

**Info: HELMETH Presentation**  
**at DECHEMA Jahrestreffen der ProcessNet 2017**  
**see: [http://processnet.org/JTR\\_FrankfurtII\\_2017.html](http://processnet.org/JTR_FrankfurtII_2017.html)**

Manuel Gruber  
Karlsruher Institut für Technologie

**Jahrestreffen der ProcessNet - Gasreinigung & Energieverfahrenstechnik**

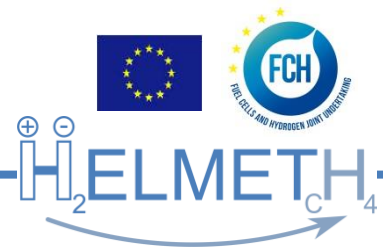
# **Effizienzsteigerung der Power to Gas Technologie durch thermische Integration von Hochtemperatur Dampfelektrolyse und CO<sub>2</sub>- Methanisierung – das HELMETH Projekt**

Manuel Gruber

Karlsruher Institut für Technologie

**Jahrestreffen der ProcessNet - Gasreinigung & Energieverfahrenstechnik**

# Agenda

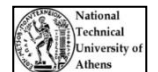
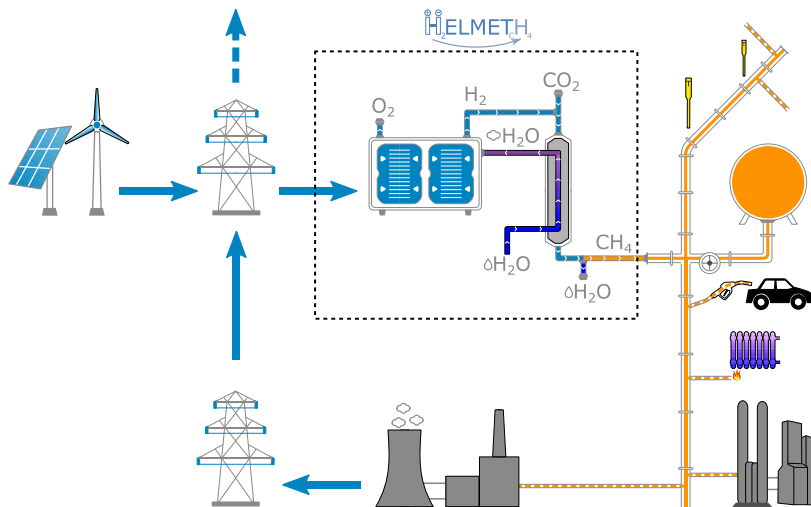


- HELMETH Projekt
  - Technologien
  - Thermische Integration
  - Reaktorkonzept
  - Wirkungsgradsteigerung
- Reaktorsimulation
  - Vergleich verschiedener Modelle: PFR, 1D, 2D
  - Einfluss der Stofftransportlimitierung
- Fazit

# HELMETH Projekt



- Integrated **H**igh-Temperature **E**lectrolysis and **M**ETHanation for Effective Power to Gas Conversion



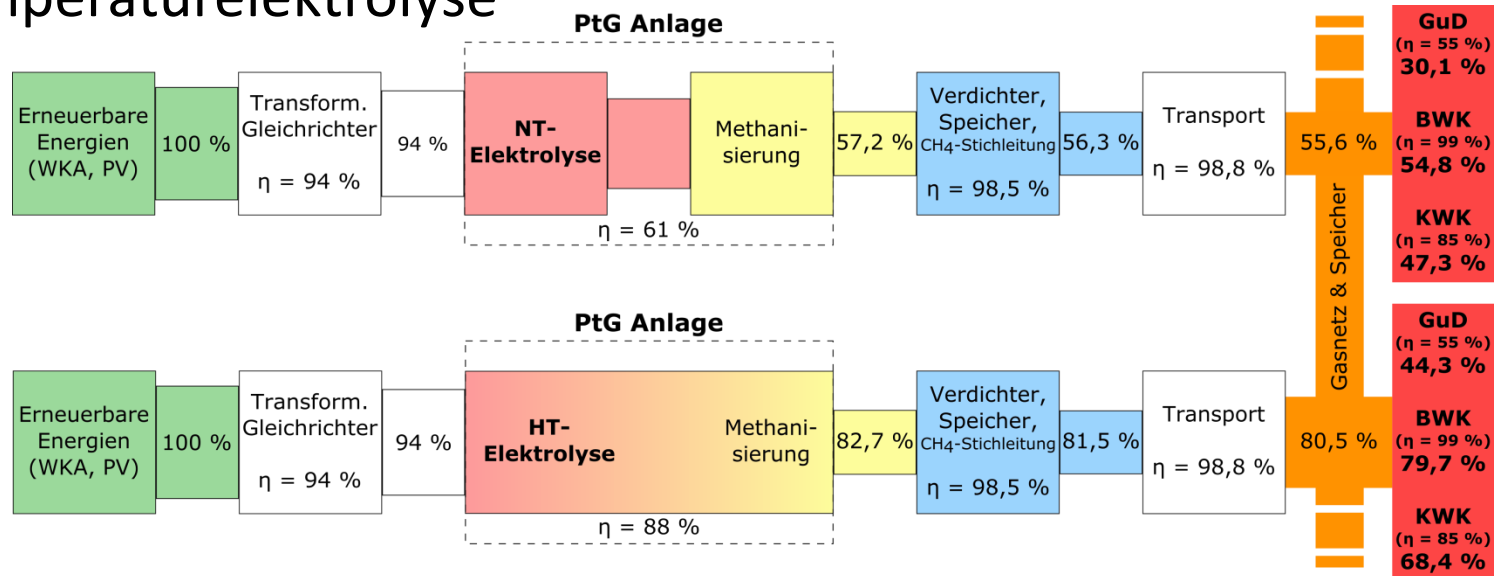
➤ Machbarkeitsnachweis eines hoch effizienten PtG Prozesses

➤ Technische Realisierbarkeit von Wirkungsgraden  $\eta_{PtG} = \frac{\dot{n}_{CH_4} \cdot H_{CH_4}^0}{P_{el}} > 85 \%$

➤ Methan Produktion: 30 - 60 kW<sub>CH4</sub> (2.7 – 5.4 m<sup>3</sup>/h NTP)

- Laufzeit: 04.2014 - 12.2017

## Effizienzsteigerung in PtG Prozessen durch die Verwendung von Hochtemperaturelektrolyse



S. Anger, D. Trimis; *International Gas Union Research Conference 2014*

## Übliche PtG Systeme:

- Niedertemperatur (NT) Elektrolyse: Alkalisch und PEM
- Audi e-Gas Projekt in Werlte, Wirkungsgrad: 54 %<sup>[1]</sup>

[1] Otten R. The first industrial PtG plant - Audi e-gas as driver for the energy turnaround. CEDEC Gas Day 2014

