous churn-turbulent flow
HO	Engl. homogeneous bubbly flow
HOK	Herdenofenkoks

H-SOD	Engl. hydroxy sodalite
HTEL	Hochtemperaturelektrolyse
ICI	Imperial Chemical Company, heute Johnson Matthey plc.
IMC	Engl. isothermal methanol converter
IMPCA	International Methanol Producers and Consumers Association
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISC	Engl. interstage cooling
JRC	Joint Research Center
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KSR	Engl. Kellogg Spherical Reactor
LCA	Lebenszyklusanalyse
LHV	Engl. lower heating value
LR	Lurgi-type reactor
MEA	Monoethanolamin
MHI	Mitsubishi Heavy Industries
MiR	Mikroreaktor
MOZ	Motoroktanzahl
MPF	Engl. multiphase flow
MR	Membranreaktor
MRF-Z	Engl. multi-stage radial flow
MSC	Mitsubishi-Superconverter
MtD	Engl. methanol-to-diesel
MtG	Engl. methanol-to-gasoline
MtK	Engl. methanol-to-kerosene
MtO	Engl. methanol-to-olefins
NECP	Nationaler Energie- und Klimaschutzplan
NOW	Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie
NRTL	Engl. non-random-two-liquid
PCC	Engl. post combustion capture
PCCI	Engl. premixed charge compression ignition
PEM	Polymerelektrolytmembran
POX	Engl. partial oxidation
PRSK	Engl. predictive Soave–Redlich–Kwong
PSA	Engl. pressure swing adsorption
PtF	Engl. power-to-fuel
PtL	Engl. power-to-liquid
QR	Quenchreaktor
RANS	Engl. reynolds-averaged Navier Stokes
RCCI	Engl. reactivity controlled compression ignition
RDS	Engl. rate determining step
REA	Rauchgasentschwefelung
RMSE	Standardabweichung

ROZ	Engl. research octane number
rWGS	Engl. reverse water-gas shift
SBCR	Engl. slurry bubble column reactor
SIMPLE	Engl. semi-implicit method for pressure linked equations
SoA	Engl. state of the art
SRK	Soave-Redlich-Kwong
STY	Engl. space time yield
THG	Treibhausgase
TKE	Turbulente kinetische Energie
TNO	Niederländische Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung
TRL	Engl. technology readiness level
UDF	Engl. user-defined-function
VKM	Verbrennungskraftmaschine
VOF	Engl. volume-of-fluid

Chemische Elemente und Moleküle

Ag	Silber
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BtOH	Butanol
CH ₃ OH	Methanol
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₃ ⁻	Carbonat
Cu	Kupfer
CuO	Kupferoxid
H ₃ COCH ₃	Dimethylether (DME)
EtOH	Ethanol
FA	Formaldehyd
Fe	Eisen
Ga ₂ O ₃	Gallium(III) trioxid
H ₂	Wasserstoff
H ₃ O ⁺	Oxonium
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
M _{2/n} O	Alkali- oder Erdalkimetalloxid
N ₂	Stickstoff
NO _x	Stickoxide
OktOH	Oktanol
H ₃ CO(CH ₂ O) _n CH ₃	Polyoxymethylendimethylether (OME _n)

Pd	Palladium
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SO _x	Schwefeloxide
Ti	Titan
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid
ZrO ₂	Zirkonium(IV)-oxid

Indizierung

0	Referenzzustand
3-5	Kettenlänge
b	Hauptphase (bulk)
cat	Katalysator
crit	Kritischer Zustand
eff	Effektiv
eq	Gleichgewicht
ext	Extern
int	Intern
n	n-ter Zeitschritt
n _{i,0}	Stoffmenge der Spezies i zum Zeitpunkt 0
p	Produkt
R	Reaktion
red	Reduziert
x,y,z	Koordinatenachsen
α	Initialzustand

Maßeinheiten

k	Kilo	10 ³
m	Milli	10 ⁻³
μ	Mikro	10 ⁻⁶
ppm	Parts per million	-
t	Tonne	10 ³ kg
Å	Ångström	10 ⁻¹⁰ m

