



# Innovationsreport

IGF Forschungsvorhabennummer: 17855 N

Entwicklung eines biotechnologischen Verfahrens zur Erzeugung von Methan mit Strom aus regenerativen Quellen >>BioTechnological Synthetic Natural Gas - BTSNG<<

Laufzeit: 01.08.2013 - 31.01.2016

Beteiligte Forschungsstelle(n):

1. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. Bliersheimer Straße 58 - 60 47229 Duisburg

Bereich Industrielle Gemeinschaftsforschung www.iuta.de/igf

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

# Biotechnological Synthetic Natural Gas - BTSNG

der Forschungsstelle(n)

Fraunhofer-Gesellschaft e.V.; Fraunhofer UMSICHT

Das IGF-Vorhaben 17855 N der Forschungsvereinigung Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. IUTA wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Oberhausen, 20.05.2016 Ort. Datum

Dr. Ute Merrettig-Bruns Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n)

# Inhalt

Abbi	ldur	ngsverzeichnis	I
Tabe	llen	verzeichnis	
1 V	Niss	enschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	. 1
1.1		Ziele für den Ausbau erneuerbarer Energien im Verkehrsbereich	. 1
1.2		Verfügbarkeit von Biokraftstoffen	. 1
1.3		Biomethan und BTSNG als Kraftstoff	. 1
2 F	orse	chungsziel und Zeitplan	. 3
3 A	AP 1	: Anreicherung einer autotrophen methanogenen Kultur und Untersuchungen zur	
K	Cine	tik	.5
3.1		Auswertung der Literaturrecherche	.5
5	3.1.1	Beschreibung der Betriebsparameter	. /
5	3.1.Z	Abhangigkeit der Methanblidungsrate von den Jeweiligen Betriebsparametern	.9
5	3.I.3 .1.4	Mietnangenalt im Produktgas	10
3	5.1.4	Abschließende Ergebnisbetrachtung der Literaturrecherche	10
3.Z		Aufbau einer Laboraniage zur Anreicherung einer autotrophen methanogenen Kultur	11
3.3		Erkenntnisse bezüglich der Prozessbedingungen	13
3	8.3.1	Erste mesophile Versuchsreihe	13
3	8.3.2	Zweite mesophile Versuchsreihe	15
3	8.3.3	Thermophile Versuchsreihen	19
4 A b	AP2: biolo	Entwicklung eines Membranverfahrens zur Aufarbeitung des Abgasstroms der ogischen Methanisierung	21
4.1		Abtrennung des Wasserstoffs zur Rückführung in den Reaktor	21
4	l.1.1	Dichte Polymermembranen	21
4	l.1.2	Feinporöse Membranen	22
4	l.1.3	Metall- und Kohlenstoffmembranen	22
4	1.1.4	Flüssig-/Carriermembranen und Membrankontaktor	22
4.2		Auslegung der Membraneinheit	23
5 A N	AP3: Men	Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage mit nbrantrenntechnik für die Gasseparation	26
5.1		Planung und Aufbau der 20-Liter-Laboranlage	26
5.2		Anlagenaufbau des Membranmoduls	33
6 A	<b>\P4</b> :	Durchführung der biologischen Methanisierung im kontinuierlichen Betrieb mit	
A A	۲۵۲ کوط	ennung und Ruckführung des nicht umgesetzten Wasserstoffs aus dem asstrom	35
6.1		Versuche zur Gastrennung	35
6	5.1.1	UBE AA-H02 mit einem Feedvolumenstrom von 200 L <sub>N</sub> /h	35
6	5.1.2	UBE AA-H02 mit einem Feedvolumenstrom von 100 L <sub>N</sub> /h	37

	6.1.	3	HZG KN 100PN100 mit einem Feedvolumenstrom von 200 $L_N$ /h	. 39
	6.1.	4	HZG KN 100PN100 mit einem Feedvolumenstrom von 100 $L_N$ /h	. 41
	6.1.	5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zur Gastrennung	. 43
6	5.2	Vers	uche zur biologischen Methanisierung im kontinuierlichen Betrieb	. 46
6	5.3	Zusa	Immenfassung der Ergebnisse	. 49
7	AP5 Beri	ichte	leitung von Prozessparametern zur Auslegung einer Pilotanlage und rstattung	. 50
8	Ver	wen	dung der Zuwendung	. 52
8	3.1	Notv	vendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	. 52
8	3.2	Wirt	schaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen	. 52
	8.2.	1	Innovativer Beitrag des Forschungsergebnisses	. 52
	8.2.	2	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse	. 53
	8.2.	3	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU.	. 53
	8.2.	4	Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens	. 54
	8.2.	5	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens	. 56
9	Lite	ratu	rverzeichnis	. 58
10	Anh	nang		. 61

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flächenbezogene Energieerzeugung einer Biogasanlage und einer BTSNG-Anlage	2
Abbildung 2: Vergleich der Forschungsarbeiten in Bezug auf die erreichten Methanbildungsraten	6
Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Methanbildungsrate und Methangehalt im Produktgas	8
Abbildung 4: Schemazeichnung des Versuchsaufbaus der 1-Liter-Laboranlage	12
Abbildung 5: Versuchsaufbau der der 1-Liter-Laboranlage	12
Abbildung 6: Darstellung der Gaskonzentrationen der ersten mesophilen Versuchsreihe, 1. Versuch	13
Abbildung 7: Darstellung der Gaskonzentrationen der ersten mesophilen Versuchsreihe, 2. Versuch	14
Abbildung 8: Verlauf des Stickstoffgehalt aufgrund der Volumenreduzierung während der ersten mesophilen Versuchsreihe	15
Abbildung 9: Schemazeichnung des optimierten Aufbaus der 1-Liter-Laboranlage	16
Abbildung 10: Kalibrierung des Methansensors mit Prüfgas vor Beginn der zweiten mesophilen Versuchsreihe	16
Abbildung 11: Stickstoffspülung zu Beginn der zweiten mesophilen Versuchsreihe	17
Abbildung 12: Verlauf der Methankonzentration im System während der Ausgasung vor Beginn der zweiten mesophilen Versuchsreihe	17
Abbildung 13: Verlauf der Methankonzentration während der zweiten mesophilen Versuchsreihe, 1. Versuch.	18
Abbildung 14: Vergleich der Methankonzentrationen während der zweiten mesophilen Versuchsreihe	19
Abbildung 15: Vergleich der Methankonzentrationen der thermophilen Versuchsreihe	20
Abbildung 16: Permeationsverhalten verschiedener Gase durch eine Polyimidmembran	22
Abbildung 17: Aus Simulation berechnete Betriebsdaten des Membranmoduls HH-A02 von UBE	24
Abbildung 18: Kissenmodul des HZG mit Membrantasche und Spacer	25
Abbildung 19: Notwendige zu realisierende Schritte der biologischen Methanisierung in einem Bioreaktor	26
Abbildung 20: R&I-Fließbild der 20-Liter-Laboranlage	27
Abbildung 21: Racksystem mit Gasabzugsanlage während der Bauphase	28
Abbildung 22: Eduktgasbereitstellung mittels Rotameter-Durchflussmesser	29
Abbildung 23: Schlaufenreaktor gefüllt mit 20 Liter Gärrest aus einer Biogasanlage	30
Abbildung 24: Gasanalytik zur kontinuierlichen Bestimmung des Gaszusammensetzung	30
Abbildung 25: Gastrommelzähler zur Bestimmung der Volumenströme	31
Abbildung 26: Überdrucksicherung	31
Abbildung 27: Abgeschlossene Montage des Versuchsstands	32
Abbildung 28: Schema des Anlagenaufbaus zur Bestimmung der Trennleistung der Membranmodule	33
Abbildung 29: UBE AA-HO2 Membranmodul im Versuchsstand	34
Abbildung 30: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 L <sub>N</sub> /h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 1:1	36
Abbildung 31: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 Nl/h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 4:1	36
Abbildung 32: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz r einem Feedvolumenstrom von 100 L <sub>N</sub> /h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 1:1	mit 37
Abbildung 33: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz r einem Feedvolumenstrom von 100 L <sub>N</sub> /h und einem H₂/CO₂-Verhältnis von 4:1	mit 38
Abbildung 34: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 L <sub>N</sub> /h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 1:1	40
Abbildung 35: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 L <sub>N</sub> /h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 4:1	40
Abbildung 36: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 100 L <sub>N</sub> /h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 1:1	42

Abbildung 37: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die	
Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 100 L <sub>N</sub> /h und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis von 4:1	43
Abbildung 38: Konzentrationsverläufe im kontinuierlichen Betrieb	47
Abbildung 39: Darstellung der Konzentrationsverläufe im Batch-Betrieb	48

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitsschritte im Zeitplan des Projekts	4
Tabelle 2: Gasproduktivität von kommerziell erhältlichen Polymermembranen	21
Tabelle 3: Übersicht der Membranhersteller und der Verfügbarkeit der Module	23
Tabelle 4: Aus Simulation berechnete Betriebsdaten des Membranmoduls von HZG	24
Tabelle 5: Vergleich der Prozessbedingungen	26
Tabelle 6: Methanausbeute des UBE Hohlfasermembranmoduls mit 100 L <sub>N</sub> /h Feed und einem H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhält von 4:1	nis 39
Tabelle 7: Methanausbeute des HZG Membranmoduls bei 200 L <sub>N</sub> /h und einem H₂/CO₂-Verhältnis von 4:1	41
Tabelle 8: Auflistung der Parameter und Anlagenelemente für die 1-Liter-, die 20-Liter-Laboranlage und die geplante Pilotanlage	50
Tabelle 9: Auswertung und Vergleich der Literaturdaten	62

# 1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

# 1.1 Ziele für den Ausbau erneuerbarer Energien im Verkehrsbereich

Die Erneuerbare-Energien-Richtlinie der EU (EEG 2009) als Teil des europäischen Klima- und Energiepakets verpflichtet die Bundesrepublik Deutschland zu einem Ausbau der erneuerbaren Energien bis zum Jahr 2020 auf folgende Anteile in den einzelnen Energiesektoren:

- Stromsektor: 38,6 %
- Wärme- bzw. Kältesektor: 15,5 %
- Mobilitätssektor: 13,2 %

Während im Jahr 2015 im Stromsektor bereits 32,5 % der Bruttostromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen bereitgestellt werden konnte, belief sich dieser Wert im Wärmesektor auf 13,2 % und im Mobilitätssektor auf 5,3 %. Um gerade im Mobilitätssektor die angestrebten Zielvereinbarungen realisieren zu können, werden für den Straßenverkehr, den Schienenverkehr, die Schifffahrt und den Luftverkehr wirtschaftlich erfolgreiche, gesellschaftlich akzeptierte sowie nachhaltig gestaltete Antriebs- und Kraftstoffkonzepte benötigt. Durch den Ausbau der Nutzung von Biokraftstoffen durch die Vernetzung der einzelnen Energiesektoren kann der Anteil regenerativ erzeugter Energie im Mobilitätssektor entscheidend gesteigert werden.

# 1.2 Verfügbarkeit von Biokraftstoffen

Bei den Biokraftstoffen, die hierfür bisher zur Verfügung stehen, handelt es sich beinahe ausschließlich um Kraftstoffe der sogenannten 1. Generation (Pflanzenöl-Kraftstoff, Biodiesel, Bioethanol). Von den Kraftstoffen der 2. Generation (Bioerdgas, Biomass-to-Liquid (BtL) und Biomethan) hat lediglich Biomethan die Marktreife erreicht.

Der Bedarf und die große Bedeutung von Biokraftstoffen sind jedoch unumstritten. Auch in der aktuellen, sehr bioenergiekritischen Studie »Bioenergie: Möglichkeiten und Grenzen« der Nationalen Akademie der Wissenschaften wird das Fazit gezogen, dass »...Biokraftstoffe für den Transport langfristig wohl am schwierigsten zu ersetzen sind« (Leopoldina 2012).

Der Ausbau von Biokraftstoffen wird daher nur mit innovativen und umsetzbaren neuen Technologien möglich werden. Hierbei muss darüber hinaus darauf geachtet werden, dass dieser Ausbau ohne die Gefährdung von Ökosystemen und der Ernährungssicherheit erfolgt.

# 1.3 Biomethan und BTSNG als Kraftstoff

Das mit der klassischen Biogastechnologie erzeugte Biomethan stellt den bisher einzigen marktreifen Kraftstoff aus der Gruppe der Biokraftstoffe der 2. Generation dar. Für den Einsatz von Biomethan spricht unter anderem die ausgereifte und verfügbare Fahrzeugtechnik für PKW, LKW und Busse (gibgas 2012). Darüber hinaus erzeugt die Verbrennung von Methan aufgrund seines günstigen H/C-Verhältnis überaus niedrige CO<sub>2</sub> Emissionen und weist gegenüber anderen Biokraftstoffen bereits mit der klassischen Biogastechnologie einen relativ hohen Energieertrag pro Hektar (ha) Ackerfläche auf. Die Reichweite eines Mittelklasse PKW pro ha Energiepflanzen beträgt bei Biogas ca. 67 000 km, im Vergleich dazu liegt die Reichweite für BtL bei ca. 64 000 km/ha und für Biodiesel bei ca. 24 000 km/ha (FNR 2012).

Diesen positiven Eigenschaften steht jedoch das grundsätzliche Problem gegenüber, dass für den Anbau von Energiepflanzen fruchtbare Ackerflächen erforderlich sind, wodurch potenziell eine Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion besteht. Dem weiteren Ausbau dieses Energiepfads sind damit Grenzen gesetzt.

Das neue Konzept der biotechnologischen Methanerzeugung (BTSNG – Biotechnological Synthetic Natural Gas) setzt dem gegenüber auf die Nutzung von Wasserstoff als Rohstoff zur Methanisierung, welcher unabhängig von landwirtschaftlicher Nutzfläche erzeugt werden kann. Bereits heute ist es möglich, Wasserstoff über die Wasserelektrolyse auch mit regenerativ erzeugtem Strom zu produzieren (Wenske et al. 2008). Da Wasserstoff aufgrund der Flüchtigkeit und hohen Reaktivität im Umgang extrem problematisch ist, hat sich, anders als bei Methan, eine direkte Nutzung als Kraftstoff bisher kaum etabliert.

In dem hier vorgestellten Projekt wird Wasserstoff zur Erzeugung von Methan eingesetzt, wobei die Produktion unter Verwendung eines biotechnologischen Verfahrens erfolgt. Weitere erforderliche Rohstoffe für dieses Verfahren sind lediglich CO<sub>2</sub> und in sehr geringen Mengen Nährstoffe wie z. B. Stickstoff, Phosphor, Schwefel sowie Spurenelemente zur Versorgung der Mikroorganismen. Die Nährstoffe werden dabei dem natürlichen Nährstoffkreislauf nicht entzogen, sondern durch die Abführung von im Prozess entstehender überschüssiger Biomasse wieder in den Nährstoffkreislauf zurückgeführt.

Das BTSNG-Verfahren kann vorzugsweise an bestehenden Biogasanlagen eingesetzt werden, um die Gasproduktion ohne zusätzliche Nutzung von fruchtbarem Ackerland deutlich zu erhöhen. Abbildung 1 zeigt die mögliche Energieausbeute bezogen auf den Brennwert des Biogases (H<sub>S,N</sub>) aus 1 ha Landfläche. Hierbei wird die durchschnittliche Energieausbeute aus 1 ha Freiflächen-Photovoltaik in Norddeutschland als Energieinput zugrunde gelegt. Als Vergleichswert ist die Energieausbeute der klassischen Biogasproduktion aus 1 ha Energiemais dargestellt.





# 2 Forschungsziel und Zeitplan

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines Verfahrens zur biotechnologischen Methanerzeugung aus Wasserstoff und Kohlendioxid mit integrierter Gasaufbereitung und die Erarbeitung der Grundlagen für eine technische Anwendung. Dabei steht die Integration des Verfahrens an einer Biogasanlage mit vorhandener Biogasaufbereitung im Fokus, da hier Kohlendioxid als Nebenprodukt anfällt und zur Verfügung steht.

Die biotechnologische Methanproduktion aus Wasserstoff und Kohlendioxid sowie die Gasaufbereitung mittels Membranverfahren erfordern zunächst eine grundlegende Literaturrecherche und praktische Untersuchungen in einer 1-Liter-Laboranlage. Darauf aufbauend soll eine 20-Liter-Laboranlage im halbtechnischen Maßstab geplant und aufgebaut werden. Die Anlage wird für den kontinuierlichen Betrieb einer biologischen Methanisierung mit integrierter Gasaufarbeitung ausgelegt. Die Ergebnisse aus der 1-Liter- und der 20-Liter-Laboranlage werden für eine erste Abschätzung von Prozessparametern zur Auslegung einer Pilotanlage genutzt.

Das Projekt umfasst insgesamt 5 Arbeitspakete:

AP1: Anreicherung einer autotrophen methanogenen Kultur und Untersuchungen zur Kinetik

AP2: Entwicklung eines Membranverfahrens zur Aufarbeitung des Abgasstroms der biologischen Methanisierung

AP3: Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage mit Membrantrenntechnik für die Gasseparation

AP4: Durchführung der biologischen Methanisierung im kontinuierlichen Betrieb mit Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Wasserstoffs aus dem Abgasstrom

AP5: Ableitung von Prozessparametern zur Auslegung einer Pilotanlage und Berichterstellung

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete ausführlich beschrieben. Die detaillierten Arbeitsschritte und den Zeitplan zeigt Tabelle 1.

			Quartal							
AP	Pkt.	Arbeitspaket / Arbeitspunkt		3						10
0		Projektleitung								
1		Anreicherung und kinetische Untersuchugen								
	1.1	Anreicherung der Bakterienkultur								
	1.2	Kinetik der biologischen Methanisierung								
2		Entw icklung Membranverfahren								
	2.1	Ausw ahl und Erprobung der Membranen								
	2.2	Verfahrensentwicklung								
3		Aufbau einer kontinuierlichen Laboranlage								
4		Durchführung der biologischen Methanisierung im kontinuierlichen Betrieb								
	4.1	Einfahrphase bis stabiler Betrieb								
	4.2	kontinuierliche Phase mit Variation von Parametern								
5		Ableitung von Prozessparametern								
6		Berichterstellung								

#### Tabelle 1: Arbeitsschritte im Zeitplan des Projekts

# 3 AP 1: Anreicherung einer autotrophen methanogenen Kultur und Untersuchungen zur Kinetik

# 3.1 Auswertung der Literaturrecherche

Während der gesamten Projektlaufzeit wurde eine umfangreiche Literaturrecherche zur biologischen Methanisierung durchgeführt. Anhand der Auswertung der Literaturdaten konnten Rahmenbedingungen für die Auslegung der Versuchsanlagen abgeschätzt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Literaturauswertung dargestellt.

