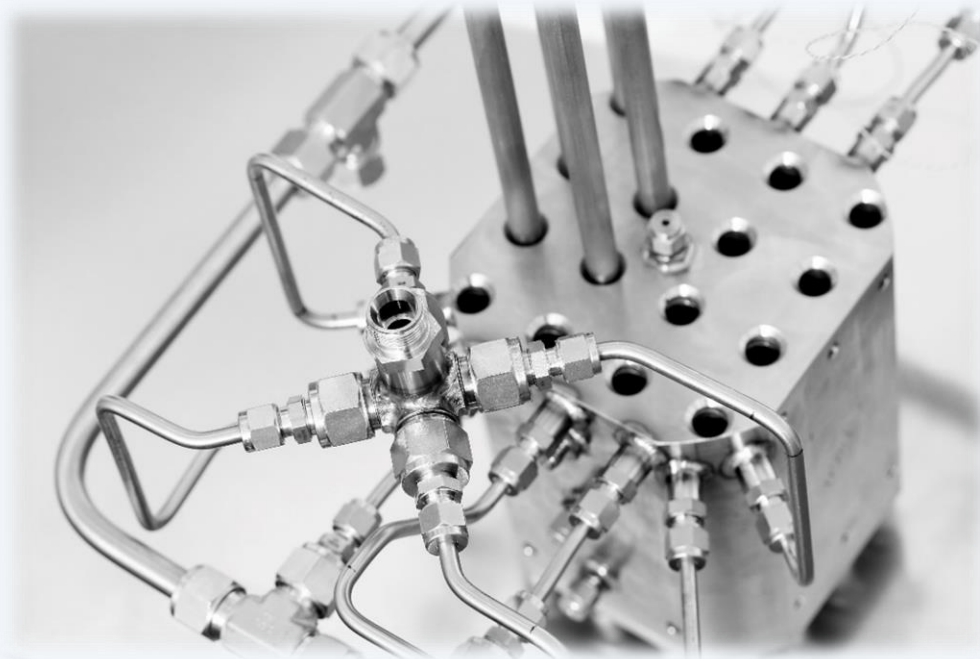


Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Energieverfahrenstechnik, 7.-8. März 2018, Frankfurt

# Heatpipe-gekühltes Reaktorkonzept für die katalytische Methanisierung in power-to-gas Anwendungen

Michael Neubert, Alexander Hauser, Marius Dillig, Jürgen Karl



Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT)  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)

Fürther Straße 244f  
90429 Nürnberg



# Gliederung

## I – Motivation

- Power-to-Gas
- Gekühlte Reaktoren

## II – Design heatpipe-gekühlter Reaktor

- Grundstruktur
- Heatpipes

## III – Experimentelle Ergebnisse

- Zweistufiger SNG Prozess
- Gasqualität und maximale Temperaturen

## IV – Zusammenfassung und Ausblick



# Speichertechnologie Power-to-Gas

I

II

III

IV

- Sektorenkopplung für zukünftige Klimaschutzziele nötig
- Power-to-Gas bietet vielfältige Nutzungsmöglichkeiten und greift auf **bestehende Gasinfrastruktur** zurück
- Erneuerbare Stromproduktion ist volatil → zukünftig **dynamische Synthesen** vorteilhaft

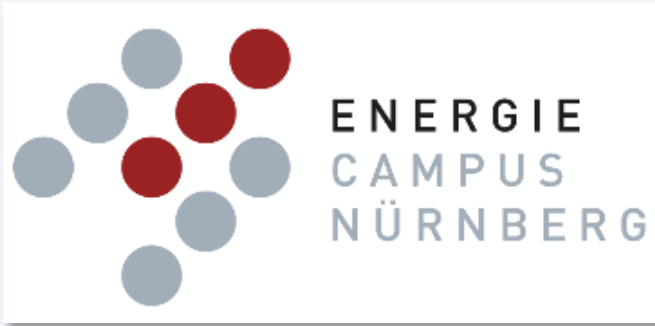


Michael Sterner und Ingo Stadler - Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration, Springer Vieweg, 2017

# Energie Campus Nürnberg (EnCN)

## Teilprojekt „Dynamische Synthesen“

- I
- II
- III
- IV

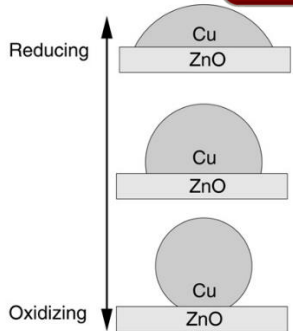


### Reaktor



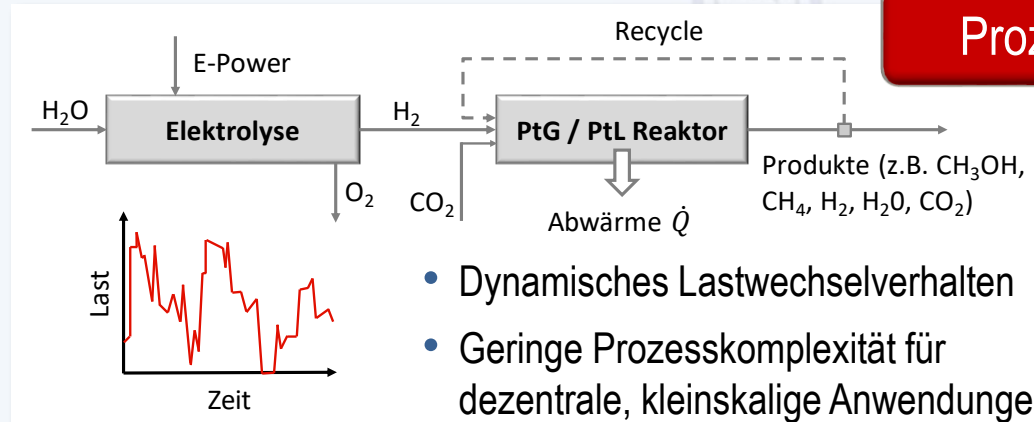
- In-situ Kühlung für Unterschreiten der adiabaten Synthesetemperatur
- Speicherung der Reaktionswärme

### Katalysator



- Degradationsmechanismen
- Benetzungs- und Lastwechselverhalten

### Prozess



- Dynamisches Lastwechselverhalten
- Geringe Prozesskomplexität für dezentrale, kleinskalige Anwendungen

# Hydrogen Intensified Methanation

I

- Bisher am Lehrstuhl hauptsächlich SNG über Vergasung/Synthesegas Pfad

II

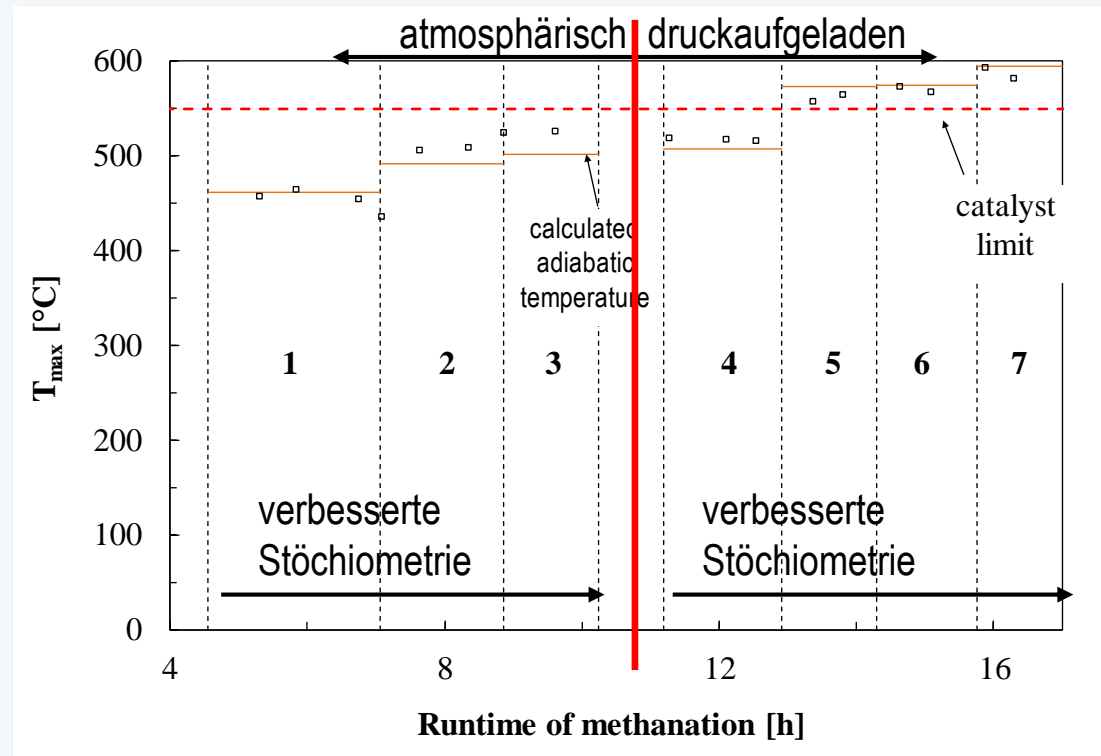
- PtG mit Biomassevergasung: Erneuerbaren Kohlenstoff im Synthesegas durch H<sub>2</sub> Zugabe vollständig nutzen und Sektorenkopplung