Griechische Formelzeichen

α	SRK alpha-Funktion	-
α_G	Gasphasenanteil	-
α_{rel}	Relaxationsfaktor	-
β_i	Stofftransportkoeffizient	$\frac{1}{m}$
β_t	Strömungswiderstandskoeffizient	$\frac{1}{m}$
γ_i	Reaktionsordnung	-
ϵ	Porosität	-
ϵ	Turbulente Dissipationsrate	$\frac{m^2}{s^3}$
ϵ_j	Reaktionslaufzahl	-
ζ_i	Chemische Umsatz	-
η	Dynamische Viskosität	$\frac{kg}{ms}$
η_{el}	Wirkungsgrad der Elektrolyse	-
$\eta_{ext,i}$	Externer Katalysatorwirkungsgrad der Reaktion i	-
$\eta_{i,k}$	Ausbeute eines Produktes k von einer Spezies i	-
$\eta_{int,i}$	Interner Katalysatorwirkungsgrad der Reaktion i	-
η_{PtF}	Power-to-Fuel-Wirkungsgrad	-
Θ_i	Oberflächenbesetzung	-
λ	Freie Weglänge	m
μ_i	Chemisches Potenzial der Spezies i	$\frac{J}{mol}$
μ_{mix}	Dynamische Viskosität der Mischung	$Pa \cdot s$
μ_t	Turbulente Viskosität	$\frac{m^2}{s}$
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	-
$\nu_{i,j}$	Spezifische atomare Diffusionsvolumen	-
$\vec{\Pi}$	Spannungstensor	$\frac{kgm}{m^3s^2}$
ϱ	Quellterm der Strahlung	$\frac{J}{kgs}$
ρ_p	Dichte des Katalysatorpartikels	$\frac{kg}{m^3}$
σ	Selektivität	-
σ_ψ^f	Quellgröße volumetrischer Bilanzgrößen (Kräfte)	$\frac{\psi}{s}$
σ_ψ^p	Quellgröße volumetrischer Bilanzgrößen (Produktion)	$\frac{\psi}{s}$
$\tau_{i,j}$	Reynoldsspannungstensor	$\frac{kgm^2}{s^2}$
τ_{pfr}	Mittlere Reaktionszeit	s
ϕ_M	Modifiziertes Thielemodul	-
Φ_{trans}	Übergangsvariable der relativen Oberflächenbesetzung	-
ψ	Volumen spezifische Bilanzgröße	$\frac{x}{m^3}$
ω	Azentrischer Faktor	-

Lateinische Formelzeichen

A	Oberfläche	m^2
a_{EoS}	Parameter der Zustandsgleichung	$\frac{m^6}{mol^2}$
A_i	Normalenvektor einer Fläche	m^2
A_{SRK}	SRK-Parameter	-
a_v	Spezifische Oberfläche	$\frac{1}{m}$
b_{EoS}	Parameter der Zustandsgleichung	$\frac{m^3}{mol}$
B_{SRK}	SRK-Parameter	-
c_i	Konzentration einer Spezies i	$\frac{mol}{m^3}$
C_i	Kraftkoeffizienten	-
c_i/f_i	Geometrischer Netzvektor	m
C_j	Empirische Konstanten der Turbulenzmodelle	-
$d_{g,i}$	Kinematischer Durchmesser des Moleküls der Spezies i	$\frac{J}{K}$
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Spezies i und j	$\frac{J}{K}$
$D_{k,i}$	Knudsen Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\frac{m^2}{s}$
D_{mi}^e	Effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i in der Mischung	$\frac{m^2}{s}$
d_{pore}	Porendurchmesser	m
d_s	Sauterdurchmesser	m
E	Volumetrischer Quellterm der Energieerhaltung (total)	$\frac{J}{m^3}$
$E_{a,j}E_{a,j}$	Aktivierungsenergie	$\frac{J}{mol}$
F	Quellterm der Impulserhaltung	$\frac{kgm}{m^3s^2}$
f	Volumetrische Kräfte	$\frac{m}{s^2}$
f_i	Fugazität der Spezies i	bar
$\vec{F}_i$	Kraft	N
G	Gibbs Energie	J
G_k/G_b	Spezifische Quellterme für k und epsilon	$\frac{m^2}{s^3} / \frac{m^2}{s}$
h	Molare Enthalpie	$\frac{J}{mol}$
$\Delta H_{f,0}$	Standardbildungsenthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
J_iJ_i	Diffusiver Massenstrom	$\frac{mol}{m^2s}$
K	Gleichgewichtskonstante	$(bar/Pa)^{\sum \nu_i}$
k	Turbulente kinetische Energie	$\frac{m^2}{s^2}$
$K_{ads,i}$	Gleichgewichtskonstante der Adsorption von Spezies i	$\frac{1}{bar}$
$k_{j,T}$	Temperaturabhängige Reaktionskonstante	$\frac{1}{s} (\frac{m^3}{mol})^{\sum \gamma_i - 1}$
k_{perm}	Intrinsische Permeabilität	m^2
k_∞	Kollisions- oder Frequenzfaktor	spez.
M_i	Molare Masse der Spezies i	$\frac{g}{mol}$
$\dot{m}_i$	Massenstrom der Spezies i	$\frac{kg}{s}$