# Elektrolyse Technologien

## NT-Elektrolyse



## HT-Elektrolyse

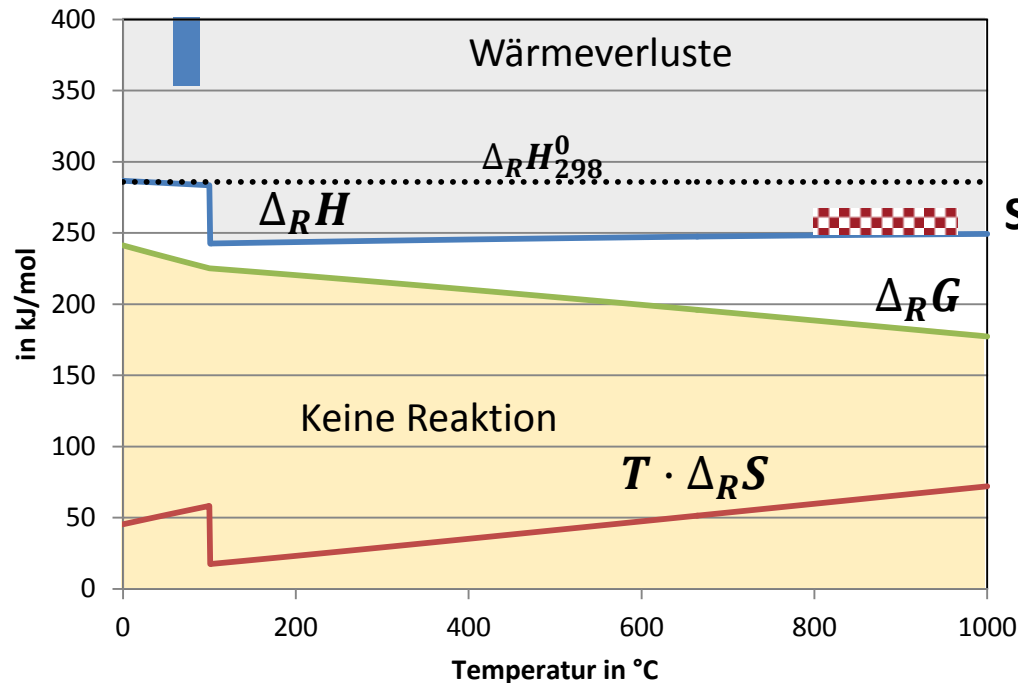


Latente Wärme der Verdampfung  
wird durch ext. Quelle aufgebracht

## Alkali & PEM Elektrolyse



<http://dev.ccp.daviesmeyer.com>



# HT-Dampfelektrolyse (SOEC)



## Kenndaten der HELMETH SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell)

- Elektrische Leistungsaufnahme: bis zu 15 kW
- Betriebsdruck: 15 bar (30 bar mittelfristig)
- Betriebstemperatur: 800 – 850°C
- Stromdichte:  $\leq 1,0 \text{ A/cm}^2$





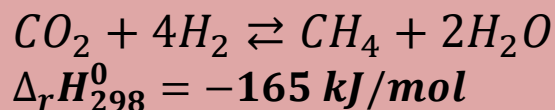
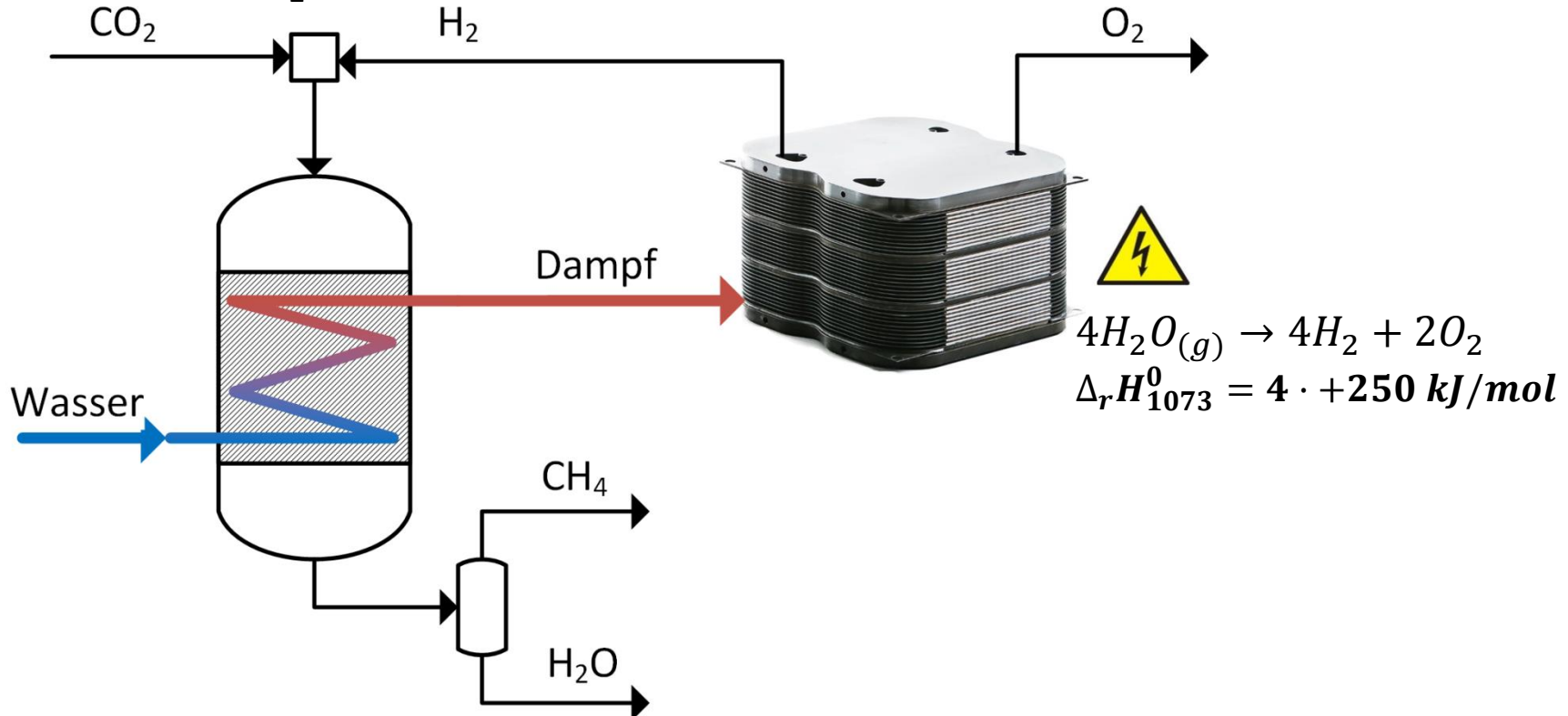
# HELMETH Konzept



