

Grundlagenforschung für die Dreiphasen-Methanisierung

als Teil der Power-to-Gas-Prozesskette

Das am Engler-Bunte-Institut entwickelte **Reaktorkonzept des dreiphasigen Blasensäulenreaktors zur Methanisierung** wird stetig optimiert. Dazu werden neben dem Betrieb einer 100-kW-Demonstrationsanlage auch unterschiedliche Grundlagenuntersuchungen durchgeführt [1]. Aktuelle Forschungsarbeiten haben das Ziel, das Verständnis der Hydrodynamik auf lokaler Ebene zu vertiefen und somit die Vorgänge im Methanisierungsreaktor vollumfänglich beschreiben und den Reaktor präzise auslegen zu können. Im Rahmen einer am EBI durchgeführten Masterarbeit wurde für die Untersuchung der Hydrodynamik **eine optische Nadelsonde als Messtechnik eingesetzt und validiert** [2]. Die Ergebnisse der Arbeit sollen in diesem Fachbeitrag vorgestellt werden.

Von: Janina Leiblein, Friedemann Mörs, Dr. Frank Graf & Prof. Dr. Thomas Kolb (alle: Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie)

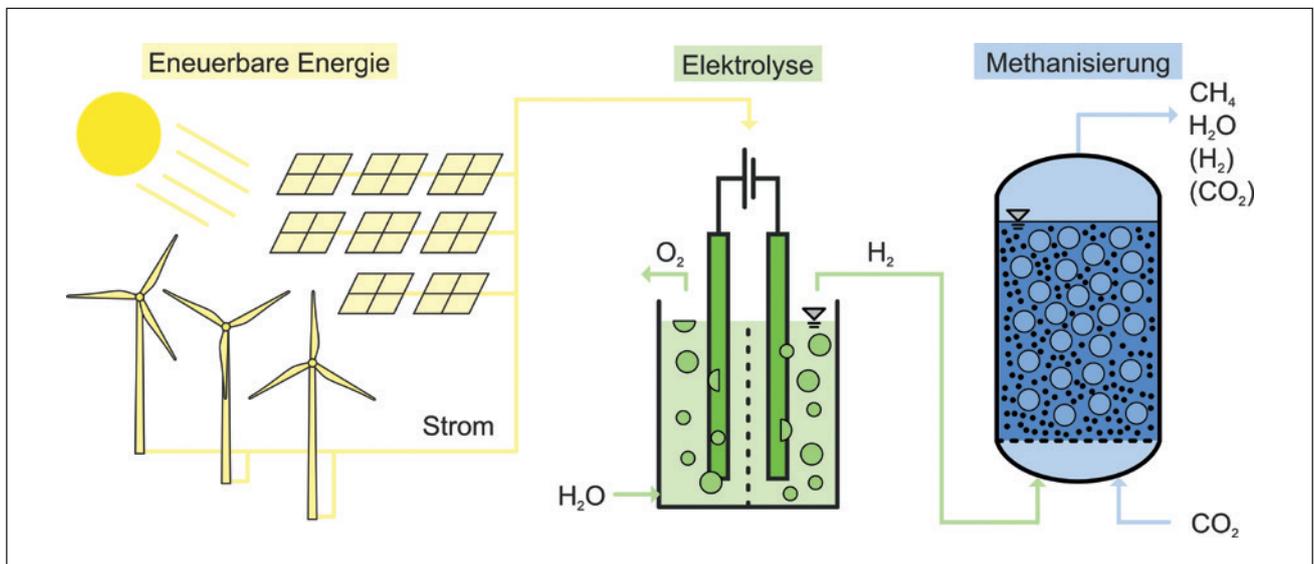
Das Engler-Bunte-Institut (EBI) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) erforscht am Teilinstitut Chemische Energieträger Brennstofftechnologie (ceb) die Erzeugung, Umwandlung und Aufbereitung von Brennstoffen. Dabei stehen regenerative Energieträger und synthetische Brennstoffe wie Biomasse oder grüner Wasserstoff im Fokus. Grüner Wasserstoff wird u. a. durch die Spaltung von Wasser mithilfe von erneuerbarer Wind- oder Solarenergie gewonnen. Die erneuerbare Energie wird so in Form von Gas gespeichert (Power-to-Gas-Prozess) und steht tageszeit- und wetterunabhängig zur Verfügung [3]. Eine Herausforderung besteht dabei in der Handhabung von Wasserstoff. Ein

am EBI entwickeltes Verfahren vereinfacht ebendiese Handhabung: Es umfasst die Umwandlung von grünem Wasserstoff zu Methan in einem dreiphasigen Blasensäulenreaktor (Abb. 1) [4–6]. Das gasförmige Methan kann nach der Umwandlung ohne Restriktionen in das bestehende Gasnetz eingespeist und in großen Mengen gespeichert werden.

