Schriftenreihe der Reiner Lemoine-Stiftung

Steffi Theurich

Unsteady-State Operation of a Fixed-Bed Recycle Reactor for the Methanation of Carbon Dioxide

Unsteady-State Operation of a Fixed-Bed Recycle Reactor for the Methanation of Carbon Dioxide

Dissertation

to obtain the academic degree of

Doctor of Engineering (Dr.-Ing.)

of the Faculty of Engineering, Computer Science and Psychology of Ulm University

submitted by

Steffi Theurich née Matthischke

from Dresden

Reviewer:	Prof. Dr.-Ing. Robert Güttel
	Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek
Officiating Dean:	Prof. Dr.-Ing. Maurits Ortmanns

Ulm, 11. April 2019

Schriftenreihe der Reiner Lemoine-Stiftung

Steffi Theurich

Unsteady-State Operation of a Fixed-Bed Recycle Reactor for the Methanation of Carbon Dioxide

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek
The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at http://dnb.d-nb.de.

Zugl.: Ulm, Univ., Diss., 2019

Copyright Shaker Verlag 2019
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6792-7
ISSN 2193-7575

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9
Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Zusammenfassung

Als eine Möglichkeit der Stromspeicherung von erneuerbaren Energien werden Power-to-X Prozesse diskutiert. Sie bieten vielfältige Einsatzmöglichkeiten zur Langzeitspeicherung von elektrischem Strom und koppeln dabei die Stromerzeugung direkt mit Energie verbrauchenden Sektoren (Sektorkopplung). Anwendungsfälle sind zum Beispiel die Wärmebereitstellung (Power-to-Heat) oder die Nutzung in der chemischen Industrie durch die Bereitstellung von Wasserstoff über eine Wasserelektrolyse. Beim Power-to-Gas (PtG) Verfahren wird der elektrolytisch produzierte Wasserstoff mit Kohlenstoffdioxid bzw. -monoxid gemischt und anschließend katalytisch in Methan umgewandelt (Methanisierung). Methan kann aufgrund der etablierten Infrastruktur im Erdgasnetz gespeichert, zur Wärme- und Stromproduktion eingesetzt oder für Erdgasfahrzeuge genutzt werden.

Im ersten Prozessschritt des PtG-Verfahrens wird die Elektrolyse aufgrund der stark schwankenden Strombereitstellung durch Sonnen- und Windenergie dynamisch betrieben. Durch einen ebenfalls dynamischen Betrieb der Methanisierung können die Kosten der Wasserstoffspeicherung deutlich reduziert werden. Jedoch wurden die unter instationären Bedingungen auftretenden Phänomene und angepasste Betriebsstrategien bisher nicht ausreichend untersucht. Daher ist es das Ziel dieser Forschungsarbeit, den instationären Betrieb der exothermen Methansynthese am Beispiel eines Festbett-Kreislaufreaktors zu untersuchen. Mit dem Konzept der Produktrückführung wurde bisher versucht, den Reaktor zu kühlen. In dieser Arbeit soll auch überprüft werden, ob sich die Produktrückführung als Regelgröße eignet, da es sich dabei um eine physikalische Rückkopplungsschleife handelt. Zusätzlich sollen die Ergebnisse hinsichtlich Lastflexibilität, Reaktordesign sowie Betriebs- und Regelungsstrategien zusammengefasst werden.

Dafür wurden Simulationsexperimente auf Basis eines dynamischen Reaktormodells (mehrphasig, 1D) und physikalische Experimente an einem Syntheseversuchsstand durchgeführt. Für beide Methodiken erfolgte im ersten Schritt eine Systemcharakterisierung und Validierung auf Basis von Experimenten mit zeitlich konstanten Eintrittsparametern. Dabei wurden die Reaktorkühlung (adiabat oder gekühlt), die Eintrittsparameter des Prozesses und das Rezirkulationsverhältnis variiert. Im zweiten Schritt wurden instationäre Experimente mit verschiedenen Lastrampen für den Eintrittsvolumenstrom allerdings noch ohne Produktrückführung durchgeführt. Dadurch war eine Bestimmung des dynamischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Laständerungsgeschwindigkeit möglich. Abschließend wurde das instationäre Verhalten des Festbettreaktors mit Produktrückführung untersucht

und geprüft inwieweit das dynamische Verhalten durch die Änderung des Rezirkulationsverhältnisses beeinflusst werden kann.