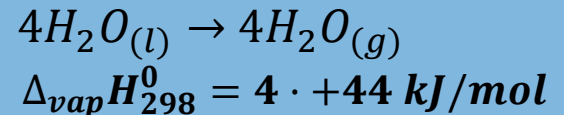
## Thermische Integration von:

exothermer CO<sub>2</sub>-Methanisierung &

Dampfelektrolyse



Thermische Integration

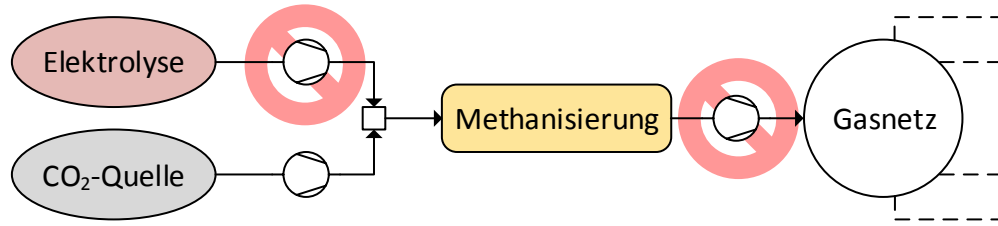




# Vorteile eines Betriebs unter erhöhtem Druck

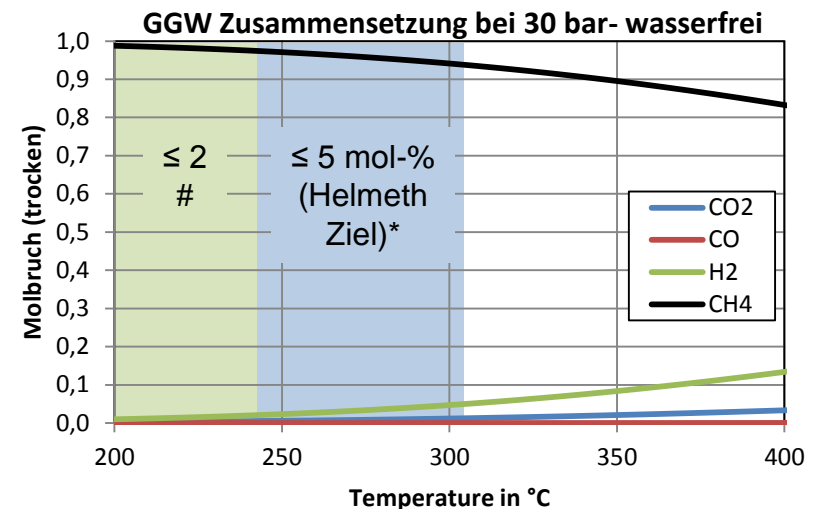
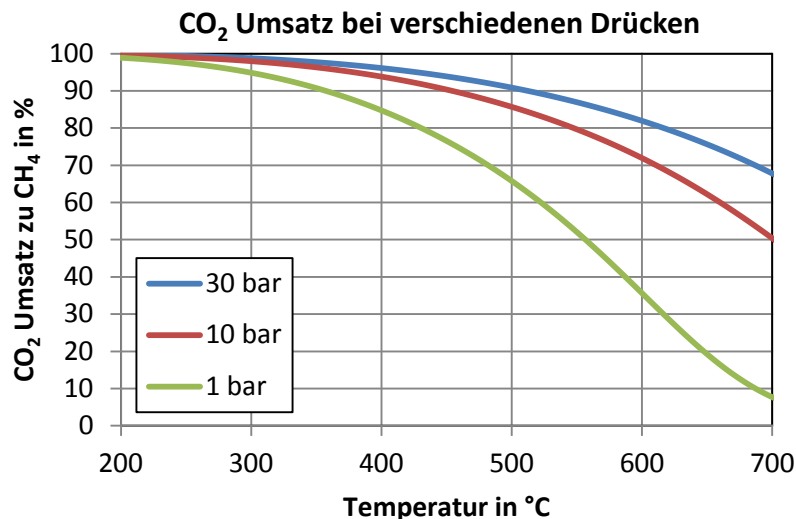
## Betrieb der PtG-Anlage bei bis zu 30 bar:

- Reduziert Kompressionsaufwand



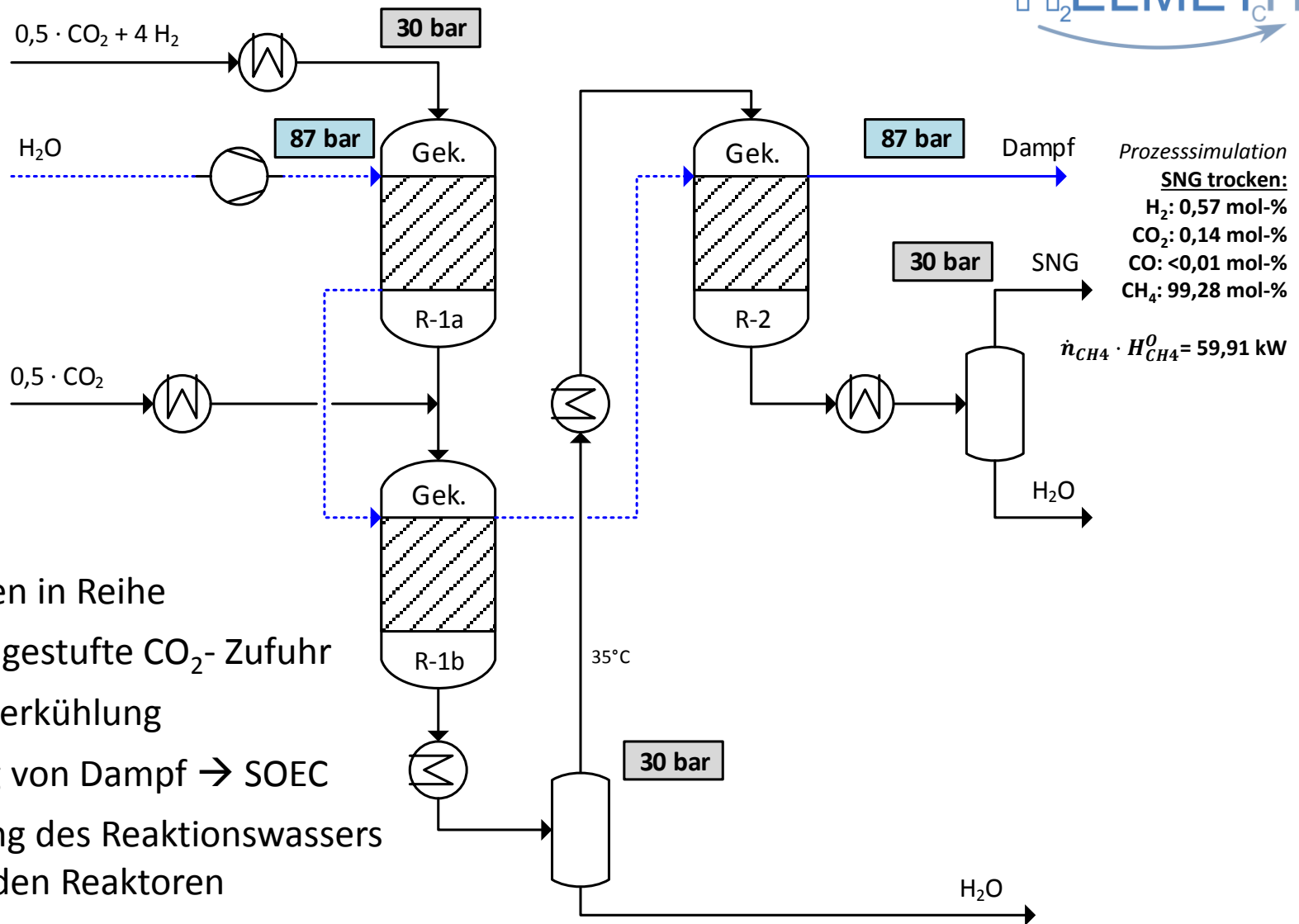
- Verschiebt das chem. Gleichgewicht zu Methan  $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$