III

- Optimale Kohlenstoffausbeute und Wasserstoffumsatz bei stöchiometrischem Verhältnis

IV

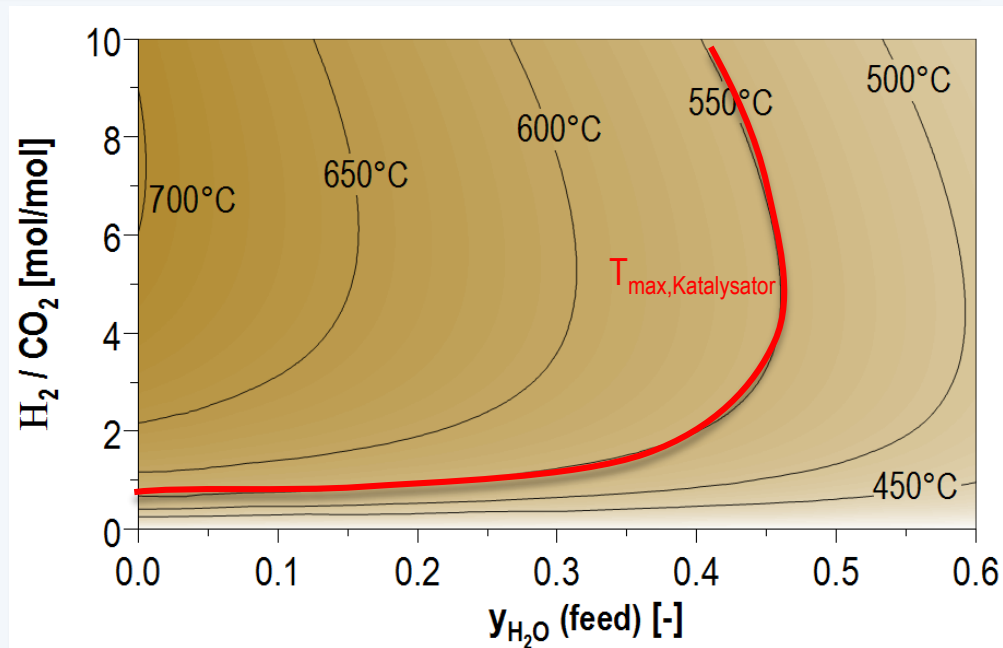
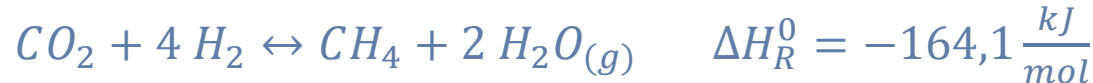
- ABER: Sehr hohe adiabate Synthesetemperaturen, die im Festbettreaktor im Experiment auch erreicht werden



J. M. Leimert, M. Neubert, P. Treiber, M. Dillig, J. Karl - Combining the Heatpipe Reformer technology with hydrogen-intensified methanation for production of synthetic natural gas, Applied Energy 217 (2018), pp. 37-46

→ Einfache „once-through“ SNG Prozesse benötigen Reaktoren mit hoher in-situ Kühlleistung

# Exothermie der Methanisierung



• Grenzfall ist Anstieg bis zur adiabaten Synthesetemperatur

- Ziel 1 von gekühlten Reaktoren: Sintern von Katalysator verhindern  
→ bei stöchiometrischem Eduktgas muss  $T_{\max}$  kleiner adiabater Synthesetemperatur sein
- Ziel 2 von gekühlten Reaktoren: Hoher Methangehalt im Produkt (= niedrige Austrittstemperatur)
- Hauptproblem bei Festbett: Geringe effektive radiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung

# Gliederung

## I – Motivation

- Power-to-Gas
- Gekühlte Reaktoren

## II – Design heatpipe-gekühlter Reaktor

- Grundstruktur
- Heatpipes

## III – Experimentelle Ergebnisse

- Zweistufiger SNG Prozess
- Gasqualität und maximale Temperaturen

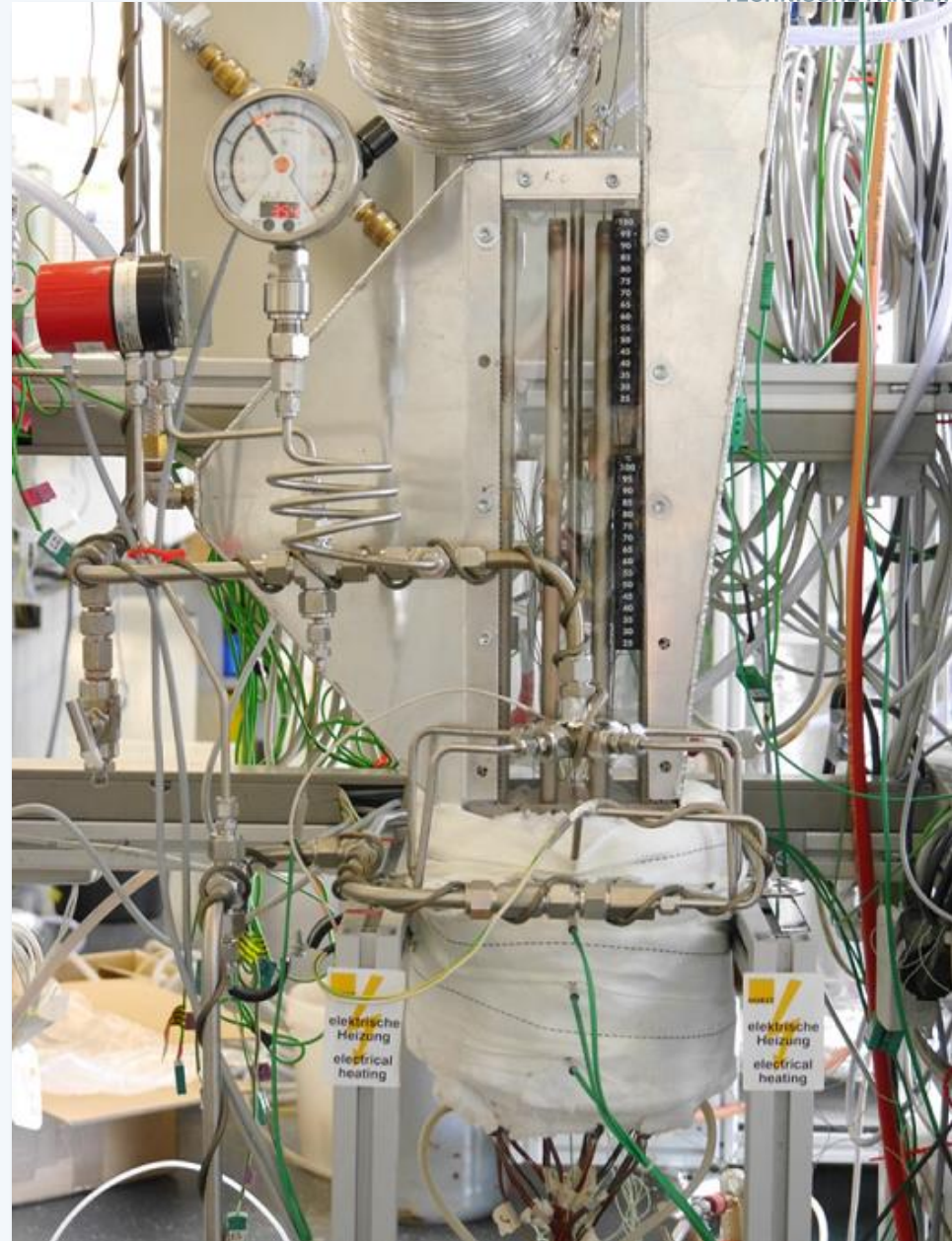
## IV – Zusammenfassung und Ausblick



# Strukturierter Reaktor

## Anforderungen

- Grundstruktur mit abwechselnden Reaktionszonen und Wärmesenken für kleine Temperaturgradienten
- Verwendung kommerzieller Katalysatoren
- Reaktionszone definiert durchströmt
- Interne Gasvorwärmung
- Gute Skalierbarkeit





