

Jahrestreffen der ProcessNet Fachgruppe Hochtemperaturtechnik, 02.-03. April 2019

Methanisierung von kohlenstoffreichen Kuppelgasen der Stahlindustrie – das Projekt i³upgrade



Alexander Hauser, M. Sc.
Dipl.-Ing. Michael Neubert
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Fürther Str. 244f, 90429 Nürnberg
Phone: +49 911 5302 9029
Fax: +49 911 5302 9030
Email: alexander.hauser@fau.de

Agenda

- Motivation
- Das Projekt i³upgrade
 - Projektziel
 - Eckdaten
- Grundlagen und Definitionen der Methanisierung von Stahlwerksgasen
- Voruntersuchungen
- Experimente
 - Reaktor- und Anlagenkonzept
 - Versuchsergebnisse der H₂-intensivierten BFG-Methanisierung
- Zusammenfassung und Ausblick



CO₂-Emissionen im integrierten Stahlwerk

Motivation

- Prozessbedingt fallen energie- und kohlenstoffreiche Nebenproduktgase an
 - Thermodynamisches Optimum der Prozessführung bereits erreicht
 - Werden heutzutage intern thermisch verwertet
 - Reichen jedoch nicht, um Energiebedarf zu decken → zusätzliche fossile Brennstoffe notwendig

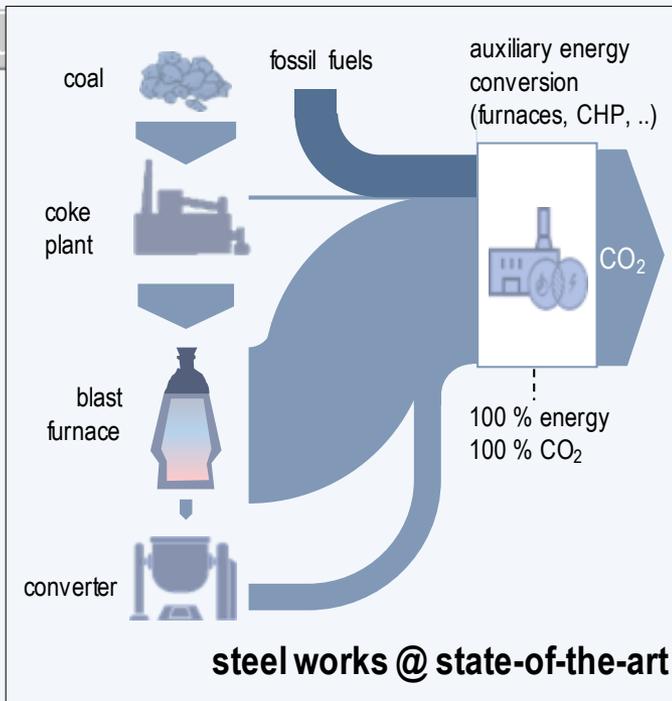
i³upgrade

Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

Au

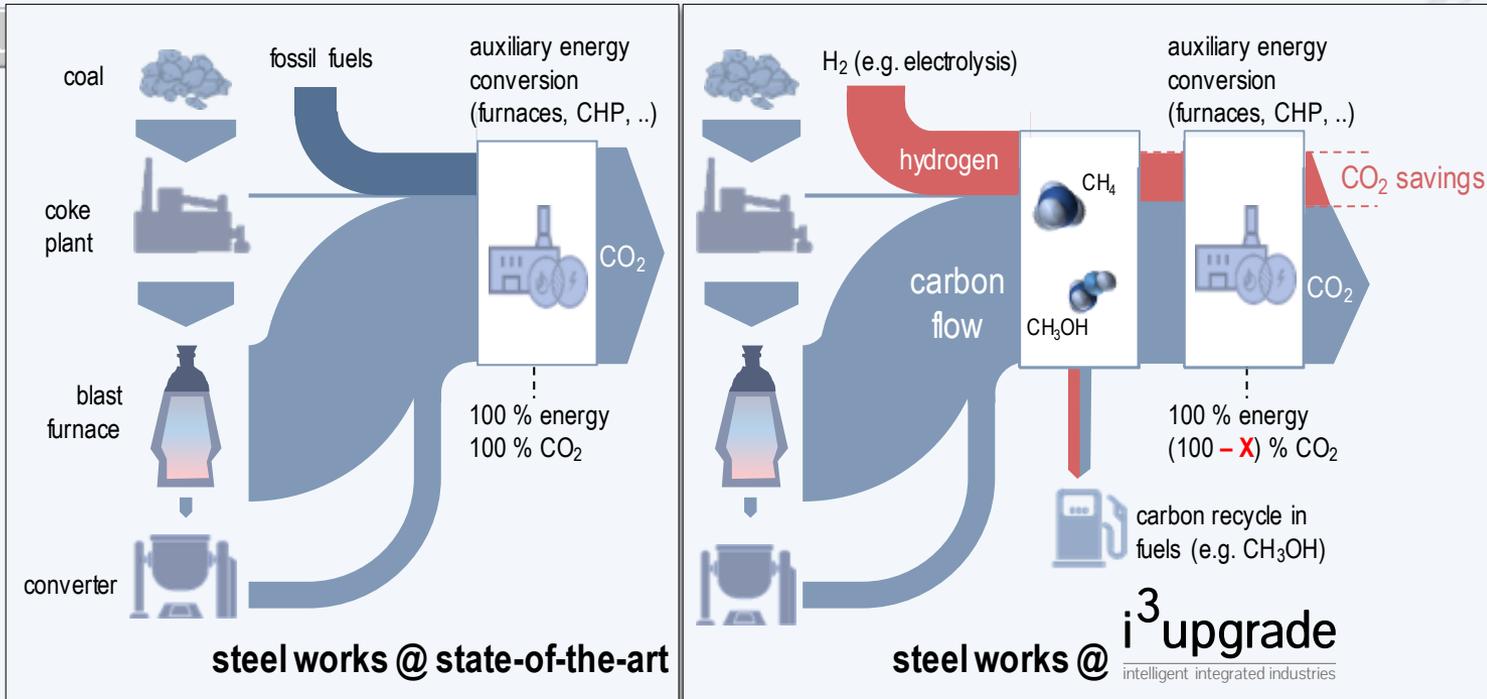


- 27 – 30 % der gesamten industriellen CO₂-Emissionen stammen aus Stahlwerken^(1,2)
- Das entspricht 5 – 6 % der gesamten anthropogenen CO₂-Emissionen^(1,2)
- Ziel: Eingliederung erneuerbarer Energien in den Stahlherstellungsprozess und dadurch Verringerung der CO₂-Emissionen

Projektziel (1)

