**Anlage B-07**

Deutscher Verein des
Gas- und Wasserfaches e.V.

DVGW FORSCHUNG

www.dvgw-forschung.de

# Abschlussbericht

## Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten

Oktober 2014

**Dr. Frank Graf**
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe

**Dr. Alexander Krajete**
Krajete GmbH, Linz, Österreich

**Ulrich Schmack**
MicrobEnergy GmbH, Schwandorf

KRAJETE
Learning From Nature.

© MicrobEnergy

VIESMANN

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie

**Herausgeber**
DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1–3
53123 Bonn

T +49 228 91885
F +49 228 9188990
info@dvgw.de
www.dvgw.de

DIE DVGW Innovationsoffensive.

www.dvgw-innovation.de

# Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten

Abschlussbericht

DVGW-Förderkennzeichen G 3/01/13

# Inhaltsverzeichnis

**1 Management Summary ..... 1**

**2 Einleitung ..... 6**

**3 Literaturstudie ..... 8**

3.1 Grundlagen ..... 8

3.2 Biomasse-, Wärme- und Wasserproduktion ..... 9

3.3 Theoretische Abschätzung der Methanbildungsrate ..... 10

3.4 Reaktorkonzepte ..... 14

3.5 Fazit ..... 18

**4 Untersuchte Verfahrenskonzepte und Rahmenbedingungen ..... 19**

4.1 Verfahrenskonzepte ..... 19

4.2 Randbedingungen und Annahmen ..... 21

4.2.1 Technische Rahmenbedingungen ..... 22

4.2.2 Rahmenbedingungen für Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ..... 23

**5 Vergleich und Bewertung der Verfahren ..... 25**

5.1 Vergleich der Verfahrenskonzepte zur biologischen Methanisierung ..... 25

5.1.1 Auslegungsdaten der Unternehmen ..... 25

5.1.2 Entwicklungsstand und Up-Scaling ..... 29

5.1.3 Wirkungsgrad und Prozessintegration ..... 30

5.1.4 Fazit ..... 33

5.2 Vergleich der biologischen und der katalytischen $CO_2$-Methanisierung ..... 34

5.2.1 Leistungsfähigkeit der Reaktoren ..... 35

5.2.2 Prozessstabilität und Flexibilität ..... 36

5.2.3 Entwicklungsstand ..... 37

5.2.4 Wirkungsgrad und Prozessintegration ..... 37

5.2.5 Fazit ..... 38

5.3 Ökonomische Betrachtung ..... 38

5.3.1 Spezifischer Investitionsaufwand ..... 38

5.3.2 Spezifische SNG-Erzeugungskosten ohne Berücksichtigung der Wasserstoffbereitstellung ..... 41

5.3.3 Spezifische SNG-Erzeugungskosten unter Berücksichtigung der Wasserstoffbereitstellung ..... 43

5.3.4 Spezifische SNG-Erzeugungskosten unter Berücksichtigung der Wasserstoffbereitstellung und umfangreicher Prozessintegration ... 45

5.3.5 Ökonomischer Vergleich der biologischen und der katalytischen Methanisierung ..... 46

**6 Ausblick ..... 51**

**7 Literatur ..... 52**

**8 Symbolverzeichnis ..... 56**

**9 Anhang ..... 57**

# 1 Management Summary

Ziel des Projekts war es, den Stand und das Potential der biologischen Methanisierung in Zusammenhang mit Power-to-Gas-Konzepten mit Hilfe einer techno-ökonomischen Analyse zu bewerten. Hierzu wurde zunächst eine Literaturstudie durchgeführt, um den Stand von Wissenschaft und Technik für das neuartige Verfahrenskonzept zu erfassen. Kernstück der Studie bildete die verfahrenstechnische Analyse von 5 verschiedenen PtG-Verfahrenskonzepten auf Grundlage der biologischen Methanisierung, die von den auf dem Gebiet der biologischen Methanisierung agierenden Unternehmen MicrobEnergy GmbH und Krajete GmbH ausgelegt wurden. Die in einem zeitgleich ablaufenden DVGW-Vorhaben gewonnen Erkenntnisse zur katalytischen Methanisierung wurden zum Vergleich herangezogen und es wurden Empfehlungen für die Nutzung der beiden Verfahren zur Erzeugung von synthetischem Erdgas erarbeitet.

Die Literaturrecherche zur biologischen Methanisierung zeigte auf, dass die mikrobiologische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan seit vielen Jahrzehnten untersucht und im Labormaßstab für zahlreiche Reaktorkonzepte getestet wurde. Die biologische Methanisierung läuft bei Temperaturen von 40 bis 70 °C ab und ist tolerant gegenüber Verunreinigungen der Einsatzgase (z.B. Schwefelkomponenten, Sauerstoff, Ammoniak) und ist sehr robust und lastflexibel. Ein sofortiger Lastwechsel von 100 % auf 0 % und ein Wiederanfahren nach bis zu 23 d war in Laboruntersuchungen problemlos möglich.

Allerdings werden bei der Methanisierung eines vorgegebenen Volumenstroms viel größere Reaktorvolumina benötigt, als bei der katalytischen Methanisierung, was sich in den um eine bis zwei Größenordnungen niedrigeren Werten für die GHSV (Gas Hourly Space Velocity) widerspiegelt. Bei der biologischen Methanisierung werden in der Literatur Werte zwischen 25 und 110 1/h angegeben, während die katalytische Methanisierung in technischen Anlagen bei einer GHSV von bis zu 5.000 1/h (bei Vollumsatz) liegen kann. Die größte verfahrenstechnische Herausforderung stellt die Bereitstellung von Wasserstoff an die Mikroorganismen dar, da sich Wasserstoff nur sehr schlecht in Fermenter-Flüssigkeiten löst. Großtechnisch wurde das Verfahren bisher noch nicht eingesetzt. Erste Pilot- und Demonstrationsanlagen werden derzeit realisiert. Entwicklungspotential liegt für die biologische Methanisierung noch im Reaktordesign und hierbei insbesondere in der Konzeptionierung von geeigneten Einbringungssystemen für Wasserstoff.

Um belastbare Daten für den Einsatz der biologischen Methanisierung bei PtG-Konzepten zu erhalten, wurden 5 Verfahrenskonzepte (VK) definiert, für die Auslegungsdaten erzeugt werden sollten. Prinzipiell unterscheiden sich diese Verfahren darin, ob die biologische Methanisierung zur Steigerung der Methanausbeute bei konventionellen Vergärungsanlagen eingesetzt wird (VK 1, 2)

oder ob die Reaktion in separaten Reaktoren ablaufen soll (VK 3, 4, 5). Während sich MicrobEnergy GmbH sowohl auf die in-situ-Methanisierung bei der herkömmlichen Biogaserzeugung konzentriert (z.B. Kopplung mit Kläranlagen), als auch auf die Methanisierung in separaten Spezialkulturenfermentern spezialisiert hat, verfolgt Krajete GmbH den Ansatz der biologischen Methanisierung in separaten Reaktoren mit leistungsfähigen Reinkulturen. Beide Unternehmen haben erfolgreich Labor- und teilweise Technikumsuntersuchungen durchgeführt und übertragen ihre Konzepte derzeit in den Demonstrationsmaßstab.

MicrobEnergy GmbH untersuchte im Rahmen der Studie die in-situ Methanisierung in einem NaWaRo-Biogasfermenter (VK 1) und in einem reststoffbeschickten Fermenter bzw. einer Kläranlage (VK 2). Darüber hinaus wurde die biologische Methanisierung von Biogas und Schwachgas aus der Biogasaufbereitung in einem separaten Reaktor mit Spezialkulturen untersucht (VK 3, 4). Krajete GmbH ist auf die Wasserstoffumsetzung mit Reinkulturen in separaten Reaktoren spezialisiert. Es wurden Biogas und das Schwachgas einer Biogasaufbereitung untersucht (VK 3, 4) sowie ein $CO_2$ reiches Abgas (VK 5).

Durch die Integration in bestehende Biomethananlagen ergeben sich Möglichkeiten der Prozessintegration (z.B. Wärmenutzung, Sauerstoffnutzung) und ein verringerter Investitionsaufwand für die Gasaufbereitung, da bereits vorhandene Aufbereitungsverfahren genutzt werden können. Die Abwärmenutzung erhöht signifikant den energetischen Wirkungsgrad der Power-to-Gas Prozesskette. Im Fall von VK 2, das einen hohen Wärmebedarf für die Klärschlammvorwärmung aufweist, steigt der Wirkungsgrad von 53 % auf 68 % mit Wärmenutzung. Dabei stehen noch weitere Wärmeströme (z.B. aus der Elektrolyse) auf einem Temperaturniveau von < 70 °C zur Verfügung, die beispielsweise in ein Nahwärmenetz eingespeist werden könnten. Bei der katalytischen Methanisierung fällt die Reaktionswärme auf einem deutlich höheren Temperaturniveau an (> 300 °C). Durch eine Wärmeintegration im Prozess (Biogasfermenter und Gasaufbereitung) und durch Eigenstromerzeugung über eine Dampfturbine kann der Wirkungsgrad auf über 80 % gesteigert werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden für alle fünf Verfahrenskonzepte der biologischen Methanisierung der Investitionsaufwand und die spezifischen SNG-Erzeugungskosten für verschiedene Leistungsgrößen und Lastvarianten bestimmt.