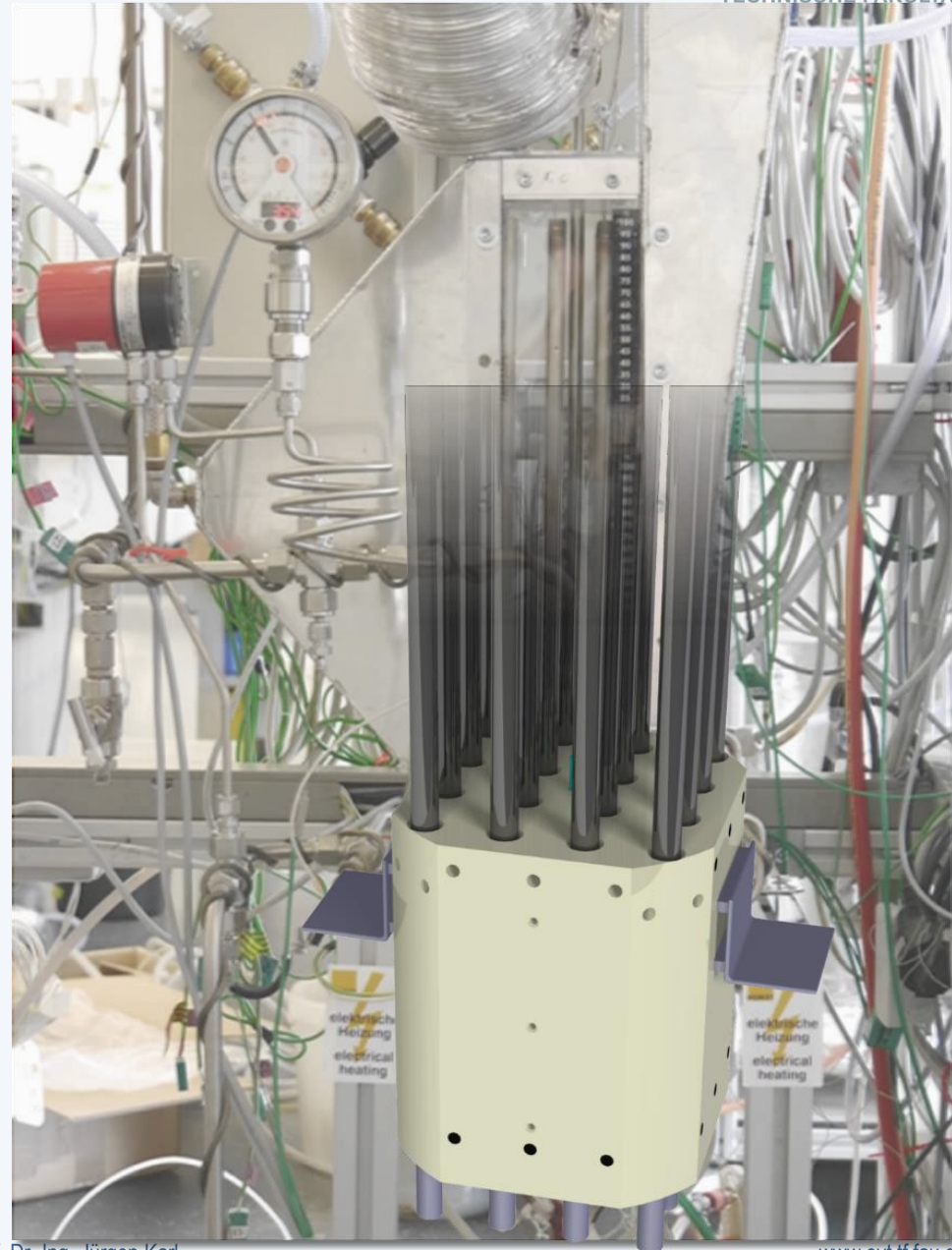
# Strukturierter Reaktor

## Anforderungen

- Grundstruktur mit abwechselnden Reaktionszonen und Wärmesenken für kleine Temperaturgradienten
- Verwendung kommerzieller Katalysatoren
- Reaktionszone definiert durchströmt
- Interne Gasvorwärmung
- Gute Skalierbarkeit

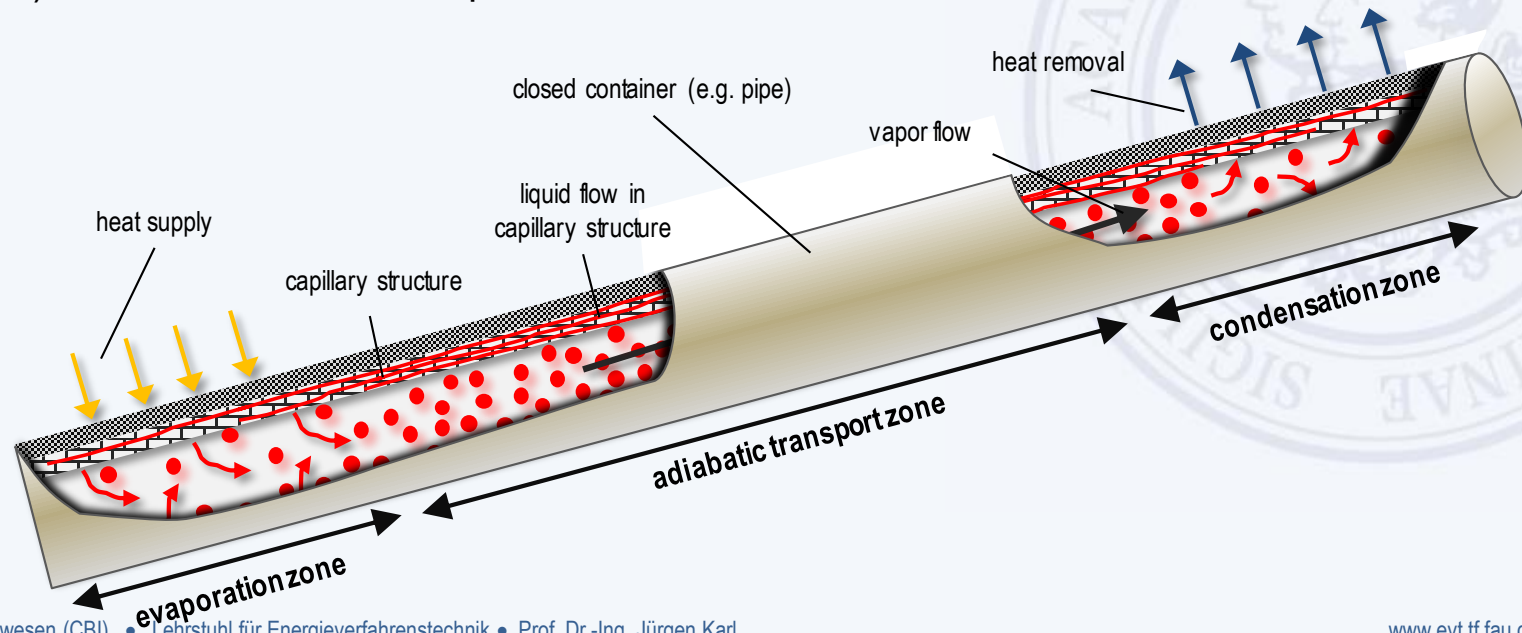
## Umsetzung für 5 kW Laborreaktor

- Edelstahlblock mit Kanälen
- 16 Heatpipes für Kühlung von Block (12x2mm, Drahtgewebe, H<sub>2</sub>O als Fluid)