Die biologische Methanisierung bezeichnet die, durch Stoffwechselprozesse spezieller Mikroorganismen hervorgerufene, Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan und Wasser nach folgender Gleichung:

# $4 \text{ H}_2\text{+}\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4\text{+} 2 \text{ H}_2\text{O}$

Die erstmalige Beschreibung der Zusammenhänge zwischen mikrobiellen Aktivitäten und dem Entstehen von Methan bei gleichzeitiger Wasserstoffreduzierung wird dem niederländischen Wissenschaftler N. L. Söhngen zugeschrieben und geht auf das Jahr 1906 zurück (Schnellen 1947; Stadtman 1967). Seit der Entdeckung dieser Zusammenhänge wurden im Bereich der Bakteriologie zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten bezüglich methanproduzierender Mikroorganismen, sogenannten methanogenen Archaea, veröffentlicht. Der Fokus der Forschungsarbeiten aus der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts lag dabei hauptsächlich auf der Einteilung, Benennung und Bestimmung der beteiligten Mikroorganismen sowie dem Verständnis der Stoffwechselvorgänge (Bryant 1979; Ferry 1993; Mah et al. 1977; Thauer 1990; Zehnder and Brock 1979; Zeikus 1977). In den 1970er Jahren wurde der Nutzen der biologischen Methanisierung, durch die Erzeugung von Methan als Erdgassubstitut, als mögliche alternative Energieguelle beschrieben (Wise et al. 1978).

In einer Vielzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen aus den 1980er und 1990er Jahren wurden seitdem die Rahmenbedingungen zur Steigerung der produzierbaren Methanmenge thematisiert. Die Entwicklung des Power to Gas Konzepts im Jahr 2009 (Sterner 2009) hat dazu beigetragen, das Thema abermals in den Fokus mehrerer Forschungsprojekte zu rücken. Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung geeigneter Prozessbedingungen, um langzeitstabile biologische Systeme mit hohen Methanbildungsraten bei gleichzeitig hohem Methangehalt im Produktgas zu entwickeln.

Für die technische Nutzung der biologischen Methanisierung im Zuge des Power to Gas Konzepts ist die Produktivität der Mikroorganismen in Bezug auf die Methanausbeute entscheidend. Die Produktivität wird durch die Methanbildungsrate dargestellt und beschreibt die, auf das Reaktorraumvolumen bezogene, spezifische Methanmenge, die in einer bestimmten Zeit durch Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid erzeugt wird. Die Methanbildungsrate ist von einer Vielzahl von verfahrenstechnischen als auch biologischen Faktoren abhängig. Neben der Methanbildungsrate ist der erreichbare Methangehalt im Produktgas ebenfalls ein maßgeblicher Faktor für die Bewertung der Produktivität der biologischen Methanisierung. Der Methangehalt im Produktgas gibt Aufschluss darüber, wieviel der eingesetzten Eduktgase zu Methan umgesetzt wird und in welcher Reinheit das Produktgas erzeugt werden kann.

Im Folgenden werden 30 repräsentative wissenschaftliche Veröffentlichungen verglichen werden, die sich mit Methanbildungsraten bei unterschiedlichen Betriebsparametern befasst haben. Die

Untersuchungen wurden an Universitäten und anderen wissenschaftlichen Einrichtung aus zehn verschiedenen Ländern durchgeführt und über einem Zeitraum von 1978 bis 2015 veröffentlicht. Durch den Vergleich der Ergebnisse aus den Veröffentlichungen soll ein Gesamtüberblick über die in der Literatur beschriebenen Methanbildungsraten und dem Methangehalt im Produktgas sowie den dazugehörigen Rahmenbedingungen gegeben werden. Abbildung 2 stellt die ausgewerteten Methanbildungsraten der 30 wissenschaftlichen Veröffentlichungen von 1978 bis 2015 dar.



#### CH₄-Produktion (Nm³ m⁻³ h⁻¹)

Abbildung 2: Vergleich der Forschungsarbeiten in Bezug auf die erreichten Methanbildungsraten

## 3.1.1 Beschreibung der Betriebsparameter

**Inokulum:** Die biologische Methanisierung wird durch methanogene Archaea bestimmt. Diese Mikroorganismen kommen in der Natur in anaeroben wässrigen Umgebungen wie Sümpfen, Gewässersedimenten oder in Verdauungsorganen anderer Lebewesen vor (Thauer et al. 2008). Dabei kann unter einer Vielzahl von verschiedenen Stämmen unterschieden werden (Thauer and Fuchs 1979).

Die Herkunft der, methanogene Archaea enthaltenden, fermentativen Lösung, mit der die Reaktoren in den Versuchsreihen angeimpft wurden (Inokulum), stammte je nach Veröffentlichung aus unterschiedlichen Quellen. Unterschieden werden kann grundsätzlich zwischen Reinkulturen und Mischkulturen. Als Inokulum wurden bei 46 % der Versuche Mischkulturen aus Klärschlämmen, Gärresten oder Teichsedimenten verwendet. In einer Veröffentlichung wurde die Verwendung von Kuhmist beschrieben (Bugante et al. 1989). Durch eine mehrmonatige Anreichungsphase wurde bei vier Veröffentlichungen versucht, die Mikroorganismenmenge vor Beginn der Versuchsreihen anzureichern (Ako et al. 2008; Bugante et al. 1989; Yang et al. 2004; Zhang and Maekawa 1994). In 53 % der Versuche wurden Reinkulturen eingesetzt (*Methanothermococcus thermolithotrophicus*, *Methanothermobacter marburgensis, Methanothermobacter thermautotrophicus*)

**Reaktordesign:** Die methanogenen Mikroorganismen benötigen ein wässriges anaerobes Milieu. Die für die Stoffwechselprozesse benötigten Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid müssen in der wässrigen Phase physikalisch gelöst sein, um von den Mikroorganismen aufgenommen und dem Metabolismus zugeführt werden zu können. Diese Rahmenbedingungen lassen sich durch Bioreaktoren darstellen. In den beschriebenen Untersuchungen wurden verschiedene Bauarten und Reaktortypen eingesetzt, in denen die Edkutgase Wasserstoff und Kohlendioxid in die wässrige Phase gelöst werden sollten. Das Reaktordesign ist ein entscheidender Faktor für die Stoffübergänge und hat somit direkten Einfluss auf die Methanbildungsrate.

Als Reaktordesign wurden in 53 % der Versuchsreihen volldurchmischte Rührkesselreaktoren (Continuously stirred Tank reactor – CSTR) eingesetzt. Hierbei wurden Rührwellendrehzahlen von 300 bis 1500 rpm beschrieben. In 16 % der Versuche kamen Festbettreaktoren zum Einsatz. Dabei wurden Ton- und Celluloseacetat-Granulat (Jee et al. 1988), Loofah-Schwämme (Yang et al. 2004), Polyesterurethan-Schwämme (Lee et al. 2012) sowie Silizium-Aluminium Keramiken (Jee et al. 1987) verwendet. In jeweils 10 % der Versuche wurden Blasensäulenreaktoren, Membran-Hohlfasern bzw. Rieselbettreaktoren verwendet. 90 % der eingesetzten Versuchsreaktoren wiesen ein Reaktorraumvolumen von unter 10 Litern auf (Labormaßstab). Lediglich drei Versuchsreihen wurden in größeren Reaktoren durchgeführt (Technikumsmaßstab) (Burkhardt and Busch 2013; Burkhardt et al. 2014; Gerhard et al. 1993). Der mit Abstand größte Reaktor wies ein Volumen von 88 Litern auf (Burkhardt et al. 2014).

**Temperatur:** Der Temperaturbereich in der die Gesamtheit der methanogenen Archaea eingeordnet werden kann liegt zwischen 0 °C und über 70 °C. Je nach Art ist die optimale Temperatur auf einen sehr kleinen Temperaturbereich von wenigen Grad beschränkt. Die Temperaturen während der beschriebenen Versuchsreihen lagen ausschließlich im mesophilen (35 – 37 °C) oder thermophilen Bereich (55 – 65 °C). In 2/3 der Publikationen erfolgten die Untersuchungen unter thermophilen Bedingungen, in 1/3 unter mesophilen.

**Eduktgaszusammensetzung:** Bei den Stoffumwandlungsprozessen werden theoretisch vier Mol Wasserstoff und ein Mol Kohlendioxid zu einem Mol Methan umgewandelt. Das Verhältnis der Eduktgase entspricht demzufolge 4:1. Die Zusammensetzung des Eduktgases erfolgte in sämtlichen Untersuchungen der Stöchiometrie der zugrundeliegenden Reaktionsgleichung und wird mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 angegeben. Lediglich eine Veröffentlichung beschreibt den Einfluss von einem veränderten H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis (Lee et al. 2012).

**Betriebsdruck:** Die Untersuchungen wurden zu 90 % unter Atmosphärendruck durchgeführt, lediglich drei Versuchsreihen erfolgten unter erhöhtem Druck bis maximal 3 bar (Martin et al. 2013; Nishimura et al. 1992; Seifert et al. 2014).

**pH-Wert:** Der pH-Wert lag bei allen beschriebenen Veröffentlichungen zwischen 5,8 und 7,8.

Die Methanbildungsraten werden ohne Bezug auf die erreichten Methangehalte im Produktgas dargestellt. Um die Ergebnisse der Veröffentlichungen hinsichtlich des Nutzens als Systemschritt im Power to Gas Konzept beurteilen zu können, ist neben der Bestimmung der Methanbildungsrate auch die Kenntnis des Methangehalts im Produktgas nötig. Da nur in 50 % der Veröffentlichung die Methanbildungsrate mit einem Methangehalt im Produktgas in Verbindungen gebracht wurde, ist eine Vergleichbarkeit daher nur bedingt möglich.

Zudem ist anzumerken, dass in den Veröffentlichungen spezifische Einheiten zur Beschreibung des Methanumsatzes beschrieben werden. Die Methanbildungsraten sind zum Teil als Stoffmenge und zum Teil als Volumen angegeben. Zur Vergleichbarkeit wurden alle dokumentierten Methanumsätze auf die Einheit Normkubikmeter Methan pro Reaktorraumvolumen und Stunde [Nm³/(m³\*h)] vereinheitlicht (Abbildung 3).



Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Methanbildungsrate und Methangehalt im Produktgas

Auffällig ist zunächst die große Bandbreite der Werte zwischen der maximalen und minimalen erzielten Methanumsatzrate. Die Arbeiten von Luo et al. wiesen Methanumsatzraten von 0,02 Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/(m<sup>3</sup>\*h) auf (Luo and Angelidaki 2013), die Methanumsatzraten von Nishimura wurden mit 28,67 Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/(m<sup>3</sup>\*h) angegeben (Nishimura et al. 1992). Um diese Diskrepanzen zu erklären sollen im Folgenden die Auswirkungen der Betriebsparameter der jeweiligen Versuchsreihen näher beschrieben werden.

# 3.1.2 Abhängigkeit der Methanbildungsrate von den jeweiligen Betriebsparametern

**Inokulum:** Bei der Nutzung von Reinkulturen konnten im Durchschnitt deutlich höhere Methanbildungsraten erzielt werden, als bei Nutzung von Mischkulturen aus Schlämmen. Grund hierfür ist die erhöhte Mikroorganismenkonzentration in Reinkulturen. Je höher die Mikroorganismenkonzentration in der wässrigen Phase ist, desto höhere Methanbildungsraten können erzielt werden. Dennoch konnten auch durch Nutzung von Mischkulturen aus Teichsedimenten relativ hohe Methanbildungsraten erreicht werden, wenn eine mehrmonatige Anreicherungsphase vor den Versuchsreihen durchgeführt wurde (Yang et al. 2004).

höchste **Reaktordesign:** Die Methanbildungsrate konnte in einem volldurchmischten Rührkesselreaktor erzielt werden (Nishimura et al. 1992). Auch bei den anderen Versuchsreihen, bei denen volldurchmischte Rührkesselreaktoren verwendet wurden, konnten im Durchschnitt höhere Methanbildungsraten erreicht werden als in Rieselbett-, Festbett- oder Membranreaktoren. Bei höheren Rührerdrehzahlen (1300 – 500 rpm) konnte eine höhere Methanbildungsrate erzielt werden, als bei niedrigeren Drehzahlen (300 rpm) (Peillex et al. 1990, 1990; Seifert et al. 2014). Dabei ist auch festzuhalten, dass die niedrigste Methanbildungsrate ebenfalls in einem iedoch volldurchmischten Rührkesselreaktor erreicht wurde (Luo and Angelidaki 2013) und Versuche mit Festbettreaktoren ebenfalls sehr hohe Methanbildungsraten erzielten (Yang et al. 2004). Da das Reaktordesign entscheidenden Einfluss auf den Stoffübergang zwischen der Gas- und der Flüssigphase nimmt, ist durch ein optimiertes Reaktordesign eine Steigerung der Methanbildungsrate möglich.

**Temperatur:** Die beschriebenen Versuchsreihen zeigen, dass in den Untersuchungen, in denen mit thermophilen Mikroorganismen gearbeitet wurde, im Durchschnitt höhere Methanbildungsraten erreicht werden konnten als mit mesophilen Mikroorganismen. Die Nutzung von thermophilen Archaea weist dementsprechend ein höheres Potential zur Steigerung der Methanbildungsrate auf als mesophile.

**Eduktgaszusammensetzung:** Eine Änderung der Eduktgaszusammensetzung auf ein H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 5:1, bzw. 6:1 hat eine Steigerung der Methanbildungsrate zu Folge (Lee et al. 2012). Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser ist um den Faktor 30 höher als die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser. Durch die Erhöhung des Wasserstoffanteils im Eduktgas kann der Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase des Reaktors erhöht werden, was zu einer erhöhten Wasserstoffaufnahme der wässrigen Phase führt. Eine erhöhte Methanbildungsrate ist die Folge.

**Druck:** Die beiden höchsten Methanbildungsraten wurden bei Druckbedingungen von 2 bzw. 3 bar erreicht (Nishimura et al. 1992; Seifert et al. 2014). Dies sind auch die höchsten Drücke, die in den Veröffentlichungen beschrieben wurden. Die Erhöhung des Drucks im Reaktor steht im direkten Zusammenhang mit der Gaslöslichkeit und somit mit der Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff und Kohlendioxid in der wässrigen Phase. Die auffallend hohen Methanbildungsraten bei erhöhten

Drücken deuten auf die Gaslöslichkeit als entscheidenden Faktor zur Steigerung der Methanbildungsraten hin.

**pH-Wert:** Die pH-Werte liegen bei allen Untersuchungen im neutralen bis leicht sauren Milieu. Die leichten Schwankungen der Werte lassen keinen Einfluss auf die Methanbildungsrate erkennen.

# 3.1.3 Methangehalt im Produktgas

Wie bereits beschrieben, ist neben der Methanbildungsrate der Methangehalt im Produktgas entscheidend für den technischen Einsatz der biologischen Methanisierung. Die in Abbildung 2 grafisch dargestellten Methanbildungsraten der 30 beschriebenen Veröffentlichungen wurden bisher ohne einen Bezug auf den erreichten Methangehalt im Produktgas betrachtet. Da lediglich 50 % der veröffentlichten Untersuchungsergebnisse die Methanbildungsrate in Zusammenhang mit dem Methangehalt brachten, ist eine Beurteilung aller Versuchsreihen hinsichtlich der Gesamtproduktivität schwierig. Um dennoch eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Methanbildungsrate und Methangehalt in Produktgas treffen zu können, sind in Abbildung 3 die Ergebnisse der 15 Veröffentlichungen dargestellt, in denen beide Werte gegenüber gestellt wurden.

Die beschriebenen Methangehalte im Produktgas reichen von 17,8 % (Yano et al. 1991) bis 98 % (Burkhardt et al. 2014). Im Durchschnitt beträgt der erreichte Methangehalt im Produktgas 63 %. Die Untersuchung mit dem höchsten Methangehalt weist dabei die niedrigste Methanbildungsrate auf, während der niedrigste beschriebene Methangehalt in Zusammenhang mit der höchsten Methanbildungsrate steht.

Bei der Betrachtung der gegenübergestellten Werte lässt sich, unabhängig von den Versuchsbedingungen im Einzelnen, ein Zusammenhang zwischen den jeweils erreichten Umsatzraten und den gemessenen Methankonzentrationen im Produktgas vermuten. Die dargestellte Trendlinie beschreibt eine durchschnittliche Abnahme des Methangehalts im Produktgas bei steigenden Methanbildungsraten. Dennoch konnten einige Arbeiten hohe Methanbildungsraten bei relativ hohen Methangehalten nachweisen (Peillex et al. 1990; Peillex et al. 1988; Seifert et al. 2014).

# 3.1.4 Abschließende Ergebnisbetrachtung der Literaturrecherche

Die Auswertung der beschriebenen Veröffentlichungen hat gezeigt, dass die höchsten Methanbildungsraten und Methangehalte im Produktgas bei Versuchen erzielt wurden, bei denen mit volldurchmischten Rührkesselreaktoren mit hohen Rührwellendrehzahlen sowie erhöhten Betriebsdrücken im thermophilen Temperaturbereich gearbeitet wurde. Diese Zusammenhänge lassen darauf schließen, dass die Produktivität eines biologischen Systems zur Erzeugung von Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid maßgeblich durch die Aufnahmefähigkeit der Eduktgase durch die Mikroorganismen im Reaktor limitiert ist.

So bewirkt eine Zunahme des Drucks im Reaktor aufgrund physikalischer Umstände (Henry-Gesetz) eine Steigerung des Stofftransfers zwischen der Gas- und Flüssigphase und somit eine Steigerung der Aufnahmefähigkeit von gelöstem Wasserstoff und Kohlendioxid durch Mikroorganismen. Das Reaktordesign der volldurchmischten Rührkesselreaktoren mit hohen Rührwellendrehzahlen verstärkt diesen Effekt ebenso wie eine erhöhte Temperatur bei thermophilen Bedingungen.

Durch die Steigerung der Gaslöslichkeit können höhere Methanbildungsraten und Methangehalte im Produktgas erzielt werden. Dies wiederum ermöglicht höhere Eduktgasvolumenströme. Dabei muss der Eduktgasvolumenstrom an die, durch die Steigerung des Drucks erreichbaren, Löslichkeitsverhältnisse angepasst werden, da ein zu hoher Eduktgasvolumenstrom zu einer Reduzierung des Methangehalts in Produktgas führen kann.

Da Wasserstoff in Wasser um den Faktor 30 schlechter löslich ist als Kohlendioxid, ist davon auszugehen, dass die Limitierung der biologischen Methanisierung durch die Gaslöslichkeit eher auf den Wasserstoff zurückzuführen ist, als auf Kohlendioxid. Ein erhöhter Wasserstoffanteil im Eduktgas führt zu einer Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks, was wiederum die Gaslöslichkeit des Wasserstoffs erhöht. Somit kann eine Änderung des H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnises zu einer höheren Methanbildungsrate führen. Zielführend für die Optimierung des Prozesses ist daher die Entwicklung von Systemen im Überdruckbetrieb mit auf die Gaslöslichkeit abgestimmten Eduktgasvolumenströmen. Hierbei stellt das Reaktordesign einen entscheidenden Faktor zur Maximierung der Methanbildungsraten bei maximalem Methangehalt im Produktgas dar. Da die umfangreiche Literaturrecherche parallel zu dem Anlagenaufbau durchgeführt wurde, konnten nicht alle Ergebnisse in die Planung und den Bau der Versuchsanlagen mit einbezogen werden.