In der Untersuchung wurde deutlich, dass sich die von den Unternehmen ermittelten Investitions- und SNG-Erzeugungskosten nicht wesentlich unterscheiden. Die in-situ Methanisierung (Verfahrenskonzepte 1, 2) ist etwas günstiger als die Konzepte mit separaten Reaktoren (Verfahrenskonzepte 3, 4), da hier die Fermenter der Biogasanlage oder Kläranlage als Reaktoren für die biologische Methanisierung genutzt werden können, was den Investitionsaufwand und damit auch die SNG-Erzeugungskosten verringert. Bei Verfahrenskonzept 5 ($CO_2$-reiches Gases aus

einem Industrieprozess) muss zusätzlich eine Gasaufbereitung gebaut werden, was zu einem höheren spezifischen Investitionsaufwand führt. Die spezifischen SNG-Erzeugungskosten sind aber aufgrund der Anlagengröße geringer als bei den anderen Fällen. Sämtliche Konzepte weisen unter Berücksichtigung des angenommenen Entwicklungsstandes noch Potential für eine Kostenreduktion auf.

Ein Vergleich mit der katalytischen Methanisierung zeigt, dass die biologische Methanisierung für kleine Anlagen im einstelligen MW-Bereich ähnliche SNG-Erzeugungskosten aufweist. Erwartungsgemäß sinken die spezifischen Kosten für steigende Erzeugungsleistungen und steigende Volllaststunden. In Abbildung 1-1 sind die SNG-Erzeugungskosten in Abhängigkeit von der SNG-Erzeugungsleistung beispielhaft für 3.000 Volllaststunden und einen Strompreis von 5 Ct/kWh gezeigt. Sie liegen für diese Annahmen bei 17 - 29 ct/kWh und damit deutlich über den reinen Methanisierungskosten (1 - 6 ct/kWh), d. h. die Kosten für die Wasserstofferzeugung machen den Großteil der SNG-Erzeugungskosten aus. In Abbildung 1-1 wird das Konzept 3 (Biogas als Eduktgas für externe Methanisierung) nicht gezeigt, da die SNG-Kosten denen von Konzept 4 ($CO_2$ aus Biogas als Eduktgas für externe Methanisierung) sehr ähnlich sind.

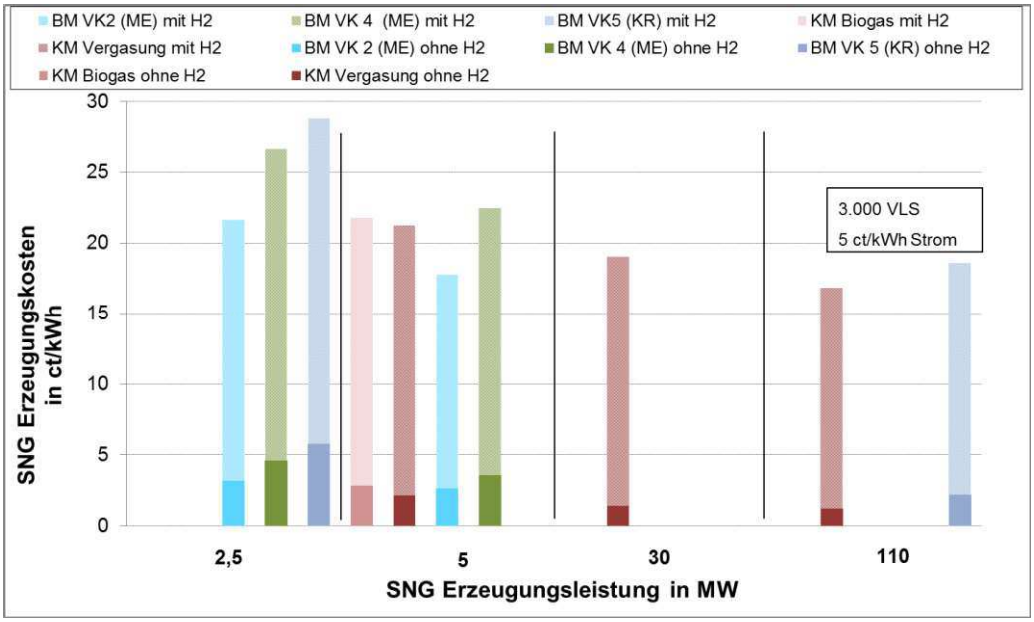



*Abbildung 1-1: SNG-Erzeugungskosten der PtG-Prozesskette mit Prozessintegration (BM: Biologische Methanisierung, KM: Katalytische Methanisierung, KR: Krajete GmbH, ME: MicrobEnergy GmbH). Die Kosten für die $H_2$-Bereitstellung dominieren die SNG-Erzeugungskosten. Die Verfahrenskonzepte 3 und 4 sind hinsichtlich SNG-Kosten etwa gleich, daher wird nur Konzept 4 angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und aus Mangel an Daten werden nicht alle Verfahrenskonzepte für alle Anlagengrößen gezeigt.*

Zusätzlich wurde eine Integration der freiwerdenden Wärme in die Biogasanlage/Kläranlage angenommen. Die katalytische Methanisierung erzeugt zusätzlich Hochtemperaturwärme, die vielfältig genutzt werden kann und versorgt

sich beispielsweise über eine Dampfturbine selbst mit der für den Betrieb der Methanisierung und Gasaufbereitung notwendigen elektrischen Energie.

Die niedrigsten Erzeugungskosten in der Leistungsgröße 5 MW hat die biologische Methanisierung mit VK 2. Diese ist aber eher für kleinere Anlagengrößen (bis 5 MW) denkbar, da sie an Biogasanlagen/Kläranlagen gekoppelt ist. Für große stand-alone-Anlagen (> 100 MW) weist die katalytische Methanisierung Vorteile gegenüber der biologische Methanisierung auf.

Ein Vergleich der wichtigsten verfahrenstechnischen Parameter (Tabelle 1-1) zeigt, dass beide Methanisierungsverfahren (biologisch und katalytisch) Stärken und Schwächen aufweisen. Während die biologische Methanisierung insbesondere durch eine hohe Flexibilität und Robustheit überzeugt, weist die katalytische Methanisierung Vorteile bzgl. der Reaktorgröße, der Prozessintegration und der Energieeffizienz auf. Außerdem bestehen umfangreiche Erfahrungen aus dem großtechnischen Einsatz bei der Methanisierung von kohlestämmigen Synthesegasen. Beide Verfahrenskonzepte sind für die weitere Konzeptionierung von PtG-Konzepten von großem Interesse und sollten daher weiterentwickelt werden. Vor allem bei der biologischen Methanisierung besteht noch großes Entwicklungspotenzial.

*Tabelle 1-1: Vergleich biologische und katalytische Methanisierung*

| | **Biologische Methanisierung** | **Katalytische Methanisierung** |
|---|---|---|
| Katalysator | Enzyme der Mikroorgansimen | meist Ni-basiert |
| Reaktor<br>Betriebsweise | Rührkessel<br>isotherm | Festbett, Wirbelbett, Blasensäule, Waben<br>adiabat, isotherm, polytrop |
| Temperatur | 40 - 70 °C | 300 - 550 °C |
| Druck | > 1 bar (hier > 4 bar) | > 10 bar |
| Entwicklungsstand | Labor/Pilot | Kommerziell (Festbett-Methanisierung) |
| *GHSV* in $h^{-1}$ | < 110 | 500 - 5.000 |
| Limitierung der Reaktionsrate | Gas-flüssig Stofftransport bzw. $c_{MO}$ | Festbett: Kinetik<br>Blasensäule: Gas-flüssig Stofftransport |
| Erzeugung einspeisefähiges Gas ($y_{CH4,max}$ > 95 mol-%) | möglich | möglich |
| Toleranz gegenüber Spurenstoffen (z. B. Schwefelverbindungen, Siloxane) | hoch | gering (Festbett) |
| Lastwechselverhalten | flexibel | mäßig flexibel (adiabates Festbett) |
| Strombedarf Methanisierung in kWh/$m^3$ SNG (Einspeisedruck 16 bar) | 0,4 - 1,8 | < 0,4 |
| Hilfsstoffe | Nährstoffe (Krajete GmbH), Pufferlösung | (Katalysator) |
| Nutzung der Reaktionswärme | bedingt möglich (z.B. zur Heizung der Biogasfermenter) | Sehr gut möglich (z.B. zur Deckung Strombedarfs und zur $CO_2$-Abscheidung) |

# 2 Einleitung

Die Nutzung der Erdgasinfrastruktur zur Speicherung und Verteilung von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen stellt eine innovative Möglichkeit zur Konvergenz der Strom- und Gasnetze dar. Im Rahmen der DVGW-Innovationsoffensive „Gastechnologie“ werden daher verschiedene PtG-Pfade technologisch und systemanalytisch untersucht. Neben der in Grenzen möglichen direkten Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz wird auch die Erzeugung von synthetischem Erdgas (SNG) in Betracht gezogen. Einerseits wird die katalytische Methanisierung mit CO und $CO_2$ als Kohlenstoffquellen berücksichtigt, andererseits soll auch das Potenzial der biologischen Methanisierung untersucht werden, die gerade bei kleineren Anlagengrößen Vorteile erwarten lässt.