- Motivation
- i³upgrade**
- Grundlagen
- Voruntersuch.
- Experimente

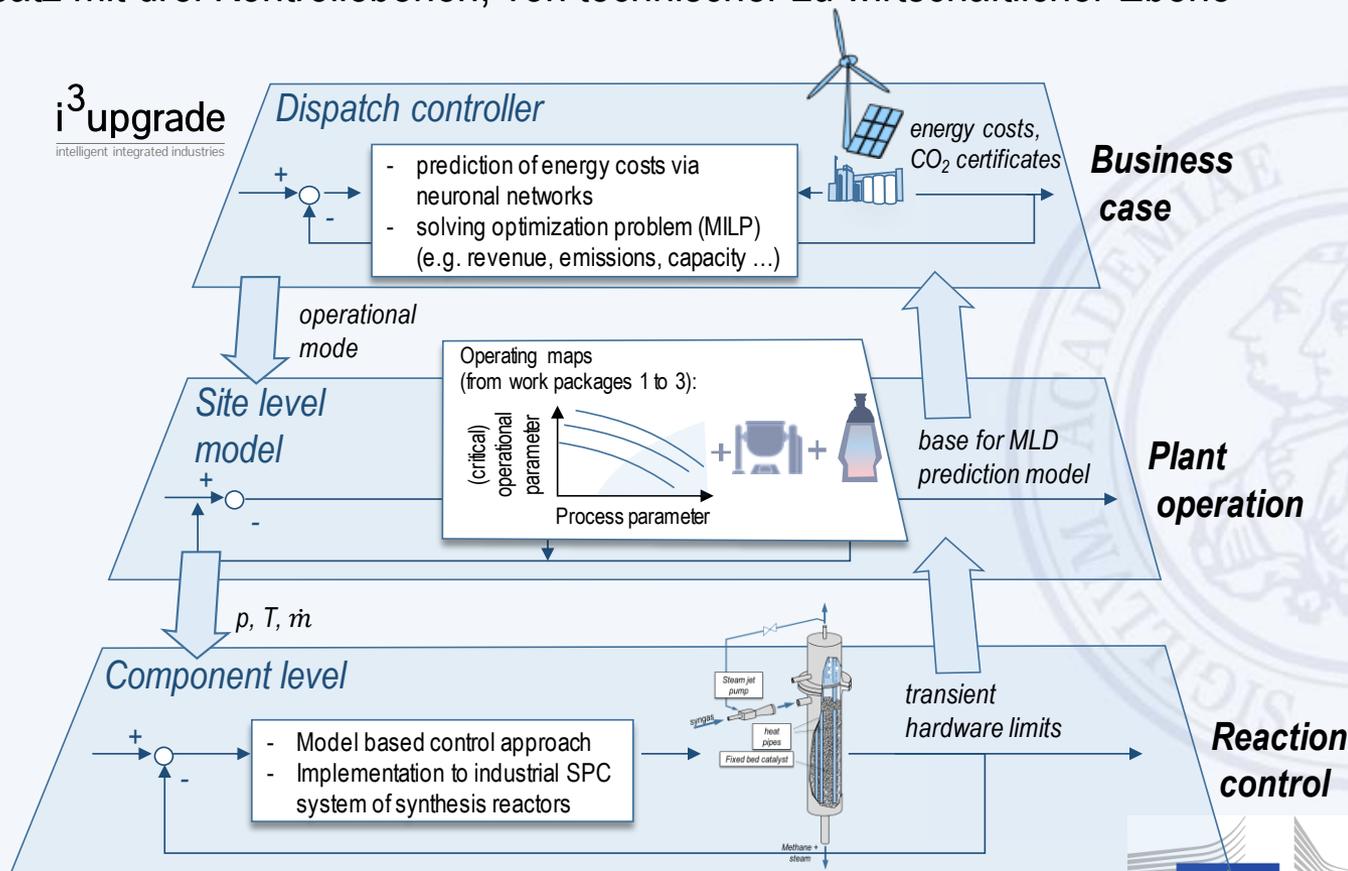
- Ziel: Eingliederung erneuerbarer Energien in den Stahlherstellungsprozess und dadurch Verringerung der CO₂-Emissionen
- Eingliederung ohne Eingriff in den Stahlherstellungsprozess an sich
- Integration dynamischer Synthesen (Methan, Methanol) in ein integriertes Stahlwerk in Kombination mit (erneuerbarem) Wasserstoff



Projektziel (2)

- Motivation
- i³upgrade**
- Grundlagen
- Voruntersuch.
- Experimente
- Ausblick

- Intelligente Prozessregelstrategie für dynamischen Betrieb mit integriertem Dispatcher-Tool
- Ansatz mit drei Kontrollebenen, von technischer zu wirtschaftlicher Ebene



Eckdaten

Motivation

i³upgrade

Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

Ausblick

- Laufzeit: 1. Juni 2018 bis 30. November 2021; 42 Monate
- Gesamtbudget: 3.3 Mio. €
- Projektverwaltung: Europäische Kommission
- Förderung: Research Fund for Coal and Steel (RFCS) (Grant Agreement Nr. 800659)
- Konsortium: acht europäische Partner



Methanisierung – Reaktionssystem und Definitionen

Motivation

- Reaktionssystem aus CO- und CO₂-Methanisierung und Wassergas-Shift-Reaktion
- Kohlenstoffbildung durch Boudouard-Gleichgewicht möglich

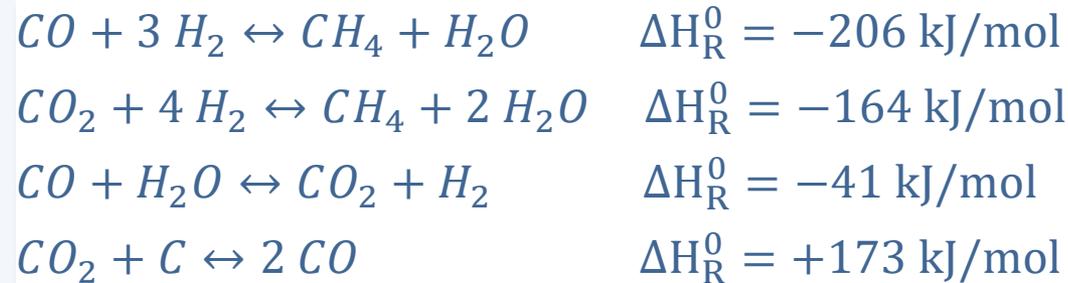
i³upgrade

Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

Ausblick



- Wasserstoffstöchiometrie:

$$\sigma_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{4 \dot{n}_{CO_2} + 3 \dot{n}_{CO}} \quad (= 1 \text{ bei stöchiometrischen Verhältnissen})$$

- Wasserstoffumsatz:

$$X_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,0} - \dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2,0}}$$

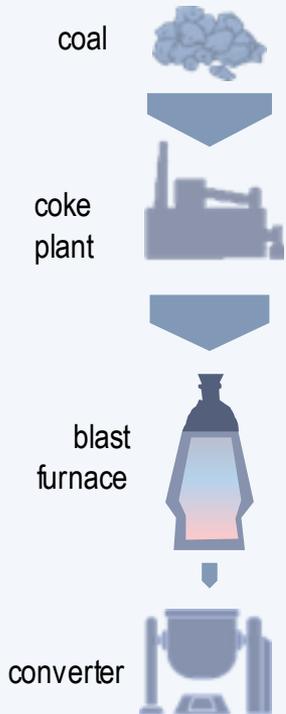
- Methanausbeute:

$$Y_{CH_4, CO_x} = \frac{\dot{n}_{CH_4} - \dot{n}_{CH_4,0}}{\dot{n}_{CO_2,0} + \dot{n}_{CO,0}}$$

Kuppelgase des Stahlwerksprozesses

- Motivation
- i³upgrade
- Grundlagen**
- Voruntersuch.