Suspension-Blasensäulenreaktor

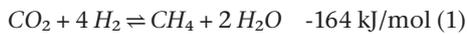
Der Blasensäulenreaktor zur Methanisierung besteht aus einem stehenden Reaktionsrohr, das mit einer Wärmeträgerflüssigkeit (Flüssigphase, L) gefüllt ist. In dieser Flüssigkeit steigen die gas-

Abb. 1: Power-to-Gas-Verfahren mit Stromgewinnung über Wind- und Solarenergie, Wasserelektrolyse und Methanisierung in einem dreiphasigen Blasensäulenreaktor



Quelle: EBI

förmigen Edukte H_2 und CO_2 (Gasphase, G) in Form von Blasen auf [7]. Die gasförmigen Edukte reagieren an der Oberfläche des fein verteilten Katalysators (feste Phase, S) zu Methan. Das Produkt Methan wiederum verlässt den Reaktor am Kopf zusammen mit dem in der Reaktion gebildeten Wasser und nicht umgesetzten Edukt (siehe folgende Gleichung 1).



Die Besonderheit des Reaktorkonzepts gegenüber herkömmlichen zweiphasigen Reaktoren ist die zusätzliche Wärmeträgerflüssigkeit. Diese bewirkt eine feine Verteilung des Katalysators, was eine bessere Zugänglichkeit und somit eine erhöhte Katalysatorausnutzung zur Folge hat. Zudem kann die Reaktionswärme der stark exothermen Methanisierungsreaktion sehr gut über die Wärmeträgerflüssigkeit abgeführt werden, was zu einer optimalen Kontrollierbarkeit der Reaktionstemperatur führt. Die gute Temperaturkontrolle ermöglicht zudem einen dynamischen Betrieb des Blasen säulenreaktors, was bei Power-to-Gas-Verfahren mit Blick auf die schwankende Menge an Wind- und Solarenergie besonders von Vorteil ist.

Aktuelle Forschungsarbeiten am EBI zielen darauf ab, das Reaktordesign des dreiphasigen Blasen säulenreaktors zu optimieren und so die größtmögliche Methanbildungsrate zu erreichen. Einen großen Einfluss auf die Methanbildungsrate hat die Hydrodynamik im Reaktor, die die Bewegung aller drei Phasen umfasst. Für eine präzise Reaktorauslegung muss die Hydrodynamik im Reaktor vorhersagbar sein. Kenngrößen, welche die Hydrodynamik beschreiben, sind der Gasgehalt ε_G ($\varepsilon_G = V_G/V_{G+L}$), die Blasen aufstiegsgeschwindigkeit u_b und die Sehnenlänge l_b . Bisherige Ansätze, die Hydrodynamik zu charakterisieren, erfolgen ausschließlich über den integralen Gasgehalt. Der integrale Gasgehalt ist der volumengemittelte Gasgehalt der gesamten Blasenströmung und wird über Füllstandmessungen ermittelt [8]. Genauere Beschreibungen der Hydrodynamik werden jedoch durch lokale Messungen aller drei Kenngrößen erzielt. Dafür eignet sich eine optische Nadelsonde, welche 2018 erstmals am EBI eingesetzt wurde. Um die Verlässlichkeit der optischen Nadelsonde sicherzustellen, wurden im Rahmen einer Masterarbeit die Kenngrößen in einer Blasenströmung gemessen und die Ergebnisse mit verschiedenen Methoden validiert.