Derzeit werden bei der biologischen Methanisierung zwei grundsätzliche Verfahrenskonzepte verfolgt. Zum einen wird eine in-situ-Methanisierung innerhalb konventioneller Biogasanlagen bzw. Fermenter untersucht und zum anderen werden Verfahren entwickelt, bei denen die Methanisierung mit speziellen Reinkulturen bzw. Spezialkulturen in separaten Reaktoren stattfindet. Beide Pfade befinden sich momentan in der Entwicklungsphase und wurden in der vorgestellten Studie berücksichtigt.

Ziel des Projekts war es, den Stand und das Potential der biologischen Methanisierung im Zusammenhang mit Power-to-Gas-Konzepten anhand einer techno-ökonomischen Analyse zu bewerten. Hierzu wurden folgende Arbeitspakete bearbeitet:

**AP 1** Koordination des Vorhabens

**AP 2** Literaturstudie „Biologische Methanisierung“

**AP 3** Erstellen von Konzeptstudien

**AP 4** Bewertung der Ergebnisse

**AP 5** Projektabschluss und Dokumentation

Die DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) war für die Projektkoordination zuständig (AP 1). In AP 2 wurde die verfügbare Literatur zum Themenkomplex „Biologische Methanisierung“ gesichtet und ausgewertet. Hierbei lag ein Hauptaugenmerk auf den für eine großtechnische Auslegung wesentlichen verfahrenstechnischen Fragestellungen.

Der zentrale Teil des Projektes lag in der Erstellung von Konzeptstudien für ausgewählte Verfahrenskonzepte (AP 3). Hierzu wurden durch MicrobEnergy GmbH und Krajete GmbH verschiedene Verfahrensvarianten der biologischen Methanisierung im Rahmen eines Basic Engineerings bewertet. Im Vorfeld der Antragstellung wurde in Abstimmung mit der Projektbegleitgruppe (PBG), die aus

Vertretern des DVGW-Koordinierungsausschusses des Clusters „Power to Gas“ und weiteren Experten bestand, ein Lastenheft mit 5 Verfahrensvarianten erarbeitet (siehe Anhang). Für diese wurden detaillierte technische Analysen sowie Kostenbetrachtungen vorgenommen. DVGW-EBI unterstützte die Unternehmen bei der Detaillierung der Anlagenkonzepte und stellte in Abstimmung mit anderen DVGW-Projekten und der PBG die notwendigen Randbedingungen und Daten zur Verfügung.

Anhand der Erkenntnisse aus der Literaturstudie und aus den Konzeptstudien führte DVGW-EBI eine Gesamtbewertung durch (AP 4), die in den folgenden Ausführungen dargestellt ist. Detaillierte Ausführungen zu den Fallstudien finden sich in den entsprechenden Teilberichten der beteiligten Unternehmen.

# 3 Literaturstudie

Das Ziel der durchgeführten Literaturstudie war es, den veröffentlichten Stand des Wissens zur biologischen Methanisierung zusammenzustellen und zu bewerten, um das Potential der biologischen Methanisierung für PtG-Konzepte zu identifizieren.

## 3.1 Grundlagen

Unter biologischer Methanisierung wird die von Mikroorganismen katalysierte Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan und Wasser verstanden [1]-[4]. Diese folgt derselben Reaktionsgleichung wie die thermochemische $CO_2$-Methanisierung:

$$4\,H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2\,H_2O \qquad (1)$$

Bei den Temperaturen der biologischen Methanisierung (40 - 70 °C) liegt das Wasser flüssig vor. In diesem Fall hat die Methanisierungsreaktion eine Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ = -253 kJ/mol [6]. Im Produkt Methan sind noch 78 % der chemischen Energie (Brennwert) des Edukts Wasserstoffs enthalten. Im Gegensatz zur Methanbildung aus Essigsäure können alle bekannten methanbildenden Mikroorganismen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan umsetzen [7]. Die thermochemische Methanisierung, die bei deutlich höheren Temperaturen (300 - 500 °C) abläuft, hat im Vergleich zur biologischen Methanisierung wegen des gasförmig vorliegenden Wassers eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H^0$ = -163 kJ/mol [5].

Die biologische Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan wurde bereits 1906 von Söhngen berichtet [8]. In den 1930er Jahren wurden erste grundlegende Untersuchungen zum Metabolismus der Umsetzung durchgeführt [1], [2], [4]. Wise et al. [9], Barik et al. [10] und Klasson et al. [11] untersuchten die Umsetzung von kohlestämmigem Synthesegas ($H_2$, $CO_2$ und CO) zu Methan. Die Umsetzung einer solchen Gasmischung als Modellgas für biomassestämmiges Synthesegas zeigten Guiot et al. [12].

Bei den genannten Untersuchungen wurden natürlich vorkommende Mischpopulationen aus Klärschlämmen verwendet. Durch die Anwesenheit von CO sind deutlich mehr Reaktionspfade möglich als bei der $CO_2$-Methanisierung [4]. Es wurde daher neben Methan noch Acetat und Ethanol gebildet [10], [11].

Durch eine Temperaturerhöhung von 37 auf 60 °C konnte die spezifische Methanbildung der Mikroorganismen verdoppelt werden (von 25 $\cdot 10^{-3}$ auf 50 $\cdot 10^{-3}$ mol/(g h)) [9]. Guiot et at. stellten bei 60 °C sogar eine fünffach höhere Methanbildung fest als bei 35 °C [12]. Für einen Wasserstoffumsatz von 90 % waren Gasverweildauern von 0,7 - 2 h [11] und eine starke Durchmischung durch Rühren (100 - 400 rpm) notwendig [10]-[12]. Eine Stofftransportlimitierung bedingt durch die niedrige Löslichkeit von $H_2$ wird von allen Autoren vermutet [9]-[12].

Neuere Arbeiten beschäftigen sich auch mit Kohlenstoffdioxid aus Biogas als Kohlenstoffquelle. Luo et.al zeigten die direkte Umsetzung von Wasserstoff in einem Biogasfermenter, der mit Gülle beschickt wurde [13]. Eine hohe Durchmischung (Rühren mit 300 rpm statt 100 rpm) erhöhte deutlich die Methanbildung aus Wasserstoff (mindestens Faktor 4). Die hohe Rührgeschwindigkeit beeinträchtigte den Abbau von Butyrat und Propionat. Der pH Wert im Biogasfermenter wurde durch die $CO_2$-Umsetzung auf 8,3 angehoben, was zu einer leichten Hemmung der Methanbildung aus Essigsäure führte [13].

Es gibt einige mit Reinkulturen durchgeführte Untersuchungen, die vielversprechend für eine Optimierung der Methanbildung aus Wasserstoff erscheinen. Beispielsweise wurden *Methanothermobacter thermautotrophicus, Methanococcus thermolithotrophicus* oder *Methanothermobacter marburgensis* verwendet, die alle bei hohen Temperaturen (65 °C) kultiviert werden können [14]-[16].

Diese Mikroorganismen zeigen hohe spezifische Methanbildungsraten ($120 \cdot 10^{-3}$ - $150 \cdot 10^{-3}$ mol/(g h) [15],[16]), d.h. sie produzieren mehr Methan als ein weniger potenter Mikroorganismus in derselben Konzentration. Der thermophile Mikroorganismus *NK-15* zeigte eine spezifische Methanbildung von $290 \cdot 10^{-3}$ mol/(g h) [18]. Bei dem extrem thermophilen Mikroorganismus *Methanococcus jannaschii* wurden bei 80 °C sogar $320 \cdot 10^{-3}$ mol/(g h) nachgewiesen [18].

Der pH-Wert sollte für die Methanbildung aus Wasserstoff zwischen 5 und 8 liegen [10], Guiot et al. und Strevett et al. nennen einen engeren Bereich von 6,9 - 7,8 [12],[17]. Reinkulturen werden oft bei pH = 7 kultiviert.

Seifert et al. untersuchten die Umsetzung von Realgasen (Synthesegas, Biogas, Rauchgas) durch *Methanothermobacter marburgensis*. Die Methanbildung wurde durch die vorhandenen Schwefelkomponenten oder kurzkettigen Kohlenwasserstoffe nicht beeinträchtigt [20]. Strevett et al. zeigten ebenfalls die Umsetzung von $H_2S$-haltigem Biogas. Dabei wurde von *Methanothermobacter thermautotrophicus* auch $H_2S$ abgebaut [17].