- 3 Prozessschritte mit energie- und kohlenstoffreichen Nebenproduktgasen
 - Koksherstellung in der Kokerei → Koksofengas (COG); max. 65 000 Nm³/h⁽³⁾
 - Roheisenherstellung im Hochofen → Gichtgas (BFG); max. 800 000 Nm³/h⁽³⁾
 - Stahlherstellung im Konverter → Konvertergas (BOFG / CG); max. 75 000 Nm³/h⁽³⁾
- BFG und BOFG enthalten hohen Anteil an Kohlenstoffspezies
- → dienen als Kohlenstoffquelle für die wasserstoffintensierte Methansynthese

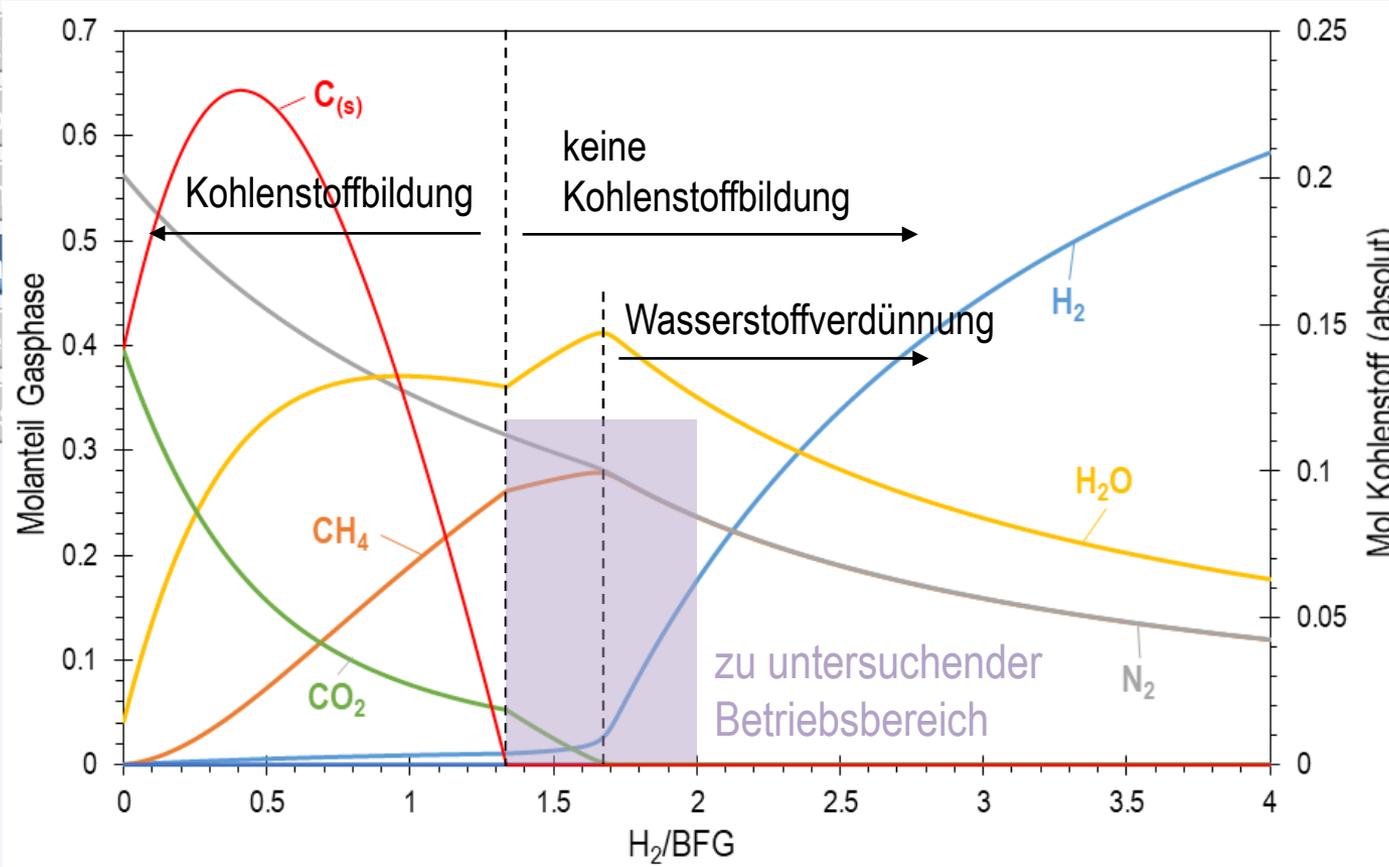


[Vol.-%] ⁽⁴⁾	N ₂	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m
COG	3.8	3.2	4.6	21.4	48.9	1.9
BFG	51.0	21.0	23.0	-	4.5	-
BOFG / CG	15.5	17.2	60.9	0.1	4.3	-

⁽³⁾ voestalpine Stahl GmbH: In Energiekennzahlen Standort Linz – GJ 2015, Linz (2015)

⁽⁴⁾ Ungewichtete Mittelwerte nach: R. Remus et al., Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, 2013.