Blasen säulenreaktor

Höhe h_R	1,6 m
Durchmesser d_R	100 mm
Temperatur T_R	Umgebungstemp.
Druck p_R	Umgebungsdruck

Gasverteiler

Lochanzahl n_{Loch}	85
Durchmesser d_{Loch}	1 mm

Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsstand (Abb. 2) ist eine abgewandelte Form des dreiphasigen Blasen säulenreaktors [8]. Anstelle von drei Phasen (G, L, S) wurde im Rahmen der Masterarbeit mit dem zweiphasigen (G, L) Stoffsystem Wasser/Luft gearbeitet. Der abgewandelte Aufbau reduziert die Vielzahl der Einflussfaktoren auf die Hydrodynamik und ermöglicht es, auftretende Effekte gezielt auf deren Ursachen zurückzuführen.

In Abbildung 3 ist der Aufbau der Nadelsonden-Messtechnik zu sehen. Die Nadelsondenspitze zeigt nach unten und wird wiederholt von aufsteigenden Blasen getroffen. Von einer repräsentativen Anzahl an getroffenen Blasen kön-

Abb. 2: Versuchsstand zur Untersuchung der Hydrodynamik in Blasenströmungen mit einer optischen Nadelsonde. In der Bildlegende sind die technischen Daten der Blasen säule angegeben.

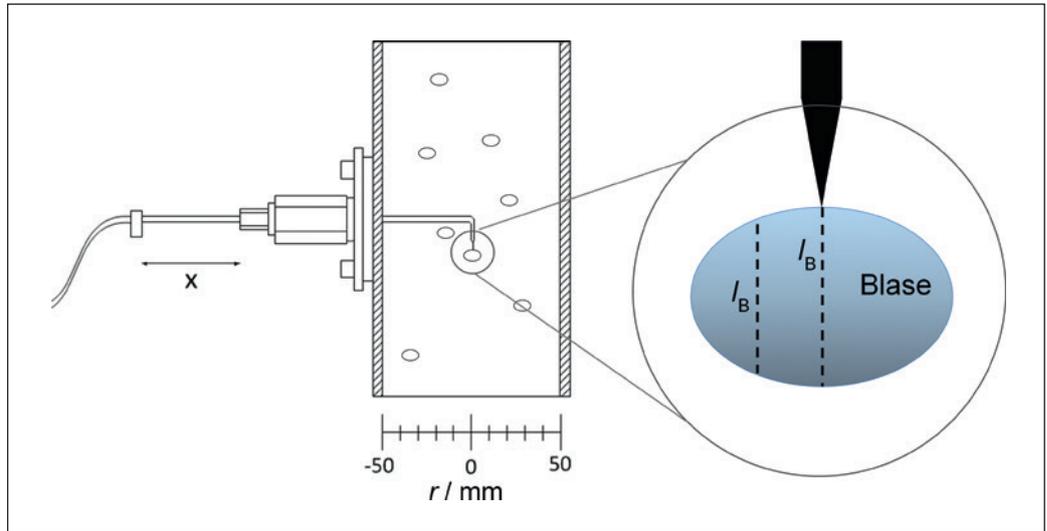


Abb. 3:
 Links: Blasensäule mit eingebauter optischer Nadelsonde; rechts: Nadelsondenspitze beim Durchstechen einer Blase mit eingezeichneter Sehnenlänge

Quelle: EBI

nen die gemittelten Kenngrößen Gasgehalt ϵ_G , Blasenauftiegs- geschwindigkeit u_b und Sehnenlänge l_B bestimmt werden. Durch radiales Verschieben der Nadelsonde werden die gemittelten Kenngrößen an verschiedenen Positionen zwischen $45 \text{ mm} \leq r \leq 45 \text{ mm}$ im Abstand von $\Delta r = 5 \text{ mm}$ gemessen. Die Funktionsweise der optischen Nadelsonde beruht auf einer Laser- messtechnik: Laserlicht gelangt dabei durch den Lichtleiter bis zur Nadelsondenspitze, an welcher das Licht aufgrund verschiedener Brechungsindizes von Luft und Wasser reflektiert oder gebrochen wird. Der sich ausbildende Intensitätsverlauf der Reflexion liefert die Infor- mationen zur Ermittlung der Kenngrößen.