## 3.2 Biomasse-, Wärme- und Wasserproduktion

Der Biomasseaufbau, der mit dem Substratumsatz einhergeht, wird als relativ gering beschrieben. Die Ausbeute von Biomasse *X* bezogen auf das Produkt Methan liegt bei $Y_{X,CH4}$ = 4 - 6 Ma.-% [6],[15],[21]. Die Biomasse wird aufgebaut, indem die bei der Methanisierungsreaktion freiwerdende Energie teilweise gebunden wird [7]. Dies geschieht, indem Adenosindiphosphat (ADP) zu energetisch höherwertigem Adenosintriphosphat (ATP) umgewandelt wird. Die im ATP gespeicherte Energie wird zur Synthese von Makromolekülen d.h. Biomasse verwendet. Als Kohlenstoffquelle wird $CO_2$ verwendet. Der benötigte Wasserstoff wird aus $H_2O$ gewonnen [7]. Molekularer Wasserstoff scheint nicht für den Biomasseaufbau

verwendet zu werden. Bei den methanbildenden Mikroorganismen ist die Biomassebildung relativ ineffizient, trotz der relativ großen Reaktionsenthalpie (- 253 kJ/mol) wird nur wenig Biomasse aufgebaut.

Grob abgeschätzt werden 5 % der Edukte zum Biomasseaufbau verwendet und damit werden 240 kJ/mol als Wärmetönung im Reaktor frei. Kalorimetrische Messungen von Schill et al. bei der biologischen Methanisierung ergaben eine Wärmetönung von 270 ± 30 kJ/mol Methan [26],[27]. Im Vergleich dazu wird bei der Methanbildung aus Essigsäure deutlich weniger Wärme ($\Delta_R H_0$ = -17 kJ/mol) frei.

In der Methanisierung wird neben Methan noch Wasser erzeugt. Für jedes umgesetzte mol Wasserstoff werden 0,5 mol Wasser erzeugt (siehe Gleichung (1). Für einen umgesetzten $m^3$ (NTP) Wasserstoff entsteht entsprechend 0,4 l flüssiges Wasser (NTP). Bezogen auf das gebildete Methan werden demnach pro $m^3$ (NTP) Methan etwa 1,6 l Wasser produziert.

## 3.3 Theoretische Abschätzung der Methanbildungsrate

Ein wichtiger Parameter zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des Prozesses ist die auf das Reaktorvolumen bezogene spezifische Methanbildungsrate:

$$r_{VR} = \frac{dn_{CH_4}}{dt}\frac{1}{V_R}\frac{RT_0}{p_0} \qquad (2)$$

In Untersuchungen mit Reinkulturen wird oft die auf den Mikroorganismus bezogene Methanbildung $r_{MO}$ angegeben. Sie unterscheidet sich von der aufs Reaktorvolumen bezogenen Methanbildungsrate $r_{VR}$ durch die Konzentration an Mikroorganismen $c_{MO}$.

$$r_{MO} = \frac{dn_{CH_4}}{dt}\frac{1}{m_{MO}}\frac{RT_0}{p_0} = \frac{r_{VR}}{c_{MO}} \qquad (3)$$

Um die Leistungsfähigkeit der biologischen Methanisierung einzuschätzen, wurde $r_{VR}$ im Folgenden aus Literaturdaten abgeschätzt. Dafür wurde eine Monod-basierte Reaktionskinetik verwendet in der die Wasserstoffkonzentration das limitierende Substrat ist [21]:

$$\frac{dn_{CH_4}}{dt}\frac{1}{V_R} = k_m \frac{c_{H_2}}{K_S + c_{H_2}} c_{MO} \qquad (4)$$

Dabei wird die maximale spezifische Substrataufnahmerate wie folgt berechnet:

$$k_m = \frac{\mu_{\max}}{Y_{X,CO2}} \qquad (5)$$

In Gleichung 3 wurde weiterhin angenommen, dass $CO_2$ vollständig mit $H_2$ zu $CH_4$ umgesetzt wird, da nur ein geringer Teil des $CO_2$ zum Biomassenaufbau verwendet wird. Außerdem wird eine Inhibierung, beispielsweise durch Absinken des pH-Wertes oder durch Entstehen von toxischen Verbindungen, vernachlässigt. Die maximale Wachstumsrate $\mu_{max}$ in 1/d, die Biomasseausbeute $Y_{X,CO2}$ in g Biomasse/ mol $CO_2$ und die Affinitätskonstante $K_S$ wurden aus Literaturdaten übernommen [21],[22],[23],[28]. Die in der Literatur angegebenen kinetischen Parameter sind unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite in Tabelle 3-1 aufgeführt. Die mittleren Werte der kinetischen Parameter sind der jeweilige arithmetische Mittelwert aus den Literaturwerten in [22]. In der Literatur wird oft die Einheit COD (chemical oxygen demand) verwendet. Zur Umrechnung der Daten wurden für Biomasse das Molekül $C_5H_7O_2N_1$ angenommen. Dies führt zu den verwendeten Konversionsfaktoren: $m_x/n_x$ = 113 g/mol; $COD_x/n_x$ = 160 g $O_2$/mol X; $COD_{H2}/n_{H2}$ = 16 g $O_2$/ mol $H_2$. Weiterhin wird angenommen, dass die Substrate $H_2$ und $CO_2$ im Verhältnis von 4:1 abgebaut werden.

*Tabelle 3-1: Kinetische Parameter zu Berechnung der Methanbildungsrate aus $CO_2$ und $H_2$ [21],[28].*

| | **minimales $k_m$ [28]** | **mittleres $k_m$** | **maximales $k_m$ [23]** |
|---|---|---|---|
| **Maximale Wachstumsrate $\mu_{max}$ in 1/d** | 0,02 | 0,18 | 0,33 |
| **Biomasseausbeute $Y_{X,CO2}$ in g Biomasse/ mol $CO_2$** | 0,63 | 3,11 | 2,26 |
| **Affinitätskonstante $K_S$ in $10^{-5}$ mol $H_2$/l** | 0,11 | 1,37 | 0,03 |
| **Maximale spezifische Substrat-aufnahmerate $k_m$ in mmol $CO_2$/ (g Biomasse h)** | 1,3 | 58,0 | 147,5 |

Die Konzentration des gasförmigen Edukts Wasserstoff $c_{H2}$ in der Fermentationsflüssigkeit wird über die Löslichkeit in Wasser abgeschätzt. Der Henrykoeffizient von Wasserstoff bei 60 °C beträgt $H_{H2,H2O}$ = 84.320 bar [24]. Für Kohlenstoffdioxid liegt der Henrykoeffizient im Vergleich dazu bei $H_{CO2,H2O}$ = 3.400 bar [25]. Kohlenstoffdioxid ist somit etwa um den Faktor 25 besser löslich. Die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff $c_{H2}$ berechnet sich aus dem Henrykoeffizienten wie folgt:

$$c_{H2} = \frac{y_{H2} p_R \rho_{H2O}}{H_{H2,H2O} M_{H2O}} \qquad (6)$$

Der Anteil von Wasserstoff im zugegebenen Gasstrom liegt in den meisten Untersuchungen bei $y_{H2}$ = 0,8, um das Eduktverhältnis der Methanisierungsreaktion von 4:1 einzustellen. Der Prozessdruck $p_R$ ist variabel. Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt. Nishimura at al. untersuchten die biologische Methanisierung bei 3 bar [18]. Ko et al. methanisierten mit Synthesegas bei 15 bar [31]. Bernhardt et al. zeigten, dass bei konstantem pH-Wert eine Methanproduktion bei bis zu 400 bar möglich ist [30]. Aus verfahrenstechnischer Sicht erscheint ein Prozessdruck von bis zu 20 bar realistisch. In dieser Größenordnung (10 bar) wurden auch im Rahmen der zweistufigen Druckfermentation (Biogaserzeugung unter Druck) bereits Untersuchungen durchgeführt [47].

Der Anteil von Wasserstoff in der Gasphase verringert sich durch den Umsatz. Hier wird daher nur eine fiktive maximale Methanbildungsrate zu Beginn des Umsatzes bzw. bei konstanter, vorgegebener Gasphasenzusammensetzung abgeschätzt. Bei einem Reaktordruck von 10 bar ergibt sich ein maximaler Wasserstoffpartialdruck von $p_{H2}$ = 8 bar mit der Gleichgewichtskonzentrationen $c_{H2}$ = 5,3 $10^{-3}$ mol/l.

Die maximale spezifische Substrataufnahmerate $k_m$ nach Gleichung (5 kann aus Tabelle 3-1 berechnet werden. Sie liegt minimal bei 1,3 mmol/(g h) und maximal bei 147,5 mmol/(g h). Der Mittelwert aus der Literatur liegt bei 58 mmol/(g h). Das deckt sich mit anderen Literaturangaben, z.B. in [9],[15],[16].

Die spezifische Leistungsfähigkeit des Mikroorganismus spielt eine wichtige Rolle. Es ist möglich, mit einem Mikroorganismus, der 147,5 mmol/(g h) produziert und in $c_{MO}$ = 25 g/l vorliegt, bis zu 83 l (NTP)/(l h) Methan ($p_{H2}$ = 8 bar) zu produzieren. Bei Berücksichtigung des Mittelwerts aus der Literatur von $k_m$ = 58 mmol/(g h) bei gleichem $c_{MO}$, ist die fiktive Methanbildungsrate etwa 60 % geringer. Die zu erreichende Methanbildungsrate ist deutlich höher als das, was in der herkömmlichen Biogaserzeugung aus festen oder flüssigen Substraten, wie etwa Maissilage, Gülle oder Reststoffen erreicht wird. Hier werden nur etwa 0,05 l (NTP)/(l h) erzeugt [46].