$H_2/CO_2 = 4$  Mischung



# Gegenwärtiger Grenzwert (Vgl. DIN51624) \* Vorhersage zukünftige Europäische Standards

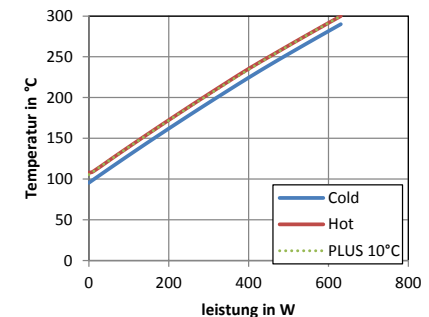
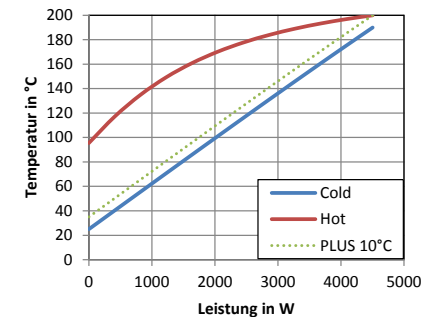
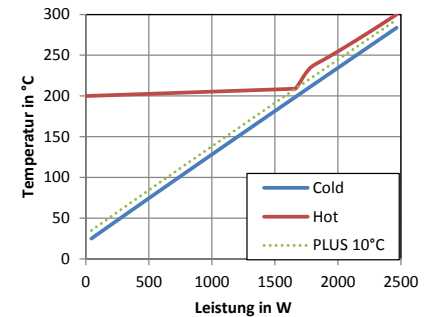
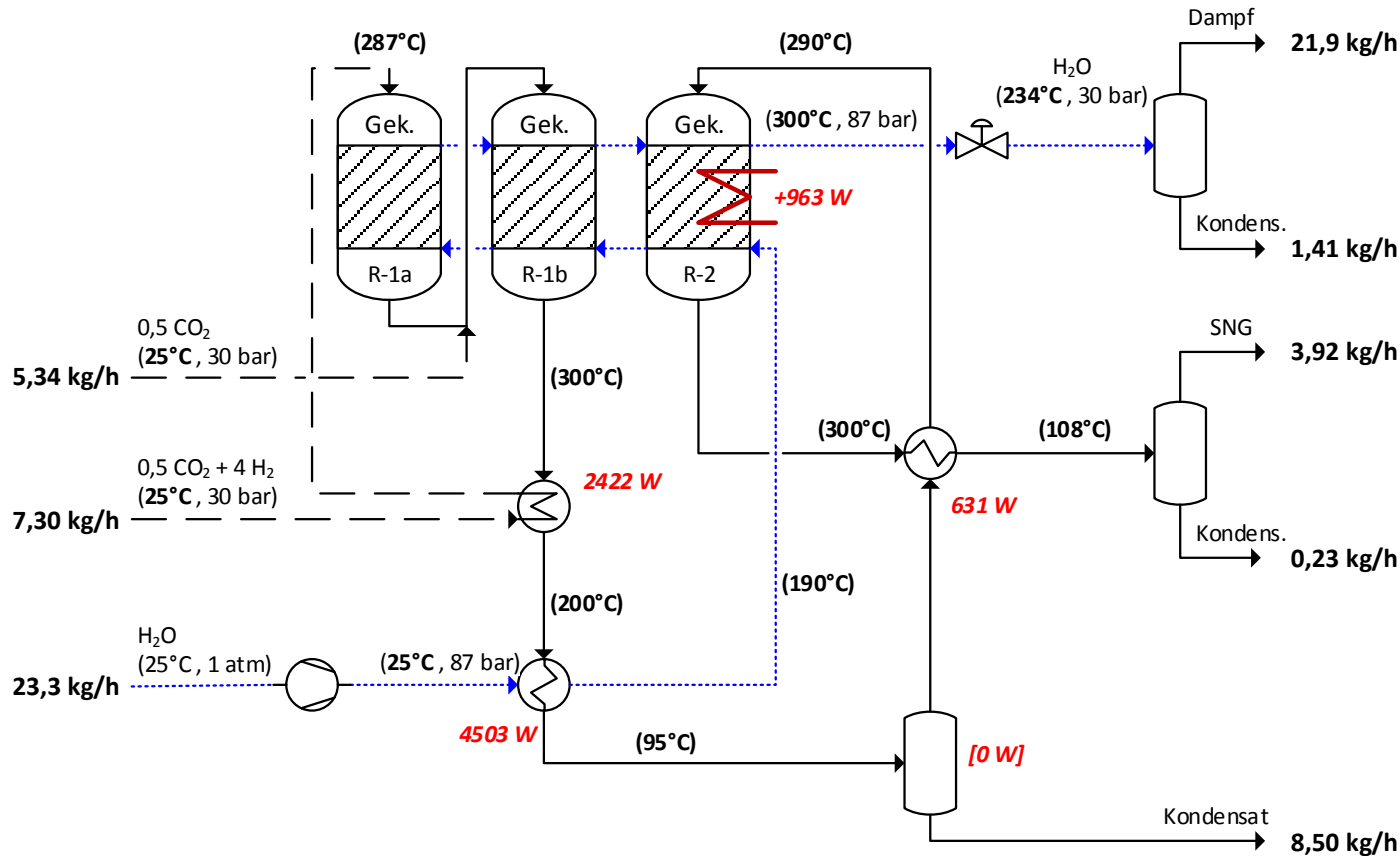
# Methanisierungsreaktoren Konzept



- 2 Reaktoren in Reihe
- Optionale gestufte  $\text{CO}_2$ - Zufuhr
- Siedewasserkühlung
- Erzeugung von Dampf → SOEC
- Abtrennung des Reaktionswassers zwischen den Reaktoren