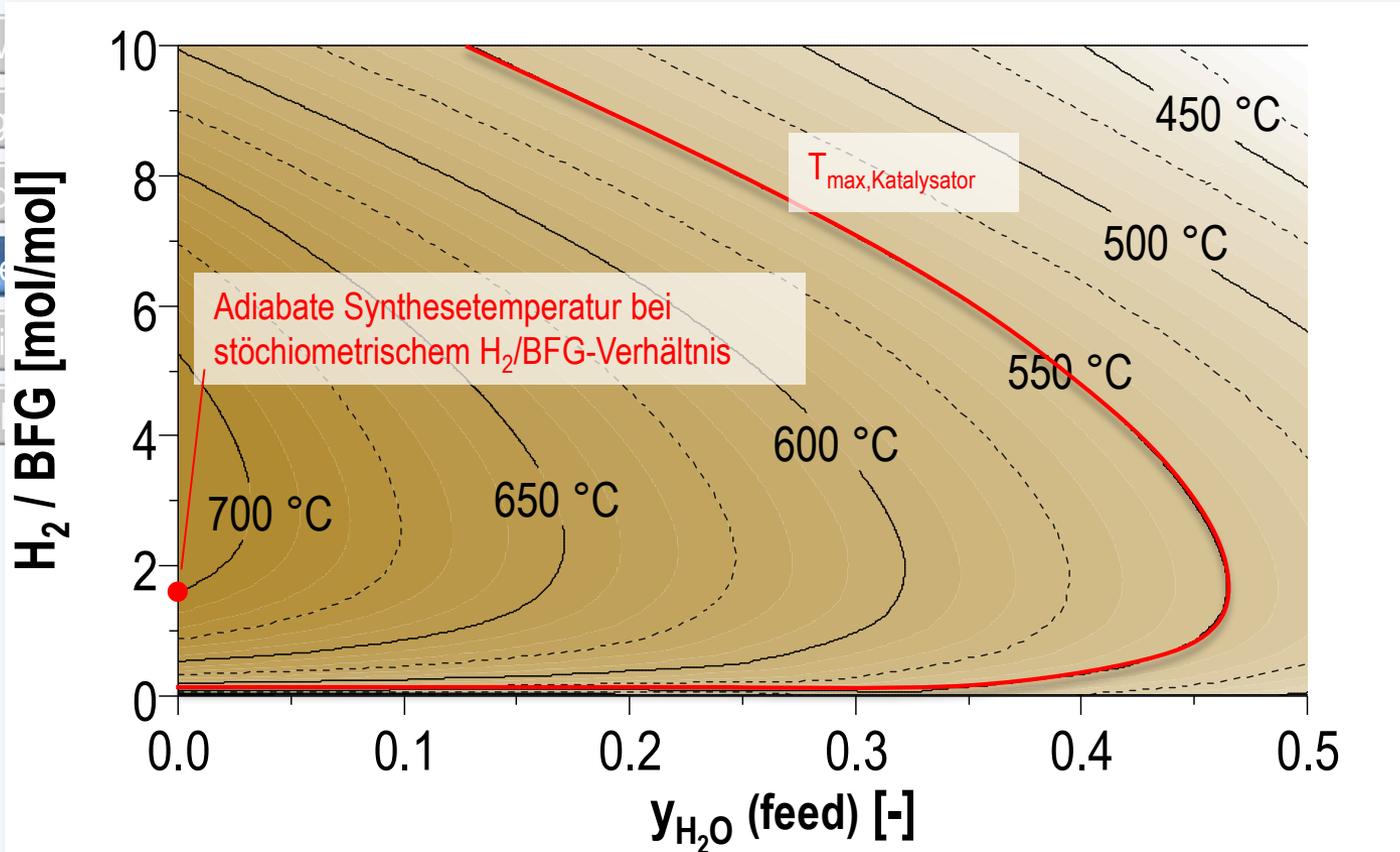
Betriebsbereich der H₂-intensivierten BFG-Methanisierung



Variation des
H₂/BFG-Verhältnisses für
T = 270 °C, p = 4 bar;
Gleichgewichtsberechnung
in FactSage™

- Betriebsbereich begrenzt durch: - Kohlenstoffbildung im unterstöchiometrischen Bereich
- Wasserstoffverdünnung im überstöchiometrischen Bereich

Berechnung der adiabaten Synthesetemperaturen



Adiabate Synthesetemperatur für Gemisch aus BFG, H₂, H₂O
($T_{\text{in}} = 300 \text{ °C}$, $p = 4 \text{ bar}$);
AspenPlus®-Simulation

- Problem: T_{ad} bei stöchiometrischem H₂/BFG-Verhältnis $\gg T_{\text{max, Katalysator}}$ (ca. 150 K)
- Lösungsansätze:
 - Zugabe von Dampf zur Temperaturkontrolle; vermindert Umsatz
 - Nicht adiabater Reaktor mit geeignetem Design und Kühlkonzept zur Temperaturkontrolle

Reaktor- und Anlagenkonzept

Motivation

Strukturierter Festbettreaktor

i³upgrade

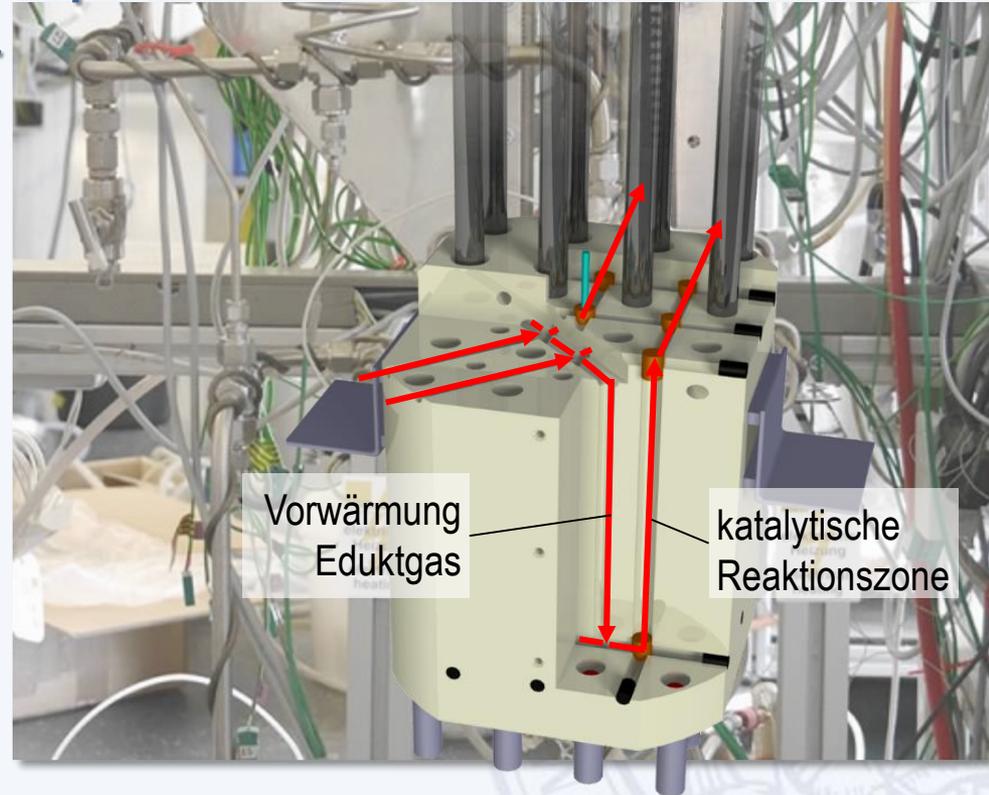
- Abwechselnde Reaktionszonen und Wärmesenken
- Verwendung kommerzieller Katalysatoren
- Interne Gasvorwärmung
- Wärmeabfuhr durch Heatpipes

Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

Ausblick



Wärmeabfuhr durch Heatpipes

Motivation

i³upgrade

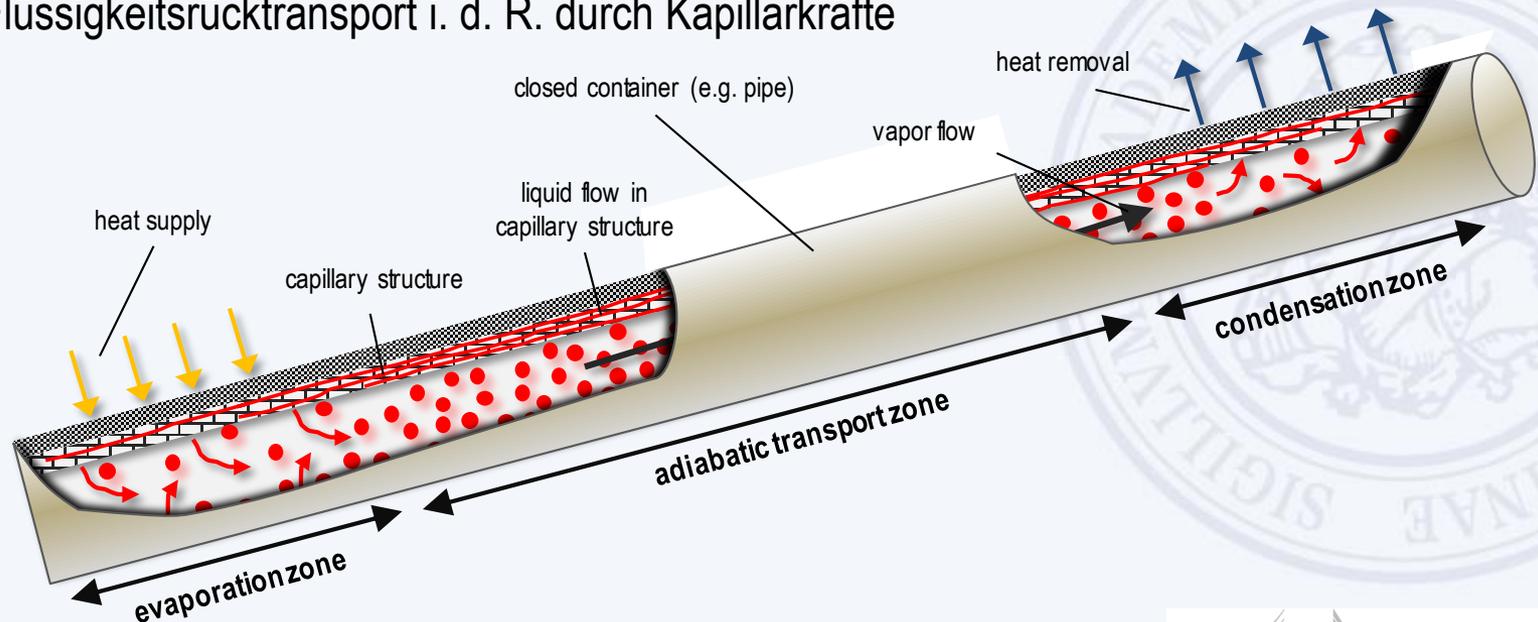
Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

Ausblick

- Passives Bauteil zur Wärmeübertragung
- Transport hoher Leistungsdichten über große Distanzen bei geringer Temperaturdifferenz
- Prinzip: Übertragung der Verdampfungsenthalpie zwischen Wärmequelle und Wärmesenke in geschlossenem Zweiphasensystem
- Flüssigkeitsrücktransport i. d. R. durch Kapillarkräfte



Reaktor- und Anlagenkonzept

Strukturierter Festbettreaktor

Motivation

i³upgrade

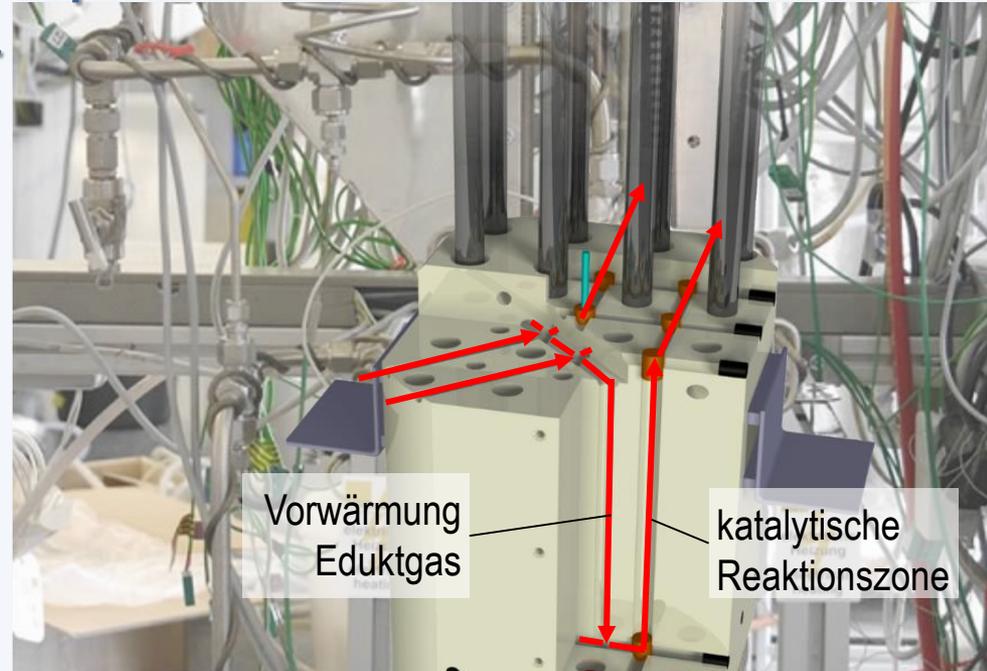
Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

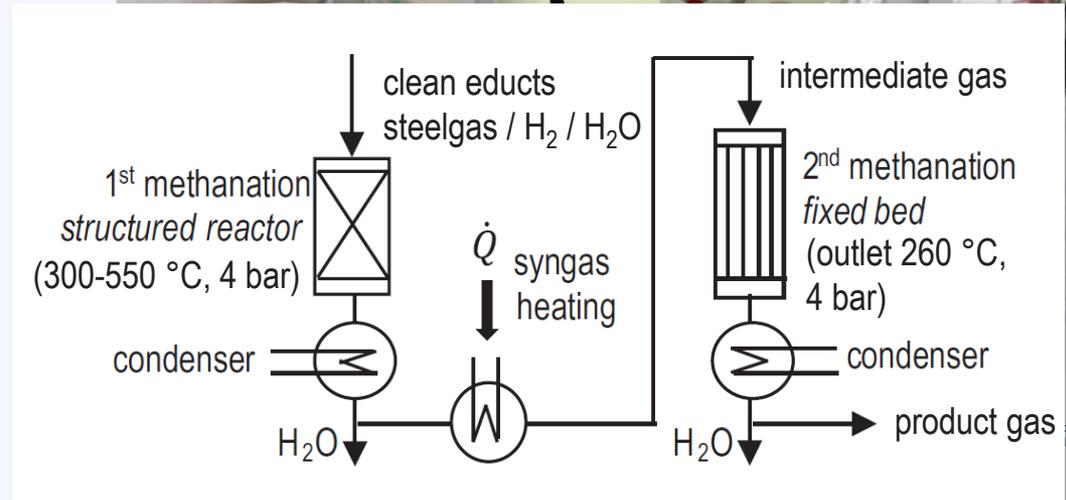
Ausblick

- Abwechselnde Reaktionszonen und Wärmesenken
- Verwendung kommerzieller Katalysatoren
- Interne Gasvorwärmung
- Wärmeabfuhr durch Heatpipes