# Heatpipes für Wärmeabfuhr

- Passives Bauteil zur Wärmeübertragung
- Prinzip: Übertragung der Verdampfungsenthalpie zwischen Wärmequelle und Wärmesenke in geschlossenem Zweiphasensystem
- Für Isothermisierung und Wärmetransport in Verfahrens-/Energietechnik diskutiert
  - D. Reay et al. / Applied Thermal Engineering 57 (2013)
  - H. Chaudhry et al. / Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 2249– 2259
  - J. Leimert et al. / Journal of Membrane Science (2018), Volume 548, 11-21
- (nahezu) isothermer Wärmetransport



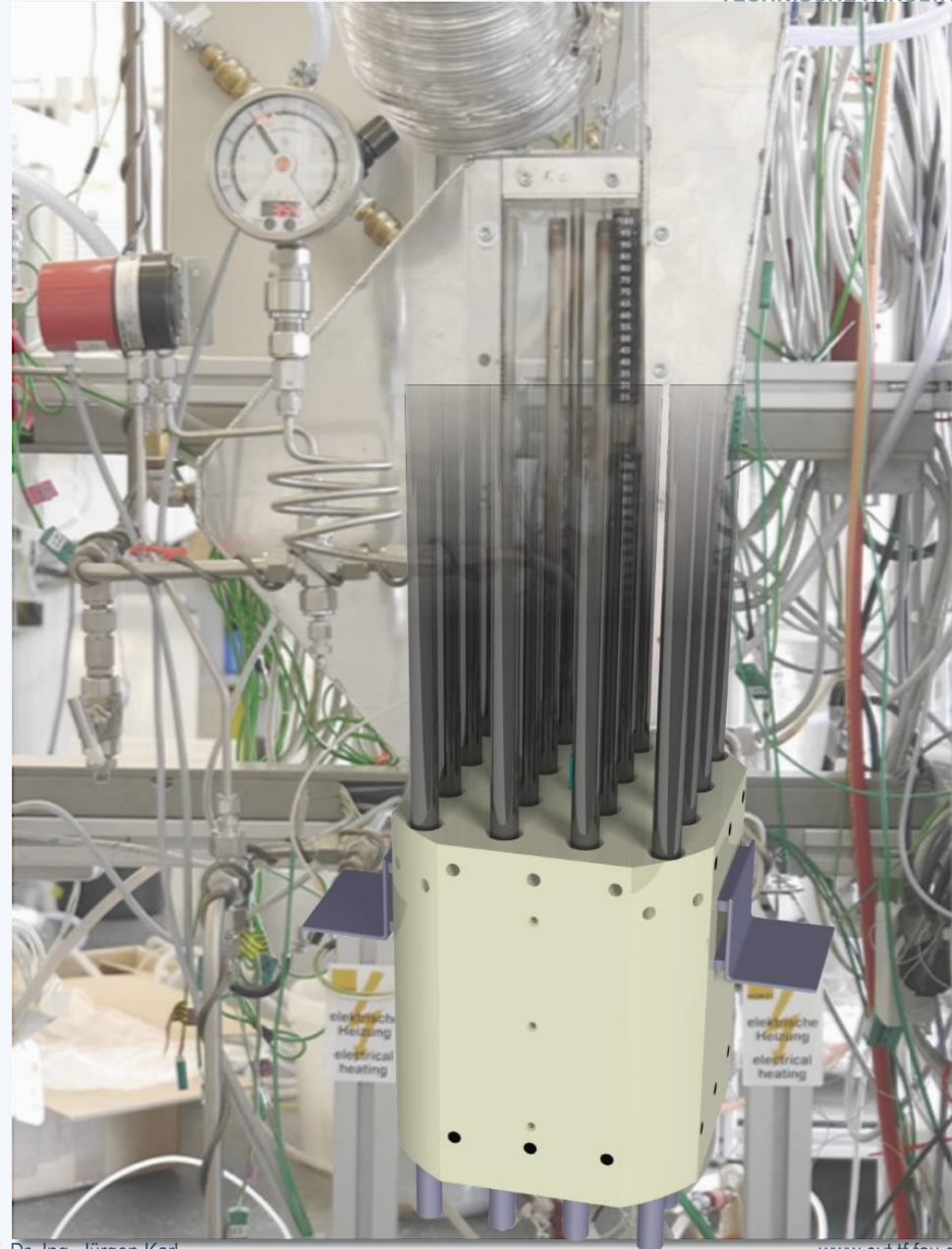
# Strukturierter Reaktor

## Anforderungen

- Grundstruktur mit abwechselnden Reaktionszonen und Wärmesenken für kleine Temperaturgradienten
- Verwendung kommerzieller Katalysatoren
- Reaktionszone definiert durchströmt
- Interne Gasvorwärmung
- Gute Skalierbarkeit

## Umsetzung für 5 kW Laborreaktor

- Edelstahlblock mit Kanälen
- 16 Heatpipes für Kühlung von Block (12x2mm, Drahtgewebe, H<sub>2</sub>O als Fluid)