Die Abhängigkeit der Methanbildungsrate vom Wasserstoffpartialdruck ist typisch für das limitierende Substrat in einer Monod-Kinetik. In Abbildung 3-1 ist die Methanbildungsrate für einen Mikroorganismus mit $k_m$ = 58 mmol/(g h), der mit einer Konzentration von $c_{MO}$ = 25 g/l vorliegt, dargestellt. Es fällt auf, dass die fiktive Methanbildungsrate für kleine $H_2$-Partialdrücke deutlich abnimmt. Dies ist bei der biologischen Methanisierung zu beachten. Da u.a. eine Wasserstoffabtrennung im späteren Produktgas der biologischen Methanisierung ein Problem darstellen kann, ist es notwendig, dass ein hoher Wasserstoff Umsatz ($X_{H2}$ > 99 %, Gleichung (6)) erreicht wird, was zu entsprechend kleinen $H_2$-Partialdrücken führt.

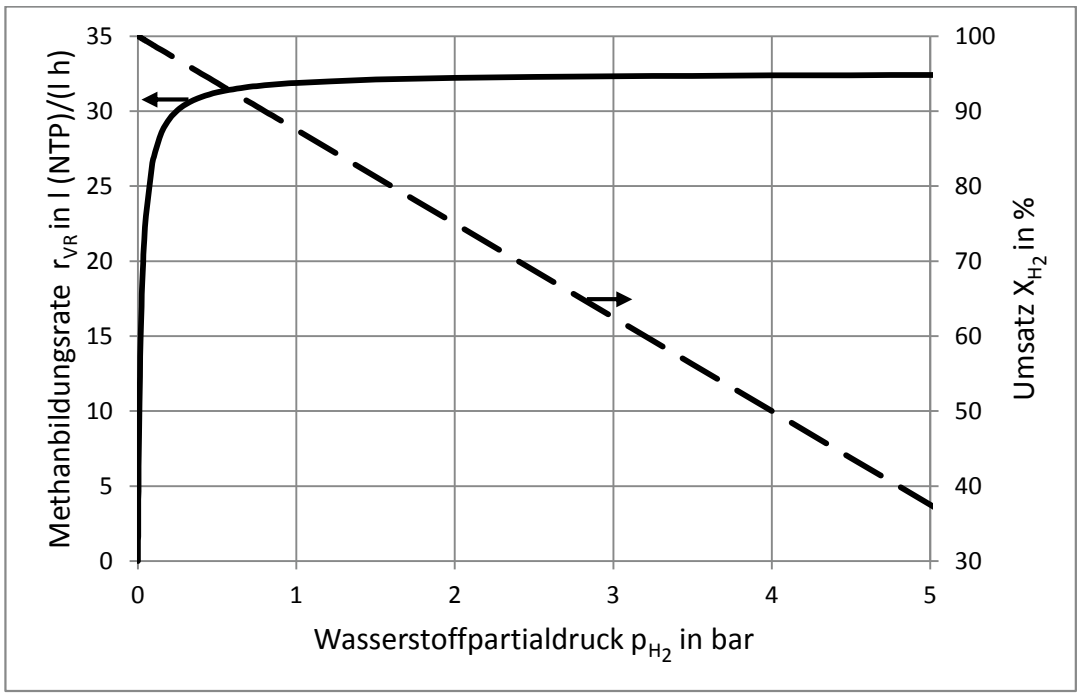



*Abbildung 3-1: Abhängigkeit der Methanbildungsrate und des $H_2$ Umsatzes vom Wasserstoffpartialdruck für einen Mikroorganismus mit $k_m$ = 58 mmol/(g h), $c_{MO}$ = 25 g/l vorliegt. Der Druck $p_R$ im ideal rückvermischten Reaktor (CSTR) beträgt 10 bar, die Eingangskonzentrationen sind $y_{H2,ein}$ = 0,8 und $y_{CO2,ein}$ = 0,2.*

$$X_i = \frac{n_{i,ein} - n_{i,aus}}{n_{i,ein}} \qquad (7)$$

Bei konstantem $c_{MO}$ wird demnach ab etwa $p_{H2}$ = 1 bar und Phasengleichgewicht eine konstante Methanbildungsrate erreicht. In der Praxis ist das Erreichen eines Phasengleichgewichtes oft nicht gegeben und der $H_2$-Stofftransport aus der Gasphase in die Flüssigkeit ist der limitierende Prozessschritt. In diesem Fall wird die theoretisch mögliche Methanbildungsrate nicht erreicht. Der verfügbare Wasserstoff beeinflusst auch die Konzentration der Mikroorganismen, da es bei ausreichendem Substrat zu einem Zuwachs von Biomasse kommt. Durch den gezielten Austrag von Biomasse (Verdünnung) kann eine konstante Konzentration eingestellt werden.

Die reaktorspezifische Methanproduktion hängt linear von der Konzentration an Mikroorganismen ab, d.h. je höher $c_{MO}$ desto höher kann auch die reaktorbezogene Methanbildungsrate werden, wenn keine Stofftransportlimitierung vorliegt. Ein Vergleich der Literaturangaben mit der theoretischen Abschätzung ist in Kapitel 3.4 gezeigt.

Um einen Vergleich mit der katalytischen Methanisierung zu erleichtern, kann der Parameter GHSV (gas hourly space velocity) verwendet werden. Er ist definiert als

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{gas,ein}}{V_R} \qquad (8)$$

In allen genannten Untersuchungen wird die Wasserstoffzufuhr an die Mikroorganismen als der limitierende Schritt genannt. Speziell widmen sich diesem Thema Pauss et al. und Jud et al. [33]-[35]. Der in der Gasphase vorhandene Wasserstoff gelangt oftmals nicht ausreichend zu den Mikroorgansimen, die in wässriger Lösung vorliegen. Ein Grund ist die niedrige $H_2$-Löslichkeit. Außerdem kann die maximal mögliche Gleichgewichtskonzentration bei zu langsamem Stofftransport nicht erreicht werden [35]. Ein hoher Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase wird durch hohe Austauschflächen und einen niedrigen Transportwiderstand begünstigt. Um die in Abbildung 3-1 gezeigten Methanbildungsraten zu erreichen, muss der Stofftransport verfahrenstechnisch soweit optimiert sein, dass in der Flüssigkeit die Gleichgewichtskonzentration vorliegt.

Ein Zusammenhang zwischen Wasserstofflimitierung und Wachstumsverhalten scheint nicht eindeutig vorzuliegen. Während Jud et al [34] ein verringertes Wachstum (linear statt exponentiell) bei Wasserstoffmangel feststellten, konstatierten Poorter et al. [15] ein lineares Wachstumsverhalten bei Wasserstoffüberschuss. In den Untersuchungen von Schill et al. konnte gar keine Veränderung des Zusammenhangs zwischen Wachstum und Wasserstoffzufuhr bei unterschiedlichen Begasungen festgestellt werden [27]. Alle drei untersuchten den Mikroorganismus *Methanothermobacter thermautotrophicus.*

Die Mikroorganismen-spezifische Methanbildungsrate $r_{MO}$ hängt bei $c_{H2} >> K_s$ nicht vom Wasserstoffangebot ab (Gleichung (4), [16]). Allerdings scheint $r_{MO}$ von der Mikroorganismenkonzentration beeinflusst zu werden, was nicht in Gleichung (4) enthalten ist. Dieser Effekt wurde an *Methanothermobacter thermautotrophicus* [15] und an *Methanothermobacter marburgensis* festgestellt [16]. Niedrige $c_{MO}$, bzw. eine hohe Verdünnungsrate führten zu einer Erhöhung der Mikroorganismen-spezifischen Methanbildungsrate [15],[16]. Allerdings wirkt sich die Verringerung der Mikroorganismenkonzentration $c_{MO}$ negativ auf die volumenspezifische Methanbildungsrate $r_{VR}$ aus. Bei Rittman et al. verringerte sich trotz einer gesteigerten Mikroorganismen-spezifischen Methanbildungsrate die volumenspezifische Methanbildungsrate [16]. In den Untersuchungen von de Poorter gleichen sich die Effekte in etwa aus [15].

Um eine möglichst hohe reaktorspezifische Methanbildung zu erzielen, sollte der Transportwiderstand für den Antransport von Wasserstoff möglichst minimiert werden.

## 3.4 Reaktorkonzepte

Eine verfahrenstechnische Optimierung der biologischen Methanisierung sollte den Gas-Flüssig-Stofftransport verbessern und gleichzeitig hohe Mikroorganismen-

konzentrationen ermöglichen. Erhöhter Druck begünstigt die Methanbildung durch ein erhöhtes Nahrungsangebot und durch eine hierdurch bedingte erhöhte Mikroorganismenkonzentrationen [43]-[45]. Für den Anwendungsfall sind verschiedene Reaktorkonzepte denkbar. In Tabelle 3-2 sind verschiedene Reaktorkonzepte und die jeweils erzielten Methanbildungsraten aufgeführt. Ein Vergleich der Literaturangaben mit den im vorigen Abschnitt gezeigten theoretischen Abschätzungen ist in Abbildung 3-2 gezeigt.