# 3.2 Aufbau einer Laboranlage zur Anreicherung einer autotrophen methanogenen Kultur

Um eine autotrophe methanogene Kultur zur Durchführung der biologischen Methanisierung anzureichern, wurde zur Beginn des Projekts ein Anlagendesign entwickelt, dass es ermöglicht, die Anreicherung der Mikroorganismen aus Faul- bzw. Klärschlamm oder Gärrest durch Zugabe von Wasserstoff und Kohlendioxid im Labormaßstab zu realisieren. Der Versuchsaufbau sollte dabei so konzipiert werden, dass parallel zur Anreicherung bereits erste Erkenntnisse zur Abschätzung der Kinetik getroffen werden können. Zur Bestimmung der optimalen Rahmenbedingungen sollte die Anlage zudem flexibel aufgebaut sein, um die Wirkung variierender Prozessparameter validieren zu können, z. B. mesophile bzw. thermophile Temperaturbedingungen.

Kern der 1-Liter-Laboranlage stellt dabei, wie in Abbildung 4 dargestellt, ein Glasfermenter (Volumen: 1000 mL) dar, in dem die Begasung von Faul- bzw. Klärschlamm oder Gärrest mit dem Eduktgasgemisch, bestehend aus Wasserstoff und Kohlendioxid, möglich ist. Der Glasfermenter ist mit einem Glas-Doppelmantel versehen, der mittels eines Thermostats temperiert werden kann, um eine exakte Regelung der Temperatur im Fermenter zu gewährleisten. Auf diese Weise können sowohl thermophile als auch mesophile Temperaturbedingungen realisiert werden. Das Eduktgasgemisch soll mit Hilfe einer Glasfritte, die ein feinperliges Verteilen im Glasfermenter ermöglicht, in die flüssige Phase eingebracht werden. Auf diese Weise soll eine möglichst große Menge an Wasserstoff und Kohlendioxid gelöst werden, um die Bereitstellung von Wasserstoff und Kohlendioxid für die methanogenen Mikroorganismen zu gewährleisten und dadurch eine Anreicherung zu erreichen. Das Eduktgasgemisch wird in zwei wiederbefüllbaren Gasbeuteln vorgehalten. Da nicht gelöstes Gas rezirkuliert werden soll, bildet das Anlagendesign ein geschlossenes System, indem das gesamte Gasvolumen im Kreislauf gefördert wird. Der Gasstrom wird am Ausgang des Glasfermenters über einen Intensivrückflusskühler herabgekühlt, um Flüssigkeitsverluste durch Verdunstung zu verhindern (Abbildung 5). Der Nachweis einer Anreicherung soll durch den gemessenen Methangehalt im geschlossenen System erbracht werden. Die Gasanalyse soll dabei mit Hilfe eines Gaschromatographen erfolgten. Die Gasprobenentahme erfolgt über ein Septum an einem Gassammelrohr (Eudiometer). Zusätzlich zur Methanmessung sollen die weiteren Gaskomponenten Wasserstoff und Kohlendioxid analysiert werden.



Abbildung 4: Schemazeichnung des Versuchsaufbaus der 1-Liter-Laboranlage



Abbildung 5: Versuchsaufbau der der 1-Liter-Laboranlage

# 3.3 Versuchsreihen zur Anreicherung der methanogenen Kultur und zur Bestimmung erster Erkenntnisse bezüglich der Prozessbedingungen

## 3.3.1 Erste mesophile Versuchsreihe

Zu Beginn der ersten mesophilen Versuchsreihe wurde die komplette Versuchsanlage mit Stickstoff gespült, um inerte Bedingungen zu schaffen und zu gewährleisten, dass Sauerstoff und andere störende Gase aus dem System entfernt werden. Als Animpfmaterial diente Faulschlamm aus dem Klärwerk Emschermündung in Dinslaken, wobei zum Versuchsbeginn die Faulschlamm-Menge auf 400 mL festgelegt wurde. Für die mesophilen Versuchsreihen wurde der Faulschlamm mit Hilfe des Thermostats auf 37 °C erwärmt. Die Gasbeutel wurden mit einem Gasgemisch aus 80 Vol.-% Wasserstoff und 20 Vol.-% Kohlendioxid befüllt und an das System angeschlossen. Unmittelbar nach dem Füllen wurde eine erste Gasprobe entnommen, um den Ausgangszustand abzubilden. Das Gas wurde danach konstant über mehrere Tage zirkuliert. Dabei wurden täglich zwei weitere Gasproben entnommen und die Gaszusammensetzung mittels der Gaschromatoraphie bestimmt. Die Darstellung der Ergebnisse der Gaschromotographie über den gesamten Versuchszeitraum sind Abbildung 6 zu entnehmen.



Abbildung 6: Darstellung der Gaskonzentrationen der ersten mesophilen Versuchsreihe, 1. Versuch

Hierbei wird deutlich, dass der Gehalt der Ausgangsgase Wasserstoff und Kohlendioxid im System kontinuierlich im Laufe des Versuchs abnehmen, während Methan gebildet wird. Eine Umwandlung der Ausgangsgase durch Mikroorganismen zu Methan unter mesophilen Temperaturbedingungen konnte somit nachgewiesen werden. Die beobachtete Abnahme des Wasserstoffgehalts verläuft dabei wesentlich schneller als die Abnahme des Kohlendioxidanteils. Dieser Verlauf ist aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion zu erwarten, da zur Bildung von einem Mol Methan vier Mol Wasserstoff und ein Mol Kohlendioxid verbraucht werden.

Nach dem zunächst steilen Anstieg der Methanproduktion nähert sich die Methankonzentration asymptotisch dem gemessenen Maximalwert von 18 %. Dies ist damit zu begründen, dass sich die Umsetzung mit abnehmender Wasserstoffkonzentration in der Fermentationsbrühe verlangsamt. Der Wasserstoff stellt den limitierenden Faktor dieses Prozesses dar. Dass die Methanbildung schneller

verläuft als die Abnahme des Kohlendioxidgehalts, liegt außerdem an der in der Fermentationsbrühe gelösten Menge Kohlendioxid, welche dem Konzentrationsgradienten folgt und aus der Lösung ausgast, wodurch die Konzentrationsänderung in der Gasphase weniger deutlich verläuft, als die Zunahme des schwerer löslichen Methans. Die Lösung größerer Methanmengen in der wässrigen Lösung ist aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften ausgeschlossen.

Um den Verlauf der Methanbildung zu verifizieren, wird dieselbe Untersuchung erneut durchgeführt. In den ersten 48 Stunden wird abweichend zur ersten Untersuchung eine zusätzliche Probe genommen, da in dieser Zeit der Methananteil der Gasphase am stärksten zunimmt. Die Ergebnisse der zweiten Untersuchung bestätigt die der ersten und sind in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Darstellung der Gaskonzentrationen der ersten mesophilen Versuchsreihe, 2. Versuch

Die Ergebnisse des zweiten Versuchsdurchlaufs zeigen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des ersten Versuchs. Die Konzentrationskurven beider Versuche weisen nahezu identische Verläufe auf.

Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die methanogenen Archaea im verwendeten Faulschlamm auch gewisse Intervalle überstehen, in denen keine größeren Mengen Wasserstoff verfügbar sind. Nachdem erneut Feedgas zur Verfügung stand, wurden die Archaea wieder aktiv. Die Mikroorganismen können demzufolge eine begrenzte Zeit ohne Substrat auskommen, es ist aber anzunehmen, dass die Ausbeuten und Umsetzungsgeschwindigkeiten bei häufigerem Auftreten solcher Hungerphasen abnehmen.

In Abbildung 8 wird die Entwicklung der Stickstoffkonzentration in der Gasphase während des Versuchszeitraums dargestellt. Deutlich ist ein starker Anstieg des Stickstoffgehalts zu erkennen. Restgehalte an Stickstoff befinden sich aus vorangegangenen Spülvorgängen im System. Stickstoff als inerte Komponente des Gasgemisches kann daher als Indikator für Volumenänderungen herangezogen werden. Die Zunahme der Stickstoffkonzentration zeigt eine Volumenabnahme der Gasphase, da der Anteil des Gases zunimmt, obwohl die absolute Menge konstant bleibt.



Abbildung 8: Verlauf des Stickstoffgehalt aufgrund der Volumenreduzierung während der ersten mesophilen Versuchsreihe

Aufbauend auf diesen ersten Ergebnissen wurde das Anlagenkonzept überarbeitet und Versuche zur Anreicherung vorbereitet.

#### 3.3.2 Zweite mesophile Versuchsreihe

Nach einer Anpassung des Anlagenaufbaus wurde ein Methansensor zur kontinuierlichen Methanmessung im Gasstrom integriert. Hierzu wurde ein Gerät der Firma BlueSens vom Typ BCP-CH4 verwendet. Die Auswertung und Visualisierung der Messsignale des Sensors erfolgt über eine computergestützte Software. Des Weiteren wurden die zwei Gasbeutel, welche bis dahin über ein T-Stück mit dem restlichen System verbunden waren, durch einen Gasbeutel mit zwei Anschlüssen ersetzt. Dies ermöglicht eine Integration direkt in den Kreislauf. Zuvor war der Gasbeutel lediglich über einen Anschluss mit dem System verbunden, was einen optimalen Gasaustausch zwischen Gasbeutel und dem restlichen System beeinträchtigt. Der neu eingebaute Gasbeutel verfügt über zwei Ventilanschlüsse, die eine permanente Durchspülung des Beutels mit dem im System befindlichen Gasstrom sowie eine einfache Wiederbefüllung des Beutels mit frischem Eduktgas ermöglichen. Zudem wurde die Kühlstrecke zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten durch die Installation eines zweiten Gaskühlers verdoppelt. Der angepasste Versuchsaufbau ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.



Abbildung 9: Schemazeichnung des optimierten Aufbaus der 1-Liter-Laboranlage

Mit Hilfe des angepassten Anlagenaufbaus wurden Langezeitversuche zur Anreicherung einer autotrophen methanogenen Kultur durchgeführt. Die eigentliche Versuchsdurchführung wurde dabei nicht verändert. Die Kalibrierung des Methansensors erfolgte mit Hilfe eines Prüfgases, mit welchem der Methansensor durchströmt wurde. Das Prüfgas weist einen Methangehalt von 60,2 Vol.-% mit einer relativen Messungenauigkeit von 1 % auf. Abbildung 10 zeigt die vom Methansensor gemessene Konzentration. Hier ist zu sehen, dass der Methangehalt nach etwa drei Minuten einen Wert zwischen 60,4 Vol.-% und 60,6 Vol.-% annimmt.



Abbildung 10: Kalibrierung des Methansensors mit Prüfgas vor Beginn der zweiten mesophilen Versuchsreihe

Nach der Kalibrierung wurde das System mit Stickstoff gespült, bis die gemessene Methankonzentration unterhalb von 0,1 Vol.-% lag.



Abbildung 11: Stickstoffspülung zu Beginn der zweiten mesophilen Versuchsreihe

In Anschluss an die Inertisierung durch den Stickstoff wurden 400 mL Faulschlamm aus dem Klärwerk Emschermündung in Dinslaken als Animpfmaterial in den Glasfermenter gegeben und mehrere Tage ausgegast, um sicherzustellen, dass bei den folgenden Versuchsreihen keine Methanbildung aus Biomasseabbau zur Verfälschung der Ergebnisse führt. Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Methankonzentration während der Ausgasung. Hierbei wird deutlich, dass ein Biomasseabbau durch die mikrobielle Aktivität im Faulschlamm und demzufolge eine Methanproduktion stattgefunden hat. Nach 16 Tagen hat die Methanproduktion deutlich abgenommen, so dass von keinem weiteren Biomasseabbau auszugehen ist.



Abbildung 12: Verlauf der Methankonzentration im System während der Ausgasung vor Beginn der zweiten mesophilen Versuchsreihe

Nach einer weiteren Inertisierung durch Stickstoff wurde der Gasbeutel mit dem Feedgas, bestehend aus 80 Vol.-% Wasserstoff und 20 Vol.-% Kohlendioxid, gefüllt und in das System integriert. Durch die Membranpumpe wurde das Feedgas daraufhin über die Glasfritte in den Glasfermenter gefördert. Der Methangehalt wurde im rezyklierten Gasvolumenstrom vor der Durchleitung durch den Gasbeutel ermittelt. Die während des Versuchszeitraums durch den Methansensor ermittelten Methankonzentrationen sind in Abbildung 13 dargestellt.



Abbildung 13: Verlauf der Methankonzentration während der zweiten mesophilen Versuchsreihe, 1. Versuch

Anhand des Verlaufs wird deutlich, dass in den ersten drei bis vier Tagen des Versuchszeitraums ein fast linearer Anstieg des Methangehalts im System festzustellen ist. Ab dem vierten Tag steigt der Methangehalt bis zu einem Wert von ca. 25 Vol.-% sprunghaft an. Nach diesem Zeitpunkt flacht die Methanproduktion merklich ab. Der Versuch wurde nach acht Tagen abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt war in dem Gasbeutel, aufgrund der Volumenreduzierung der Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan, kein Gasvolumen mehr festzustellen. Es wurde ein maximaler Methangehalt von etwa 30 Vol.-% im System erreicht. Die restlichen 70 Vol.-% setzten sich hauptsächlich aus Stickstoff und eventuell kleinen Mengen von Wasserstoff und Kohlendioxid zusammen.

Anschließend wurde das System abermals mit Stickstoff gespült und der Gasbeutel erneut mit Feedgas gefüllt, um den Versuch zu wiederholen. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, um durch den Vergleich der Umwandlungszeiten der einzelnen Versuche auf eine Anreichung der methanogenen Mikroorganismen schließen zu können. Insgesamt wurden zehn direkt aufeinander folgende Versuche durchgeführt. Abbildung 14 zeigt die Verlaufskurven der Methankonzentrationen während der 10 Versuche.



Abbildung 14: Vergleich der Methankonzentrationen während der zweiten mesophilen Versuchsreihe

Es ist deutlich zu erkennen, dass der maximale Methangehalt bei allen Folgeversuchen zwischen 25 und 40 Vol.-% liegt, wobei sich der Zeitraum, in dem der maximale Wert erreicht wird mit jedem späteren Versuch reduziert. Die Verringerung der Versuchsdauer weist auf eine Anreicherung der Mikroorganismen im Glasfermenter hin. Durch die Anreicherung der methanogenen Mikroorganismen konnte der Zeitraum, in dem sämtliches Feedgas umgesetzt wird, von sechs bis sieben Tagen auf etwa zwei Tage reduziert werden. Es ist daher davon auszugehen, dass während des Versuchszeitraums die methanogene Mikroorganismenmenge verdreifacht werden konnte. Nach insgesamt 50 Tagen, in denen die 10 Versuche durchgeführt wurden, wurde der Gesamtversuch beendet, um vergleichende Versuche mit thermophilen Mikroorganismen durchführen zu können.

# 3.3.3 Thermophile Versuchsreihen

Die Durchführung der thermophilen Versuchsreihen folgte dem gleichen Versuchsschema, wie zuvor bei den mesophilen Versuchsreihen. Als Inokulum zur Anreicherung der Mikroroganismen diente dabei Gärrest der thermophilen Abfallvergärungsanlage mit Nassfermentation der Stadtwerke Münster. Die Ergebnisse der acht aufeinanderfolgend durchgeführten Versuche sind in Abbildung 15 dargestellt. Hier konnte ebenfalls eine Anreicherung der Mikroorganismen festgestellt werden. Nachdem die Umsetzung des Feedgases im ersten Versuch noch etwa 3,5 Tage dauerte, reduzierte sich der Zeitraum bei den nachfolgenden Versuchen auf etwa 1,5 Tage. Die maximal erreichbaren Methangehalte betrugen, ähnlich wie bei den mesophilen Versuchsreihen, etwa 35 Vol.-%. Nach dem vierten Versuch zeigte sich keine weitere Reduzierung der Versuchsdauer der Folgeversuche. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine maximal mögliche Anreichung erreicht wurde.



Abbildung 15: Vergleich der Methankonzentrationen der thermophilen Versuchsreihe

Auf der Grundlage der im 1-Liter-Maßstab gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der biologischen Methanisierung unter mesophilen und unter thermophilen Versuchsbedingungen wurde mit der Planung und dem Aufbau der 20-Liter-Laboranlage begonnen. Basierend auf der Literaturrecherche und den Ergebnissen der Laborversuche wurde als Grundlage zur Auslegung der 20-Liter-Laboranlage eine Methanausbeute von 0,15 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup><sub>RRV</sub>\*h) festgelegt. Bei einem geplanten Reaktorraumvolumen von 20 Litern und einem Feedgasverhätnis von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> von 4:1 ergeben sich demzufolge ein Feedgasvolumenstrom von etwa 15 L<sub>N</sub>/h, bestehend aus 12 L<sub>N</sub>/h Wasserstoff und 3 L<sub>N</sub>/h Kohlendioxid.

# 4 AP2: Entwicklung eines Membranverfahrens zur Aufarbeitung des Abgasstroms der biologischen Methanisierung

# 4.1 Abtrennung des Wasserstoffs zur Rückführung in den Reaktor

Die Ergebnisse der Versuchsreihen zur Anreicherung einer methanogenen Kultur zeigen, dass eine vollständige Umsetzung von  $CO_2$  und  $H_2$  zu  $CH_4$  nur durch mehrtägige Versuchszeiträume und demzufolge sehr hohe Verweilzeiten realisiert werden kann. Ein kontinuierlicher Prozess mit möglichst hoher Reinheit des Produktgases ( $CH_4$ -Gehalt > 95 Vol.-%) scheint daher nur durch eine Gastrennung bzw. die Abscheidung von Wasserstoff und Kohlendioxid aus dem Produktgas realisierbar zu sein.

Aus technischer Sicht kann diese Abtrennung relativ einfach durch Membrananlagen realisiert werden, wie sie bereits zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Biogas im Einsatz sind. Grundsätzlich kommen in der Gasaufbereitung vier unterschiedliche Membrantypen zum Einsatz, die in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben werden.

# 4.1.1 Dichte Polymermembranen

In der Gaspermeation werden bevorzugt gummiartige Polymermembranen geringer Glasübergangstemperaturen verwendet, wie z. B. Polydimethylsiloxan (PDMS), Polybutadien und Polyisopren. Eine Ausnahme bildet das kristalline Polymer Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propin] (PTMSP) mit einer verhältnismäßig offenen Polymerstruktur, das die höchste bekannte Permeabilität für Gase aufweist (Anonym 1999). Kommerziell erhältliche Polymermembranen zur Wasserstoffreinigung sind z. B. die Produkte Polysep<sup>™</sup> der Fa. UOP, USA, Cynara (Cellulose Acetat) der Fa. NATCO, USA , Medal<sup>™</sup> der Fa. Air Liquide, Frankreich und PRISM<sup>®</sup> der Fa. Air Products, USA. Herkömmliche Polymermembranen werden trotz ihrer geringen Kosten und leichten Verarbeitbarkeit durch wesentlich selektivere und leistungsstärkere Metallmembranen ergänzt.