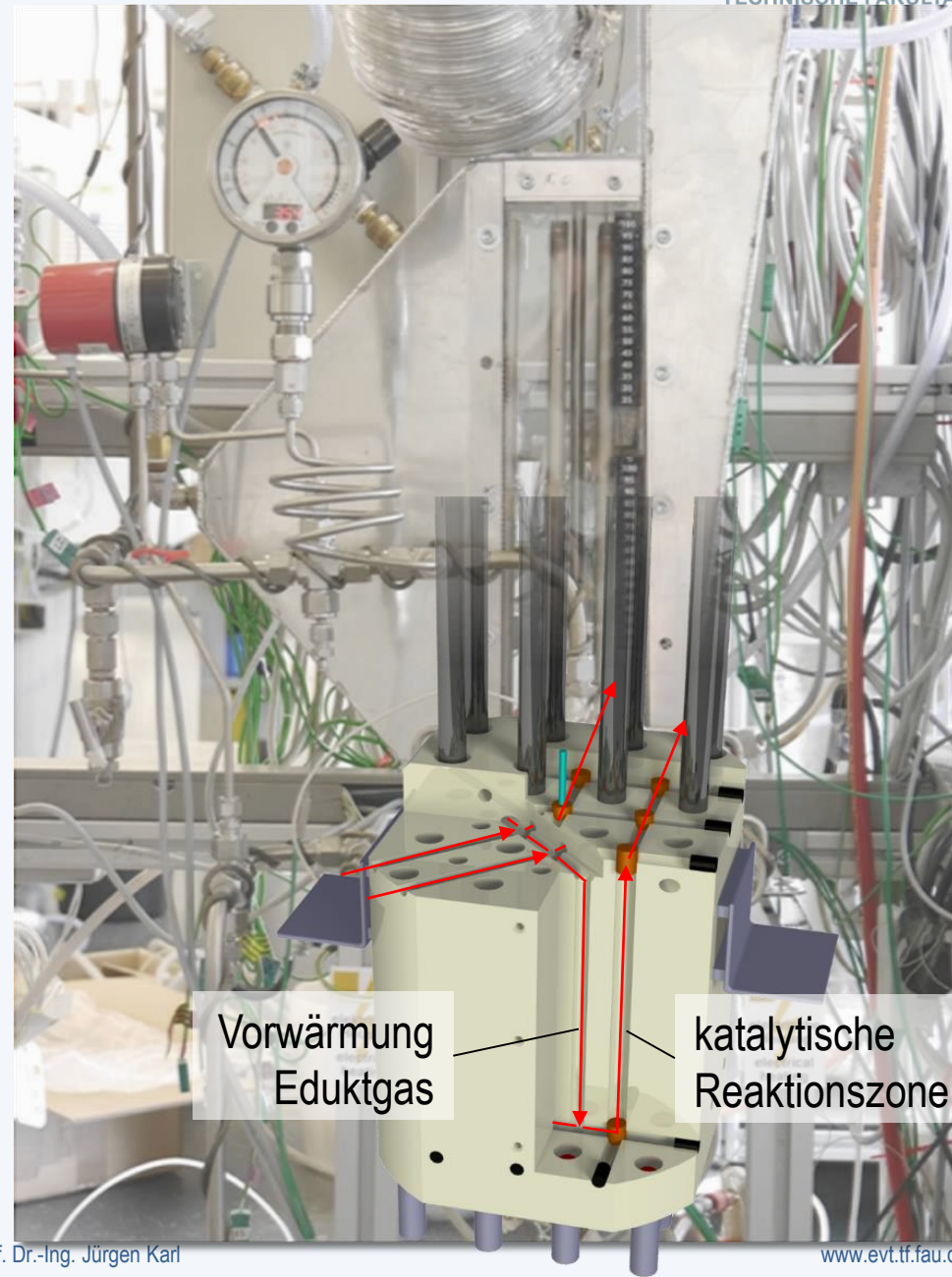
# Strukturierter Reaktor

## Anforderungen

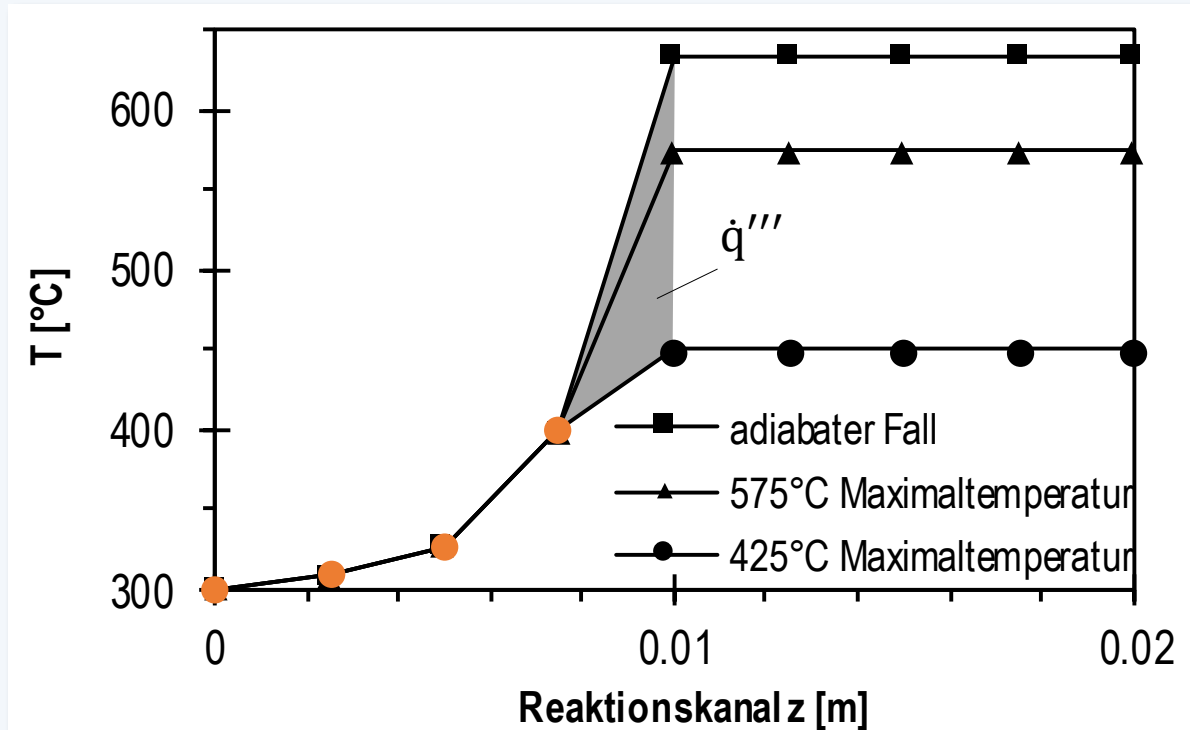
- Grundstruktur mit abwechselnden Reaktionszonen und Wärmesenken für kleine Temperaturgradienten
- Verwendung kommerzieller Katalysatoren
- Reaktionszone definiert durchströmt
- Interne Gasvorwärmung
- Gute Skalierbarkeit

## Umsetzung für 5 kW Laborreaktor

- Edelstahlblock mit Kanälen
- 16 Heatpipes für Kühlung von Block (12x2mm, Drahtgewebe, H<sub>2</sub>O als Fluid)
- 9 Reaktionskanäle (8 mm)
- 12 Kanäle interne Gaswärmung (6 mm)

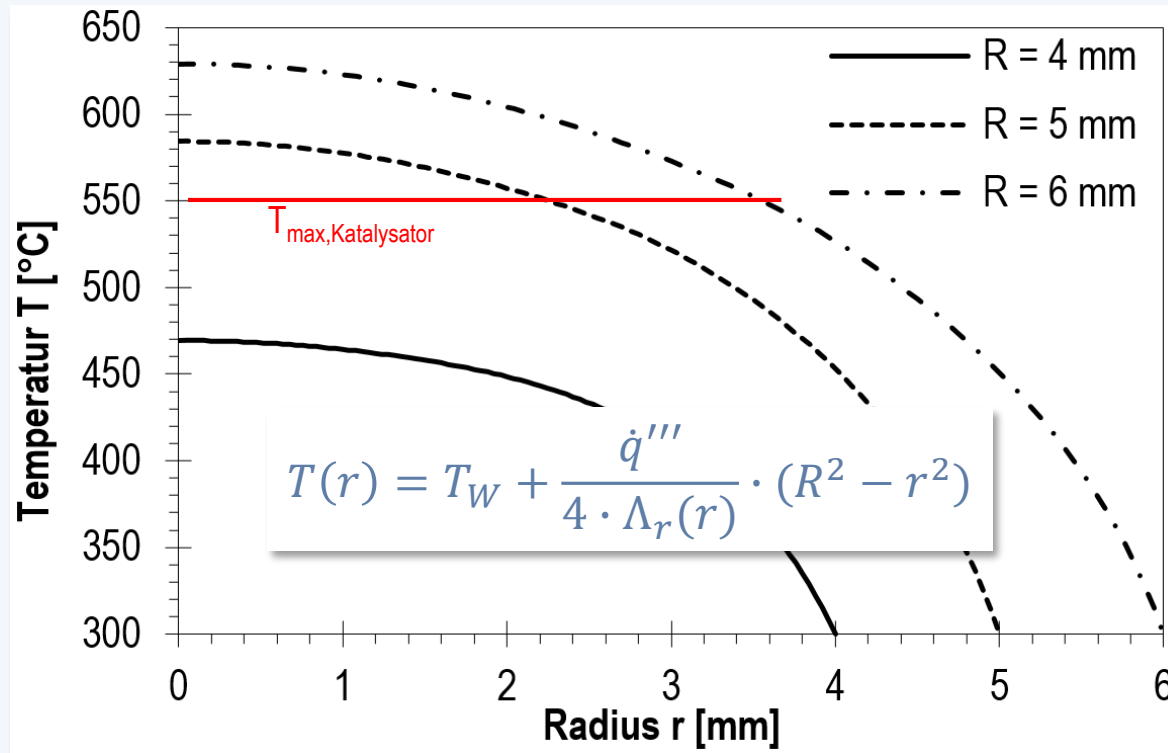


# Freigesetzte Reaktionswärme in Reaktionskanal



- 1-D Kinetik Simulation eines einzelnen Reaktionskanals mit adiabatem und aufgeprägtem Temperaturprofil liefert:
  - Wert für abzuführende Wärme in Hauptreaktionszone für  $T_{max} < T_{adiabat}$  (= sensible Wärme vom Gas + erhöhte Reaktionswärme wegen Temperaturniedrigung)
  - $\dot{q}'''$ : gemittelte abzuführende Reaktionswärme in der Hauptreaktionszone

# Radialer Temperaturgradient in Reaktionskanal



Berechnete Temperaturprofile in Hauptreaktionszone in einem Reaktionskanal für Gemisch  $\text{CO}_2$  (65%),  $\text{H}_2$  (15%),  $\text{H}_2\text{O}$  (20%) ( $T_{\text{Wand}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $p = 5$  bar, 4.7 NI/min); Stoffwerte für gemittelte Temperatur