Die meisten Untersuchungen wurden in gerührten, begasten und temperierten Behältern (CSTR) durchgeführt. Um den Stofftransport ausreichend gut zu gestalten, sind Rührerdrehfrequenzen von 300 bis 1.200 rpm üblich [11],[12],[15],[16]. Der Leistungseintrag über den Rührer ist proportional zu $f^3d^5$. Bei großen Rührerdurchmessern d und hohen Frequenzen f ist somit mit einem hohen Leistungseintrag zu rechnen. Durch angepasste Rührergeometrien besteht hier aber auch Optimierungspotential.

Grasso et al. untersuchten den Stofftransport in begasten Reaktoren für verschiedene Gaseinbringungen in ein gerührtes System [32]. Es wurde durch einen Gasverteiler (Lochplatte) eine 9-fache Erhöhung des flüssigseitigen Stofftransport-koeffizienten von Wasserstoff bewirkt. Die Gaseinbringung über eine Hohlfasermembran bewirkte sogar eine 20-fache Erhöhung. Membranreaktoren wurden beispielsweise von Jee et al. und Ju et al. untersucht [35]-[38]. Der Stofftransport konnte zwar deutlich verbessert werden, jedoch wurden keine hohen Mikroorganismenkonzentrationen erreicht. Jee et al berichten 1,7 g/l bezogen auf das Reaktorvolumen [36]. Mit den untersuchten Systemen wurden daher Methanbildungsraten $r_{VR}$ < 3 l/(l h) erreicht [37].

Höhere Konzentrationen an Mikroorganismen werden in begasten Festbettreaktoren mit immobilisierter Biomasse erreicht. Vega et al. sahen einen weiteren Vorteil des begasten Festbettreaktors in seinem Plug-Flow-Verhalten, das Vollumsatz ermöglicht [43]. Klasson et al. betonten auch den niedrigeren Energiebedarf [44],[45]. Der Umsatz von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in einem Festbettreaktor wurde von Jee et al. untersucht [39]. Es wurde eine Methanbildungsrate von 5,2 l/(l h) (bezogen auf das Schüttungsvolumen) und eine Mikroorganismenkonzentration von 30 g/l erreicht. Die hohe Mikroorganismenkonzentration führte somit nicht direkt zu einer höheren Methanbildungsrate, was auf wenig potente Mikroorganismen (niedrige $r_{MO}$) oder wahrscheinlicher auf Stofftransportlimitierungen schließen lässt.

*Tabelle 3-2: Reaktorleistungen verschiedener Reaktorkonzepte für die biologische Methanisierung bei unvollständigem $H_2$ Umsatz*

| **Reaktortyp** | **$r_{VR}$ in l/(hl)** | **$c_{MO}$ in g/l** | **$T$ in °C** | ***pH*** | **Kultur** | **Literatur-stelle** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **CSTR** | 7,7 | 3 | 65 | 7,1 | *Methanothermobacter marburgensis* | Rittmann et al. [16] |
| **CSTR** | 0,06 | k.A. | 55 | 8,3 | Klärschlamm | Luo et al. [13] |
| **CSTR** | 6,6 | 5 | 60 | 6,8 | *Methanobacterium Thermoautotrophicum* | Schill et al. [28] |
| **CSTR** | 4,2 | 8,3 | 60 | k.A. | Klärschlamm | Wise 1978 [9] |
| **CSTR** | 28,7 | 8 | 65 | 7,4 - 7,8 | *KN-15* | Nishimura et al. [18] |
| **CSTR** | 3,2 | 0,8 | 65 | 6,8 | *Methanococcus thermolithotrophicus* | Peillex 1988 [14] |
| **Rieselbett** | 0,02 | k.A. | 37 | k.A. | *Rhodospirillum rubrum, Methanosarcina barkeri,* und *Methanobacterium formicicum* | Kimmel et al [42] |
| **Rieselbett** | 0,05 | k.A. | 37 | k.A. | Klärschlamm | Burkhart und Busch [41] |
| **Festbett** | 5,2 | 30 | 65 | 6,6 | *Methanobacterium thermoautotrophicum* | Jee et al. [39] |
| **Festbett** | 0,3 | 5 | 55 | 7,4 | Gülle | Bugante et al.[40] |
| **Hohlfasermembran** | 1,4 | 1,7 | 65 | k.A. | *Methanobacterium thermoautotrophicum* | Jee et al. [36] |
| **Hohlfasermembran** | 2,7 | k.A. | 65 | k.A. | *Methanobacterium thermoautotrophicum* | Yano et al. [37] |
| **Hohlfasermembran** | 1,2 | k.A. | 62 | 7.0 | *Methanobacterium thermoautotrophicum* | Strevett et al. [17] |
| **Keramische Membran** | 6,0 | 20 - 30 | 65 | k.A. | *Methanobacterium thermoautotrophicum* | Jee 1987 [35] |

Bugante et al. erzielten mit einer Mischkultur in einem begasten Festbettreaktor nur $r_{VR} \approx 0{,}3$ l/(l h) [40]. Hohe Mikroorganismenkonzentrationen bei gleichzeitig gutem Stofftransport können im Prinzip mit Rieselbettreaktoren erreicht werden [41][42]. Kimmel et al, untersuchten eine definierte Mischkultur aus drei Mikroorgansimen, um Synthesegas in einem Rieselbett umzusetzen [42]. Die Methanbildungsrate war jedoch gering (weniger als 0,07 l/(lh)). Dies wurde auf geringe Konzentrationen an Mikroorgansimen zurückgeführt sowie auf eine teilweise unzureichende Verteilung der Flüssigkeit im Reaktor, so dass manche Teile der Schüttung austrockneten.

Burkhardt und Busch erzielten mit einer Mischkultur in einem Rieselbettreaktor ebenfalls nur $r_{VR}$ = 0,05 l/(lh) [41].

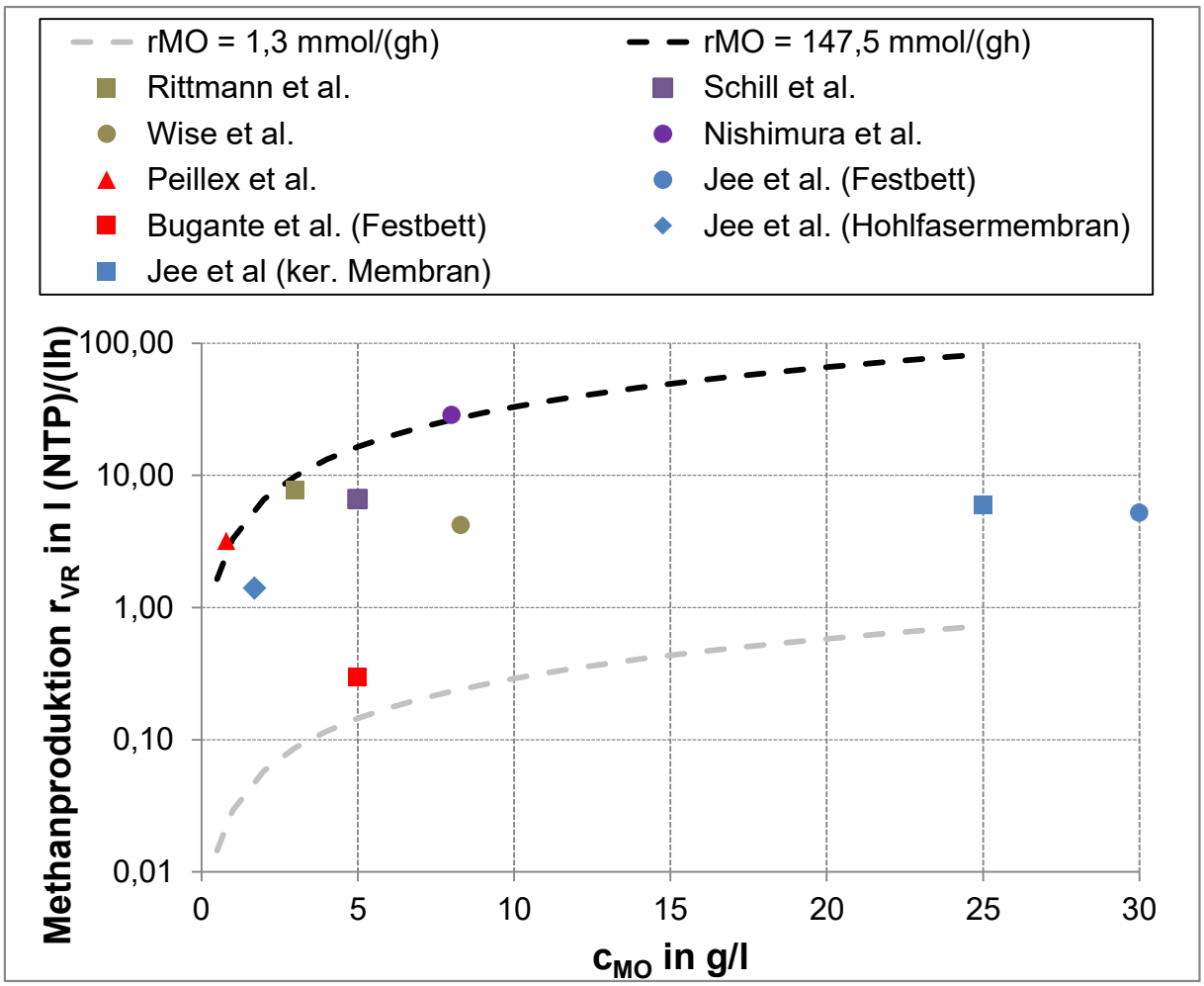



*Abbildung 3-2: Berechnete Methanproduktion ($p_R$ = 10 bar; $y_{H2,ein}$ = 0,8; $y_{CO2,ein}$ = 0,2; $X_{H2}$ << 1%) und Messdaten aus der Literatur. Die Bandbreite an in der Literatur berichteten Methanbildungsraten ist groß und zeigt den noch vorhandenen Forschungsbedarf.*

Die höchsten Methanbildungsraten von fast 30 l/(lh) wurden von Nishimura mit dem extrem leistungsfähigen Stamm KN-15 in einem CSTR Reaktor erzielt. Dieser zeigt eine höhere volumetrische Methanbildung als die oben aufgeführte Abschätzung ($k_m$ = 147,5 mmol/(g h), $c_{MO}$ = 8g/l).