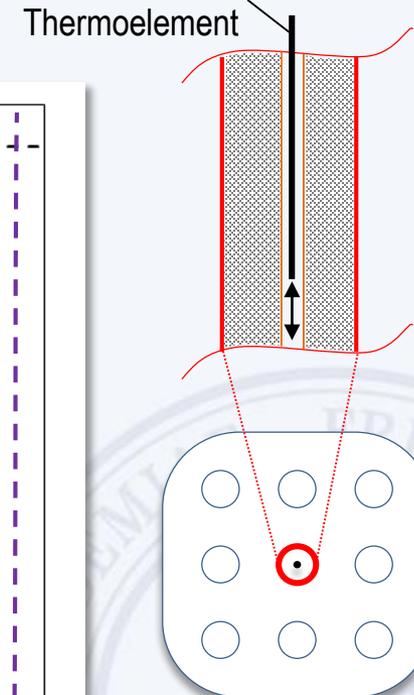
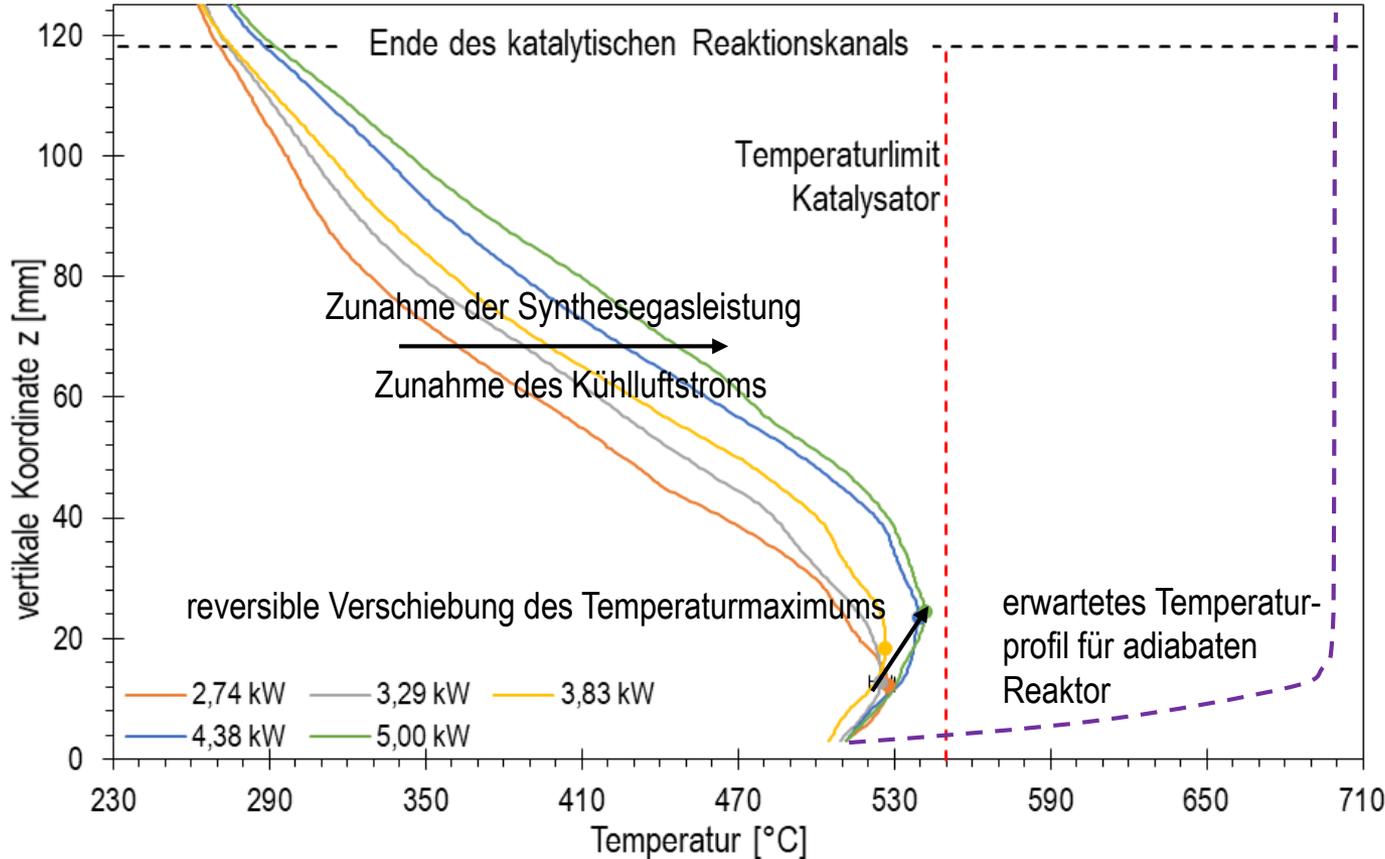


Anlagenkonzept

- Zweistufiges Konzept
- Intermediäre Wasserabscheidung
- Druckaufladung bis 5 bar
- Möglichkeit der automatisierten Aufnahme axialer Temperaturprofile
- Kommerzieller Ni/Al₂O₃ Katalysator mit hoher Ni-Beladung (~ 50 Gew.-%)