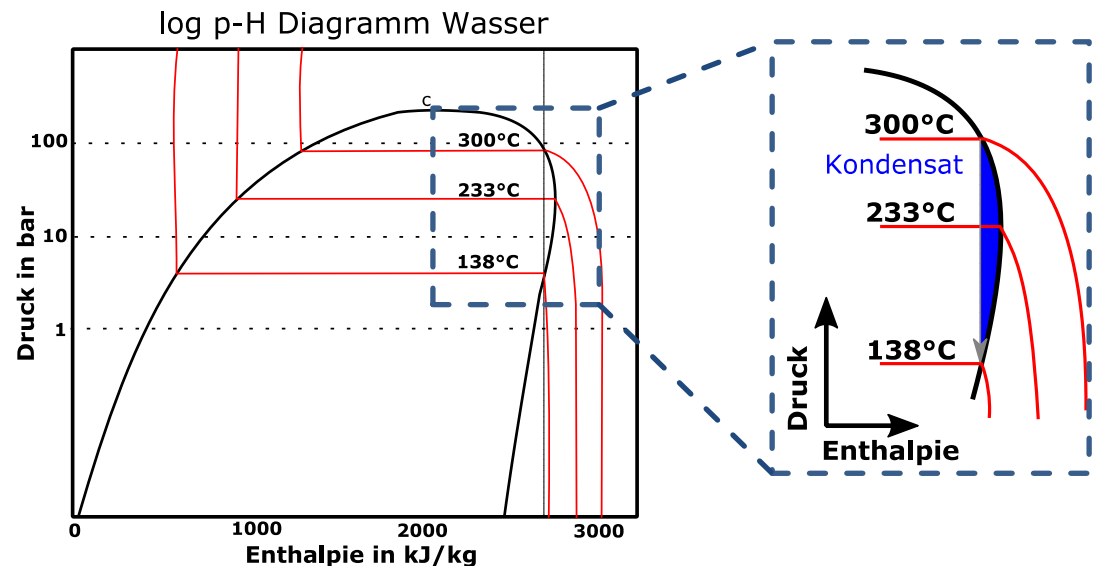
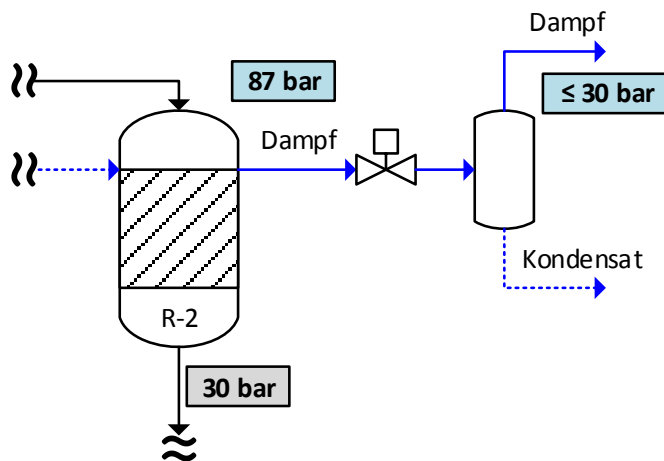
# Energetische Betrachtung der Verschaltung

- Pinch-Analyse mit Wärmeübertragerkonzept



# Energetische Betrachtung der Verschaltung

- Betriebsdruck Siedewasserkühlung bis zu 87 bar (300°C)
- Druckreduzierung notwendig (SOEC Betriebsdruck  $\leq 30$  bar )
  - Kondensation von 6 Gew.-% Dampf bei der Entspannung von 87 auf 30 bar
    - Rückverdampfung im Prototyp nicht vorgesehen
    - Rückverdampfung von Kondensat in Großanlagen → Effizienzsteigerung



# Energetische Betrachtung der Verschaltung



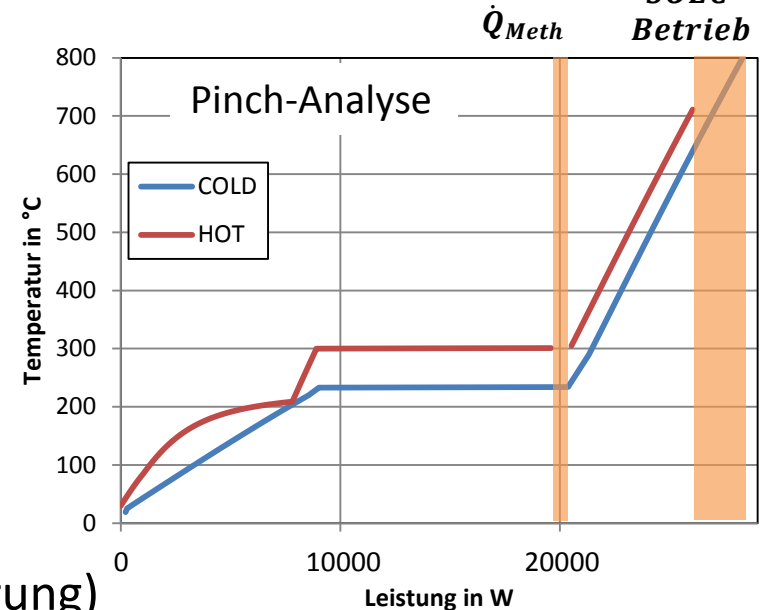
Gekoppelte Module mit realistischen thermischen Randbedingungen

## SOEC

- Sattdampf, Überhitzung durch Rekuperation
- Dampfumsatz 80 %
- Exothermer Betrieb  $P_{SOEC}$  (800°C, 1,31 V)

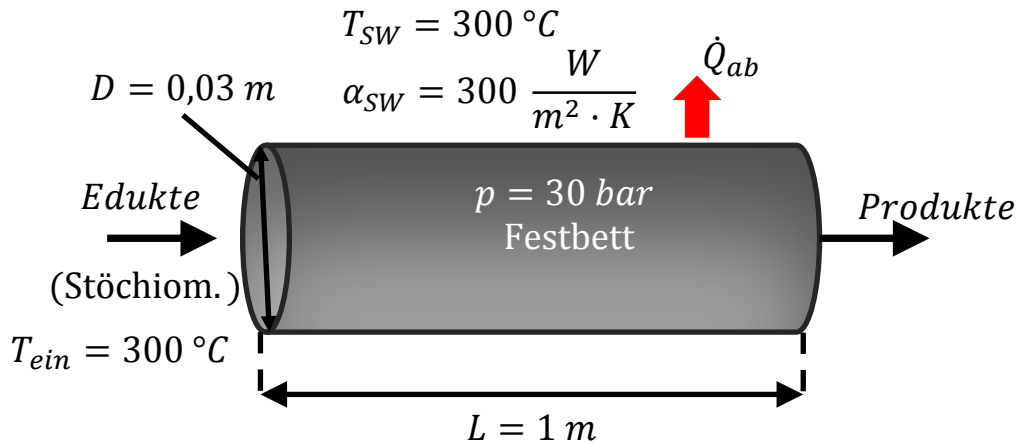
## Methanisierung

- Kalter  $H_2$  Feed von SOEC (25°C) (SOEC interne Kühlung und Zwischenspeicherung)
- Dampfentspannung (87 auf 30 bar) berücksichtigt
- Zuheizung  $\dot{Q}_{Meth}$  nötig (im Prototyp elektrisch umgesetzt)



$$\Rightarrow \eta_{PtG-CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4} \cdot H_{CH_4}^0}{P_{SOEC} + \dot{Q}_{Meth} + \dot{Q}_{Verl}} = \begin{matrix} 85,1 \% \text{ (Prototyp mit 8 \% Wärmeverlust)} \\ 86,0 \% \text{ (Großanlage mit 2 \% Wärmeverlust)} \end{matrix}$$

## Randbedingungen



## Katalysator (Zylinder)

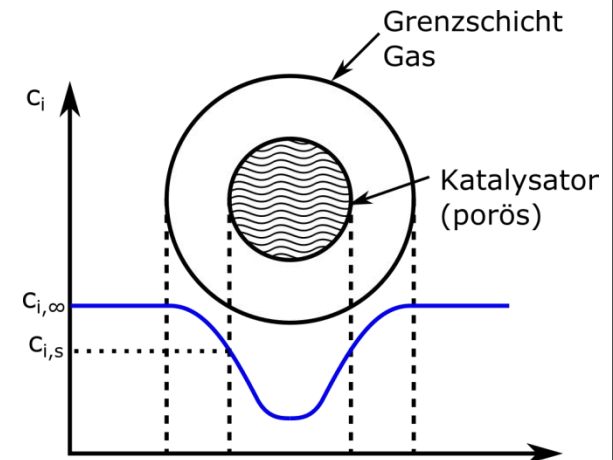
- Dimensionen = 5 mm x 5 mm
- Dichte  $\rho_{Kat} = 1600 \text{ kg/m}^3$
- Spez. Wärmekapazität  $c_{p,Kat} = 1400 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$
- Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Kat} = 0,2 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$