- Radiale effektive Wärmeleitfähigkeit in Hauptreaktionszone nach  $\Lambda(r)$  Modell ( $\lambda_{\text{eff}} \sim 1 - 4 \text{ W}/(\text{m K})$ )
- → Radiales Temperaturprofil mit  $\lambda_{\text{eff}}(r)$ , das sich einstellt, wenn Wärme aus konstanter Wärmequellendichte  $\dot{q}'''$  radial nach außen bei konstanter Wandtemperatur  $T_w$  abgeführt wird
- Kritische Bedingung: Maximal 4 mm Radius für einen Reaktionskanal möglich

# Gliederung

## I – Motivation

- Power-to-Gas
- Gekühlte Reaktoren

## II – Design heatpipe-gekühlter Reaktor

- Grundstruktur
- Heatpipes

## III – Experimentelle Ergebnisse

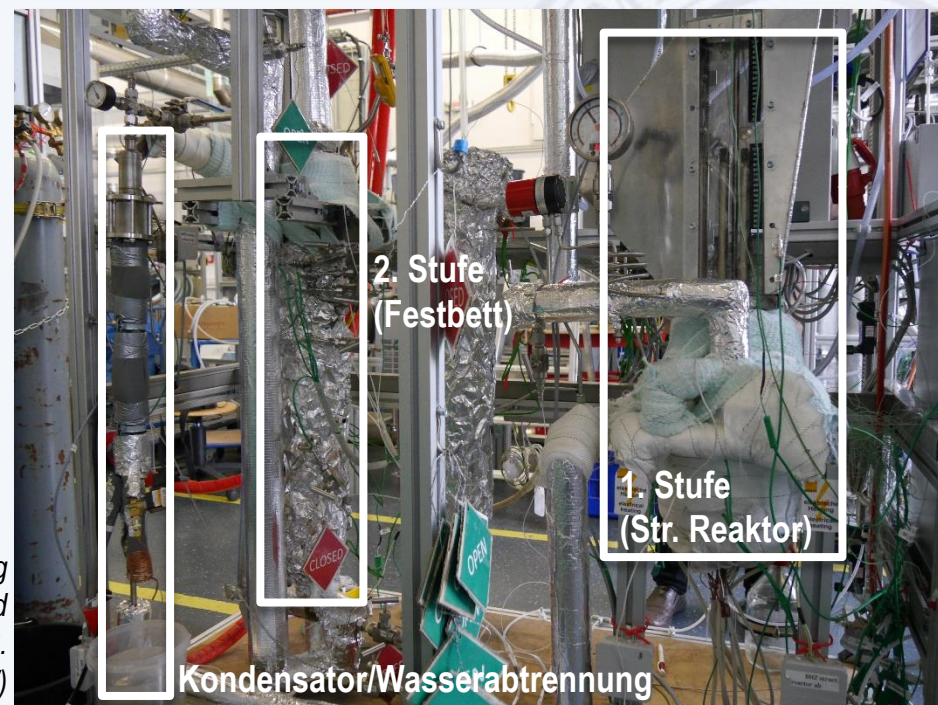
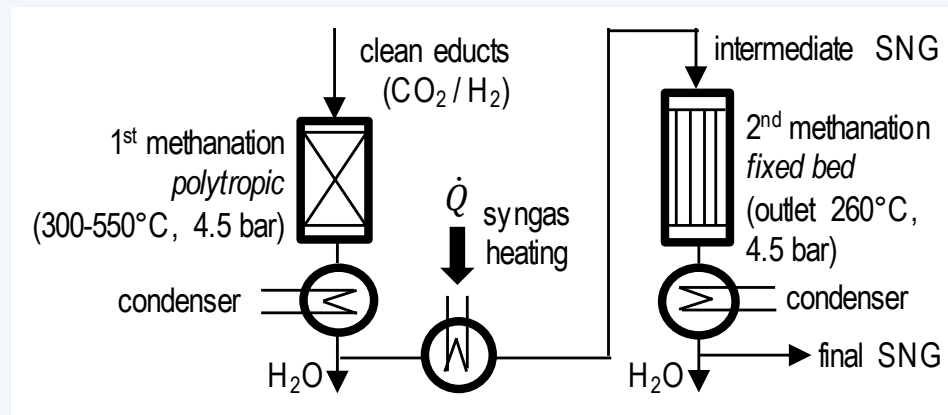
- Zweistufiger SNG Prozess
- Gasqualität und maximale Temperaturen

## IV – Zusammenfassung und Ausblick



# Zweistufiger SNG Prozess

- Strukturierter Reaktor mit hoher Kühlleistung als erste Reaktionsstufe (Austritt  $\sim 260^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{max}} 550^\circ\text{C}$ )
- Festbettreaktor für vollständige Ausbeute als zweite Reaktionsstufe (Austritt  $\sim 260^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{max}} 404^\circ\text{C}$ )
- Wasserabtrennung verschiebt GGW in zweiter Stufe zu  $\text{CH}_4$
- Blasensäule mit automatischer Füllstandsüberwachung zwischen Strukturierem Reaktor (1. Stufe) und Festbettreaktor (2. Stufe); ca.  $9\text{-}11^\circ\text{C}$  Wassertemperatur

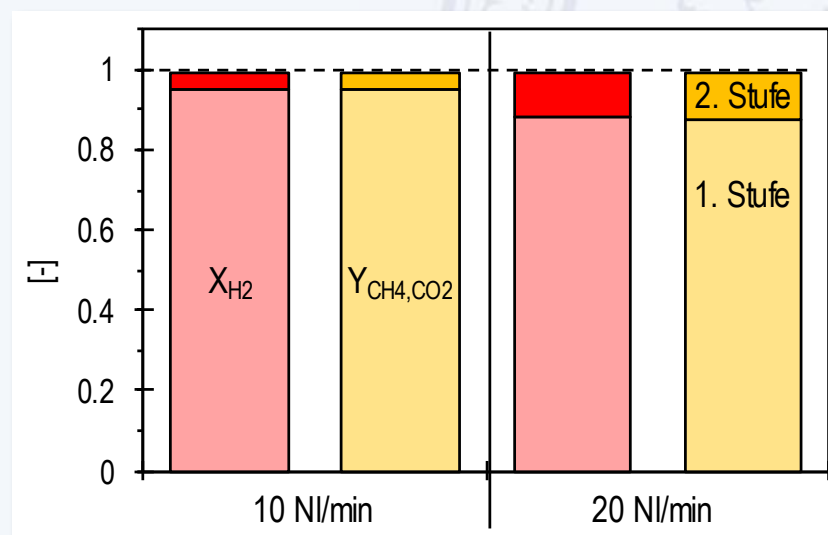
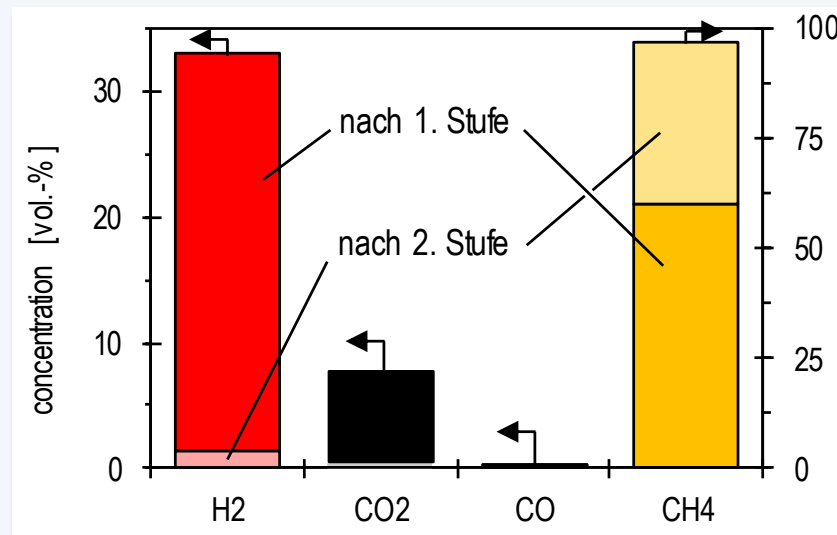


Laboranlage für zweistufige Methanisierung mit synthetischer Gasmischung und Wasserabtrennung zwischen 1. und 2. Reaktionsstufe (Auslegungsgröße  $\sim 5\text{ kW}$ )