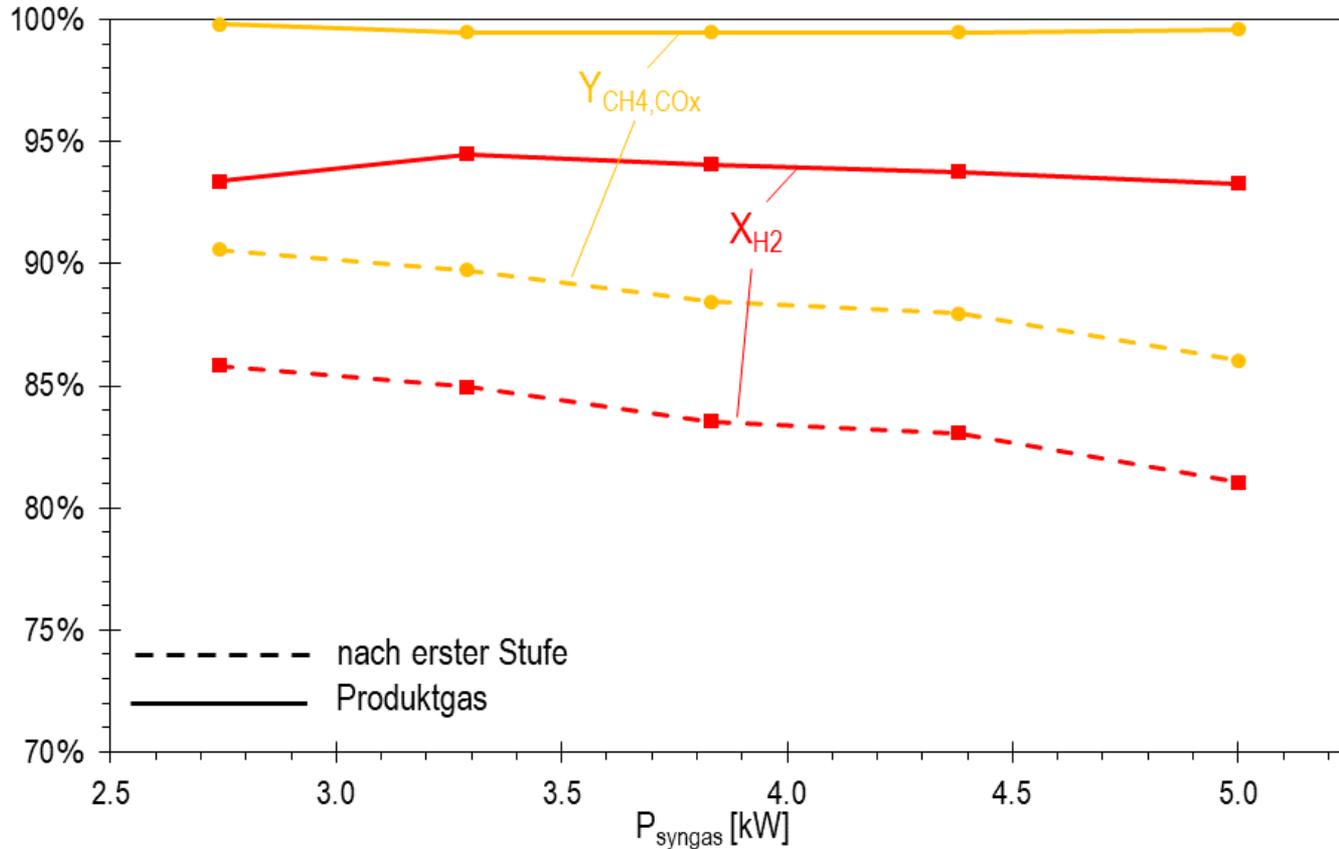
Temperaturkontrolle mittels Heatpipekühlung



Position der Messstelle
Axiale Temperaturprofile im strukturierten Reaktor für verschiedene stationäre Synthesegasleistungen (synthetisches BFG, $\sigma_{H_2} = 1.04$, $p = 4$ bar)

- Maximaltemperatur durch Heatpipekühlung unter Katalysatorlimit begrenzbar
- Dynamische Adaption der Kühlleistung notwendig
- Reversible Verschiebung des Temperaturmaximums (massenbasierte Kinetik)

Gaszusammensetzung bei unterschiedlichen Leistungsniveaus



$$X_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,0} - \dot{n}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{H}_2,0}}$$

Wasserstoffumsatz

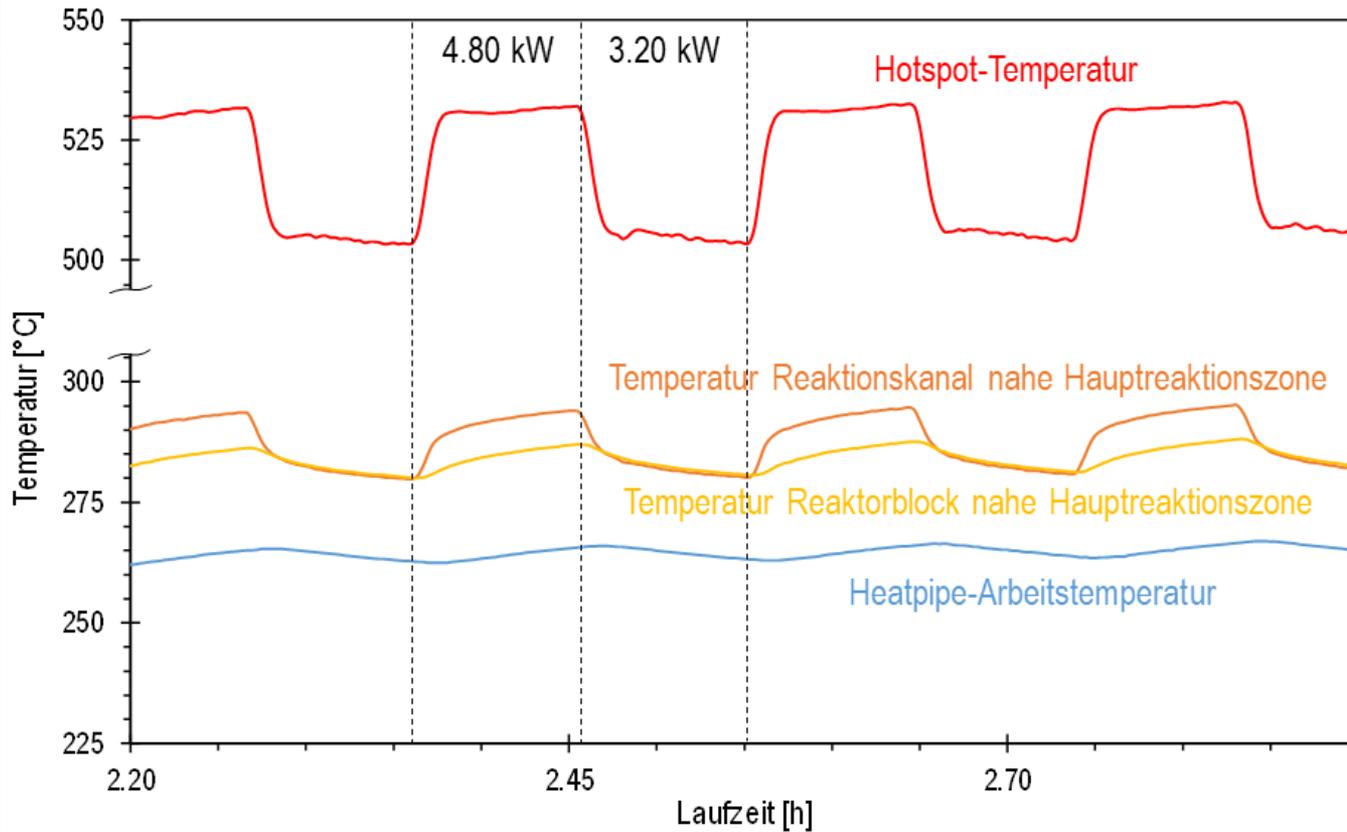
$$Y_{\text{CH}_4, \text{CO}_x} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4} - \dot{n}_{\text{CH}_4,0}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,0} + \dot{n}_{\text{CO},0}}$$

Methanausbeute

Wasserstoffumsatz und Methanausbeute für verschiedene stationäre Synthesegasleistungen ($\sigma_{\text{H}_2} = 1.04$, $p = 4 \text{ bar}$)