Membran	Trennschichtdicke [µm]	Ausbeute Q [L/h m² bar]					
		CH₄	CO2	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	<b>O</b> <sub>2</sub>	
Polysulfone (PSF)	0,005	6,3	104	151	3,8	22,7	
Polydimethylsiloxan (PDMS)	15	23	100	20	9	17	
Polyvinyltrimethylsilane (PVTMS)	0,2	200	1600	1700	120	450	
Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propin] (PTMSP)	5	1600	3200	1600	800	500	

Tabelle 2: Gasproduktivität von kommerziell erhältlichen Polymermembranen

Seit kurzem hat Evonik unter dem Markennamen SEPURAN eine Polymidmembran als Hohlfasermodul zur Aufbereitung von Biogas auf dem Markt. Abbildung 16 zeigt das Permeationsverhalten verschiedener Gaskomponenten durch eine Polyimidmembran neueren Typs der Fa. Evonik, die in einem Standardprozess zur Trennung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> aus Rohbiogas eingesetzt wird. Aus der Darstellung geht hervor, dass die Differenz der Permeabilitäten von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> bei dieser Membran sogar höher ist als die Differenz der Werte von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>. Eine große Differenz der Permeabilitäten bedingt eine

große Selektivität der Membran in Bezug auf die betrachteten Komponenten. Die Trennung von  $CH_4$  und  $H_2$  ist mit dieser Membran folglich noch besser möglich als die Trennung von  $CH_4$  und  $CO_2$  im Standardprozess.



Abbildung 16: Permeationsverhalten verschiedener Gase durch eine Polyimidmembran

# 4.1.2 Feinporöse Membranen

Feinporöse Membranen zeichnen sich durch eine hohe Permeation aus, besitzen jedoch eine mäßige Wasserstoffselektivität, da der Stofftransport durch Knudsen-Diffusion erfolgt. Typische Membranen sind Keramiken (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) und Vycorglas, die jedoch hauptsächlich als Stützschicht für metallische Kompositmembranen verwendet werden.

# 4.1.3 Metall- und Kohlenstoffmembranen

Dichte Metallmembranen aus Pd, Pd-Legierungen, z. B. Pd/Ag, oder Metallen der Gruppe III-IV sind nur für Wasserstoff durchlässig. Infolge der hohen Schichtdicke der Membran von größer 100 µm, ist jedoch die Permeation gering und sind die Materialkosten hoch. Diese Nachteile wurden durch die Entwicklung von Kompositmembranen aufgehoben, die aus einer ultradünnen Metall- oder auch Kohlenstoffschicht auf einer feinporösen Keramik-, Sintermetall oder Glasmembran bestehen. Während metallische Kompositmembranen bei Temperaturen größer 300 °C eine effektive Wasserstoffpermeation erlauben, hindern Kompositmembranen aus Kohlenstoff bei Raumtemperatur den Wasserstoff am Membrandurchtritt. Der Einsatz von Pd/Ag beschichteten Keramikmembranen zur Wasserstoffreinigung erfordert die vollständige Trocknung und Entschwefelung des Gases, z. B. mit ZnO-Patronen (Rao et al. 1996; Sircar 1999; Anand et al. 2001; Höllein 2003; Uemiya 2001; Buxbaum 2002; Edlund 2003). Handelsübliche Kohlensstoffmembranen (SSF™) produziert die Fa. Air Products. Hersteller und Anbieter von Metallmembranen sind z. B. die Firmen Goodfellow, GB, Johnson Matthey, USA, Air Products, Wah Chang, USA und RTI International, USA.

# 4.1.4 Flüssig-/Carriermembranen und Membrankontaktor

Flüssig- bzw. Carriermembranen sind neuere Polymermembranen, deren spezifische Selektivität durch Imprägnieren mit Flüssigkeiten bzw. chemische Fixierung von Komponenten deutlich erhöht wird. Limitierend für den Einsatz von Flüssigmembranen (ILM, immobilized liquid membrane) ist die Erzeugung mechanisch stabiler Stützschichten und die Alterung der Membran durch Flüssigkeitsverlust. Das Problem der Membranalterung ist bei der Carriermembran durch Anbindung einer reversibel mit der zurückzuhaltenden Gaskomponente reagierenden Substanz, z. B. Amine bei gewünschtem CO<sub>2</sub> Rückhalt, gelöst (Anonym 1999).

Bei einem Membrankontaktor wird die Membran nicht mit Absorberflüssigkeit imprägniert sondern übernimmt die Funktion einer Trennschicht zwischen Rohgas und Flüssigkeit. Mittels eines solchen Membrankontaktors zur CO<sub>2</sub> Separation gelang der Fa. Kvaerner eine Kosteneinsparung von 30 – 40 % bei ihren off shore Erdöl- und Erdgasgewinnungsanlagen (Herzog 2000). Teplyakov et al. erreichten 2002 mit einem Membrankontaktor bestehend aus einer PVTMS Membran und einer wässrigen Lösung von  $K_2CO_3$  die Generierung von technisch reinem  $H_2$  aus mikrobiologisch erzeugtem Gas.

# 4.2 Auslegung der Membraneinheit

Aufgrund der, im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen, Unterschiede der einzelnen Membrantypen, wurde Polyimid als Membranmaterial für die zu erwartenden Versuchsbedingungen als am besten geeignet eingestuft. Die Vorteile solcher Polyimidmembranen sind die leichte Verarbeitbarkeit und die daraus resultierenden geringen Kosten für ein solches Membranmodul. Als mögliche Zulieferer für eine Membran im Versuchsmaßstab konnten folgende, in Tabelle 3 aufgeführten, Firmen identifiziert werden.

Hersteller	Bezeichnung	Kooperation	Modul verfügbar
Air Liquide	Medal	-	Nein
Air Products	Prism	-	Nein
Borsig Membrane	-	-	Nein
Cirmac	-	-	Nein
Eisenmann	Sepuran	Evonik	Nein
EnviTec	Sepuran	Evonik	Nein
MT-Biomethan	Sepuran	Evonik	Nein
RTI	-	-	Nein
UBE	HH-A02	Axion	Ja
Evonik	Sepuran	-	Nein
CUT Membrane Technology	-	-	Nein
Helmholtz Zentrum Geesthacht	KN 100PN100	-	Ja

Tabelle 3: Übersicht der Membranhersteller und der Verfügbarkeit der Module

Die zur Verfügung stehenden Module der meisten Hersteller sind jedoch nur in industriellem Maßstab zu erhalten und daher nicht für die im Projekt benötigten Rahmenbedingungen tauglich. Lediglich das Helmholtz-Zentrum Geesthacht sowie die Firma UBE in Kooperation mit der Firma Axiom verfügen über Membranmodule, die dem geplanten Versuchsmaßstab entsprechen. Dennoch können auch mit diesen Modulen keine Volumenströme < 0,1 m<sub>N</sub><sup>3</sup>/h realisiert werden. Außerdem sind beide Module auf einen Gasvordruck von 10 bar<sub>abs</sub> ausgelegt. Aufgrund der geplanten drucklosen biologischen Methanisierung und den maßgeblich geringeren Volumenströmen, kann eine, wie im Projekt geplante, Aufreinigung des Abgasstroms des Bioreaktors, nicht ohne kostenintensive Anlagenänderungen realisiert werden. Der Versuchsstand wurde daher so geplant, dass der Bioreaktor und die Membranmodule unabhängig voneinander betrieben werden können.

Im Rahmen von Simulationen, die bei der Firma UBE durchgeführt wurden, konnte das Testmodul HH-A02 aus Polyimid-Hohlfasern bei einem simulierten Feedgasvolumenstrom von 0,1  $m_N^3$ /h mit einer angenommenen Gaszusammensetzung von 40 Vol.-% H<sub>2</sub>, 10 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 50 Vol.-% CH<sub>4</sub> eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von 96,92 Vol.-% im Retentat erreichen. Die genauen Ergebnisse der Simulation sind Abbildung 17 zu entnehmen.

Gas Sepa	arator(s)			
type	HH-A02			
quantity	1			
Feed	Gas D	Gas	Separator (s)	Permeate Gas
Stream	n Na	1 Feed Gas	2 Permeate gas	3 Non-permeate gas
Flow Rate	Nm3/hr	0:100	0.062	0.038
	kg-mol/hr	0.0045	0.0028	0.0017
Pressure	MPaG	0.90	0.00	0.00
Temperature		- 911914	0.00	0.00
	deg.C	60	60	60
Composition	deg.G mol%	60	60	60
Composition	deg.C mol% H2	60 40.00	60 64.17	60 0.93
Composition	deg.C mol% H2 CO2	60 40.00 10.00	60 64.17 14.86	0.93 2.15
Composition	deg.C mol% H2 CO2 CH4	60 40.00 10.00 50.00	64.17 14.86 20.97	0.93 2.15 96.92
Composition	deg.C mol% H2 CO2 CH4 Total	60 40.00 10.00 50.00 100.00	64.17 64.17 14.86 20.97 100.00	0.93 2,15 96.92 100.00

Abbildung 17: Aus Simulation berechnete Betriebsdaten des Membranmoduls HH-A02 von UBE

Das Testmodul des Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) vom Typ KN 100PN100 besteht aus gestapelten Polyimid-Membrantaschen (Abbildung 18). Der einstufige Trennprozess hat in Simulationen, die im HZG durchgeführt wurden, bei gleichen Rahmenbedingungen wie bei dem Testmodul der Firma UBE eine Reinheit von 96,52 Vol.-% im Retentatstrom erreicht. Eine ausführliche Auflistung der Simulationsergebnisse ist Tabelle 4 zu entnehmen.

Spezifikationen	Einheit	Feedstrom	Permeatstrom	Retentatstrom
Molenstrom	[kmol/h]	0,01	0,00	0,00
Massenstrom	[kg/h]	0,17	0,13	0,05
Volumenstrom	[Nm³/h]	0,15	0,09	0,06
Enthalpie	[GJ/kmol]	-0,19	-0,27	-0,09
Druck	[bar]	10,00	1,01	10,00
Temperatur	[°C]	25	25,21	23,35
Molares Volumen	[m³/kmol]	2,46	24,5	2,42
Dampfanteil	[kmol/kmol]	1	1,00	1,00
Taupunkt	[°C]	25	-2,66	-20,55
CH <sub>4</sub>	[Vol%]	0,5	0,16	0,97
CO <sub>2</sub>	[Vol%]	0,4	0,66	0,03
H <sub>2</sub>	[Vol%]	0,1	0,17	0,00
CH <sub>4</sub>	[Gew%]	0,31	0,08	0,91
CO <sub>2</sub>	[Gew%]	0,68	0,90	0,09
H <sub>2</sub>	[Gew%]	0,01	0,01	0,00

Tabelle 4: Aus Simulation berechnete Betriebsdaten des Membranmoduls von HZG



Abbildung 18: Kissenmodul des HZG mit Membrantasche und Spacer

# 5 AP3: Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage mit Membrantrenntechnik für die Gasseparation

# 5.1 Planung und Aufbau der 20-Liter-Laboranlage

Die im Antrag beschriebene Anpassung der bereits bei Fraunhofer UMSICHT vorhandenen Fermentationsanlage konnte aufgrund sicherheitstechnischer Aspekte nicht realisiert werden. Dies hatte zur Folge, dass der gesamte Anlagenaufbau mit der dazugehörigen Peripherie von Grund auf neu geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen werden musste. Aufgrund der sicherheitstechnischen Anforderungen musste der Versuchsstand zudem in den Technikumshallen errichtet werden und nicht wie ursprünglich geplant im biotechnologischen Labor. Der Versuchsstand wurde so geplant, dass der Bioreaktor und die Membranmodule unabhängig voneinander betrieben werden können.

Die grundlegende Funktion der zu planenden Anlage ist die biochemische Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan. Hierzu sollen die Eduktgase von den Mikroorganismen einer fermentativen Lösung umgesetzt werden. Die notwendigen Schritte, um die biologische Methanisierung von Wasserstoff und Kohlendioxid in einer solchen Lösung zu verwirklichen zeigt Abbildung 19.



Abbildung 19: Notwendige zu realisierende Schritte der biologischen Methanisierung in einem Bioreaktor.

Das Kernstück der Versuchsanlage bildet ein 20-Liter-Schlaufenreaktor, in dem die biologische Umsetzung der Eduktgase durch die Mikroorganismen stattfinden soll. Mit Hilfe einer geeigneten Gasanalytik sowie Volumenmessung sollen Methanbildungsraten und Methangehalte im Produktgas kontinuierlich während den Versuchsreihen bestimmt werden. Der Versuchsaufbau soll es zudem ermöglichen, die Gasanalytik und die Volumenmessung sowohl für die Methanisierungs-Versuche mit relativ geringen Volumenströmen und niedrigen Drücken als auch für die Membran-Versuche mit höheren Volumenströmen und Drücken bis zu 10 bar<sub>abs</sub> einzusetzen.

Tabelle 5: Vergleich der Prozessbedingungen

Betriebsart	Eduktgasstrom	Betriebsdruck
Membranmodul	100 – 200 [L/h]	bis 10 bar <sub>abs</sub>
20-Liter-Schlaufenreaktor	15 – 25 [L/h]	Umgebungsdruck

Darüber hinaus sollen in der 20-Liter-Laboranlage kontinuierliche, sowie diskontinuierliche Versuchsreihen möglich sein. Dies erfordert eine zusätzliche Gasfördereinheit sowie Rohrsysteme zur Rezirkulation des Gases. Aufgrund der Sicherheitsaspekte bezüglich der Nutzung von Wasserstoff wird der Versuchsstand mit ausreichender Sicherheitstechnik ausgestattet. Abbildung 20: R&I-Fließbild der 20-Liter-LaboranlageAbbildung 20 zeigt das R&I-Fließbild mit 20-Liter-Schlaufenreaktor und Membranmodul sowie sämtlicher Peripherie zum Betrieb der Anlage.



Abbildung 20: R&I-Fließbild der 20-Liter-Laboranlage

Für die Montage des Versuchsstands wurde ein bereits bestehendes Rack-System in den Technikumshallen von Fraunhofer UMSICHT als Basis des Anlagenaufbaus gewählt. Die 20-Liter-Laboranlage wurde an eine bereits bestehende Versuchsanlage angegliedert und konnte auf diese Weise mit einem, aus sicherheitstechnischen Aspekten notwendigen, Gasabzug versehen werden.



Abbildung 21: Racksystem mit Gasabzugsanlage während der Bauphase

Die Eduktgasbereitstellung für die Methanisierungs- und für die Membranversuche werden über Gasflaschen bereitgestellt und mittels Rotameter-Durchflussmesser (Abbildung 22) in den gewünschten Zusammensetzungen und den gewünschten Volumenströmen in den Bioreaktor bzw. in das Membranmodul geleitet. Um eine kontinuierliche Gasversorgung gewährleisten zu können, wurde zu Beginn des Anlagenaufbaus das bestehende Gasleitungssystem erweitert und eine direkte Abnahmestelle der benötigten Gase am Teststand eingerichtet. Die erwünschte Eduktgaszusammenstellung in Bezug auf Volumenströme und Anteile von Wasserstoff und Kohlendioxid werden durch Rotameter-Durchflussmesser erreicht. Die Volumenanteile der Eduktgase können somit in den Versuchsreihen variiert werden. Aufgrund des ebenfalls installierten Methananschlusses besteht zusätzlich die Möglichkeit einen typischen Biogasvolumenstrom, bestehend aus Methan und Kohlendioxid, für die Methanisierung zu generieren. Eine zusätzliche Stickstoffleitung zum Inertisieren der gesamten Anlage wurde ebenfalls installiert.



Abbildung 22: Eduktgasbereitstellung mittels Rotameter-Durchflussmesser

Bevor die Gase in das System eintreten, werden sie zu einem homogenen Gasvolumenstrom vermischt. Dazu werden die einzelnen Gasvolumenströme zusammen einer Mischstrecke zugeführt. Diese Gasmischstrecke besteht aus einem Rohr mit speziellen Einbauten, die Turbulenzen zur Durchmischung der Gasvolumenströme hervorrufen. Anschließend wird das Eduktgas über eine entsprechende Vorrichtung in den 20-Liter-Schlaufenreaktor geleitet. In diesem befindet sich die anaerobe Biozönose in Form einer fermentativen Suspension, die die Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid im Rahmen ihrer Stoffwechselprozesse zu Methan umsetzt. Als Orientierungswerte bei der Auslegung der Anlage dienten die in Kapitel 3 dargestellten Rahmenbedingungen der biologischen Methanisierung. Die 20-Liter-Laboranlage wurde auf eine Methanbildungsrate von 0,15 m<sup>3</sup> Methan/(m<sup>3</sup> Reaktorvolumen\*h) ausgelegt. Daraus lässt sich eine stündliche Methanausbeute von 3 L berechnen, die bei einer vollständigen Umsetzung der Eduktgase den Zulauf von 12 L Wasserstoff und 3 L Kohlendioxid pro Stunde benötigt.

Die Einleitung des Gases in den 20-Liter-Schlaufenreaktor (Abbildung 23) erfolgt über einen Begasungsring, der das Gasgemisch in Form von fein verteilten kleinen Blasen im Reaktor aufgibt. Auf diese Weise wird eine möglichst große Phasengrenzfläche geschaffen, die die Bedingungen für den Stoffaustausch verbessert. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit den Reaktorinhalt durch ein Rührwerk stetig zu durchmischen, um einen ausreichenden Kontakt der Mikroorganismen mit den Eduktgasen zu gewährleisten. Ein innen liegender wasserbetriebener Edelstahl-Heizmantel ermöglicht die Einstellung von sowohl mesophilen als auch thermophilen Temperaturbedingungen im Reaktor. Zur Überwachung des 20-Liter-Schlaufenreaktors wurde ein Sensor zur Messung des pH-Werts, der Temperatur, sowie des Redoxpotentials installiert.



Abbildung 23: Schlaufenreaktor gefüllt mit 20 Liter Gärrest aus einer Biogasanlage

Nach dem Durchströmen der Eduktgase durch den Fermenterinhalt, werden die Gase einer kontinuierlich messenden Gasanalyse zugeführt (Abbildung 24). Hierbei werden die Konzentrationen von Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan zur Auswertung der Methanbildungsraten sowie der Methangehalt im Produktgas bestimmt. Die Auswertung erfolgt über eine softwaregestützte Auswerteeinheit und kann mittels Notebook in Echtzeit visualisiert werden.



Abbildung 24: Gasanalytik zur kontinuierlichen Bestimmung der Gaszusammensetzung

Im Falle einer diskontinuierlichen Fahrweise wird das am Kopf des Reaktors anfallende Gas abgezogen und mittels einer Membranpumpe rezykliert. Diese kann durch ein Nadelventil saugseitig auf die gewünschte Förderleistung gedrosselt werden. Vor der Rückleitung in den Reaktor wird sowohl die Gaszusammensetzung, als auch das Volumen des rezyklierten Gasstroms gemessen.



Abbildung 25: Gastrommelzähler zur Bestimmung der Volumenströme

In Folge der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan tritt eine Volumenabnahme auf. Um den damit verbundenen Druckänderungen im System zu begegnen, wird am Ende der Abluftleitung eine Überdrucksicherung (Abbildung 26) mit vorgeschaltetem Gasbeutel installiert. Der Gasbeutel wird zu Beginn des Anlagenbetriebs mit den Eduktgasen befüllt. Bei Unterdruck im Reaktor wird auf diese Weise das benötigte Gasvolumen aus dem Gasbeutel nachgezogen, so dass es zu einem Druckausgleich des gesamten Systems kommt. Herrscht im Reaktor ein Überdruck, wird ein Teil des Gases aus dem Gasbeutel durch die Überdrucksicherung in die Abluft entlassen. Die Überdrucksicherung ermöglicht zudem die Kontrolle des Betriebsdrucks an verschiedenen Stellen im System. Alle Gase werden unabhängig von der Fahrweise über eine neuinstallierte Rohrleitung über das Dach der Technikumshalle abgeführt.