Zu den wichtigsten Detailergebnissen der Arbeit gehören:

- Das Reaktordesign und die Reaktorkühlung beeinflussen die Lastflexibilität der Methanisierungsreaktoren deutlich.
- Hinsichtlich der Variation der Eintrittsparameter weisen gekühlte Reaktoren eine große Prozesssensitivität auf, die den Lastbereich einschränkt oder nur durch eine sehr schnell steuerbare Reaktorkühlung ausgeglichen werden kann. Da adiabate Reaktoren auch bei kurzen Reaktorlängen das chemische Gleichgewicht erreichen, besitzen sie eine große Lastflexibilität. Dafür müssen adiabate Reaktoren durch die Rezirkulation von Produktgas gekühlt werden.
- Die Analyse mit zeitlich schwankenden Eintrittsparametern hat gezeigt, dass dynamische Phänomene bei der Methanisierung in Festbettreaktoren und somit auch bei vergleichbaren Power-to-X Synthesen berücksichtigt werden müssen. Zum Beispiel, kommt es bei einer Reduktion des Eintrittsvolumenstromes im transienten Verlauf zu einem Absinken der Temperatur im Reaktor und somit zu einem kurzzeitlichen Maximum des Methangehaltes. Umgekehrt führt eine Erhöhung des Eintrittsvolumenstroms zu einem transienten Maximum der Gastemperatur und einem kurzzeitigen Absinken des Methangehaltes. Diese dynamischen Phänomene schwächen sich bei geringer werdender Laständerungsgeschwindigkeit ab.
- Für adiabate Reaktoren existiert ein optimales Rezirkulationsverhältnis. Bei gekühlten Reaktoren wirkt sich die Produktrückführung negativ auf dem Umsatz aus, hat aber einen positiven Einfluss auf die Reduktion der Prozesssensitivität.
- Bei adiabaten Reaktoren erreichen die transienten Extrema, die bei der Änderung der Eintrittsparameter auftreten, das Ende des Reaktors, so dass durch die Produktrückführung eine zusätzliche instationäre Rückkopplung auftritt. Durch eine Erhöhung des Rezirkulationsverhältnisses bis zum optimalen Wert, können die dynamischen Phänomene reduziert werden.

Die Produktrückführung ist somit eine wichtige Steuergröße zur Regelung das Reaktor im stationären und dynamischen Betrieb. Zudem liefert diese Arbeit in der Zusammenfassung viele Hinweise zum Reaktordesign für den dynamischen Betrieb im Power-to-Gas Verfahren. Weiterhin wurden Betriebsstrategien des Festbettreaktors unter instationären Bedingungen abgeleitet und Grundlagen für die Entwicklung einer Prozessregelung gelegt. Diese Arbeit konnte deutlich die Komplexität des dynamischen Betriebes hervorheben und liefert in vielerlei Hinsicht Ausgangspunkte für weitere Detailuntersuchungen.

Abstract

Power-to-X (PtX) processes are one of many potential options which allow the storage of fluctuating wind and solar energy. They enable the long-term energy storage and the coupling of the energy production with energy-consuming sectors (sector coupling). Examples include the production of heat (Power-to-Heat) or applications in the chemical industry by supplying hydrogen via water electrolysis. In the power-to-gas process (PtG) process, carbon oxides from various sources can be hydrogenated via electrolytically-produced hydrogen to methane (methanation). After a product gas refinement, the methane can be stored as synthetic natural gas (SNG) in the existing infrastructure, e.g. in the gas grid, and utilized on demand.