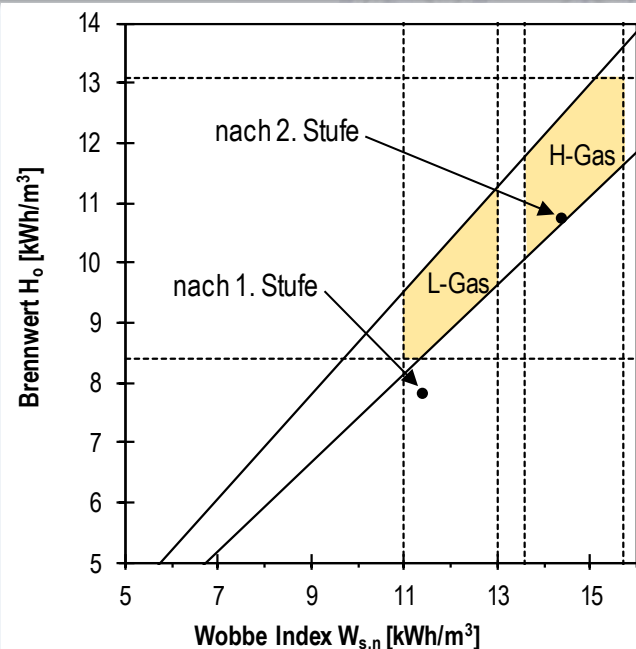
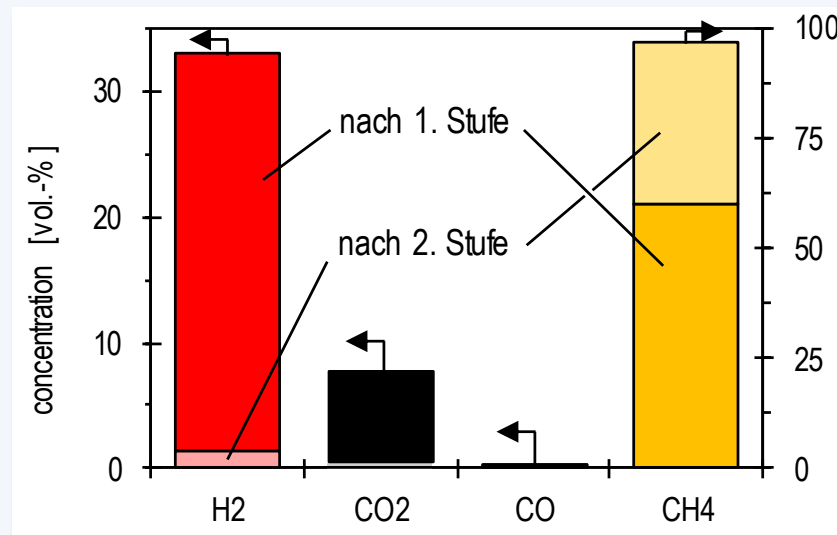
# Zweistufiger SNG Prozess

- 20 NI/min stöchiometrische Eduktgasmischung aus  $\text{CO}_2 / \text{H}_2$  (kein  $\text{N}_2$ )
- Kein GGW im strukturierten Reaktor (GHSV  $\sim 22500 \text{ h}^{-1}$ )
- $Y_{\text{CH}_4, \text{CO}_2}$  und  $X_{\text{H}_2}$  von Prozess  $> 99\%$  (Selektivität zu  $\text{CH}_4 \sim 1$  – mit sauberen Flaschengasen ...)



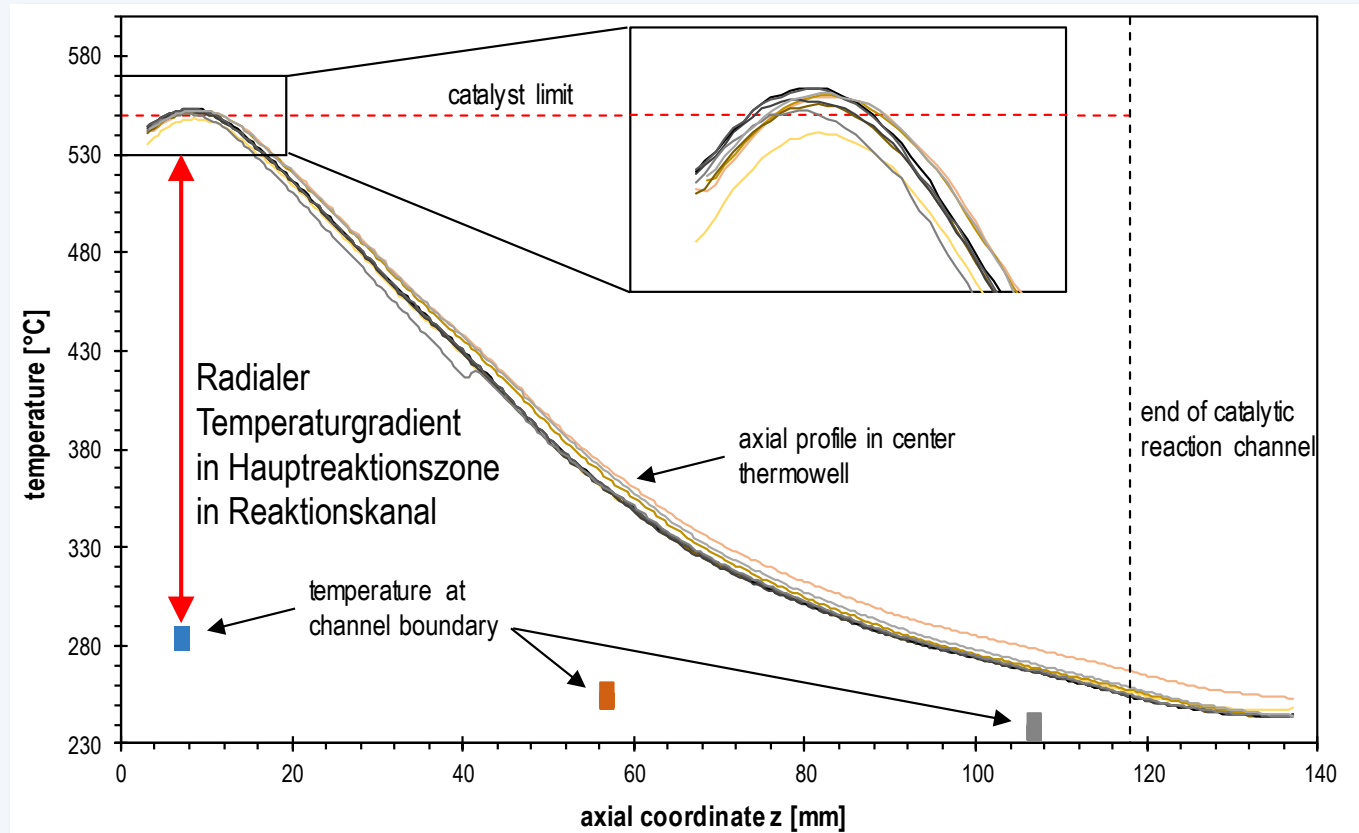
# Zweistufiger SNG Prozess

- 20 NI/min stöchiometrische Eduktgasmischung aus  $\text{CO}_2 / \text{H}_2$  (kein  $\text{N}_2$ )
- Kein GGW im strukturierten Reaktor (GHSV  $\sim 22500 \text{ h}^{-1}$ )
- $Y_{\text{CH}_4, \text{CO}_2}$  und  $X_{\text{H}_2}$  von Prozess  $> 99\%$  (Selektivität zu  $\text{CH}_4 \sim 1$  – mit sauberen Flaschengasen ...)
- Wobbe-Index und Brennwert für H-Gas nach DVGW G-260 nach zweiter Reaktionsstufe



# Temperaturen Strukturierter Reaktor (1. Stufe)

- Axiales Temperaturprofil in Mitte von zentralem Reaktionskanal
- Messstellen auf verschiedenen Höhen am Rand von Reaktionskanälen



Axiales Temperaturprofil in zentralem Reaktionskanal für stöchiometrisches Gemisch  $\text{CO}_2$  (4 NI/min) /  $\text{H}_2$  (16 NI/min) ( $T_{in,channel} \sim 270\text{-}300^\circ\text{C}$ ,  $T_{in,reactor} \sim 20^\circ\text{C}$ ,  $p = 4.5 \text{ bar}$ ,  $\text{GHSV } 22500 \text{ h}^{-1}$ )