n	Anzahl der Moleküle, Stoffmenge	mol
$\dot{N}_i$	Stoffmengenstrom der Spezies i	$\frac{mol}{s}$
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck	$\frac{kg}{ms^2}$
$\dot{P}_u$	Elektrische Leistung	W
$\dot{Q}_i$	Wärmestrom	W
$\bar{r}_{dis}$	Diskretisierungslänge	m
R_g	Ideale Gaskonstante	$\frac{J}{molK}$
$r_{i,j}$	Rate einer Reaktion j einer Spezies i	$\frac{mol}{m^3s}$
r_j^-	Rückwärtsgerichtete Reaktionsrate	$\frac{mol}{m^3s}$
r_j^+	Vorwärtsgerichtete Reaktionsrate	$\frac{mol}{m^3s}$
r_p	Partikelradius	m
S_m	Quellterm der Massenerhaltung	$\frac{\psi}{s}$
S_{stoich}	Stöchiometrisches Verhältnis	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Strömungsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{m^3}{s}$
V_i	Volumenstrom	m^3
v_n	Molares Volumen	$\frac{m^3}{mol}$
V_R	Reaktorvolumen	m^3
x_i	Stoffmengenanteil der Spezies i	-
Z	Kompressibilitätsfaktor	-

Dimensionslose Kennzahlen

Da_{II}	$Da_{II} = \frac{k_{T,eff}}{A_{ext}\beta_i}$	Damköhlerzahl II
E_o	$E_o = \frac{\Delta\rho g d_{eq}^2}{\sigma}$	Eötvöszahl
K_n	$K_n = \lambda/d_{pore}$	Knudsenzahl
Pr	$Pr = \frac{\nu\rho c_p}{\lambda}$	Prandtlzahl
Re	$Re = \frac{u_x \rho d_{tube}}{\eta}$	Reynoldszahl
Re_b	$Re_b = \frac{\rho_l u_b d_{eq}}{\nu_l}$	Blasenreynoldszahl
Re_p	$Re_p = \frac{d_p u}{\nu}$	Partikelreynoldszahl
Sc	$Sc = \frac{\nu}{D^e}$	Schmidtzahl
Sh	$Sh = \frac{\beta_i d_p^2}{D_{mi}^e} = f(Re_p, Sc)$	Sherwoodzahl

Physikalische Konstanten

k_b	Boltzmann Konstante	1,380649 E-23	$\frac{J}{K}$
R_g	Ideale Gaskonstante	8.314	$\frac{J}{molK}$
π	Kreiszahl	3.1415926	-

Anerkennung

Teile der vorliegende Dissertation entstanden im Rahmen des ERA-ACT Projekts (ALIGN CCUS). Das ALIGN CCUS Projekt wird durch RVO (NL), FZJ/PtJ (DE), Gassnova (NO), UEFISCDI (RO), BEIS (UK) und der Europäischen Kommission gefördert und ist in das Förderprogramme Horizon 2020 eingeordnet.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3 und IEK-14) des Forschungszentrum Jülich entstanden. Für die hervorragenden Arbeitsbedingungen bin ich dem Institut sehr dankbar.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten gilt Dankbarkeit für die Übernahme der Betreuungsverantwortung im Promotionsverfahren. Für die Ermöglichung der Ausarbeitung dieser Dissertation bedanke ich mich in höchster Form bei meinem Instituts- (IEK-14) und Abteilungsleiter Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters. Meinen größten Dank möchte ich Herrn Dr.-Ing. Can Samsun aussprechen, welcher mich für meine Abschlussarbeit an das IEK-3 geholt hat und während meiner gesamten Zeit am Forschungszentrum Jülich durch sowohl hervorragende fachliche als auch persönliche Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Promotion beigetragen hat.