The first process step of the PtG process, the water electrolysis, operates under dynamic conditions due to the fluctuating electricity input. With the aim to reduce the costs of hydrogen storage by minimizing storage capacities, the unsteady-state operation of the methanation reaction is demanded as well. However, the occurring phenomena and operation strategies under dynamic conditions are not exhaustively addressed in scientific literature thus far. Therefore, this thesis focuses on the unsteady-state operation of the exothermic methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor. On the one hand, the reactor can be cooled with help of the product recirculation, being state-of-the-art for adiabatic methanation reactors during steady-state operation. On the other hand, fixed-bed reactors with the recirculation of product gas are recommended for the operation under unsteady-state conditions. Therefore, in this context the hypothesis is tested, if the product recirculation is beneficial for controlling the reactor dynamics as a physical feedback loop. Furthermore, the results shall be attributed to load flexibility, reactor design, as well as operation and control strategies.

Simulation experiments based on a dynamic (multiphase, 1D) reactor model and physical experiments at a lab-scale synthesis plant were conducted. In the first step, a system characterisation and a validation took place based on experiments with temporally constant inlet parameters. Reactor cooling, the recycle ratio, and inlet parameters were varied. In the second step, the dynamic behaviour was analysed in dependence of inlet load ramps without any product recirculation. Finally, it was proven how the product recirculation influences the dynamics of a fixed-bed reactor.

The main observations are:

- The reactor design and cooling influence the load flexibility of methanation reactors significantly. For example, on the one hand, the start-up time (until the steady

state is reached) is influenced by the reactor sizes and the existing thermal storage masses. On the other hand, the lower the steady-state temperature level, the lower the start-up time is. Thus, the start-up time of the cooled fixed-bed reactor is considerably faster compared to adiabatic reactors, because less energy has to be provided by reaction enthalpy to heat-up the reactor and to reach the steady state.

- Regarding the variation of inlet parameters, cooled reactors have a very high process sensitivity, which limits the load range and which can only be compensated by a fast and effective process control. Adiabatic reactors can be operated well with partial and excess load, because chemical equilibrium is reached by short reactor lengths. But they reach a high adiabatic temperature level and therefore have to be cooled by the recirculation of product gas.
- The experiments with temporally varying inlet parameters have shown that dynamic phenomena have to be considered for the methanation in fixed-bed reactors and consequently for similar syntheses in Power-to-X processes as well. Exemplary for the variation of the inlet flow rate, a reduction leads to a drop of the temperature in the reactor and a short-term maximum of the methane content. In contrast, an increase of the volumetric flow rate introduces a transient rise of the temperature and a reduction of the methane content. The intensity of dynamic phenomena can be reduced if the gradient of the load change is decreased.
- For adiabatic reactors, an optimal recycle ratio exists. Even though the product recirculation influences the conversion in cooled reactors negatively, it reduces the process sensitivity and thus the load range can be expanded.
- For unsteady operating adiabatic reactors, the transient extrema reach the reactor outlet. Therefore, the product recirculation leads to a dynamic feedback. By increasing the recycle ratio to the optimal value during the load ramp, the transient extrema can be lowered.

Hence, the product recirculation is an important control parameter for fixed-bed reactors during the steady-state and the unsteady-state operation. Additionally, this work summarises design criteria for methanation reactors in the PtG process and derives operation strategies under dynamic conditions as the basis of controller development. This thesis highlights the complexity of the unsteady-state operation and provides a starting point for further investigation.

Acknowledgements

I would like to express the deepest appreciation to Prof. Dr.-Ing. Robert Güttel (Professor for Chemical Engineering at Ulm University) for his review of the thesis, his sustained mentoring and supervision, and for our constructive discussions with a heap of productive feedback.
I was in the lucky situation to have two supervisors, because I have worked as a guest scientist at the DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH during the time spent working on my PhD. Prof. Dr.-Ing. Stefan Rönsch, the leader of the working group 'Syngas Technologies' and Professor at the Department of Industrial Engineering at the Ernst-Abbe-Hochschule Jena, supported this work from it's genesis to the final thesis. Thank you very much!

