



# Evaluation von Reaktorkonzepten für die CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-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

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
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
<b>2 Grundlagen der Reaktionstechnik</b>	<b>11</b>
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
<b>3</b>	<b>Literaturanalyse in den Themenfeldern dieser Arbeit und deren systematische Bewertung</b>	<b>45</b>
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 <sub>2</sub> -basierten Methanolsynthese . . . . .	81
3.5	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse aus der Literaturstudie . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Prozessanalysen für die Entwicklung von Reaktorkonzepten . . . . .</b>	<b>85</b>
4.1	Systementwurf für CO <sub>2</sub> -basierte Methanolproduktionsanlagen . . . . .	85
4.2	Prozesssimulationen zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid . . . . .	86
4.2.1	Modellentwicklung der absorptionsbasierten CO <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub> -basierten Methanolsynthese . . . . .	94
4.4	Analyse des Produktionssystems . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Reaktormodellierung für die Synthese von Methanol . . . . .</b>	<b>101</b>
5.1	Reaktormodelle für die CO <sub>2</sub> -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
<b>6</b>	<b>Analyse der Reaktorkonzepte . . . . .</b>	<b>123</b>
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
<b>7</b>	<b>Bewertung der Modellierungs- und Analyseergebnisse</b>	<b>189</b>
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 <sub>2</sub> -basierten Methanolproduktion . . . . .	192
7.2.1	Evaluation der CO <sub>2</sub> -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
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung der Arbeit</b>	<b>199</b>
<b>A</b>	<b>Anhang zu Kapitel 1: Einleitung</b>	<b>203</b>
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>B</b>	<b>Anhang zu Kapitel 2: Grundlagen</b>	<b>213</b>
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
<b>C</b>	<b>Anhang zu Kapitel 3: Literatur</b>	<b>229</b>
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
<b>D</b>	<b>Anhang zu Kapitel 4: Systemauslegung</b>	<b>259</b>
D.1	Prozessmodellierung der CO <sub>2</sub> -Abscheidung . . . . .	259
D.2	Prozessmodellierung der Methanolsynthese . . . . .	260
<b>E</b>	<b>Anhang zu Kapitel 5: Reaktormodellierung</b>	<b>265</b>
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

<b>F Anhang zu Kapitel 6: Analyse</b>	<b>303</b>
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
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>315</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>351</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>358</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>359</b>
Abkürzungen . . . . .	359
Chemische Elemente und Moleküle . . . . .	361
Indizierung . . . . .	362
Maßeinheiten . . . . .	362
Griechische Formelzeichen . . . . .	362
Lateinische Formelzeichen . . . . .	364
Dimensionslose Kennzahlen . . . . .	365
Physikalische Konstanten . . . . .	365
<b>Anerkennung</b>	<b>367</b>
<b>Danksagung</b>	<b>369</b>

Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 592  
ISBN 978-3-95806-661-8