Allen studentischen Abschlussarbeitern und Austauschstudenten gilt ein Dank für ihre Beiträge zu dieser Dissertation. Besonderer Dank gilt Rafael Becka, welcher Rahmen unserer Zusammenarbeit die Grundlagen für die in dieser Arbeit beschriebenen Modellierungen gelegt hat. Herrn Jegor Ruschke und Herrn Alex Viktor Schwabbauer danke ich für ihre analytische Auseinandersetzung mit der Modellierung von Mehrphasenströmungen. Herrn Nils Beltermann danke ich für seine hervorragende Arbeit in der Weiterentwicklung der Modellierungsansätze und Unterstützung in der Ausarbeitung von weiterführenden Simulationsreihen. Die DAAD-Gaststudenten Aime Laurent Twizerimana und Alex Morgan danke ich für die unterstützenden Tätigkeiten im Bereich der Modellierung von Mehrphasenströmungen und Mikroreaktoren.

Ich bedanke mich zudem bei meinen ehemaligen Kommilitonen - Herrn Henning Blume, Herrn Mark Werner Kahsnitz, Herrn Michael Roche, Herrn Philipp Scholzen und Herrn Vincent Gerretz - mit eurer Hilfe wurde die Basis für diese erfolgreiche Promotion gelegt. Diese Dissertation ist in Erinnerung an Herrn Mark Kahsnitz geschrieben.

Abgesehen von professioneller Unterstützung gilt es den Menschen zu danken, welche mich im privaten Leben unterstützt haben. In erster Linie gilt dies für meine Familie und ganz besonders für meine Eltern. Die Unterstützung durch meine Eltern hat den Erfolg dieser Dissertation gesichert und dafür bin ich unendlich dankbar. Des Weiteren gilt mein Dank allen Freunden die mich in der Vergangenheit bis zu diesem Punkt begleitet haben: „Vielen Dank für den notwendigen Rückhalt!“

Band / Volume 581

Schlussbericht

Accelerating Low-carbon Industrial Growth through CCUS (ALIGN-CCUS)

S. Weiske, S. Schemme, R. C. Samsun, R. Peters, S. Troy, S. Morgenthaler, D. Schumann, P. Zapp (2022), 216 pp
ISBN: 978-3-95806-632-8

Band / Volume 582

Closed Carbon Cycle Mobility –

Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft

F. Schorn, J. Häusler, J. L. Breuer, S. Weiske, J. Pasel, R. C. Samsun, R. Peters (2022), 220 pp
ISBN: 978-3-95806-636-6

Band / Volume 583

Machine learning for monitoring groundwater resources over Europe

Y. Ma (2022), viii, 125 pp
ISBN: 978-3-95806-638-0

Band / Volume 584

Mechanical properties of single and dual phase proton conducting membranes

W. Zhou (2022), IV, VI, 133 pp
ISBN: 978-3-95806-645-8

Band / Volume 585

Improvements to gravity wave physics from an observational perspective

M. Geldenhuys (2022), vii, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-647-2

Band / Volume 586

Impact of severe convection on the water vapor mixing ratio in the extra-tropical stratosphere

D. Khordakova (2022), ii, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-648-9

Band / Volume 587

Effects of salt precipitation during evaporation on porosity and permeability of porous media

J. Piotrowski (2022), xxvii, 139 pp
ISBN: 978-3-95806-650-2

Band / Volume 588

IEK-14 Report 2022

Forschung für die Energiewende und den Wandel im Rheinischen Revier

B. Emonts (Hrsg.) (2022)

ISBN: 978-3-95806-652-6

Band / Volume 589

Oxidation of monoterpenes studied in atmospheric simulation chambers

L. L. Hantschke (2022), 188 pp

ISBN: 978-3-95806-653-3

Band / Volume 590

NiFe Layered Double Hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis

W. Jiang (2022), 165 pp

ISBN: 978-3-95806-658-8

Band / Volume 591

Optimizing Cross-linked Infrastructure for Future Energy Systems

L. Welder (2022), xxiii, 260 pp

ISBN: 978-3-95806-659-5

Band / Volume 592

Evaluation von Reaktorkonzepten für die CO₂-basierte Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid mithilfe von CFD-Simulationen

S. Weiske (2022), x, 369 pp

ISBN: 978-3-95806-661-8

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 592
ISBN 978-3-95806-661-8