Die in der Literatur erzielten reaktorbezogenen Methanbildungsraten liegen jedoch meist deutlich unter den theoretisch möglichen. Dies wird auch in Abbildung 3-2 deutlich. Die Gründe sind vielfältig, da für eine maximale Leistung die Kombination aus einem leistungsfähigen Mikroorganismus und einer hohen Konzentrationen dieses Mikroorganismus notwendig ist. Um dies zu erreichen, sind wiederum ein guter Gas-Flüssig-Stofftransport sowie die Berücksichtigung weiterer Parameter (ausreichende Versorgung mit Nährstoffen, Temperatur, Druck) ausschlaggebend.

Es muss aber vor allem beachtet werden, dass eine bei Vollumsatz stattfindende Abnahme des $H_2$-Partialdrucks im Reaktor zwangsläufig eine massive Senkung der Methanbildungsrate verursacht. Dies ist bei den theoretischen Berechnungen jedoch nicht berücksichtigt.

## 3.5 Fazit

Die Grundlagen der biologischen Methanisierung sind in der Literatur gut beschrieben. Die mikrobiologischen Grundlagen und die Reaktionsbedingungen sind hinreichend bekannt. Entwicklungsbedarf besteht noch bei der Reaktorausführung, um optimale Gasbildungsraten bei minimalem Energieeintrag zu erzeugen. Dafür werden leistungsfähige Mikroorganismen ($k_m$ = 147,5 mmol/(g h)) in hohen Konzentrationen ($c_{MO}$ = 25 g/l) bei gleichzeitig gutem $H_2$-Stofftransport benötigt.

In den veröffentlichten Untersuchungen aus der Literatur liegen die reaktorvolumenbezogenen Methanbildungsraten meist bei weniger als 10 l/(l h) Methan. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die verwendeten Mikroorganismen nicht ausreichend leistungsfähig waren und/oder in zu geringer Konzentration vorlagen. Gründe für eine niedrige Population sind meist der hohe Gas-Flüssig-Stofftransportwiderstand oder andere Parameter, die zu suboptimaler Leistung führen (Nährstoffversorgung, Temperatur). Zum anderen nimmt die Methanbildungsrate mit steigenden Umsatzgraden an $H_2$ massiv ab, da das treibende Konzentrationsgefälle für den $H_2$-Strofftransport verringert wird.

Eine erhöhte Temperatur kann ebenso wie ein erhöhter Druck zu einer verbesserten Leistung des Prozesses beitragen. Die Verfahrenstechnik des Prozesses spielt somit für die optimale Methanproduktion eine entscheidende Rolle.

# 4 Untersuchte Verfahrenskonzepte und Rahmenbedingungen

## 4.1 Verfahrenskonzepte

Im Projekt wurden 5 mit der Projektbegleitgruppe abgestimmte Verfahrenskonzepte (VK) untersucht, welche in Tabelle 4-1 bzw. in Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-4 aufgeführt sind. MicrobEnergy GmbH untersuchte die Konzepte 1 und 2, die die biologische Methanisierung in die Biogaserzeugung integrierten. Im Verfahrenskonzept 3 wird Biogas in einen separaten Reaktor mit einer Rein- bzw. Spezialkultur geleitet und das Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt. Dieses Verfahrenskonzept und VK 4 wurden von MicrobEnergy GmbH und Krajete GmbH untersucht. Verfahrenskonzept 4 umfasst die Umsetzung von Schwachgas aus der Biogasaufbereitung. Krajete GmbH betrachtete des Weiteren die Umsetzung eines $CO_2$-reichen Gases aus einem Industrieprozess (Verfahrenskonzept 5) mit einer Reinkultur in einem separaten Behälter. Es wurden Prozessketten für die verschiedenen Verfahrensvarianten und Fahrweisen aufgestellt und bewertet. Hierbei waren auch notwendige Aufbereitungsschritte zur Erzeugung eines einspeisefähigen Austauschgases gemäß der DVGW-Arbeitsblätter G 260 und G 262 sowie weitere Apparate und Prozessstufen (z.B. notwendige Pufferspeicher) zu berücksichtigen.

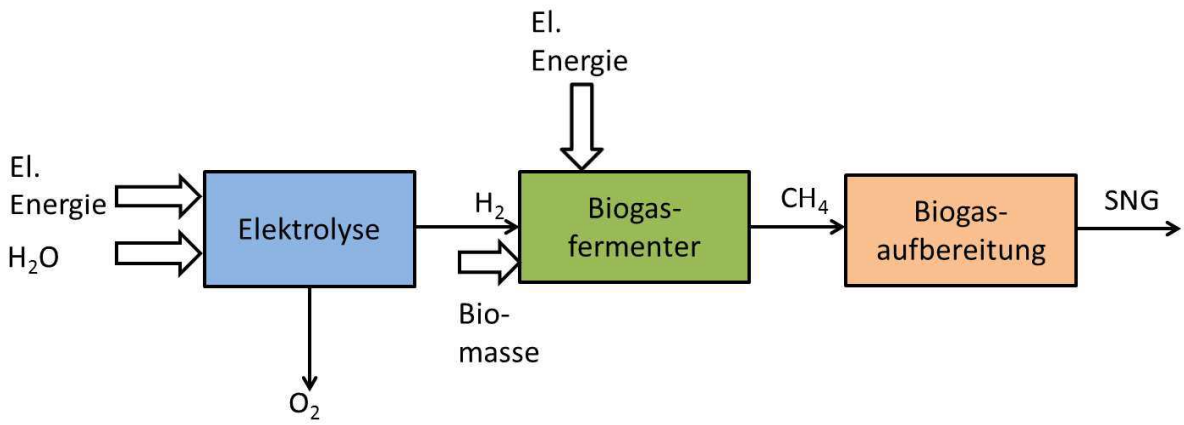



*Abbildung 4-1: Verfahrenskonzepte 1 und 2: Zugabe von $H_2$ in NawaRo- bzw. Reststoff-Biogasanlagen*

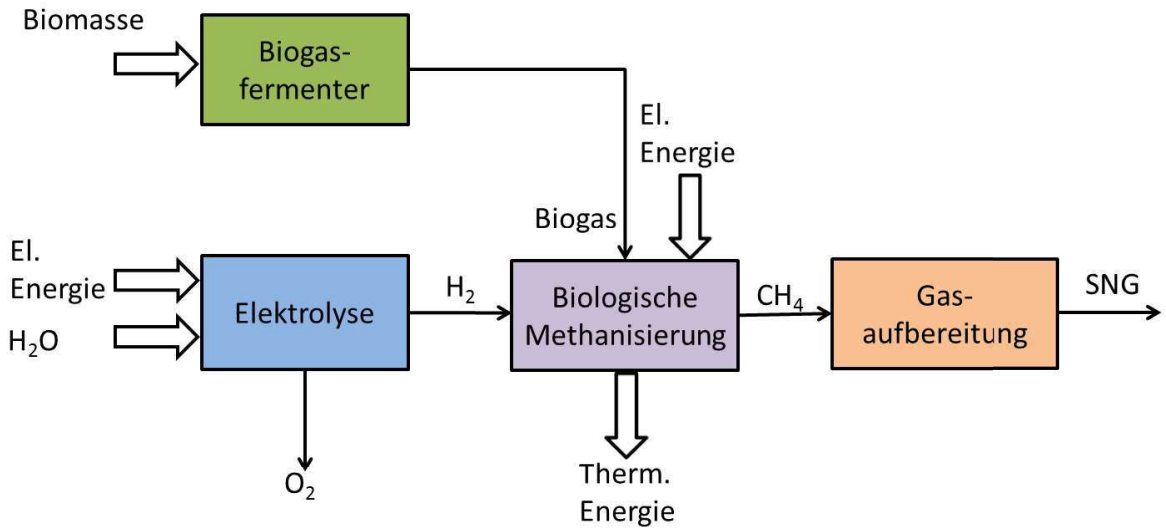



*Abbildung 4-2: Verfahrenskonzept 3: Separater Reaktor mit Reinkultur/Spezialkultur, Rohbiogas als Eduktgas für die Methanisierung*