- Gleichbleibend hoher H_2 -Umsatz und CH_4 -Ausbeute über weiten Leistungsbereich bis hin zum Auslegungsfall (nach zwei Reaktorstufen mit intermediärer Wasserabscheidung)
- Leichte Umsatzverlagerung aus erster in zweite Stufe
→ mögliche kinetische Limitierung in erster Reaktorstufe

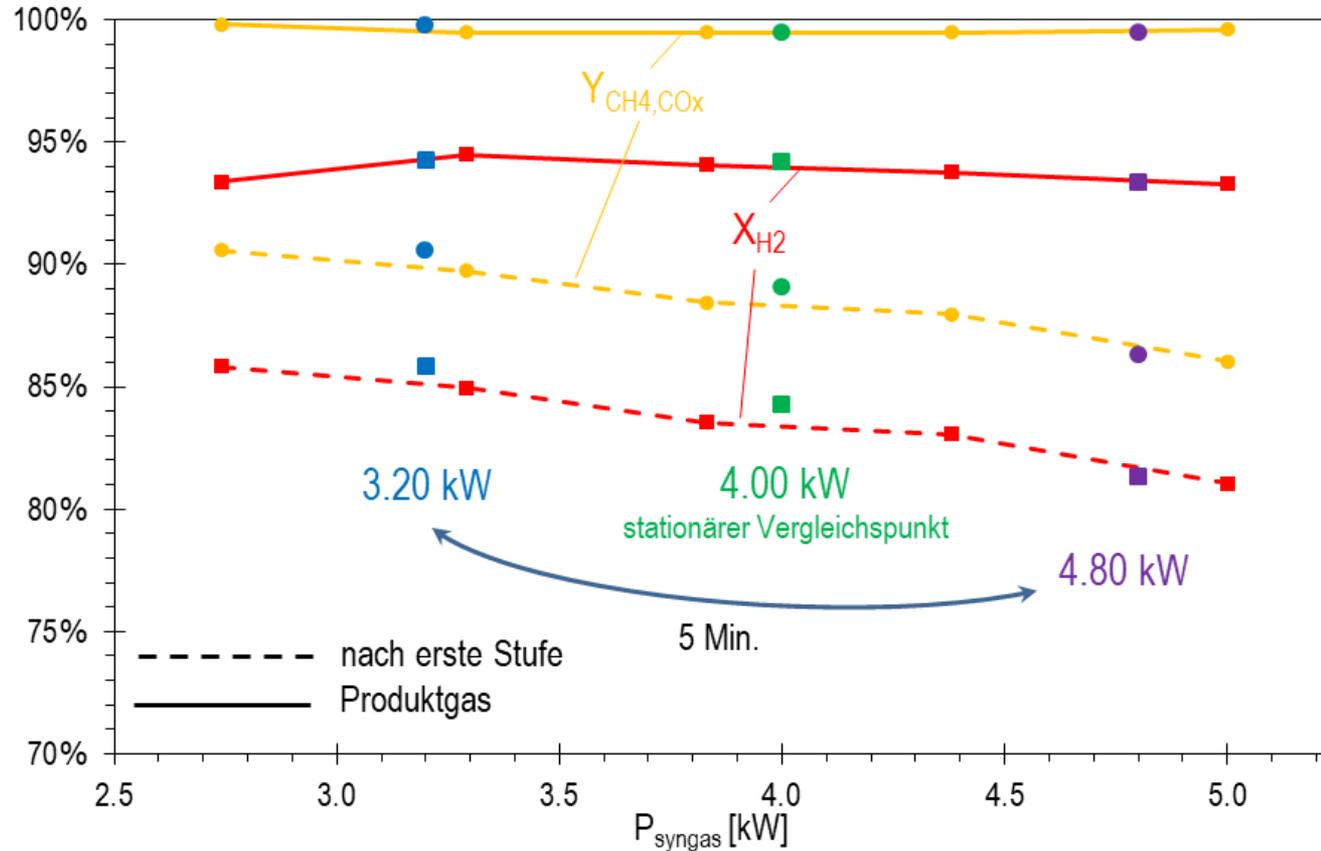
Temperaturverhalten bei Sprungversuchen der Gasleistung



Zeitaufgelöste Temperaturprofile (strukturierter Reaktor) für Leistungssprünge um 1.6 kW im 5-min-Takt ($\sigma_{H_2} = 1.04$, $p = 4$ bar, $\dot{V}_{cool} = 85$ NI/min)

- Erhebliche Temperatursprünge (~ 30 °C) der Hotspot-Temperatur bei Leistungssprüngen um 1.6 kW
- Mittleres Temperaturniveau (repräsentiert durch Heatpipe-Arbeitstemperatur) zeigt träge Antwort
→ Kurzzeitige Leistungsschwankungen erfordern keine Anpassung des Kühlluftstroms

Vergleich X_{H_2} und Y_{CH_4, CO_x} instationärer und stationärer Betrieb



$$X_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,0} - \dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2,0}}$$

Wasserstoffumsatz

$$Y_{CH_4, CO_x} = \frac{\dot{n}_{CH_4} - \dot{n}_{CH_4,0}}{\dot{n}_{CO_2,0} + \dot{n}_{CO,0}}$$

Methanausbeute

Wasserstoffumsatz und Methanausbeute für stationäre (rot/gelb/grün) und instationäre (blau/violett) Betriebspunkte bei verschiedenen Gasleistungen ($\sigma_{H_2} = 1.04$, $p = 4$ bar)

- Gleichbleibend hoher H_2 -Umsatz und CH_4 -Ausbeute auch im dynamischen Betrieb (nach zwei Reaktorstufen mit intermediärer Wasserabscheidung)
- Leichte Umsatzverlagerung aus erster in zweite Stufe auch im dynamischen Betrieb → mögliche kinetische Limitierung in erster Reaktorstufe

Zusammenfassung und Ausblick

Motivation

i³upgrade

Grundlagen

Voruntersuch.

Experimente

Ausblick

- Ziel i³upgrade: Eingliederung erneuerbarer Energien in den Stahlherstellungsprozess und dadurch Verringerung der CO₂-Emissionen
- H₂-intensivierte, dynamische Methansynthese mit Nebenproduktgasen der Stahlindustrie als Kohlenstoffquelle
- Voruntersuchungen zur Definition der zu untersuchenden Betriebsbereiche
- Resultate aus Versuchen in zweistufigem Reaktorkonzept mit synthetischem BFG
 - Strukturierter Festbettreaktor mit Heatpipe-Kühlung (erste Stufe) ist zur Temperaturkontrolle geeignet
 - Dynamische Anpassung der Kühlleistung an Betriebspunkt notwendig
 - Kurzzeitige Variationen werden vom trägen Reaktorblock gepuffert
 - Nach zweiter Stufe: gleichbleibende Gasqualität (auch im instationären Betrieb)

Ausblick

- Untersuchungen mit synthetischem BOFG
- Untersuchungen mit realen Stahlgasen

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!