## Stofftransportlimitierung

- $r_{eff} = \eta_{ges} \cdot r(c_i = c_{i,\infty})$
  - $\eta_{ges} = \eta_{ex} \cdot \eta_{Pore} \approx \frac{1}{\frac{1}{\eta_{Pore}} + \frac{0,6}{Sh} \cdot \phi^2}$
  - $\eta_{Pore, Kugel} = \frac{1}{\phi} \cdot \left( \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right)$
- $$Sh = 3,8 + 1,26 \cdot \sqrt{\frac{u_0 \cdot d_{Kat}}{\psi_{bed} \cdot \nu_g}}$$



$$\phi_{Kugel} = \frac{d_{Kat,vg}}{6} \sqrt{\frac{k(T) \cdot \rho_{cat}}{D_{CO_2, eff}}}$$



# Reaktionskinetiken



**Xu & Froment (1989)<sup>[2]</sup>:**

$$r_{1\leftarrow} = \frac{k_1 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 \left(1 - \frac{p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 \cdot K_{p,1}}\right)}{p_{H_2}^{3,5} \cdot (1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}})^2}$$

$$r_{2\leftarrow} = \dots \quad r_{3\leftarrow} = \dots$$

→ 3-gliedrige Reaktionskinetik

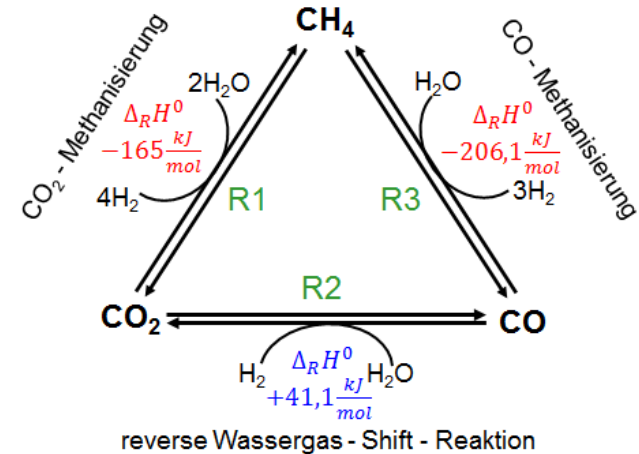
**Verwendet**

**Koschany/ Schlereth (2015)<sup>[3][4]</sup>:**

$$r = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4 \cdot K_p}\right)}{(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{Mix} \cdot p_{CO_2}^{0,5})^2}$$

**Martinez (2016)<sup>[5]</sup>:**

$$r = k \cdot c_{CO_2}^{0,3} \cdot c_{H_2}^{0,2} \left(1 - \frac{c_{CH_4} \cdot c_{H_2O}^2}{K_c \cdot c_{CO_2} \cdot c_{H_2}^4}\right)$$



	Xu & Froment	Schlereth	Martinez
Druck [bar]	3-15	1-15	1 bzw. 4
Temperatur [°C]	300-575	180-340	160-200
Katalysator (Aktiv)	Nickel	Nickel	Nickel
Reaktor	Festbett	Festbett	Festbett
Kinetikansatz	LHHW	LHHW	Potenzansatz

[2] J. Xu, G. F. Froment; Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics; AIChE 35, 1989

[3] D. Schlereth; Kinetic and Reactor Modeling for the Methanation of Carbon Dioxide; Dissertation TUM; 2015

[4] F. Koschany; D. Schlereth; O. Hinrichsen; On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)x; Applied Catalysis B 181; 2016

[5] M. M. Molina, C. Kern, A. Jess; Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane in Wall-Cooled Fixed Bed Reactors; CET 12; 2016



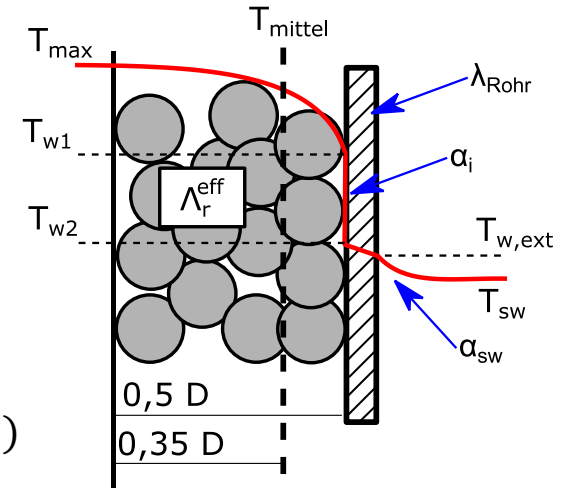
## Idealer PFR

$$\text{EB: } \underbrace{u_0 \cdot \rho_g \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\rho_{bed} \cdot \sum_{j=1}^N (-\Delta_r H_j) \cdot r_j}_{\text{Reaktion}} - \underbrace{\frac{k_{bed} \cdot A}{V_R} \cdot (T_{\text{mittel}} - T_{\infty})}_{\text{Wärmeabfuhr}}$$

$$\left( k_{bed} \cdot A = \frac{D}{8 \cdot \Lambda_r^{\text{eff}} \cdot A_i} + \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} + \frac{s}{\lambda_{\text{Rohr}} \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_{\text{sw}} \cdot A_a} \right)^{-1}$$

$$\text{MB: } \frac{\partial(u_0 \cdot c_i)}{\partial z} = \rho_{bed} \cdot R_i$$

$$\Lambda_r^{\text{eff}} = f(\lambda_{bed}, \text{Strömung}, \dots)$$



## 1D-Modell

$$\text{EB: } u_0 \cdot \rho_g \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \rho_{bed} \cdot \sum_{j=1}^N (-\Delta_r H_j) \cdot r_j + \underbrace{\Lambda_{ax}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_{\text{Wärmeleitung}} - \frac{k_{bed} \cdot A}{V_R} \cdot (T_{\text{mittel}} - T_{\infty})$$

$$\text{MB: } u_0 \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial z} = \frac{M_i}{\rho_g} \cdot \rho_{bed} \cdot R_i + D_{ax,i}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial z^2}$$

→ Keine radialen Gradienten, konvektiver (& diffusiver) Transport in axialer Richtung

## 2D-Modell

$$\text{EB: } \underbrace{u_0(r) \cdot \rho_g \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\rho_{bed}(r) \cdot \sum_{j=1}^N (-\Delta_r H_j) \cdot r_j}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[ \Lambda_r^{eff}(r) \cdot r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \Lambda_{ax}^{eff}(r) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_{\text{Wärmeleitung}} - \dot{Q}_{ab}$$