Ergebnis Teil I: Gasgehalt

Der Gasgehalt ϵ_G wurde an verschiedenen radia- len Positionen r gemessen. Anschließend wurde aus den radialen Messergebnissen der flächen- gewichtete Mittelwert (im Folgenden: lokaler Gasgehalt $\epsilon_{G,lok,M2A}$; M2A: Bezeichnung der Nadel- sonde) berechnet. Dieses Vorgehen wurde für vier verschiedene Volumenströme ($\dot{V}_{G,GV}(T, p) =$

0,6; 1,2; 1,8; 2,4 m^3/h ; GV: Gasverteiler) wieder- holt. Je nachdem wie viel Gas die Blasensäule durchströmt, bilden sich ein homogenes oder ein heterogenes Strömungsregime aus. Das ho- mogene Strömungsregime ist durch gleichmäßig aufsteigende Blasen gekennzeichnet, während es im heterogenen Strömungsregime unter- schiedlich große Blasen gibt, die teilweise zirku- lieren und in Wandnähe wieder abwärts strömen. Bei $\dot{V}_{G,GV}(T, p) = 0,6 \text{ m}^3/\text{h}$ bildet sich ein homo- genes Strömungsregime aus, bei den drei höhe- ren Volumenströmen liegt das heterogene Strö- mungsregime vor.

Zur Validierung wird der lokale Gasgehalt $\epsilon_{G,lok,M2A}$ mit dem integralen Gasgehalt $\epsilon_{G,int,FS}$ verglichen. **Abbildung 4** zeigt den Vergleich des lokalen und integralen Gasgehalts. Daten- punkte auf der durchgezogenen Linie würden eine exakte Übereinstimmung bedeuten. Die schwarzen Messpunkte im homogenen Regime liegen nahezu auf der schwarzen Linie, d. h., die Nadelsonde misst im homogenen Regime den lokalen Gasgehalt korrekt. Bei den höhe- ren drei Volumenströmen ist der lokale Gasge- halt niedriger als der integrale Gasgehalt. Diese Abweichung nimmt mit steigendem Volumen- strom zu.

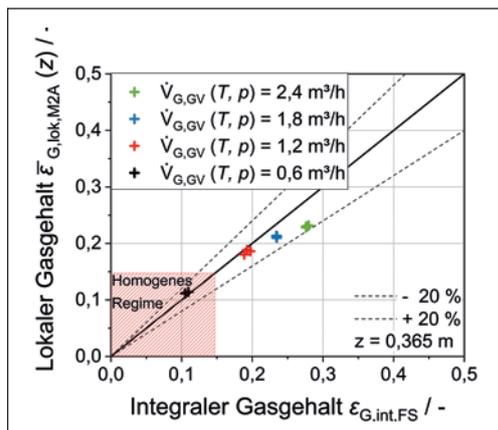


Abb. 4: Auftragung des lokalen Gasgehalts über den integralen Gasgehalt bei vier Volumenströmen von $\dot{V}_{G,GV}(T, p) = 0,6-2,4 \text{ m}^3/\text{h}$

Quelle: EBI

Ein Erklärungsansatz für die Ergebnisse ist, dass im homogenen Regime nur aufwärtsströmende Blasen vorliegen und daher der mit der Nadel- sonde gemessene Gasgehalt korrekt ist. Dagegen strömen im heterogenen Regime einige der Bla- sen wieder abwärts. Die abwärtsströmenden Bla- sen werden teilweise von der Metallhülse, die den Lichtleiter umschließt, abgelenkt und nicht von der Nadelsondenspitze erfasst. Mit steigendem Volumenstrom erhöht sich die Anzahl an ab-

wärtsströmenden Blasen, wodurch deren Nicht-erfassung und der Fehler des lokal gemessenen Gasgehalts steigen. Diese Vermutung konnte mit Videoaufzeichnungen bestätigt werden.

Ergebnis Teil II: Blasenauftiegs-geschwindigkeit

Die Blasenauftiegs-geschwindigkeit u_B wurde (wie der lokale Gasgehalt auch) an verschiedenen radialen Positionen r gemessen. Anschließend wurde aus diesen Geschwindigkeiten der flächengewichtete Mittelwert berechnet (im Folgenden: Blasenauftiegs-geschwindigkeit $\bar{u}_{B,lok,M2A}$). Dieses Vorgehen wurde für drei verschiedene Volumenströme ($\dot{V}_{G,GV}(T,p) = 0,6; 1,2; 2,4 \text{ m}^3/\text{h}$) durchgeführt.