Abbildung 26: Überdrucksicherung

Zur Auswertung der Versuche werden die Betriebsparameter des Prozesses kontrolliert. Dazu werden in den Reaktor sowohl eine Temperatur-, als auch eine pH-Messsonde integriert. Diese messen stetig

Temperatur und pH-Wert des Reaktorinhaltes. Die aufgenommenen Messwerte werden über einen Transmitter an einen Computer zur Messdatenauswertung gesendet. Neben den Messdaten für den pH-Wert und die Temperatur werden ebenfalls die Daten der Gasanalyse und des Gasvolumenzählers an den Computer übermittelt und können dort digital verarbeitet werden. Der komplette Versuchsstand nach der Inbetriebnahme ist in Abbildung 27 zu sehen.



Abbildung 27: Abgeschlossene Montage des Versuchsstands

#### 5.2 Anlagenaufbau des Membranmoduls

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, sind die zur Verfügung stehenden Membranmodule der meisten Hersteller nur in industriellem Maßstab zu erhalten und daher nicht für die im Projekt benötigten Rahmenbedingungen tauglich. Lediglich das Helmholtz-Zentrum Geesthacht sowie die Firma UBE in Kooperation mit der Firma Axiom verfügen über Membranmodule, die dem geplanten Versuchsmaßstab entsprechen. Dennoch können auch mit diesen Modulen Volumenströme < 0,1 Nm<sup>3</sup>/h nicht realisiert werden. Außerdem sind beide Module auf einen Gasvordruck von 10 bar<sub>abs</sub> ausgelegt. Der Versuchsstand wurde daher so geplant, dass der Bioreaktor und die Membranmodule unabhängig voneinander betrieben werden können. Der Anlagenteil in dem die Versuche mit dem Membranmodul durchgeführt wurden, wurde nach folgendem Schema geplant (Abbildung 28).



Abbildung 28: Schema des Anlagenaufbaus zur Bestimmung der Trennleistung der Membranmodule

Die Anlage wird im kontinuierlichen Betrieb geführt. Dabei werden die Feedgase, bestehend aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan, aus Druckflaschen über eine feste Verrohrung einzeln bereitgestellt. Mit Rotametern werden die einzelnen Volumenströme manuell über integrierte Regelventile eingestellt, um die gewünschte Feedgaszusammensetzung zu erzeugen.

Der Gasvolumenstrom wird nach einer Homogenisierung in das Membranmodul geleitet. Manometer vor dem Eingang des Moduls und nach den Ausgängen messen den Druck. Über ein nachgeschaltetes Überströmventil am Retentatstrom lässt sich die Druckdifferenz zwischen der Hochdruck- und der Niederdruckseite regeln. Der Retentatstrom wird direkt in die Abluft geleitet.

Aufgrund der Anfahrzeit der Membranmodule wird der Permeatstrom kontinuierlich durch die Gasanalyse, welche aus Gassensoren und einem Gasvolumenstromzähler besteht, geleitet um zu erfassen, wann der Betrieb unter stationären Bedingungen erfolgt. Die Gasanalyse besteht aus einem Volumenstromzähler der Firma Ritter mit einem Messbereich von 6 – 360 L<sub>N</sub>/h sowie drei Gassensoren der Firma BlueSens GmbH. Die Gassensoren messen die Volumenprozentanteile der jeweiligen Komponenten im Gasgemisch. Die Gastemperatur soll während der Messungen zwischen 15 – 40 °C liegen. Die Versuche werden bei Raumtemperatur (22 °C) durchgeführt, wodurch eine zusätzliche Kühlung oder Erwärmung des Gasstroms nicht nötig ist. Temperaturveränderungen durch

Kompression oder Expansion können vernachlässigt werden. Anschließend wird das Retentat ebenfalls in die Abluft geleitet.

Zur Auswertung der durchzuführenden Versuche werden die Betriebsparameter der Prozesse von den oben genannten Messinstrumenten erfasst und über einen Transmitter an einen Computer zur Messdatenauswertung weitergeleitet. Die Auswertung der Daten erfolgt dabei mit der Software Rigamo der Ritter GmbH und BACVis der BlueSens GmbH.



Abbildung 29: UBE AA-HO2 Membranmodul im Versuchsstand

# 6 AP4: Durchführung der biologischen Methanisierung im kontinuierlichen Betrieb mit Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Wasserstoffs aus dem Abgasstrom

# 6.1 Versuche zur Gastrennung

Da eine Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Wasserstoffs aus dem Abgasstrom der biologischen Methanisierung aufgrund der bereits beschriebenen Umstände nicht realisiert werden konnte, wurden sämtliche Membranversuche separat von den biologischen Versuchen durchgeführt. Da die Gasanalytik sowie die Volumenmessung entweder beim Betrieb der Membranmodule oder beim Betrieb des 20-Liter-Schlaufenreaktors benutzt werden können, jedoch nicht gleichzeitig, wurden alle Versuche bezüglich der Membranmodule zeitlich vor den Versuchen zur biologischen Methanisierung durchgeführt.

Beide Membranmodule (UBE AA-HO2 und HZG KN 100PN100) wurden unter variierenden Versuchsparametern hinsichtlich der Trennleistung getestet. Es wurden die folgenden Versuchsparameter variiert:

- Druckdifferenz zwischen Hochdruck- und Niedrigdruckseite: 2, 4, 6, 8 und 9 bar
- Feedvolumenströme: 100 und 200  $L_N/h$
- CH<sub>4</sub>-Konzentration im Feed: 30, 40, 50, 60 und 70 Vol.-%
- CO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub> Volumenverhältnis im Feed: 1:1 und 1:4

# 6.1.1 UBE AA-H02 mit einem Feedvolumenstrom von 200 $L_N/h$

Abbildung 30 zeigt die Methankonzentrationen im Retentat bei fünf unterschiedlichen Druckdifferenzen und verschiedenen Methangehalten im Feedgas mit einem Feedgasstrom von 200 L<sub>N</sub>/h. Das Verhältnis von Wasserstoff und Kohlendioxid im Feedgas betrug 1:1. Hierbei wird deutlich, dass je höher die Druckdifferenz zwischen Hoch-und Niederdruckseite des Membranmoduls ist, desto höher sind die Methankonzentrationen, die im Retentat erreicht werden können. Auch führen höhere Methangehalte im Feedgas zu höheren Methankonzentrationen im Retentat. Die maximale Methankonzentration lag bei etwa 85 Vol.-% und konnte bei einem Differenzdruck von 9 bar und einem Methangehalt im Feedgas von 50 Vol.-% erreicht werden. Eine gemäß Simulation berechnete Reinheit von > 95 Vol.-% konnte demzufolge im praktischen Versuch, unter den beschriebenen Prozessbedingungen, nicht erreicht werden.



Abbildung 30: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1

Der gleiche Versuch wurde mit einem  $H_2/CO_2$ -Verhältnis von 4:1 wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 31: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 NI/h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1

Es wird deutlich, dass bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1, im Vergleich zu einem 1:1 Verhältnis, höhere Methankonzentrationen im Retentat erreicht werden können. Dies liegt maßgeblich an dem geringeren Kohlendioxidanteil im Feedgas. Der höhere Wasserstoffanteil wird demzufolge deutlich besser abgetrennt als der Kohlendioxidanteil. Des Weiteren wird auch hier deutlich, dass hohe Methankonzentrationen durch einen hohen Differenzdruck erreicht werden können. Der Einfluss von unterschiedlichen Methananteilen im Feedgas nimmt mit steigendem Differenzdruck ab. Es konnten Methankonzentrationen im Retentat von etwa 90 Vol.-% erreicht werden. Der Einfluss des Wasserstoff/Kohlendioxid-Verhältnisses im Feedgas scheint daher maßgeblich für die erreichbaren Methankonzentrationen im Retentat zu sein. Hierbei gilt, je weniger Kohlendioxid im Feedgasstrom enthalten ist, desto höhere Methanreinheiten können im Retentat erreicht werden.

# 6.1.2 UBE AA-H02 mit einem Feedvolumenstrom von 100 $L_N/h$

In dem folgenden Versuch wurde der Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h auf 100 L<sub>N</sub>/h reduziert, um den Einfluss des Volumenstroms auf die Trennleistung des Membranmoduls zu bestimmen. Abbildung 32 zeigt die Methankonzentrationen im Retentat bei fünf unterschiedlichen Druckdifferenzen und fünf verschiedenen Methangehalten im Feedgas mit einem Feedgasstrom von 100 L<sub>N</sub>/h.



Abbildung 32: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 100  $L_N/h$  und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1

Die Verläufe zeigen, dass sich der Einfluss der Druckdifferenz sowie der Anteil von Methan im Feedgas äquivalent zu den vorherigen Versuchen verhalten. Hierbei wird deutlich, dass, je höher die Druckdifferenz zwischen Hoch- und Niederdruckseite des Membranmoduls ist, desto höhere Methankonzentrationen können im Retentat erreicht werden. Mit dem Membranmodul HH-A02 der Firma UBE konnte die benötigte Methankonzentration von über 90 Vol.-% mit einem Feedvolumenstrom von 100 L<sub>N</sub>/h einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 (Abbildung 32) und mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 (Abbildung 33) unter unterschiedlichen Bedingungen erreicht werden.

- 30 Vol.-% Methan, Druckdifferenz von 4 bar
- 40 Vol.-% Methan, Druckdifferenz von 8 bar
- 60 Vol.-% Methan, Druckdifferenz von 8 bar

Daraus ergibt sich ein ähnliches Separationsverhalten wie mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h. Die Methankonzentration im Retentat hängt direkt von der Methankonzentration im Feed ab. Dabei konnte eine Methankonzentration von  $\geq$  90 Vol.-% mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 bei folgenden Parametern erreicht werden:

- 70 Vol.-% Methan im Feed, Mindestdruckdifferenz von 6 bar
- 60 Vol.-% Methan im Feed, Druckdifferenz von 9,1 bar

Bei der Methanausbeute kann keine Abhängigkeit vom Methananteil im Feed beobachtet werden. Es ist lediglich festzustellen, dass die Methanausbeute mit steigender Druckdifferenz minimal sinkt. Bei einem Methananteil von 60 Vol.-% im Feed werden erst ab einer Druckdifferenz von 9 bar die benötigten 90 Vol.-% Methan überschritten. Die Methanausbeute fällt dabei jedoch mit 0,912 geringer aus, als die Methanausbeute von 0,945 bei einem Methananteil von 70 Vol.-% im Feed und einer Druckdifferenz von 6 bar.



Abbildung 33: UBE HH-A02 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 100 L<sub>N</sub>/h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1

Bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 lässt sich ebenfalls ein Einfluss zwischen Methankonzentration im Feed und Retentat beobachten. So zeigt sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Methananteil im Feed und im Retentat. Mit folgenden Prozessparametern konnte eine Methankonzentration von  $\geq$  90 Vol.-% im Retentat erreicht werden:

- 40 Vol.-% Methan im Feed, Druckdifferenz von 9 bar
- 50 Vol.-% Methan im Feed, Druckdifferenz von 8 bar

- 60 Vol.-% Methan im Feed, Druckdifferenz von ≥6 bar
- 70 Vol.-% Methan im Feed, Druckdifferenz von ≥6 bar

Bei einer Methankonzentration von 70 Vol.-% sowie 50 Vol.-% im Feed können die Qualitätsanforderungen für eine Klassifizierung als High-Gas (≥ 95 Vol.-% Methan) erfüllt werden. Dafür ist eine Druckdifferenz von mindestens 8 bar erforderlich.

Für einen Methananteil im Retentat von  $\geq$  90 Vol.-% ist bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 ein geringerer Methananteil im Feed nötig, als bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1. Dies konnte ebenfalls bei einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h beobachtet werden. Ein Methananteil von 30 Vol.-% im Feed ist dennoch zu gering, um die benötigte Qualität des Retentats zu erzeugen.

In Tabelle 6 wurden die für einen Methananteil von  $\geq$  90 Vol.-% und  $\geq$  95 Vol.-% geltenden Minimalanforderungen an die Prozessparameter zusammen mit der jeweiligen Methanausbeute eingetragen. Dabei zeigt sich, dass die höchste Methanausbeute (0,947) mit der geringsten Druckdifferenz (6 bar) erzielt wurde. Des Weiteren steigt die Methanausbeute mit der Erhöhung des Methananteils im Feed von 0,859 auf 0,947. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die Methanausbeute linear mit einer steigenden Druckdifferenz fällt. Es sind allerdings keine Unterschiede in der Methanausbeute zwischen den unterschiedlichen Feedgasen zu beobachten.

Methananteil im Feed [Vol%]	Druckdifferenz [bar]	Methananteil im Retentat [Vol%]	Methan ausbeute [-]
40	9	91,41	0,859
50	8	92,76	0,913
60	≥ 6	91,47	≤ 0,93
50	≥ 8	96,61	≤ 0,899
70	≥ 6	91,12	≤ 0,947
70	≥ 8	95,06	≤ 0,924

Tabelle 6: Methanausbeute des UBE Hohlfasermembranmoduls mit 100 L<sub>M</sub>/h Feed und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1

# 6.1.3 HZG KN 100PN100 mit einem Feedvolumenstrom von 200 $L_N/h$

Die benötigte Methankonzentration von  $\geq$  90 Vol.-% konnte mit dem Taschenmembranmodul KN 100PN100 des Helmholtz-Zentrums in Geesthacht mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 (Abbildung 34) bei einer Druckdifferenz von mindestens 6 bar und einem Methananteil von 50 Vol.-% im Feed erreicht werden. Versuche mit einer Methankonzentration von über 50 Vol.-% konnten aufgrund der zu gering dimensionierten Rotameter nicht durchgeführt werden. Generell gilt, dass die Methankonzentration im Retentat von der Methankonzentration im Feed abhängig ist. Es kann jedoch ab 6 bar Druckdifferenz keine weitere Steigerung des Methangehalts im Retentat durch eine Erhöhung der Druckdifferenz beobachtet werden Die Entwicklung des Methangehalts stagniert bei 50 Vol.-% Methan im Feed. Für 30 und 40 Vol.-% Methan im Feed ist eine Reduktion des Methananteils im Retentat zu verzeichnen. Die maximale mögliche Methanausbeute mit der Mindestanforderung von  $\geq$  90 Vol.-% Methan liegt bei 0,764, da die Methanausbeute mit zunehmender Druckdifferenz linear abfallend ist.



Abbildung 34: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200  $L_N$ /h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1



Abbildung 35: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1

Mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 (Abbildung 35) konnten in den Versuchen mit jeder Gaszusammensetzung eine Methanvolumenkonzentration von  $\geq$  90 % und  $\geq$  95 % erzielt werden. Der Einfluss der Methankonzentration scheint aufgrund der nahezu identischen Konzentrationskurven bei 30, 40 und 50 Vol.-% Methan im Feed vernach-lässigbar. Dieses Verhalten konnte ebenfalls bei dem HH-AO2 Membranmodul unter den gleichen Bedingungen beobachtet werden. Bei 30, 40 und 50 Vol.-% Methan im Feed und einer Druckdifferenz von  $\geq$  4,8 bar liegt die Methankonzentration im Retentat bei  $\geq$  90 Vol.-%. Ab einer Druckdifferenz von ungefähr  $\geq$  6 bar liegt die Methankonzentration im Retentat bei  $\geq$  95 Vol.-%.

In Tabelle 7 wurden die für einen Methananteil von  $\geq$  90 Vol.-% und  $\geq$  95 Vol.-% geltenden Minimalanforderungen an die Prozessparameter zusammen mit der jeweiligen Methanausbeute eingetragen. Dabei zeigt sich, dass die höchste Methanausbeute (0,8) mit der geringsten Druckdifferenz (6 bar) erzielt wurde. Ferner führt eine Erhöhung des Methananteils im Feed unter der Voraussetzung von einem Methananteil im Retentat von ca. 90 Vol.-% zu einer Erhöhung der Methanausbeute. Bei einem Methananteil von ca. 95 Vol.-% im Retentat liegt die Methanausbeute zwischen 0,663 und 0,764, abhängig von dem im Feed enthaltenen Methananteil. Generell gilt, dass die Methanausbeute auch mit dem Taschenmembranmodul KN 100PN100 mit zunehmender Druckdifferenz sinkt. Zudem ist ab einer Druckdifferenz von mehr als 4 bar eine Abhängigkeit zwischen Methanausbeute und Methananteil im Feed zu erkennen.

Tabelle 7: Methanausbeute des HZG Membranmoduls bei 200  $L_N$ /h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1

Methananteil im Feed [Vol%]	Druckdifferenz [bar]	Methananteil im Retentat [Vol%]	Methan ausbeute [-]
30	4,8	≈90	≈0,74
30	6	≈95	0,663
40	4,8	≈90	≈0,74
40	6	≈95	0,697
50	4,8	≈90	≈0,8
50	6	≈95	0,764

# 6.1.4 HZG KN 100PN100 mit einem Feedvolumenstrom von 100 $L_N/h$

Die benötigte Methankonzentration von  $\ge$  90 Vol.-% und  $\ge$  95 Vol.-% konnte mit dem Taschenmembranmodul KN 100PN100 und einem Feedvolumenstrom von 100 L<sub>N</sub>/h bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 (Abbildung 36) sowie bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 (Abbildung 37) erzielt werden.



Abbildung 36: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 100  $L_N$ /h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1

Bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 und einer Druckdifferenz von 4 bar beträgt die Methankonzentration im Retentat für 50, 60 und 70 Vol.-% Methan im Feed über 90 Vol.-%. Ab einer Druckdifferenz von 6 bar beträgt die Methankonzentration im Retentat bei einem Methananteil von 70 Vol.-% im Feed über 95 Vol.-%. Jedoch stagniert die Methankonzentration im Retentat ab einer Druckdifferenz von 6 bar mit einem Methananteil von 60 und 70 Vol.-% im Feed. Während hingegen bei einem Methananteil im Feed von 50 % noch eine weitere Steigerung des Methananteils im Retentat erzielt werden kann. Für 30 und 40 Vol.-% Methan im Feed kann ab 4 bzw. 6 bar Druckdifferenz kein Volumenstrom mehr im Retentat gemessen werden. Generell kann eine lineare Abhängigkeit zwischen der Methankonzentration im Feed und der gemessenen Methankonzentration im Retentat festgestellt werden.

Die Methanausbeute fällt linear mit der Druckdifferenz. Während bei einem Druck von 4 bar die Methanausbeuten mit 0,756 für 70 Vol.-% Methan im Feed, 0,743 für 60 Vol.-% und 0,707 für 50 Vol.-% ungefähr gleich sind, nimmt der Unterschied zwischen Methanausbeute und Methankonzentration im Retentat mehr zu. Bei einer Methankonzentration im Retentat von 96,66 Vol.-% und einem Methanteil im Feed von 70 Vol.-% liegt die Methanausbeute bei 0,628 und fällt damit niedriger aus.