Furthermore, I would like to thank Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek (Professor of Chemical Process Engineering at TU Clausthal) for taking over the external review of the thesis.

In addition, I thank the members of the working group 'Syngas Technologies' and of the Professorship for Chemical Engineering for their scientific exchange. The practical work at the synthesis plant was, on one hand, supported by the technician Alexander Feist who had done essential work on the assembly, reconstruction, and automation of the plant; a big thank you for this. On the other hand, the initial parts of the experiments were performed by Raphael Krüger during his internship and Bachelor thesis. I would also like to thank the leaders of the Biorefineries Department, Dr.-Ing. Franziska Müller-Langer and Dr.-Ing. Michael Seiffert, who afforded me the opportunity and the freedom to work on the PhD project.

The PhD time was funded by a two year scholarship of the Reiner-Leomine-Stiftung, which was financed by the DBFZ to one third.

Finally, I must express my very profound gratitude my family for the support in all part of life and the everyday motivation by their smile.

Contents

1 Introduction **1**
1.1 Background . . . 1
1.2 Problem statement and objectives . . . 2
1.3 Thesis structure . . . 3

2 Fundamentals **7**
2.1 Methanation of carbon dioxide . . . 7
2.1.1 Catalytic reaction . . . 7
2.1.2 Reactor concepts . . . 10
2.2 Fundamentals of fixed-bed reactors . . . 12
2.3 Dynamics of fixed-bed reactors . . . 15
2.3.1 Load flexibility . . . 15
2.3.2 Dynamic phenomena . . . 16
2.3.3 Prerequisites for dynamic phenomena . . . 19
2.3.4 Influence of product recirculation . . . 20
2.4 Unsteady operation of the methanation . . . 21
2.4.1 Catalyst scale . . . 21
2.4.2 Reactor scale for fixed-bed reactors . . . 22

3 Modelling and simulation **25**
3.1 Dynamic reactor model . . . 25
3.2 Implementation and numerical solution . . . 29
3.3 Simulation parameters . . . 31

4 Experimental methods **35**
4.1 Experimental set-up . . . 35
4.2 Analytics and LabVIEW control program . . . 37
4.3 Experimental procedure . . . 39
4.4 Results evaluation . . . 41

5 Simulation results and discussion **45**
5.1 Sensitivity analysis to determine the load flexibility . . . 45
5.1.1 Steady-state behaviour (base case) . . . 45
5.1.2 Load range regarding the inlet parameters . . . 47

5.2 Load changes without product recirculation 53
5.2.1 Start-up behaviour 55
5.2.2 Dynamic behaviour of the adiabatic reactor 56
5.3 Product recirculation to control dynamic operation 61
5.3.1 Effect of product recirculation on load range 62
5.3.2 Control of dynamic operation 65
5.3.3 Adaptation of the recycle ratio 68

6 Experimental verification 71
6.1 Load changes without product recirculation 71
6.1.1 Slow load ramps 71
6.1.2 Fast load ramps 73
6.2 Product recirculation to control dynamic operation 76
6.2.1 Influence on the steady-state behaviour 77
6.2.2 Control of dynamic operation 77

7 Conclusion for unsteady operation 81
7.1 Load flexibility 81
7.2 Design criteria 82
7.3 Operation and control strategies 83
7.4 Application of the results 84

8 Summary and outlook 87
8.1 General conclusion 87
8.2 Future work 88

A Fundamentals 91
A.1 Calculation of equilibrium composition 91
A.2 Model selection 92

B Modelling and simulation 95
B.1 Derivative of the velocity 95
B.2 Model parameters 98
B.3 Validation of the process sensitivity for cooled reactors 102
B.4 Comparison of effectiveness and activity factor 103

C Experimental methods 107
C.1 Synthesis test facility 107
C.2 Catalyst preparation 110
C.3 Balance of the experimental results – theory of key components 111

Nomenclature 113

Bibliography 119

List of publications **139**

Copyright notice **141**