Zur Validierung wird $\bar{u}_{B,lok,M2A}$ mit einer berechneten Blasenauftiegs-geschwindigkeit $u_{B,lok}$ verglichen. Die Berechnung erfolgt über den Quotienten der zwei bekannten Größen Volumenstrom und integraler Gasgehalt. In **Abbildung 5** werden $\bar{u}_{B,lok,M2A}$ und $u_{B,lok}$ miteinander verglichen, wobei zu erkennen ist, dass die mit der Nadelsonde gemessene Blasenauftiegs-geschwindigkeit $\bar{u}_{B,lok,M2A}$ im homogenen Strömungsregime annähernd mit der berechneten Größe $u_{B,lok}$ übereinstimmt. Im heterogenen Strömungsregime wiederum sind die Messergebnisse von $\bar{u}_{B,lok,M2A}$ mit der Nadelsonde zu hoch.

Die Abweichung der Geschwindigkeiten im heterogenen Regime ist auf einen systematischen Messfehler zurückzuführen, denn die Nadelsondenspitze zeigt nach unten und kann somit ausschließlich Geschwindigkeiten aufwärtsströmender Blasen messen. Im homogenen Regime liegen nur aufwärtsströmende Blasen vor, weshalb in diesem Regime die gemessene Aufstiegs-geschwindigkeit korrekt bestimmt wird. Im heterogenen Regime hingegen strömen im Randbereich der Blasensäule Blasen abwärts. Durch Addition der Geschwindigkeiten der auf- und abwärtsströmenden Blasen ergibt sich eine mittlere Blasenauftiegs-geschwindigkeit. Da die nach unten zeigende Nadelsonde nur die Geschwindigkeiten der aufwärtsströmenden Blasen misst, ist die gemessene Blasenauftiegs-geschwindigkeit höher als die vorliegende mittlere Aufstiegs-geschwindigkeit.

Ergebnis Teil III: Sehnenlänge

Die Sehnenlängenmessung erfolgte an der radialen Positionen $r = 0$ und ebenfalls bei drei Volu-

Quelle: EBI

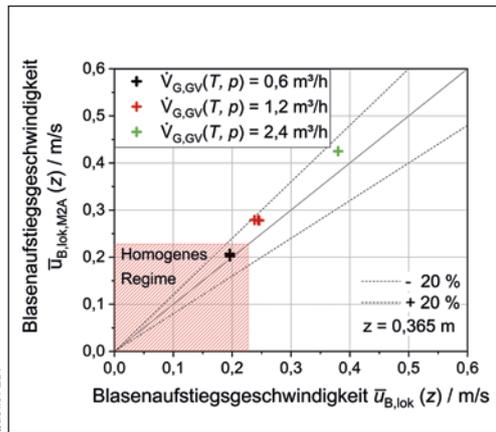


Abb. 5: Auftragung der lokal gemessenen Aufstiegs-geschwindigkeit über der berechneten Aufstiegs-geschwindigkeit bei drei Volumenströmen von $\dot{V}_{G,GV}(T,p) = 0,6-2,4 \text{ m}^3/\text{h}$

menströmen ($\dot{V}_{G,GV}(T,p) = 0,6; 1,2; 2,4 \text{ m}^3/\text{h}$). Zur Validierung dienen Messungen aus einer Vorgängerarbeit, in welcher die Sehnenlängen nicht in einer Blasenströmung, sondern in einer Einzelblasenkette gemessen wurden. Dies ermöglichte die Validierung der Ergebnisse durch eine Hochgeschwindigkeitskamera. **Abbildung 6** vergleicht die Sehnenlängen der Einzelblasenkette (schwarz) mit den Sehnenlängen der Blasenströmung (blau), wobei zu erkennen ist, dass die Blasen in der Blasenströmung eine größere Sehnenlänge vorweisen. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass Blasen in einer Blasenströmung eine niedrigere Aufstiegs-geschwindigkeit haben als Blasen in der Einzelblasenkette, da in der Einzelblasenkette der Effekt des Windschattens auftritt. Durch die niedrigere Geschwindigkeit in der Blasenströmung erfahren die Blasen einen geringeren Widerstand und werden demnach weniger verformt (Abflachung der Blasen). Daher haben die Blasen in der Blasenströmung größere Sehnenlängen als die Blasen in der Einzelblasenkette.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnten weitreichende Erkenntnisse zur Eignung der Nadel-