Bei einem  $H_2/CO_2$ -Verhältnis von 4:1 und einem Volumenstrom von 100  $L_N$ /h wurde mit allen Methankonzentrationen im Feed eine Methankonzentration von  $\ge$  90 und  $\ge$  95 Vol.-% im Retentat erzielt. Dabei ist zu beobachten, dass die Methanmenge im Feed keine Auswirkung auf die Methankonzentration im Retentat hat. Sehr wohl aber auf die Methanausbeute. Dabei ist zu beobachten, dass, je höher der Methananteil im Feed ist, desto höher liegt die Methanausbeute. Bei allen fünf Kurven wird bei ungefähr 3,3 bar Druckdifferenz eine Methankonzentration von 90 Vol.-% im Retentat erzielt. Ab einer Druckdifferenz von ungefähr 4 bar liegt diese bei ca. 95 Vol.-%. Mit einem Methananteil von 30 und 40 Vol.-% im Feed konnte ab einer Druckdifferenz von 8 bar kein Retentatstrom festgestellt werden.



Abbildung 37: HZG KN 100PN100 Methankonzentration im Retentat und Methanausbeute über die Druckdifferenz mit einem Feedvolumenstrom von 100  $L_N$ /h und einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1

# 6.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zur Gastrennung

Beim Vergleich der Ergebnisse für ein H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 und 4:1 wird deutlich, dass durch die Erhöhung des Wasserstoffanteils im Feed mit beiden Membranmodulen eine höhere Methankonzentration im Retentat erzielt werden kann. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Hohlfasermembranen und Taschenmembranen eine deutlich höhere Permeabilität für Wasserstoff gegenüber Kohlendioxid aufweisen. Des Permeationsverhalten der Membranen für Kohlendioxid ist also maßgeblich für das Separationsverhalten der Membran verantwortlich. Es ist folglich zu empfehlen, beide Membranmodule mit einem möglichst geringen CO<sub>2</sub>-Anteils zu betreiben. Dieses kann zum Beispiel realisiert werden, indem die biologische Methanisierung ohne CO<sub>2</sub>-Überschuss durchgeführt wird.

Mit dem Membranmodul der Firma UBE konnte mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h im Gegensatz zu 100 L<sub>N</sub>/h keine ausreichende Separation erzielt werden. Damit gilt, dass die Strömungsgeschwindigkeit und die daraus resultierenden Kontaktzeit des Feeds mit der Membran bei 200 L<sub>N</sub>/h zu hoch für eine ausreichende Abtrennung des Methans von Kohlendioxid und Wasserstoff durch die Hohlfasermembran ist. Sollte das Membranmodul HH-A02 dennoch bei einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h betrieben werden, so ist es von Vorteil die CO<sub>2</sub> Anteile im

Gasgemisch zu minimieren. Dennoch muss für eine Aufreinigung auf Erdgasqualität ein zweistufiger Prozess ausgelegt werden.

Bei dem Membranmodul KN 100PN100 konnte bei beiden H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen eine ausreichend hohe Abtrennung des Methans von den übrigen Komponenten mit einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h erreicht werden. Bei einem 1:1 Verhältnis wurde während den Versuchen die 90 Mol-% Grenze zur Klassifizierung als L-Gas erreicht. Bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 und beiden Feed-volumenströmen konnte eine Abhängigkeit zwischen dem Methananteil im Feed und dem Methananteil im Retentat beobachtet werden. Dieses lässt die Schlussfolgerung zu, dass durch eine Erhöhung des Methananteils im Feed bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 ebenfalls ein Methangehalt von über 95 Mol-% erzielt werden kann. Eine genaue Aussage, wie weit die Methankonzentration dadurch gesteigert werden kann lässt sich jedoch nicht machen.

Darüber hinaus gilt, dass bei dem KN 100PN100 Modul mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 und den Feedvolumenströmen von 200 und 100 L<sub>N</sub>/h kein Einfluss der Methankonzentration im Feed auf die Methankonzentration im Retentat beobachtet werden kann. Diese konnte ebenfalls bei dem HH-A02 Membranmodul mit einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 und einem Volumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h ab einer Druckdifferenz von 6 bar festgestellt werden. Diese Beobachtungen sind mit Skepsis zu bewerten. Theoretisch sollte zu erwarten sein, dass der Methananteil im Retentat von der Zusammensetzung des Feeds und den daraus resultierenden Partialdruckdifferenzen abhängt. Da dieses nicht beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass bei diesen Versuchen der reale Fehlerwert die Messergebnisse deutlich verfälscht. Auch hier empfiehlt es sich, die Versuche zu wiederholen und gegebenenfalls die Versuchsparameter anzupassen, um den Einfluss des Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlendioxid genauer zu untersuchen.

Aufgrund der Tatsache, dass das Permeabilitätsverhalten der Taschenmembran von  $CO_2$  zu  $CH_4$  schlechter ist, als für  $H_2$  und  $CH_4$ , ist ein möglichst geringer  $CO_2$ -Anteil im Feed für einen Volumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h zu empfehlen. Mit einem sinkenden  $CO_2$ -Anteil steigt bei gleichem Methananteil im Feed der Methananteil im Retentat. Gleichzeitig nimmt die Auswirkung des Methananteils im Feed bei steigender Wasserstoffkonzentration auf die Methankonzentration im Retentat ab. Daraus ergibt sich, dass das Taschenmembranmodul KN 100PN100 im Gegensatz zu dem Hohlfasermodul HH-A02 deutlich besser bei einen Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h separieren kann. Dieses kann u.a. an der längeren überströmten Fläche der Taschenmembranen im Vergleich zur Hohlfasermembran liegen, sowie an einer höheren Löslichkeit und Diffusion von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> für die Taschenmembranen. Die bessere Permeabilität ermöglicht es bei einem Feedvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/h konnte bei dem HH-A02 Membranmodul bei beiden H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen ein Einfluss der Methankonzentration im Feed auf die Methankonzentration im Retentat zu erzielen. Bei einem Feedvolumenstrom von 100 NI/h konnte bei dem HH-A02 Membranmodul bei beiden H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen ein Einfluss der Methankonzentration im Feed auf die Methankonzentration im Retentat zu erzielen.

Bei dem KN 100PN100 Membranmodul kann eine Abhängigkeit der Methankonzentration im Retentat von der Methankonzentration im Feed lediglich bei einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 festgestellt werden. Auch hierbei ist die Methankonzentration im Retentat mit 50 Mol-% Methan im Feed auffällig. Während bei 60 und 70 Mol-% Methan im Feed die Methankonzentration im Retentat ab 6 bar Druckdifferenz stagniert, steigt bei 50 Mol-% Methan im Feed diese nochmals an und erreicht bei 9 bar Druckdifferenz einen ähnlichen Wert wie für 70 Mol-% Methan im Feed. Diese Abweichung lässt sich nicht nur durch den Gesamtfehler des Gassensors begründen. Hierbei ist vermutlich der reale Fehler, der durch die unzureichenden Mess- und Regeltechnik entsteht, zu berücksichtigen.

Um eine Aussage über die Effizienz und Vergleichbarkeit der einzelnen Konzentrationsverläufe schaffen zu können, wurden neben den Methankonzentrationen im Retentat noch die jeweiligen Methanausbeuten der Kurven eingetragen. Der Volumenstrom wurde dabei bewusst nicht als Referenz gewählt. Die Methanausbeute ist ein normierter Wert zwischen der Eingangs- und Ausgangsmenge des Methans im Feed und Retentat. Dadurch lassen sich unabhängig von dem eingestellten Eingangsvolumenstrom Aussagen über die Ausbeute des Methans durch die Membran zwischen verschiedenen Parameter tätigen.

Grundsätzlich kann bei beiden Membranmodulen beobachtet werden, dass die Methanausbeute mit steigender Druckdifferenz sinkt. Dieses Verhalten ist zurückzuführen auf die steigende Partialdruckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite, wodurch Methan vermehrt durch die Membran diffundiert. Daher ist es das Ziel, bei einer möglichst geringen Druckdifferenz zwischen Hoch- und Niedrigdruckseite die nötige Methankonzentration im Retentat zu erhalten. Des Weiteren sinkt gleichzeitig durch eine niedrigere Druckdifferenz die theoretisch benötigte Energie, um im gekoppelten Betrieb mit einem Fermenter den Verdichter zu betreiben. Es ist also festzuhalten, dass der optimale Betriebspunkt der Membranmodule bei der niedrigsten möglichen Druckdifferenz liegt, sofern die benötigte Konzentration von Methan im Retentat erreicht wird.

Beim Vergleich der Methanausbeute zwischen beiden zur Verfügung stehenden Membranmodulen wird ersichtlich, dass das Hohlfasermembranmodul HH-A02 der Firma UBE eine deutlich höhere Methanausbeute hervorbringt, als unter gleichen Bedingungen das Taschenmembranmodul KN 100PN100 des Helmholtz-Zentrums in Geesthacht erzielen kann. Die Methanausbeute liegt beim Erfüllen der Mindestanforderungen für eine Klassifizierung als Erdgas für das Hohlfasermembranmodul zwischen 0,858 – 0,947. Für das Taschenmembranmodul liegt die Methanausbeute zwischen 0,195 – 0,764. Die Permeabilität des Hohlfasermembranmoduls ist folglich deutlich selektiver gegenüber Methan, als die des Taschenmembranmoduls. Beide Module ermöglichen demzufolge CH<sub>4</sub>-Gehalte von über 95 Vol.-% und erreichen somit die im Projekt geforderten Gasreinheiten.

Des Weiteren ist für das Hohlfasermembranmodul lediglich ein minimaler Einfluss der Methankonzentration im Feed auf die Methanausbeute festzustellen. Bei dem Taschenmembranmodul ist die Methanausbeute hingegen deutlich stärker von der Methankonzentration im Feed abhängig. Die Permeabilitäten der beiden Membranmodule weisen also entweder erhebliche Unterschiede auf, oder aufgrund des veränderten Anlagenaufbaus kommt es zu deutlich größeren Abweichungen in den Berechnungen. Ein Vergleich mit den von UBE und vom HZG bereitgestellten Simulationswerten ist nur bedingt möglich. UBE hat mit einem Feed von 100 L<sub>N</sub>/h, 50 Mol-% CH<sub>4</sub>, 40 Mol-% CO<sub>2</sub> und 10 Mol-% H<sub>2</sub> simuliert, die Temperatur lag dabei jedoch bei 60 °C und die Methanausbeute bei 0,741. Durch die Temperaturerhöhung kommt es zu einer stark veränderten Permeabilität der Membran, wodurch ein direkter Vergleich der simulierten und der realen Werte nicht möglich ist. Es kann jedoch vermutet werden, dass aufgrund einer Temperatursteigerung vermehrt CH<sub>4</sub> durch die Membran diffundieren kann, wodurch die Methanausbeute tendenziell sinkt.

Bei der Simulation für das KN 100PN100 Membranmodul wurde von einer Zusammensetzung des Feeds von 50 Mol-% CH<sub>4</sub>, 40 Mol-% CO<sub>2</sub> und 10 Mol-% H<sub>2</sub> sowie einem Volumenstrom von 150  $L_N/h$ 

und einer Temperatur von 25°C ausgegangen. Dabei wurde bei einer Druckdifferenz von 9 bar eine Methanausbeute von 0,808 erzielt. Auch hierbei kann aufgrund des 4:1 Verhältnisses und dem Feedvolumenstrom von 150 L<sub>N</sub>/h kein direkter Rückschluss auf die in den Versuchen erzielten Werten und die simulierte Werte gezogen werden. Die in den Versuchen mit einer Druckdifferenz von 9 bar maximal erreichte Methanausbeute lag mit 0,580 deutlich unter dem simulierten Wert von 0,808.

Mit beiden Membranmodulen ist also eine ausreichend hohe Separation des Methans von Wasserstoff und Kohlendioxid unter verschiedenen Parametern möglich, um das Retentat als Erdgas zu klassifizieren. Die Methanausbeuten fallen bei den beiden Modulen jedoch sehr unterschiedlich aus. Aufgrund des Umbaus der Anlage zwischen den Versuchen mit dem HH-A02 und dem KN 100PN100 Modul ist ein direkter Vergleich der beiden Membranmodule jedoch nur unter Vorbehalt möglich. Die gewonnen Erkenntnisse sollten in weiteren Messungen überprüft und gegebenenfalls verifiziert werden.

Aufgrund von Verzögerungen durch sicherheitstechnische Auflagen und der nötigen Installation einer zusätzlichen Gasversorgung konnte der angestrebte Zeitpunkt der Inbetriebnahme sowie der Beginn der Versuchsreihen nicht eingehalten werden. Darüber hinaus konnte für den Versuchsstand nicht auf die im Antrag beschriebene Fermentationsanlage zurückgegriffen werden. Grund hierfür sind hohe Sicherheitsauflagen, bedingt durch den Verwendung von Wasserstoff. Daraufhin wurde ein komplett neuer Anlagenaufbau entwickelt und geplant.

# 6.2 Versuche zur biologischen Methanisierung im kontinuierlichen Betrieb

Aufgrund des kompletten Neubaus des Versuchstandes, sowie der damit verbundenen zusätzlichen Planungs- und Baumaßnahmen, kam es im Zuge der Inbetriebnahme zu erheblichen zeitlichen Verzögerungen. Hierzu kamen Defekte an mehreren Anlagenbauteilen (z. B. Volumenzähler, Vorrichtung zur Überdrucksicherung, Membranpumpe) die teilweise mehrwöchige Reparaturmaßnahmen oder Neubeschaffungen erforderlich machten. Aus diesem Grund konnten nicht alle im Antrag angestrebten Versuchsreihen durchgeführt werden.

Da bereits in den, in Kapitel 3 beschriebenen, Laborversuchen bestätigt wurde, dass sich sowohl Gärrest einer thermophilen Abfallvergärungsanlage mit Nassfermentation als auch Faulschlamm aus einem Klärwerk als Animpfmaterial zur biologischen Methanisierung eignet, wurde zum Animpfen des 20-Liter-Laborfermenters Gärrest einer Biogasanlage verwendet, um auch für dieses Substrat die Eignung festzustellen.

Zu Beginn der Versuchsreihen wurde der 20-Liter- Laborfermenter mit 20 Liter ausgegastem Gärrest einer Biogasanlage der Loick Bioenergie GmbH befüllt. Der Reaktorinhalt wurde daraufhin konstant auf eine Temperatur von 37 °C erwärmt. Anschließend erfolgte die Inertisierung der gesamten Anlage mittels Stickstoff. Für den kontinuierlichen Betrieb wurde im Anschluss ein Eduktgasvolumenstrom von 25 L/h über die Rotameter-Durchflussmesser, in einem Wasserstoff/Kohlendioxid-Verhältnis von 4:1 eingestellt. Der Wasserstoffvolumenstrom belief sich demzufolge auf 20 L/h, der Kohlendioxidvolumenstrom auf 5 L/h. Dieser kontinuierliche Volumenstrom wurde durch den Begasungsring am unteren Ende des Reaktors in den Gärrest eingebracht. Vom Kopf des Reaktors wurde das Gasgemisch anschließend mit Hilfe von Siliciumcarbid entfeuchtet und in den Gasvolumenzähler und die Gasanalyse gefördert. Abschließend wurde der Gasstrom über die Überdrucksicherung zum Gasauslass auf dem Technikumsdach geführt. Der Eduktgasvolumenstrom wurde über etwa fünf Stunden konstant in den Reaktor eingebrecht, wobei kontinuierlich die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang gemessen wurde. Abbildung 38 zeigt beispielhaft die Verläufe der Konzentrationen von Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan über den Versuchszeitlauf.



Abbildung 38: Konzentrationsverläufe im kontinuierlichen Betrieb

Deutlich ist zu erkennen, dass es zu Beginn des Versuchs etwa 30 Minuten dauert, bis sämtliche Gasrückstände aus vorherigen Versuchen während der Inbetriebnahme aus dem System verdrängt werden und die gleiche Gaszusammensetzung erreicht wird, die im Eduktgasvolumenstrom vorherrscht. Nach etwa 30 Minuten stellt sich daraufhin ein stationärer Zustand ein, bei dem sich die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang in den folgenden 4 Stunden kaum verändert. Während die Kohlendioxidkonzentration nahezu konstant bei etwa 21 Vol.-% bleibt, sinkt die Wasserstoff-konzentration leicht auf etwa 78 Vol.-% ab. Dies ist weniger durch die Umwandlung des Wasserstoffs als durch die Messungenauigkeit des Rotameter-Durchflussmessers bedingt.

Der Methangehalt bleibt bis zum Versuchsabbruch bei unter 0,3 Vol.-%, was bei einer Messungenauigkeit der Gassensoren von 1 Vol.-% dazu führt, dass der gemessene Wert zu vernachlässigen ist und somit davon ausgegangen werden muss, dass kein Methan gebildet wurde. Demzufolge konnte kein messbarer Umsatz von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan im kontinuierlichen Betrieb nachgewiesen werden. Die Methanbildungsrate im kontinuierlichen Betrieb mit einem Eduktgasvolumenstrom von 25 L/h und einem Reaktorraumvolumen von 20 Litern muss daher mit 0 L<sub>N</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RRV</sub>\*h) angegeben werden.

Die Blasenbildung, die im Reaktor beobachtet wurde, deutet darauf hin, dass die Blasengröße sowie die Verweilzeit nicht ausreichend sind, um den Volumenstrom in der flüssigen Phase zu lösen und somit für die Mikroorganismen zur Verfügung stellen zu können. Ein höherer Betriebsdruck im Reaktor, eine längere Verweilzeit des Gases im Reaktor sowie geringere Eduktgasvolumenströme können als Optimierungsmaßnahmen in Betracht gezogen werden. Aufgrund des Reaktordesign sind jedoch keine höheren Reaktordrücke möglich. Eine längere Verweilzeit des Gases kann lediglich durch den Einsatz des Rührwerks zwecks intensiverer Durchmischung erreicht werden. Eine Reduzierung des Eduktgasvolumenstroms ist aufgrund der Auslegung der Rotameter-Durchflussmesser nicht möglich, da maßgeblich geringere Volumenströme aufgrund der Skalierung nicht eingestellt werden können. Eine kontinuierliche Methanisierung scheint daher ohne weitreichende bauliche Änderungen im dargestellten Anlagenaufbau nicht durchführbar.

Aus diesem Grund wurden diskontinuierliche Versuche zum Nachweis der biologischen Methanisierung durchgeführt. Der Reaktorinhalt und die Temperatur von 37 °C wurden dabei nicht verändert. Zu Beginn des Versuchs wurde die 20-Liter-Laboranlage ebenso wie beim kontinuierlichen Versuch mit Stickstoff inertisiert, bevor durch die Zugabe der Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid eine Gaszusammensetzung von 80 vol.-% Wasserstoff und 20 vol.-% Kohlendioxid hergestellt wurde. Nach dem Erreichen des 4:1-Verhältnisses von Wasserstoff und Kohlendioxid wurde die Eduktgaszufuhr unterbrochen und das System geschlossen. Im folgenden Schritt wurde das im System befindliche Gasgemisch mehrere Stunden rezirkuliert und dabei durch den Reaktor gefördert. Die Änderungen der Gaskonzentrationen während eines Versuchs ist in Abbildung 39 dargestellt.