→ Maximal gemessene Temperatur deutlich kleiner als adiabate Synthesetemperatur ( $\sim 680^\circ\text{C}$ )

# Gliederung

## I – Motivation

- Power-to-Gas
- Gekühlte Reaktoren

## II – Design heatpipe-gekühlter Reaktor

- Grundstruktur
- Heatpipes

## III – Experimentelle Ergebnisse

- Zweistufiger SNG Prozess
- Gasqualität und maximale Temperaturen

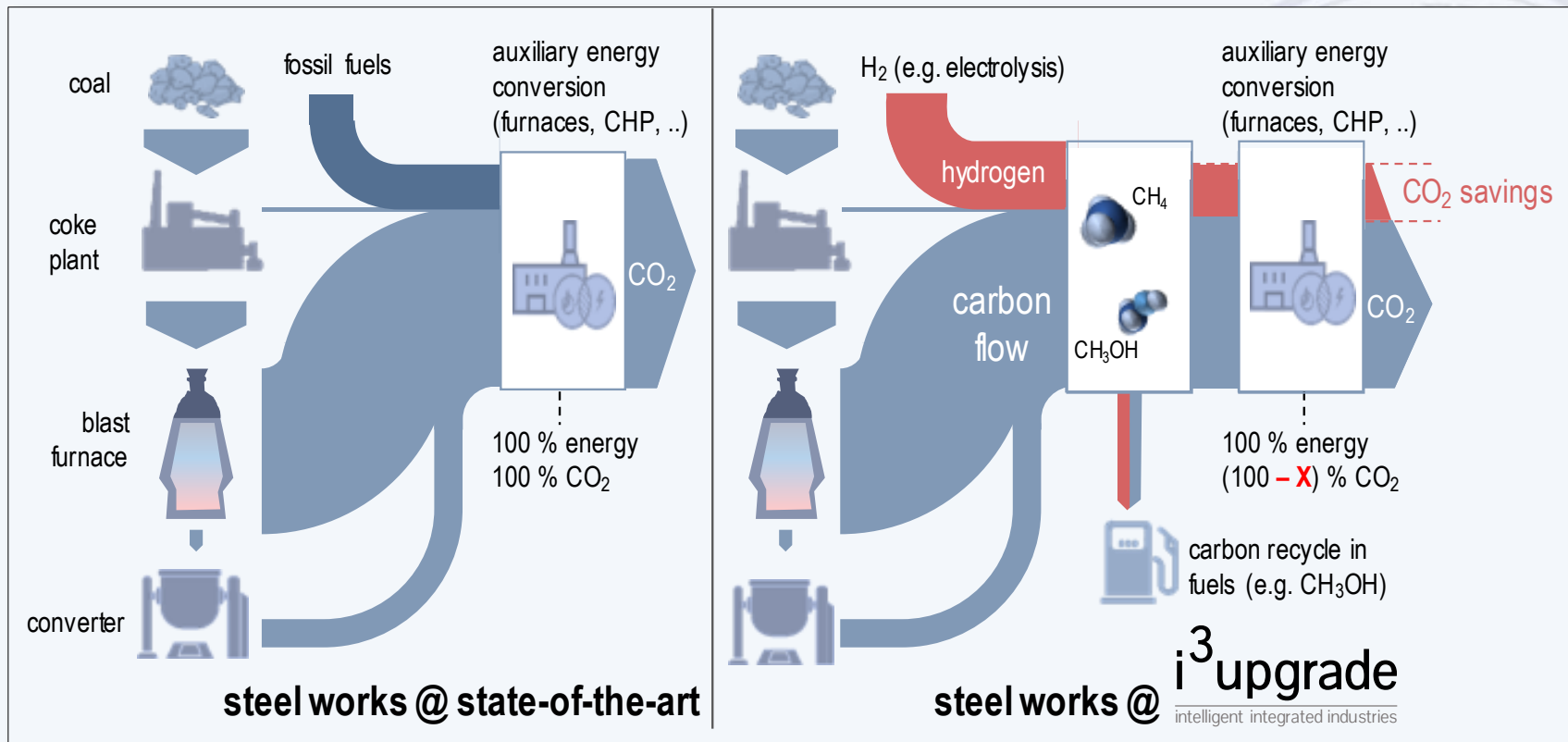
## IV – Zusammenfassung und Ausblick



# Ausblick – EU Projekt $i^3$ upgrade

intelligent integrated industries

- Wiederverwendung und Aufwertung des fossilen Kohlenstoffs in Kuppelgasen
- Integration von dynamischen Synthesen (Methanisierung, Methanolsynthese) in Stahlwerk in Kombination mit (erneuerbarem) Wasserstoff
- Prozessregelstrategien für dynamische Synthesen mit integriertem „Dispatcher-Tool“



# Ausblick – EU Projekt $i^3$ upgrade

intelligent integrated industries

- 9 europäische Partner
- Geplante Laufzeit: 1. Juni 2018 – 30.11.2021
- Fördermittelgeber: RFCS – TGC2
- Projektvolumen: 3.3 Mio €



# Zusammenfassung und Ausblick

- Reaktorkonzept: Metallblock mit Reaktionskanälen, Heatpipes zur Kühlung, Kanäle für interne Gasvorwärmung
- Maximal gemessene Temperaturen im Experiment deutlich ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) unter  $T_{\text{adiabat}}$
- Zweistufiges Konzept mit Kondensatabscheidung für einspeisefähiges SNG in „once-through“ Prozess

## Ausblick

- Experimentelle Untersuchung von dynamischem Reaktorverhalten im Rahmen von Energie Campus Nürnberg
- Fortführung und up-scale im EU projekt i<sup>3</sup>upgrade

**Invitation to the 4th Nuremberg Workshop**  
**Methanation and 2nd Generation Fuels**  
 Chair of Energy Process Engineering  
 Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg  
 Nuremberg, 24th - 25th May 2018

**Thursday, May 24th**

**1. Session: Second Generation Fundamentals and Ammonia for energy storage**

- 9:30 Registration
- 10:00 Welcome address
- 10:15 100 years of Methanation
- 11:00 Ammonia for energy storage: Current activities at thyssenkrupp Industrial Solutions
- 11:30 Use of agricultural residues for production of biofuels and platform chemicals

**Lunch break**

- 13:30 Diversity and Potential of archaeal Microorganisms for the biological Methanation
- 14:00 Opportunities and challenges of synfuels

**2. Session: Hydrogen and Carbon-Sources**

- 14:30 Fuels and Chemicals from the Sun and Air - pilot test experiences

**Coffee break**

- 15:30 Dynamic production and use of hydrogen in reversible SOEC/SOFC systems
- 16:00 Upgrade of CO<sub>2</sub> streams from biogas plants
- 16:30 GoBiGas - technical success or fiasko

**3. Session: Methanation and 2nd Generation Fuels**

- 11:30 Latest News from the audience

**Lunch break**

**4. Session: Industrial Integration and Commercial Perspectives**

- 13:30 Thermochemical Synthesis Fuels Research in California - An Overview of Current Topics at UCSD, UCD, and West Biofuels
- 14:00 Validation of a methanation model for bio-SNG production from plasma assisted waste gasification

**Coffee break**

- 15:00 Combined Power-to-Gas and biomass gasification integrated to a steel plant
- 15:30 Progress in Methanol Synthesis Technology

**Sightseeing tour in the historic city center of Nuremberg**  
**Conference Dinner**

**Speakers and Affiliations:**  
 B. Hal Den  
 Ö. Yil thyse Industr German  
 S. Max Clariant,  
 H. Huber University Regensburg, Germany  
 F. Müller-Langer DBFZ, Germany  
 P. Simell VTT, Finland  
 M. Dillig FAU Erlangen-Nürnberg, Germany  
 T. Schildhauer PSI, Switzerland  
 M. Seemann Chalmers University, Sweden  
 H. Freund FAU Erlangen-Nürnberg, Germany  
 E. Chauvin ATMOSTAT, France  
 L. Rachbauer Bioenergy2020+, Austria  
 M. Long University of California, Davis, USA  
 M. Materazzi, University College London, United Kingdom  
 M. Lehner Montanuniversität Leoben, Austria  
 T. Schu...