Quelle: EBI

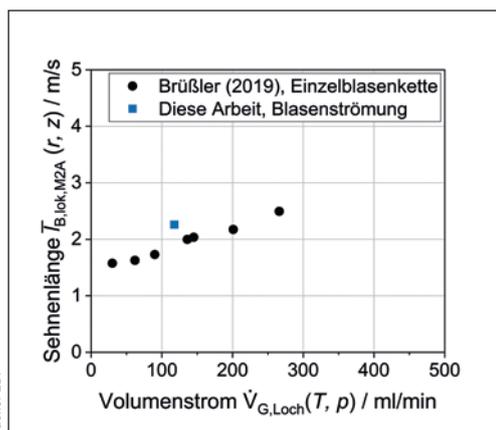


Abb. 6: Vergleich der Sehnenlängen in der Blasenströmung mit Sehnenlängen von Blasen in einer Einzelblasenkette [9]

sonde zur Messung der Hydrodynamik erzielt werden. Mit dem Vergleich der Sehnenlängen in Blasenströmungen mit Sehnenlängen in einer Blaskette wurde gezeigt, dass die Nadelsonde nachvollziehbare Messungen liefert. Um die Messung der Sehnenlänge zu validieren, wurden aufbauend auf den Ergebnissen dieser Masterarbeit die Ergebnisse mit bildgebenden Messverfahren verglichen.

Die Validierung der lokalen Gasgehalts- und Geschwindigkeitsmessung zeigt, dass die optische Nadelsonde im homogenen Strömungsregime korrekte Messergebnisse liefert. Die Nadelsonde kann somit bereits jetzt in Pilotanlagen als verlässliche Messtechnik eingesetzt werden, um die hydrodynamischen Kenngrößen im homogenen Strömungsregime zu bestimmen.

Das heterogene Strömungsregime wiederum birgt sowohl für die Bestimmung des Gasgehalts als auch der Blaugeschwindigkeit Herausforderungen: Der lokale Gasgehalt wird zu niedrig gemessen, da ein Teil der abwärtsströmenden Blasen von der Metallhülse abgelenkt und nicht erfasst wird. Die Blaugeschwindigkeit wird wiederum zu hoch gemessen, da die Geschwindigkeit der nach unten strömenden Blasen nicht erfasst wird. Um auch die abwärtsströmenden Blasen zu messen, wurde ein erfolgversprechender Ansatz verfolgt: Die Versuchsmatrix wurde durch Versuche mit nach oben zeigender Nadelsonde erweitert. In nachfolgenden Arbeiten wurde das heterogene Strömungsregime weiter detailliert erforscht. Zusätzlich zur umgekehrten Ausrichtung der Nadelsonde wurde ein neues Messverfahren mit der Nadelsonde entwickelt, um die in diesem Fachbeitrag gezeigten systematischen Messfehler der Messtechnik zu verringern. Mit der neuen Auswertmethode ist es erstmals möglich, Geschwindigkeiten in Echtzeit zu ermitteln – sowohl von aufwärts- als auch von abwärtsströmenden Blasen. Das neue Messverfahren hat damit das Potenzial, auch im heterogenen Strömungsregime die lokalen hydrodynamischen Kenngrößen verlässlich zu ermitteln.

Der Einsatz einer optischen Nadelsonde ermöglicht neue Erkenntnisse über die lokalen Vorgänge in der komplexen Blaugströmung in einem Blaugsäulenreaktor. Aus diesen neuen Erkenntnissen sind Rückschlüsse für eine optimale Auslegung und den effizienten Betrieb eines Blaugsäulenreaktors möglich. Eine optimale Auslegung bewirkt eine hohe Methanbildungsrate,

wodurch die Effizienz der Methansynthese und somit die Effizienz des gesamten Power-to-Gas-Verfahrens gesteigert wird. Somit gewinnt die Technologie hinsichtlich einer nachhaltigen Energiebereitstellung und -speicherung an Bedeutung und kann einen wichtigen Beitrag zur Energiewende leisten. ■