Abbildung 39: Darstellung der Konzentrationsverläufe im Batch-Betrieb

Deutlich ist der starke Abfall der Wasserstoffkonzentration, bei gleichzeitiger Zunahme des Methangehaltes im Laufe des Versuchs zu erkennen. Die Kohlendioxidkonzentration nimmt ebenfalls über die Dauer des Versuchs konstant ab. Die Zunahme des Methangehalts von 0,3 Vol.-% auf etwa 32 Vol.-% bestätigt, dass die biologische Methanisierung durch Mikroorganismen aus dem Gärrest einer Biogasanlage möglich ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass zum Ende des Versuchs aufgrund der Volumenreduzierung während der Gasumwandlung ein Unterdruck im System erzeugt wurde, der einen Lufteintrag über die Überdrucksicherung mit sich zog. Der Gasbeutel in seiner Funktion als Ausgleich der Volumenreduzierung hat daher nicht wie vorgesehen funktioniert. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die im Gasbeutel befindlichen Eduktgase ebenfalls zu Methan umgesetzt wurden, was wiederum zu einer weiteren Volumenreduzierung führte. Die Volumenreduzierung im System bestätigt darüber hinaus die Umwandlungsprozesse der Eduktgase. Wenn das Methan aus Abbauprozessen der restlichen Biomasse des Gärrests entstanden wäre, wäre ein Überdruck im System

entstanden. Aufgrund der Tatsache, dass sich der Lufteintrag über die Überdrucksicherung ereignete, zeigt sich zudem, dass keine Leckagen im System existieren. Für die Lösung des Problems bezüglich des Unterdrucks sind weitere Umbaumaßnahmen des Versuchstands nötig, die im Laufe des Projekts jedoch nicht mehr durchgeführt werden konnten. Darüber hinaus konnten durch den diskontinuierlichen Versuch die Vermutungen bezüglich der unzureichenden Verweilzeit der Eduktgase im Reaktor während der kontinuierlichen Versuche verifiziert werden. Während bei einmaligem Durchströmen der Eduktgase durch den Reaktor im kontinuierlichen Versuch keine Umwandlung festgestellt werden konnte, wurde durch mehrmaliges Durchströmen der Eduktgase durch den Reaktor in den diskontinuierlichen Versuchen eine Umwandlung erreicht. Eine Auswertung bezüglich der Methanbildungsrate kann aufgrund des Lufteintrags nur fehlerbehaftet vorgenommen werden. Die diskontinuierlich geführte Betriebsweise lässt sich in Bezug auf die Methanbildungsrate schwerlich mit Methanbildungsraten aus kontinuierlichen Versuchen vergleichen.

# 6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass in dem entwickelten Versuchsaufbau die mikrobiologische Umwandlung von gasförmig zugeführten Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan durch Mikroorganismen aus Gärrest realisiert werden konnte. In diskontinuierlich geführten Versuchsreihen konnte ein Methangehalt von 32 Vol.-% im geschlossenen System erreicht werden. Aufgrund der Problematik des Lufteintrags konnten jedoch keine aussagekräftigen Methanbildungsraten bestimmt werden. Hierbei wurde deutlich, dass die Volumenreduzierung durch die Umwandlungsprozesse hohe Anforderungen an die Anlagentechnik stellen, was eine weitere Anlagenerweiterung notwendig macht.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass durch die kontinuierliche Zugabe von Wasserstoff und Kohlendioxid in die flüssige Phase aufgrund des unzureichenden Stoffübergangs zwischen Gas- und Flüssigphase keine messbaren Methanbildungsraten bestimmt werden konnten. Als Grund für den unzureichenden Stoffübergang werden ein nicht optimales Gaseintragssystem, zu hohe Eduktgasvolumenströme und eine zu kurze Verweilzeit angenommen. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Leistungsfähigkeit der biologischen Methanisierung maßgeblich von dem Stoffübergang der gasförmigen Eduktgase in die flüssige Phase abhängt.

Langezeitversuche zur Bestimmung der Prozessstabilität konnten aus zeitlichen Gründen nicht mehr im Rahmen des Projekts durchgeführt werden. Der Versuchsstand soll daher nach Abschluss des BTSNG-Projektes und weiteren leichten baulichen Veränderungen weiterhin betrieben werden, um die nicht durchgeführten Versuchsreihen zu realisieren. Darüber hinaus wird der Versuchsstand für weitere Versuche im Zuge des AiF-geförderten Projektes BioRePow (FKZ 22LBG, im Rahmen der Leittechnologie inTeBi) eingesetzt.

# 7 AP5: Ableitung von Prozessparametern zur Auslegung einer Pilotanlage und Berichterstattung

Basierend auf den Ergebnissen aus den vorhergehenden Arbeitspaketen sollten im Rahmen von Arbeitspaket 5 Parameter für die Auslegung einer Pilotanlage im halbtechnischen Maßstab abgeleitet werden. Die Auslegung der Pilotanlage orientiert sich am Aufbau der 20-Liter-Laboranlage und an der geplanten Anwendung. Im hier beschriebenen Forschungsprojekt besteht das Ziel darin, ein einspeisefähiges Gas (95 % CH<sub>4</sub>, < 2 % H<sub>2</sub>), in Anbindung an eine Biogasanlage, zu erzeugen. Bestimmend für die Anlagengestaltung ist vor allem Gewährleistung eines möglichst optimalen Übergangs der eingebrachten Gase in das Prozessmedium. Hierbei sind zum einen die Art des Gaseintrages und die Reaktorgeometrie sowie zum anderen die Durchmischung des Fermenterinhalts von Bedeutung. Für die 20-Liter-Laboranlage wurde ein Schlaufenreaktor mit einem Begasungsring in Kombination mit einem zusätzlich installierten Rührwerk ausgewählt. So wurde eine hohe Löslichkeit der Gase Wasserstoff und Kohlendioxid erreicht. Bei der Pilotanlage sollte es das Ziel sein, durch einen feinblasigen Gaseineintrag sowie durch eine hinreichend hohe Turbulenz des Prozessmediums einen guten Gasübergang zu realisieren.

Durch die in Kapitel 5 beschriebene relativ lange Planungs- und Bauphase der 20-Liter-Laboranlage und die hierdurch erst relativ späte Inbetriebnahme, konnten bisher noch nicht alle notwendigen Parameter genau bestimmt werden. In Tabelle 8 sind die Prozess- und Anlagenparameter sowie die Anlagenelemente für die 1-Liter-, die 20-Liter-Laboranlage und für die Pilotanlage – soweit bestimmbar – im Vergleich aufgelistet.

Anlagenelemente	Einheit	1-Liter- Laboranlage	20-Liter- Laboranlage	Pilotanlage
Fermenter -größe -material -geometrie	L - -	1 Glas zylindrisch,	20 Glas zylindrisch,	200 Edelstahl zylindrisch,
Gaseintrag	-	Fritte	Begasungsring	Begasungssystem für feinblasigen Gasein- trag, ggf. aus der Abwassertechnik adaptierbar
Messung der Gaszusammensetzung	-	CH₄ BlueSens BCP- Gassensor konti- nuierlich + GCMS diskontinuierlich	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> BlueSens BCP- Gassensor kontinuierlich	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Gasvolumenmessung	L/h	keine	1–60	abhängig von Reaktorvolumen
Rührer	rpm	kein Rührer	0 – 1500	0 – 1500
Anlagenparameter	Einheit	Laboranlage	halbtechnische Anlage	Pilotanlage
Pumpenförderleistung (im Umlauf)	L/h	180	180, drosselbar: 15 – 20	Parameter noch nicht ermittelt
Temperatur Fermenter	°C	37 bis 55	37 bis 55	37
Temperatur Kühler	°C	10	kein Kühler	kein Kühler

Tabelle 8: Auflistung der Parameter und Anlagenelemente für die 1-Liter-, die 20-Liter-Laboranlage und die geplante Pilotanlage

Prozessparameter	Einheit	Laboranlage	halbtechnische Anlage	Pilotanlage
CH <sub>4</sub>	Vol.%	bis 35	35 (inkl. Lufteintrag)	
CO <sub>2</sub>	Vol.%	nicht gemessen	10 – 15	
H <sub>2</sub>	Vol.%	nicht gemessen	gegen 0	
pH-Wert	-	nicht gemessen	са. 7	са. 7
Druck	bar	drucklos	drucklos; erst leichter Überdruck, dann Unterdruck	drucklos

Hinsichtlich der Prozesstemperatur wird bei der Pilotanlage von einer mesophilen Betriebsweise ausgegangen, obwohl die thermophilen Versuche in der 1-Liter-Laboranlage die Ergebnisse der Literaturrecherche bestätigten und etwas bessere Ergebnisse zeigten, als die Versuche im mesophilen Temperaturbereich. Die Temperatureinschränkung auf den mesophilen Bereich wird vor allem empfohlen, um den Energieeintrag und den apparativen Aufwand der Pilotanlage zu begrenzen.

Besonders wichtig bei der Planung der Versuchsanlage ist es, die spezifische Eigenschaft der Volumenreduktion bei der Methanbildung zu berücksichtigen. Während der biologischen Umsetzung der Gase kommt es gemäß der Reaktionsgleichung zu einer Volumenreduktion (vier Mol H<sub>2</sub> reagieren mit einem Mol CO<sub>2</sub> zu einem Mol CH<sub>4</sub>). Diese Volumenreduktion führt zu einem Unterdruck in der Anlage, sofern kein Gasausgleichsvolumen zur Kompensation zur Verfügung steht. Für den halbtechnischen Pilotmaßstab und auch für den technischen Maßstab bietet sich z. B. eine Anbindung an den Gasspeicher der Biogasanlage an.

# 8 Verwendung der Zuwendung

• Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Für die Projektleitung, Planung und Durchführung der Untersuchungen sowie Auswertung der Ergebnisse wurden von Fraunhofer UMSICHT folgende Personalmonate eingesetzt:

2013: Wissenschaftliches Personal; HPA Gr. A:	3,85 Personenmonate			
Technisches Personal; HPA Gr. D:	2,17 Personenmonate			
2014:				
Wissenschaftliches Personal; HPA Gr. A:	10, 1 Personenmonate			
Technisches Personal; HPA Gr. D:	4,9 Personenmonate			
2015:				
Wissenschaftliches Personal; HPA Gr. A:	9,6 Personenmonate			
Technisches Personal; HPA Gr. D:	2,2 Personenmonate			

Gemäß Einzelfinanzierungsplan wurden keine Ausgaben für Gerätebeschaffung und Leistungen Dritter getätigt.

#### 8.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

## 8.2 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen

# 8.2.1 Innovativer Beitrag des Forschungsergebnisses

Grundsätzliche Kenntnisse über den Syntheseweg der autotrophen biologischen Methanogenese bestehen seit etwa 100 Jahren. Aber erst mit dem Aufkommen der Power to Gas Idee als Stromspeichermethode seit dem Jahr 2009 (Prof. Sterner) wurde auf der Grundlage der wirtschaftlich stark entwickelten Biogastechnologie (einschließlich ihrer Anwendung für die Klärschlammvergärung) ein hoher wirtschaftlicher Nutzen für diesen Syntheseweg gesehen. Insbesondere als relativ unempfindliche und voraussichtlich kostengünstige Alternative zur thermochemischen Synthese des Methans wird hier ein bedeutendes Einsatzgebiet gesehen.

Die im Rahmen der hier dokumentierten Arbeiten erlangten Ergebnisse und Erfahrungen zu Auslegung und Betrieb von Anlagen zur autotrophen Methanogenese stellen einen bedeutenden Fortschritt im Hinblick auf eine wirtschaftliche Anwendung entsprechender Anlagen dar. Dies betrifft dies Bereitstellung von Auslegungsdaten, Verfahrensvorschläge (Rahmenbedingungen), Effizienzverbesserung sowie Basisdaten für die Ermittlung erster Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen. Insbesondere wurde die Herausforderung der Verfügbarkeit des Wasserstoffs für die methanogenen Bakterien untersucht. Hier wurden gezielt Aspekte des Gasübergangs von der Gasphase in die für die bakterielle Nutzung notwendige Flüssigphase betrachtet. Diesem Aspekt dienten auch die vom biologischen Prozess entkoppelten Untersuchungen zur Weiterentwicklung der Membrantechnologie. Diese wurden wegen der unterschiedlichen Druckverhältnisse getrennt untersucht.

# 8.2.2 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

Durch den Bau und die Erfahrungen im Betrieb der Versuchsanlage wurden auch wesentliche Grundlagen für weitere anwendungsbezogene Projekte gelegt. Aktuell laufen drei weitere Projekte, die sich ebenfalls mit anwendungsbezogenen Aspekten der autotrophen Methanisierung befassen:

- 1. Ein Fraunhofer-internes MEF-Projekt, welches sich speziell mit dem Vergleich verschiedener Reaktordesigns, der Energiebilanzierung sowie ersten Wirkungsgradabschätzungen befasst.
- 2. Untersuchungen im Rahmen des Virtuellen Instituts (ein Projekt des Clusters Energieforschung NRW). Hier werden praktische und theoretische Untersuchungen zur maximalen Produktleistung durchgeführt.
- 3. BioRePow, ein Teilprojekt des InTeBi-Projekts (ebenfalls ein AiF Projekt). Hier fließen die Ergebnisse und Erfahrungen des BTSNG-Projekts in den am DBI laufenden Betrieb zweier Versuchsanlagen mit Reaktorvolumina von 60 und 2000 Litern ein. Vorrangiges Ziel der Arbeiten ist eine Bewertung von Verwendungsmöglichkeiten des Biomethans unter Berücksichtigung der Gasqualitäten verschiedener Repowering-Verfahren.

Die wesentliche Zielgruppe für diese Anwendungen stellen kleine und mittelständische Biogasanlagenbauer und -betreiber (ggfs. auch Kläranlagenbetreiber) dar, die über Biogasaufbereitungsanlagen verfügen. Im Jahr 2014 gab es nach Angaben der DENA etwa 140 solche Anlagen in Deutschland. Neue Tätigkeits- und Einnahmefelder können hier sehr konkret erschlossen werden. Durch den Biogasprozess sind hier bereits die entsprechenden Organismen (Archaea), CO<sub>2</sub> aus der Biogasproduktion sowie eine Gasaufbereitung vorhanden, so dass eine wirtschaftliche Nutzung hier am ehesten wahrscheinlich ist. Eine kostengünstige Erhöhung des Methangehaltes kann die Wirtschaftlichkeit entsprechender Anlagen verbessern.

Im Ausblick auf die mittelfristige Zukunft ergeben sich durch die hier betrachtete Technologie auch attraktive Perspektiven durch neue Geschäftsfelder für sonstige Synthesegasproduzenten (insbesondere Anlagen zur innovativen thermischen Biomassekonversion).

# 8.2.3 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU

Die Nutzung des auf Erdgasqualität aufbereiteten und hinsichtlich Methan angereicherten Biogases bietet die Möglichkeit neben der Wärmenutzung auch weitere Wertschöpfungspfade (Stromerzeugung, Nutzung als Kraftstoff, stoffliche Nutzung) zu realisieren. Diese erzielten anwendungsnahen Ergebnisse werden insbesondere sehr aufmerksam von den Unternehmen wahrgenommen, die bereits im Vorfeld des Markteintritts in entsprechende Technologien investiert haben. Exemplarisch seien hier die Demoanlage der Firma MicrobEnergy (Tochterunternehmen der Firma Viessmann), die Krajete GmbH in Österreich und Elektrochaea in Deutschland sowie das erheblich wachsende Interesse verschiedener technisch ausgerichteter Universitäten an diesem Thema erwähnt.

Der deutsche Markt hat im Bereich Biogasaufbereitung eine Vorreiterrolle inne. In den letzten Jahren konnten hohe Technologiestandards durch die Tätigkeit im Anlagenbau sowie Forschung und

Entwicklung erreicht werden. Aufgrund der sich ändernden Rahmenbedingungen in Deutschland und der weltweit wachsenden Märkte gewinnt der Technologieexport ins europäische und weltweite Ausland zunehmend an Bedeutung. Die Technologiestandards führten in den letzten Jahren auf dem deutschen Markt generell zu technologischen Verbesserungen bei der Biogasaufbereitung. Auf diese Weise wird auch mit diesem Projekt ein Beitrag zur Internationalisierung der Branche geleistet.

Nicht unerwähnt bleiben soll auch der interne Nutzen durch Kompetenzzuwachs bei Fraunhofer UMSICHT. Fraunhofer UMSICHT stellt als neutraler anwendungsorientierter F+E-Dienstleister ein wichtiges Bindeglied zwischen Grundlagenforschung und anwendenden Unternehmen dar.