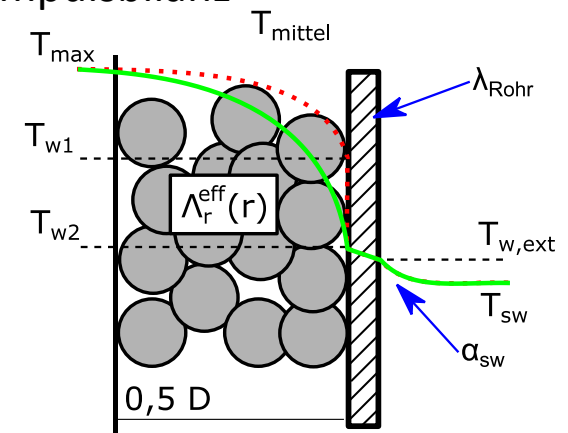
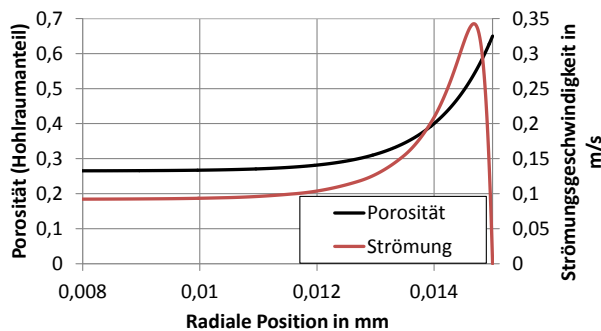
$$\text{MB: } u_0(r) \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial z} = \frac{M_i}{\rho_g} \cdot \rho_{bed}(r) \cdot R_i + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_{r,i}^{eff}(r) \cdot r \frac{\partial \omega_i}{\partial r} \right] + D_{ax,i}^{eff}(r) \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial z^2}$$

$$\text{IB: } 0 = \nabla \cdot \left[ -pI + \mu^{eff} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \mu^{eff} (\nabla \cdot u) I \right] - (\mu^{eff} f^1 + f^2 |u| + \nabla \cdot (\rho u)) u$$

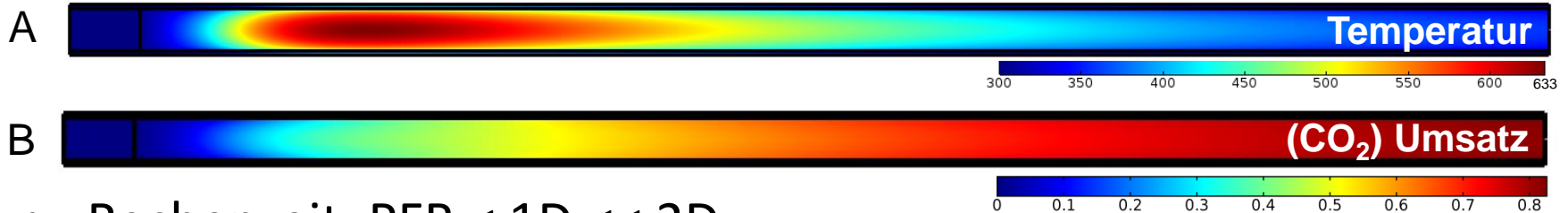
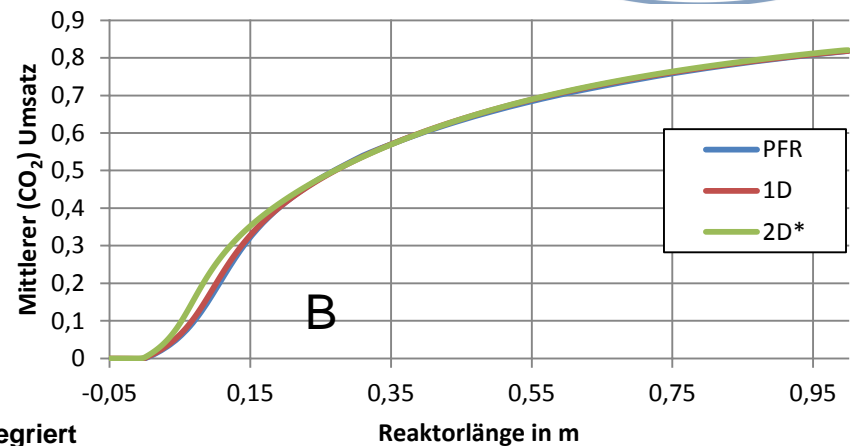
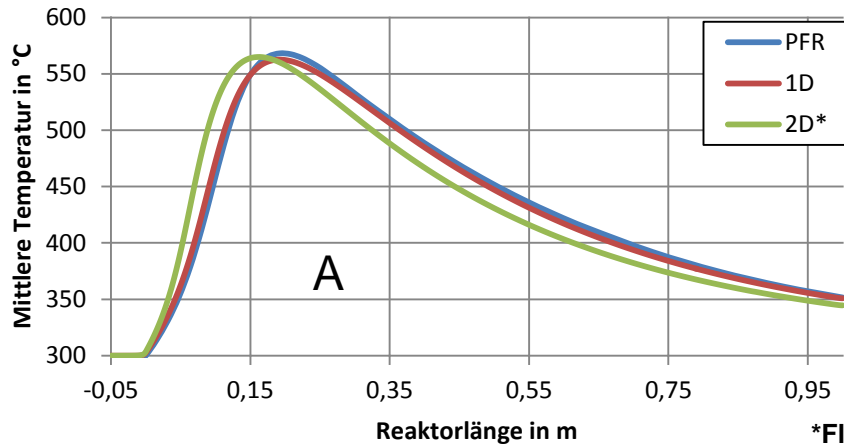
→ Dispersiver Transport sowohl in axialer als auch in radialer Richtung