Literatur

- [1] Held, M., Schollenberger, D., Sauershell, S., Bajohr, S., Kolb, T.: Power-to-Gas. CO₂ Methanation Concepts for SNG Production at the Engler-Bunte-Institut, in: Chemie Ingenieur Technik, 2020, 92(5), S. 595–602.
- [2] Leiblein, J.: Räumlich aufgelöste Messung des relativen Gasgehalts, der Blauggeschwindigkeit und der Blauggröße in Blaugströmungen. Masterarbeit, Karlsruhe 2019.
- [3] Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. Renewable Energy, 2015.
- [4] Götz, M., Bajohr, S., Graf, F., Reimert, R., Kolb, T.: Einsatz eines Blaugsäulenreaktors zur Methansynthese, in: Chemie Ingenieur Technik, 2013, 85(7), S. 1.146–1.151.
- [5] Götz, M., Graf, F., Lefebvre, J., Bajohr, S., Reimert, R.: Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz – Arbeitspaket 2a: Drei-Phasen-Methanisierung, in: DVGW energie | wasser-praxis, 2014 (65), S. 41–43.
- [6] Bajohr, S., Götz, M., Graf, F., Kolb, T.: Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette, in: gwf Gas+Energie, 2012, (153).
- [7] Mörs, F., Graf, F., Kolb, T.: Reaktoren für Dreiphasen-Reaktionen: Suspensionsreaktoren, in: Reschetilowski, W. (Hrsg.): Handbuch Chemische Reaktoren, Berlin/Heidelberg 2019.
- [8] Mörs, F., Ortloff, F., Graf, F., Kolb, T.: Hydrodynamik in Blaugsäulen – Messung von relativem Gasgehalt und Blauggröße, in: Chemie Ingenieur Technik, 2019, 85(2), S. 1.371.
- [9] Brüßler, D.: Validierung der Blauggrößenmessung mittels Nadelsonde durch Vergleich mit optischen Messungen im Durchlichtverfahren. Bachelorarbeit, Karlsruhe 2019.

Die Autoren

Janina Leiblein war als Projektingenieurin am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) tätig und ist Preisträgerin des DVGW-Studienpreises Gas 2020/2021.

Friedemann Mörs ist Gruppenleiter Verfahrenstechnik am EBI des KIT.

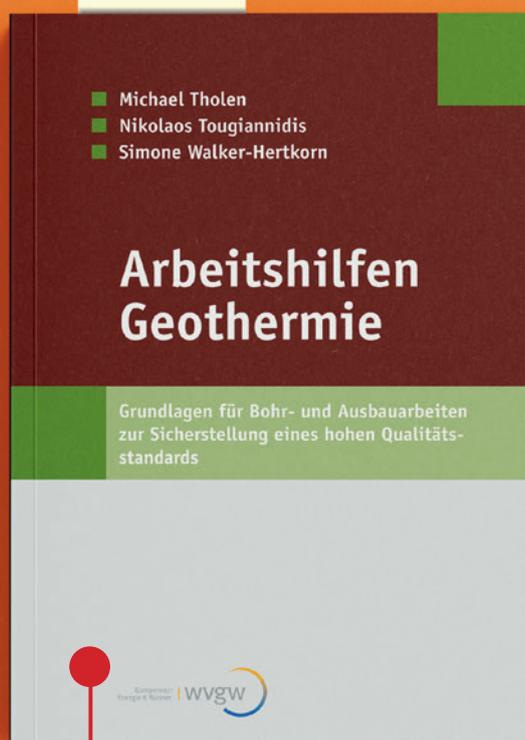
Dr. Frank Graf leitet den Bereich „Gastechnologie“ am EBI des KIT.

Prof. Dr. Thomas Kolb ist Professor für Verfahrenstechnik chemischer Energieträger am EBI des KIT.

Kontakt:
 Friedemann Mörs
 Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für
 Technologie
 Engler-Bunte-Ring 1–9
 76131 Karlsruhe
 Tel.: 0721 608-41274
 E-Mail: moers@dvgw-ebi.de
 Internet: www.dvgw-ebi.de

Erdwärme nutzbar machen!

Grundlagen für Bohrgeräteführer zu Bohr- und Ausbauarbeiten für Erdwärmesonden und andere Wärmequellen.



Die Neuauflage liefert das notwendige Fachwissen für den qualitätsgerechten Umgang und die Ausführung von oberflächennahen Erdwärmesystemen.

Gebündeltes Expertenwissen liefert Grundlagen, Praxiserfahrung und die fachgerechten Arbeitstechniken.

Detaillierte und verständliche Aufbereitung mit zahlreichen Abbildungen.

Erscheint April 2022
Jetzt schon vorbestellen unter
shop.wvgw.de