# 8.2.4 Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens

	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum		
<b>Maßnahme A</b> PA (Projekt- begleitender	Die Forschungs- ergebnisse werden im PA ausführlich diskutiert	A1 Vorstellung des Gesamt- vorhabens und Diskussion der Arbeitsschritte	23.10.2013		
Ausschuss)		A2 Vorstellung der ersten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens	29.10.2014		
		A3 Abschlusspräsentation	Siehe Maßnahme G2		
Maßnahme B UMSICHT-News	Eine rasche und umfassende Verbreitung wird durch den elektronischen Newsletter sichergestellt	<b>B1</b> Ausgewählte Ergebnisse im UMSICHT-Newsletter (ca. 3-4 Ausgaben/a, Emailversand an ca. 2.000 Adressen)	ab I. Quartal 2016		
<b>Maßnahme C</b> Gremienarbeit, Einbeziehung von Multiplikatoren	Mitarbeiter von UMSICHT sind aktive Mitglieder in den aufgeführten Gremien. Die Ergebnisse werden somit bereits während	<ul> <li>C1 ANS Fachausschuss-Sitzung Biologische Abfallbehandlung (Ute Merrettig-Bruns)</li> <li>C2 Fraunhofer-Allianz Energie (Christian Doetsch, Samir Binder)</li> </ul>	15.10.2015 2021.03.2014 21.05.2014 2930.10.2014		
	der Laufzeit einer Vielzahl von Experten präsentiert.		29.01.2015 2930.04.2015 0607.05.2015 09.06.2015 2122.10.2015		
		<b>C3</b> Arbeitsgruppe »Biomasse« der EnergieAgentur.NRW (Joachim Krassowski)	18.09.2013		

Einen Überblick über die spezifischen Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Projektes gibt folgende Tabelle:

Maßnahme D Akademische Lehre und berufliche Weiterbildung	Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand an die Studierenden durch die enge Verzahnung von Forschung und Lehre	<ul> <li>D1 Lehrtätigkeit an der Ruhruniversität Bochum: Vorlesung Bioverfahrenstechnik und Bioraffinierie; DrIng. Stephan Kabasci</li> <li>D2 Vorlesung Grundlagen der Biotechnologie; Dr. Ute Merrettig-Bruns</li> <li>D3 Bachelor-Arbeit Marc- Thorben Buzan: Konzeptionierung einer kontinuierlichen Anaerobanlage zur biologischen Methanisierung von Wasserstoff und Kohlendioxid</li> <li>D4 Doktorarbeit Oliver Jochum zum Thema der biologischen Methanisierung (in Arbeit)</li> <li>D5 Bachelorarbeit Sandra Gröver:</li> </ul>	WS kontinuierlich SS kontinuierlich 12.09.2014 In Arbeit 01.07.2014
		»Untersuchung zur Kinetik der autotrophen biologischen Methanogenese unter thermophilen Bedingungen«	
Maßnahme E Veröffentlichungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	E1 Poster auf Fachtagung »Power to Gas« OTTI, Regensburg	10.09.2013
		E2 Vortrag auf Bioenergieforum NRW, Düsseldorf	18.09.2013
		E3 Vortrag auf Süddeutscher Biogas-Fachtagung, Westerheim	10.12.2014
		<b>E4</b> Poster auf Fachtagung »Biol. Methanisierung« OTTI, Regensburg	11.11.2015
		<b>E5</b> Buchkapitel zur klimaneutralen Mobilität SpringerLink Bücher, Springer Vieweg, Wiesbaden	2015
		<b>E6</b> Vortrag auf Internationaler Konferenz, Malmö, Schweden.	1011.05.16
		<b>E7</b> Englisches Buchkapitel zur klimaneutralen Mobilität SpringerLink Bücher, Springer Vieweg, Wiesbaden	2016

# Veröffentlichungen:

- E1: Jochum, Oliver; Krassowski, Joachim; Merrettig-Bruns, Ute (2013): Untersuchungen zur Prozessstabilität der biologischen Methanisierung, in: 2. Forum »Power to Gas« Integration von Biogasanlagen & Biologische Methanisierung, OTTI Regensburg, 10.09.2013
- E2: Krassowski, Joachim (2013): Power-to-Gas in Biogasanlagen von morgen? Bioenergieforum NRW – Potenziale effizient nutzen; EnergieAgentur.NRW; Maritim Hotel Düsseldorf, 18.09.2013
- E3: Strauch, Sabine (2014):
   Biologische Methanisierung Stand der Technik und Übertragbarkeit in die Praxis;
   Süddeutsche Biogas-Fachtagung »Innovations- und Wertschöpfungspotenziale durch
   Biogas«; renergie Allgäu e.V., Westerheim, 10.12.2014
- E4: Jochum, Oliver (2015)
   Biologische Methanisierung: Untersuchung der Umsatzraten unter variierenden Betriebsparametern
   OTTI-Fachforum »Biologische Methanisierung«, Regensburg, 11.11.2015
- **E5** Jochum, Oliver; Krassowski, Joachim (2015, Autor); van Basshuysen, Richard (Hrsg.): Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb: Wege zur klimaneutralen Mobilität. SpringerLink Bücher, Springer Vieweg, **ISBN 978-3-658-07158-5**, Wiesbaden, 2015.
- E6 Jochum, Oliver (2016)
   Biological methanation: Specific product yield under various process conditions. 3rd
   International Conference on Renewable Energy Gas Technology, Malmö, Schweden, 10.-11.05.2016
- E7 Jochum, Oliver; Krassowski, Joachim (2015, Autor); van Basshuysen, Richard (Hrsg.): »Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains«;
   ISBN 978-3-319-23224-9, SpringerLink Bücher, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016.

8.2.5	Geplante spezifische	Transfermaßnahmen n	ach Abschluss des '	Vorhabens
-------	----------------------	---------------------	---------------------	-----------

Maßnahme E Veröffentlichungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	<ul> <li>E1 Forschungsbericht auf der Website der FV</li> <li>E2 Beitrag in Fachzeitschriften (z. B. Biogas Journal, Bioresource Technology)</li> <li>E3 Vorträge auf Fachtagungen (Jahrestagung Fachverband Biogas, DECHEMA-, KTBL- und VDI-Tagungen)</li> </ul>	ab II. Quartal 2016
Maßnahme F Transfer der Ergeb- nisse in die Industrie durch Fachverband Biogas	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	<b>F1</b> Zusammenfassende Darstellung im Verbands- organ und Verbreitung durch den Verband in die Industrie	ab II. Quartal 2016

<b>Maßnahme G</b> Beratung der Indus- trie basierend auf Forschungs- ergebnissen	Maßgeschnei- derter Transfer der Forschungs- ergebnisse in die Praxis	<ul> <li>G1 Bei Bedarf weiterer Transfer der Ergebnisse in die betriebliche Praxis</li> <li>G2 Abschlusspräsentation im Rahmen einer Veranstaltung zum Thema der biologischen</li> </ul>	Laufend Zugesagt für 27.10.2016
		Methanproduktion im Rahmen des wirtschaftsnahen Formates »UMSICHT zur Sache«, UMSICHT, Oberhausen	
		<b>G3</b> Präsentation und Diskussion zu Perspektiven und Verfahren der biologischen Methanbildung mit deutschem Gasnetzbetreiber und einem Anlagenbauer (KMU)	März 2016
		<b>G4</b> Projektvorbereitungstreffen für Folgeprojekt bei Energieversorger in Essen, NRW	19.08.2013
		<b>G5</b> Projektvorbereitungstreffen für Folgeprojekt bei KMU in Arneburg, Sachsen-Anhalt	06.02.2014
		<b>G6</b> Projektvorbereitungstreffen für Folgeprojekt bei KMU in Tangeln, Sachsen-Anhalt	29.04.2014
		<b>G7</b> Projektvorbereitungstreffen für Folgeprojekt bei Unternehmen in Schwandorf, Bayern	14.03.2014
		<ul><li>G8 Fachaustausch mit KMU</li><li>G9 Fachgespräch mit EnergieAgentur.NRW</li></ul>	21.10.2014 23.07.2013

## 9 Literaturverzeichnis

- Ako, O. Y., Kitamura, Y., Intabon, K. et al. (2008), 'Steady state characteristics of acclimated hydrogenotrophic methanogens on inorganic substrate in continuous chemostat reactors', *Bioresour. Technol.*, 99/14: 6305–6310.
- Anand, M.; Langsam, M.; Rao, M. B.; Sircar, S. (2001), Multiciomponent gas separation by selective surface flow (SSF) and poly-trimethylsilylpropyne (PTMSP) membranes. Journal of membrane sciende, Bd. 123: 17-26
- Anonym 1999, Abreicherung von Kohlendioxid aus Kohlendioxid-Wasserstoff-Gemischen mit aminfunkionalisierten Polymermembranen und Untersuchungen zu Transport- und Reaktionsvorgängen in Kohlendioxid-Polymer-Systemen, FZ Karlsruhe
- Bryant, M. P. (1979), 'Microbial Methane Production. Theoretical Aspects', *Journal of Animal Science*, 48/1: 193–201.
- Bugante, E. C., Shimomura, Y., Tanaka, T. et al. (1989), 'Methane production from hydrogen and carbon dioxide and monoxide in a column bioreactor of thermophilic methanogens by gas recirculation', *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 67/6: 419–421.
- Burkhardt, M., and Busch, G. (2013), 'Methanation of hydrogen and carbon dioxide', *Applied Energy*, 111: 74–79.
- Burkhardt, M., Koschack, T., and Busch, G. (2014), 'Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system', *Bioresour. Technol.*, 2014.
- Buxbaum, E. R. (2002), Patent U. S. 6,395,405, Hydrogen permeable membrane and hydride battery composition.
- Edlund, J. D. (2003), Patent U. S. 6,537,352, Hydrogen purification membranes, components and fuel processing systems containing the same
- EEG 2009, Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren vom 23. April 2009
- Ferry, J. G. (1993), *Methanogenesis: Ecology, physiology, biochemistry & genetics* (Chapman & Hall microbiology series, New York: Chapman & Hall).
- FNR 2012, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe; FNR (2012); Basisdaten Bioenergie Deutschland; Gülzow
- Herzog, H. (2000), The Kvaerner Membrane Contactor: Lesson from a case study in how to reduce capture costs, MIT, USA
- Gerhard, E., Butsch, B. M., Marison, I. W. et al. (1993), 'Improved growth and methane production conditions for Methanobacterium thermoautotrophicum', *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1993: 432–437.
- Gibgas 2012, Gibgas: Beratungsunternehmen für das Fahren mit; Erdgas/Biogas; Übersicht aktueller Erdgas/Biogasfahrzeuge: http://www.gibgas.de/Fahrzeuge
- Höllein, V. (2003), Entwicklung eines Membranreaktor-Verfahrens für heterogen katalysierte Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen, Dechema e. V./ /www.rebresearch.com
- Jee, H. S., Nishio, N., and Nagai, S. (1988), 'Continuous CH4 Production from H2 and CO2 by Methanobacterium thermoautotrophicum in a fixed-bed reactor', *Journal of Fermentation Technology*, 66/2: 235–238.
- Jee, H. S., Yano, T., Nishio, N. et al. (1987), 'Biomethanation of H2 and CO2 by Methanobacterium thermoautotrophicum in membrane and ceramic bioreactors', *Journal of Fermentation Technology*, 65/4: 413–418.

- Lee, J. C., Kim, J. H., Chang, W. S. et al. (2012), 'Biological conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using hydrogenotrophic methanogen in a fixed bed reactor', *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87/6: 844–847.
- Leopoldina 2012, Nationale Akademie der Wissenschaften; Leopoldina (2012): Bioenergie Möglichkeiten und Grenzen; Halle (Saale)
- Luo, G., and Angelidaki, I. (2013), 'Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H(2): process performance and microbial insights', *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 97/3: 1373–1381.
- Mah, R. A., Ward, D., Baresi, L. et al. (1977), 'Biogenesis of Methane', *Annu. Rev. Microbiol.*, 31: 309–341.
- Martin, M. R., Fornero, J. J., Stark, R. et al. (2013), 'A single-culture bioprocess of Methanothermobacter thermautotrophicus to upgrade digester biogas by CO2 -to-CH4 conversion with H2', *Archaea*, 2013: 157529.
- Nishimura, N., Kitaura, S., Mimura, A. et al. (1992), 'Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H2-CO2 under pressurized conditions', *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 73/6: 477–480.
- Peillex, J.-P., Fardeau, M.-L., and Belaich, J.-P. (1990), 'Growth of Methanobacterium thermoautotrophicum on H2<sup>[2]</sup>CO2: High CH4 productivities in continuous culture', *Biomass*, 21/4: 315–321.
- Peillex, J.-P., Fardeau, M.-L., Boussand, R. et al. (1988), 'Growth of Methanococcus thermolithotrophicus in batch and continuous culture on H2 and CO2: influence of agitation', *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 29: 560–564.
- Rao, M. B.; Sircar, S. (1996), Performance and pore characterisation of nanoporous carbon membranes for gas separation. Journal of Membrane Science: 109-118
- Schnellen, C. (1947), 'Onderzoekingen over de Methaangisting', Dissertation (Delft, Technische Hogeschool Delft).
- Seifert, A. H., Rittmann, S., and Herwig, C. (2014), 'Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with Methanothermobacter marburgensis', *Applied Energy*, 132: 155–162.
- Sircar, S. (1999), Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system. Separation and Purification Technology: 11-20
- Stadtman, T. C. (1967), 'Methane Fermentation', Annu. Rev. Microbiol., 21: 121–142.
- Sterner, M. (2009), Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems: Limiting global warming by transforming energy systems (Erneuerbare Energien und Energieeffizienz - Renewable Energies and Energy Efficiency, 14; [Online-Ausg.], Kassel: Kassel Univ. Press).
- Teplyakov, V., Gassanova, L. G., Sostina, E. G., Modigell, M., and Netrusov, A. I. (2002), Lab-scale bioreactor integrated with active membrane system for hydrogen production: experience and prospects. International Journal of hydrogen energy 27: 1149-1155.
- Thauer, R. K. (1990), 'Energy metabolism of methanogenic bacteria', *Biochimica et Biophysica Acta* (*BBA*) *Bioenergetics*, 1018/2-3: 256–259, accessed 28 Oct 2014.
- Thauer, R. K., and Fuchs, G. (1979), 'Methanogene Bakterien. Ungewöhnliche Zellkomponenten und Stoffwechselwege in einer Bakteriengruppe mit phylogenetischer Sonderstellung', *Naturwissenschaften*, 66: 89–94, accessed 28 Oct 2014.

- Thauer, R. K., Kaster, A.-K., Seedorf, H. et al. (2008), 'Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation', *Nature reviews. Microbiology*, 6/8: 579–591.
- Uemiya S. (2001), Separation of hydrogen from gas mixtures using supported platinum-group metal membranes. Separation and Purification Technology: 309-317
- Wenske, M. (2008), Wasserstoff Herstellung per Elektrolyse. 15. Symposium Nutzung Regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik, Stralsund, 6. - 8. November 2008.
- Wise, D. L., Cooney, C. L., and Augenstein, D. C. (1978), 'Biomethanation: Anaerobic fermentation of CO2, H2 and CO to methane', *Biotechnology and Bioengineering*, XX: 1153–1172.
- Yang, Y., Zhang, Z. Y., Lu, J. et al. (2004), 'Continuous methane fermentation and the production of vitamin B12 in a fixed-bed reactor packed with loofah', *Bioresour. Technol.*, 92/3: 285–290.
- Yano, T., Aoki, K., and Nagai, S. (1991), 'Kinetics of CH<sub>4</sub> production from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in a hollow fiber reactor by plug flow reaction model', *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 71/3: 203–205.
- Zehnder, A. J. B., and Brock, T. D. (1979), 'Methane Formation and Methanogenic Oxidation by Methanogen Bacteria', *Journal of Bacteriology*, 137/1: 420–432, accessed 6 Nov 2014.
- Zeikus, J. G. (1977), 'The Biology of Methanogenic Bacteria', Bacteriological Reviews, 41/2: 514–541.
- Zhang, Z. Y., and Maekawa, T. (1994), 'CH<sub>4</sub> Fermentation Using Acclimated-Methanogens on a Countinous Feed Substrate of Mixed Carbon Dioxide and Hydrogen', *Journal of the Society of Agricultural Structures, Japan*, 24/4: 207–2014.

# 10 Anhang

#### Tabelle 9: Auswertung und Vergleich der Literaturdaten

Quelle	Forschungseinrichtung/ Firma	Inokulum	Reaktortyp	Betriebs- weise	lmmo- bilisierung	Temp. [°C]	Fermenter Vol. [L]	Drehzahl Rührwerk [rpm]	Drücke [bar]	CH4-Produktion [Nm³/(m³*h)]	Vol% CH4 im Produktgas
Luo, Angelidaki [2013]	Technical University of Denmark	Gärrest	CSTR	batch	k. A.	55	1	300	1	0,02	k. A.
Burkhardt [2013]	Brandenburgische Technische Universität Cottbus	Klärschlamm	Trickle bed	batch	Füllkörper mit Biofilm Bioflow 40	37	26,8	-	1	0,05	98%
Burkhardt [2014]	Brandenburgische Technische Universität Cottbus	Klärschlamm	Trickle bed	batch	Biofilm auf 61L Packungen (BF 40)	37	88	-	1	0,06	98%
Klasson et al. [1990]	University of Arkansas	R. rubrum, M. barkeri, M. formicicum	Trickle bed	konti.	Raschigring	37	3,26	-	1	0,08	30%
Lee [2012]	Seoul National University of Science and Technology	Klärschlamm	Fixed-bed	batch	Polyesterurethan Schwamm	35	7,8	-	1	0,13	68,0%
Ju [2008]	Korea Institute of Science and Technology, Seoul	Klärschlamm	Membran	konti.	hollowfiber membran biofilm	37	0,33	-	1	0,16	80%
Alitalo et al. [2015]	Natural Resources Institute Finland	Klärschlamm	Fixed-bed	batch	solid support	55	4	-	1	0,26	90%
Bugante et al. [1989]	University of the Philippines	Kuhmist	Blasensäule	batch	k. A.	55	0,1	-	1	0,28	k. A.
Yano et al. [1986]	Hiroshima University	M. thermoautotrophicum	CSTR	batch	k. A.	65	1	300	1	0,58	k. A.
Zhang [1994]	University of Tsukuba	Teichsediment	Bubble column		k. A.	37	1,5	-	1	0,79	k. A.
Ako [2008]	University of Tsukuba	Klärschlamm	CSTR	batch	k. A.	37	5	-	1	1,17	k. A.
Jee [1988]	Hiroshima University	M. thermoautotrophicum	Membran	batch	on solid particles	65	0,104	-	1	1,38	k. A.
Fardeau, Belaich [1986]	Université de Provenc	M. thermolithotrophicus	CSTR	batch	k. A.	65	1,5	750	1	1,41	61,9%
Luo, Angelidaki [2012]	Technical University of Denmark	Klärschlamm	CSTR	konti.	k. A.	55	1	800	1	1,60	k. A.
Martin et al. [2013]	Electrochaea, LLC	M. thermautotrophicus	CSTR	konti.	k. A.	60	3	700	1,22	2,73	k. A.

Quelle	Forschungseinrichtung/ Firma	Inokulum	Reaktortyp	Betriebs- weise	lmmo- bilisierung	Temp. [°C]	Fermenter Vol. [L]	Drehzahl Rührwerk [rpm]	Drücke [bar]	CH4-Produktion [Nm³/(m³*h)]	Vol% CH4 im Produktgas
Rittman, Seifert [2012]	Technische Universität Wien	M. marburgensis	CSTR	konti.	k. A.	65	10	1260	1	3,70	52,0%
Jee [1987]	Hiroshima University	M. thermoautotrophicum	Fixed-bed	konti.	poröse Silizium- Aluminium Keramik Millipore Membran	65	0,075		1	3,97	26,0%
Jee [1988]	Hiroshima University	M. thermoautotrophicum	Fixed-bed	konti.	Ton, Celluloseacetat- Granulat	65	0,136		1	3,97	58,0%
Wise, Cooney [1978]	Massachusetts Institute of Technology, Cambridge	Klärschlamm	CSTR	batch	k. A.	37	5		1	4,00	k. A.
Peillex, Fardeau [1990]	Université de Provenc	M. thermoautotrophicum	CSTR	batch	k. A.	65	1,5	320	1	5,00	60,0%
Gerhard et al. [1993]	Swiss Federal Institute of Technology	M. thermoautotrophicum	CSTR	konti.	k. A.	60	16	1000	1	5,40	k. A.
Wise, Cooney [1978]	Massachusetts Institute of Technology, Cambridge	Klärschlamm	CSTR	batch	k. A.	60	5		1	10,00	k. A.
Yang [2004]	University of Tsukuba	Teichsediment	Fixed-bed	konti.	Loofa-Schwamm	37	2,8		1	11,96	k. A.
Peillex, Fardeau [1990]	Université de Provenc	M. thermoautotrophicum	CSTR	konti.	k. A.	65	1,5	850	1	12,00	96,0%
Nishimura [1991]	Biotechnology Research Laboratory, Kobe Steel Ltd	KN 15	CSTR	batch	k. A.	65	1	1300	1	12,50	k. A.
Peillex, Fardeau [1988]	Université de Provenc	M. thermolithotrophicus	CSTR	konti.	k. A.	65	1,5	1015	1	19,58	50,0%
Seifert, Rittmann [2014]	Technische Universität Wien	M. marburgensis	CSTR	konti.	k. A.	65	10	1500	2	21,28	60,0%
Yano [1991]	Hiroshima University	M. thermoautotrophicum	Membran	konti.	Hohlfasern	65	0,068		1	21,42	17,8%
Nishimura [1992]	Biotechnology Research Laboratory, Kobe Steel Ltd	KN 15	CSTR	konti.	k. A.	65	2	1300	3	28,67	13,4%