→ Berücksichtigung der radialen Porositätsverteilung auch in Impulsbilanz

→ Erhöhter Durchsatz in Wand Nähe

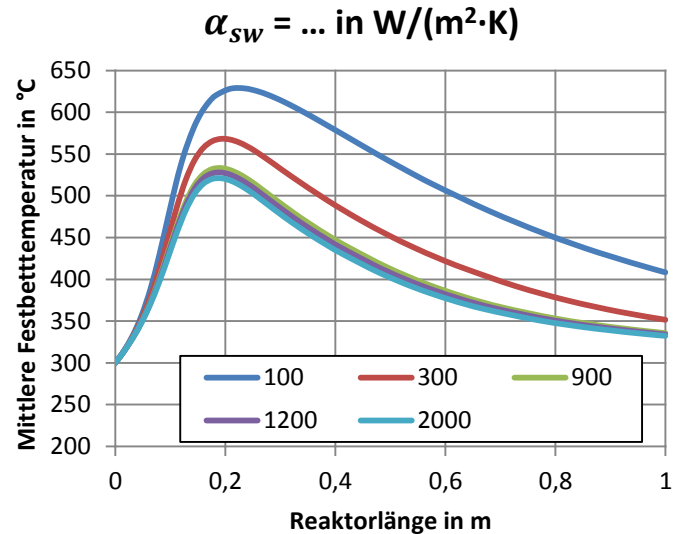
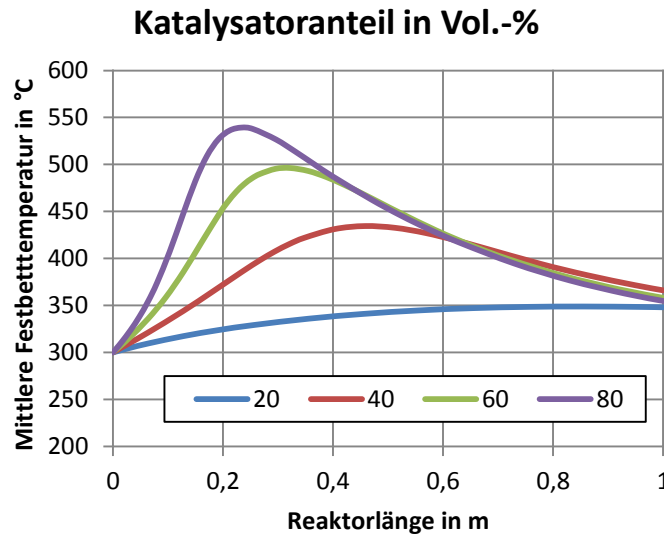
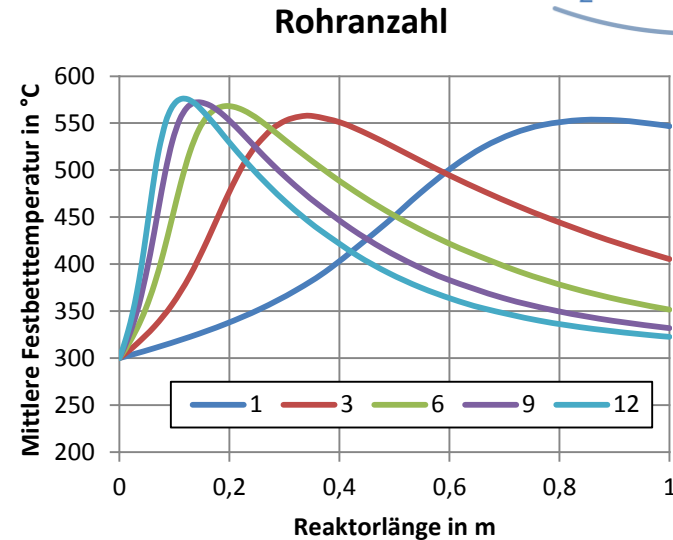
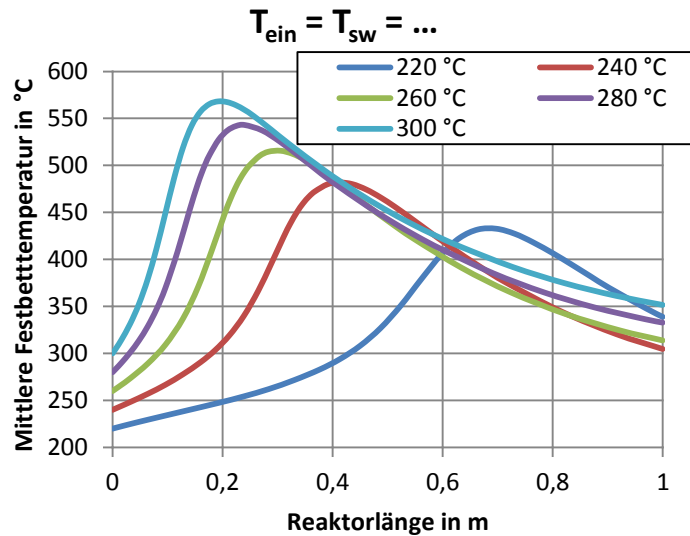


# Vergleich der Reaktormodelle

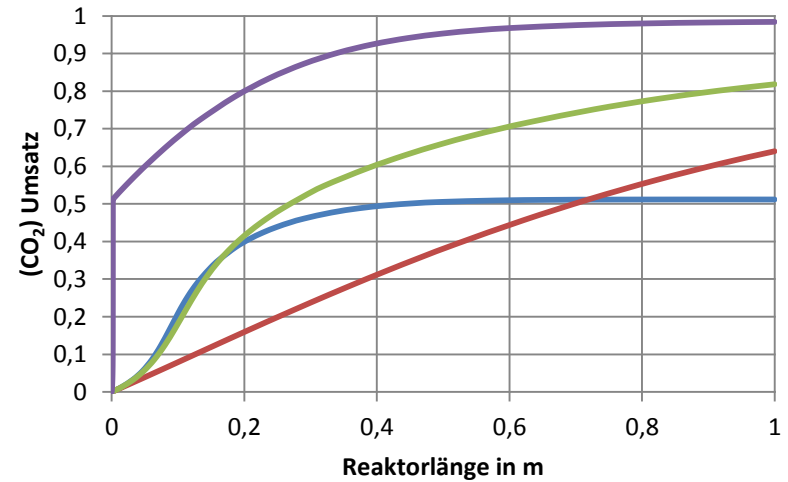
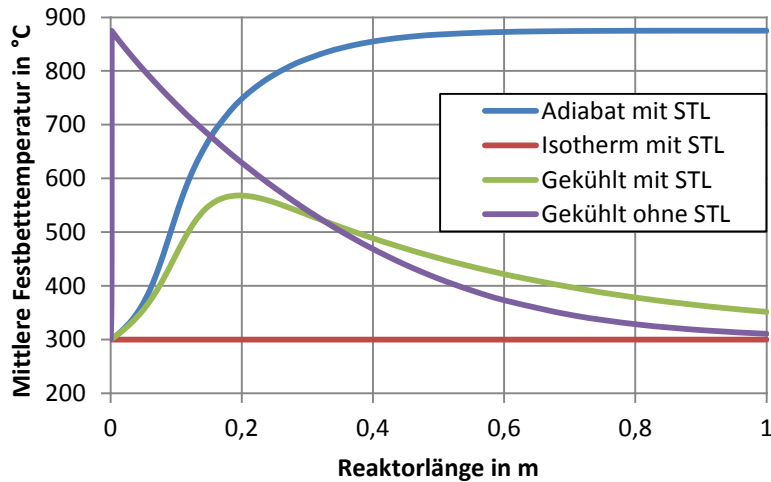


- Rechenzeit: PFR < 1D << 2D
- Sehr gute Übereinstimmung
- Berechnung der Maximaltemperatur → 2D/3D-Modell
- Maximaltemperatur 630 °C stellt kein Problem dar<sup>[6]</sup>

# Parametervariation Reaktorsimulation



# Einfluss der Stofftransportlimitierung



- Stofftransportlimitierung (STL) maßgeblich für Temperaturverlauf
- Temperaturanstieg am Reaktoreintritt beschleunigt Reaktionsgeschwindigkeit  
→ Bereits hoher Umsatz am Reaktoreintritt

# Fazit & Ausblick



- Wirkungsgrad der PtG Technologie mittels therm. Integration von SOEC und CO<sub>2</sub>-Methanisierung > 85 % rechnerisch bestätigt
- Weitere Wirkungsgradsteigerung durch Kondensat-Rückverdampfung möglich ( $\leftrightarrow$  Siedewasserdruck↓)
- Reaktorkonzept bestehend aus 2 Reaktoren um Qualitätsanforderungen SNG zu erfüllen
- Sehr gute Übereinstimmung der Reaktormodelle PFR, 1D, 2D
- Max. Hot-Spot Temperatur < 650 °C stellt kein Desaktivierungsproblem dar
- Stofftransportlimitierung maßgeblich für die Form des Temperaturprofils im kat. Festbett verantwortlich
- Test des Prototypen im laufenden Jahr 2017

# Fragen ?

[www.helmeth.eu](http://www.helmeth.eu)

*The project is co-financed by the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative under grant agreement n° 621210*