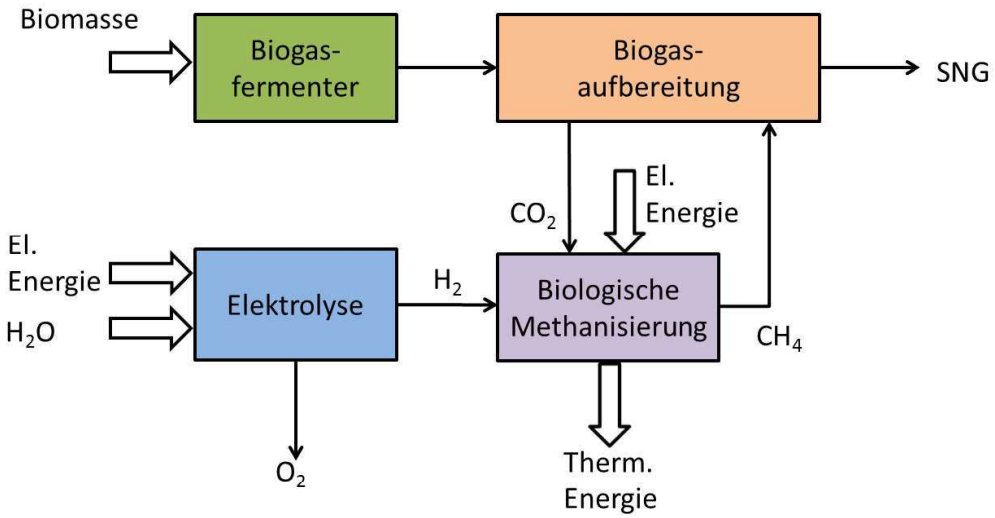



*Abbildung 4-3: Verfahrenskonzept 4: Separater Reaktor mit Reinkultur/Spezialkultur, Schwachgas aus der Gasaufbereitung als Eduktgas für die Methanisierung*

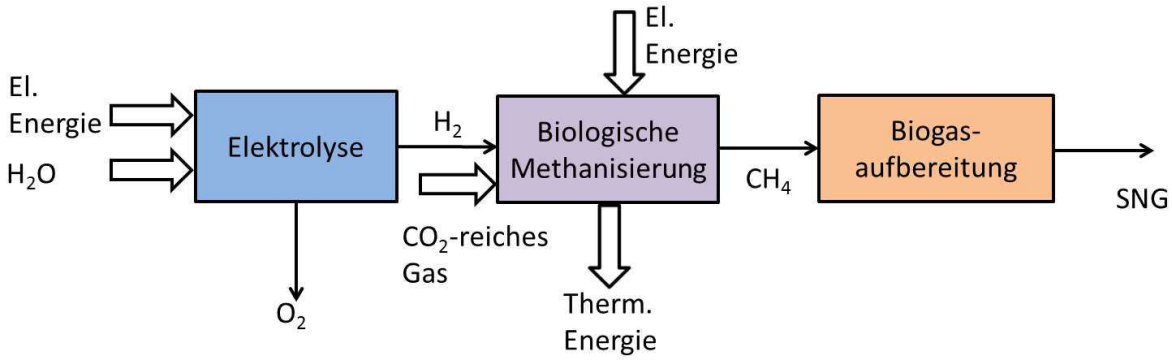



*Abbildung 4-4: Verfahrenskonzept 5: Separater Reaktor mit Reinkultur, $CO_2$-reiches Gas als Eduktgas für die Methanisierung*

*Tabelle 4-1: Verfahrensvarianten*

| Verfahrenskonzept (VK) | | Beschreibung | Bearbeiter |
|---|---|---|---|
| 1 | Integration in NawaRo-Biogasanlage | Temporäre Zudosierung von $H_2$ in einer konventionellen Biogasanlage mit NawaRo als Substrat und anschließender Aufbereitung | MicrobEnergy |
| 2 | Integration in Bioabfall-Biogasanlage | Temporäre Zudosierung von $H_2$ in einer konventionellen Biogasanlage mit Bioabfall als Substrat und anschließender Aufbereitung | MicrobEnergy |
| 3 | Separater Reaktor<br>Reinkultur/Spezialkultur<br>Rohbiogas | Biologische Methanisierung von Rohbiogas in einem separaten Methanisierungsreaktor | MicrobEnergy<br>Krajete |
| 4 | Separater Reaktor<br>Reinkultur/Spezialkultur<br>Schwachgas aus Biogasaufbereitung | Biologische Methanisierung eines Schwachgases aus einer Biogas-aufbereitungsanlage in einem separaten Methanisierungsreaktor | MicrobEnergy<br>Krajete |
| 5 | Separater Reaktor<br>Reinkultur<br>$CO_2$-reiches Gas | Biologische Methanisierung eines (aufbereiteten) Rauchgases in einem separaten Methanisierungsreaktor | Krajete |

## 4.2 Randbedingungen und Annahmen

Für die Untersuchung der Verfahrenskonzepte wurden Spezifikationen zu den Einsatzgasen und zur Produktgasspezifikation vorgegeben. Die Anforderungen

wurden in der Projektbegleitgruppe abgestimmt. Weitere Randbedingungen wurden analog zu anderen DVGW-Forschungsvorhaben gewählt (z.B. Strompreise, Kosten für $H_2$-Bereitstellung). Die Systemgrenzen sind in Abbildung 4-5 als Blockfließbild dargestellt.

In den folgenden Kapiteln sind die vorgegebenen Randbedingungen kurz zusammengefasst, eine ausführlichere Darstellung findet sich in den Teilberichten der beteiligten Unternehmen.

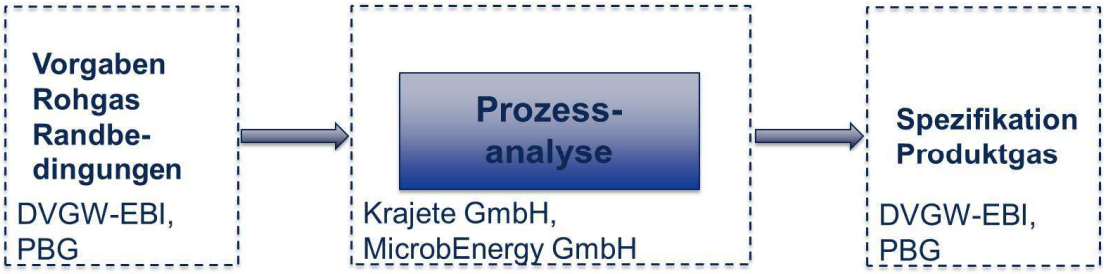



*Abbildung 4-5: Systemgrenzen der Prozessanalysen der Unternehmen*

### 4.2.1 Technische Rahmenbedingungen

Es wurden die in Tabelle 4-2 aufgeführten Fahrweisen und Anlagengrößen betrachtet. Für die Anlagengröße wurde die chemische Leistung des erzeugten Methans bezogen auf den Brennwert herangezogen. In den Verfahrenskonzepten 1 - 4 wurden die Größen 1, 2,5 und 5 MW SNG-Leistung betrachtet. In VK 5 wurden 2,5 MW und eine Großanlage mit 110 MW SNG-Leistung untersucht. Die Anlagengrößen 1 bis 5 MW orientieren sich an gängigen Größen von Biogasanlagen. Die Anlagengröße 110 MW wurde als Vergleich zur katalytischen Methanisierung herangezogen, die Gegenstand des parallel durchgeführten DVGW-Vorhabens G 3 01 12 „Techno-ökonomische Studie von PtG-Konzepten“ war.

*Tabelle 4-2: Anlagengrößen (bezogen auf SNG-Leistung) und Vollaststundenszenarien*

| | 1 MW | 2,5 MW | 5 MW | 110 MW |
|---|---|---|---|---|
| **1.200 VLS fluktuierende Fahrweise** | 1 - 4 | 1 - 5 | 1 – 4 | 5 |
| **8.400 VLS Bandfahrweise** | 1 - 4 | 1 - 5 | 1 – 4 | 5 |
| **3.000 VLS optimierte Fahrweise** | 1 - 4 | 1 - 5 | 1 – 4 | 5 |

Die optimierte Bandfahrweise von 3.000 Vollaststunden (VLS) pro Jahr wurde auf Grund der erwarteten VLS bei einem Arbeitspreis für den Strombezug von < 2 ct/kWh ausgewählt (Quelle: Internetplattform zur Vergabe von Regelleistung

www.regelleistung.net). Dieses Vorgehen wurde mit der Projektbegleitgruppe abgestimmt und ist im Teilbericht von MicrobEnergy GmbH ausführlich dargestellt.

Die Beschaffenheiten der Eduktgase und der Produktgase wurden in der Projektbegleitgruppe abgesprochen und sind in Tabelle 4-3 aufgeführt. Das Produktgas ist in VK 1 - 4 mit 16 bar und in VK 5 mit 70 bar zu übergeben.

*Tabelle 4-3: Vorgegebene Gasbeschaffenheiten (VK = Verfahrenskonzept))*

| VK | Gas | p | T in °C | $CH_4$(tr) in Vol-% | $CO_2$ (tr) in Vol-% | Weitere Komponenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | Biogas (NawaRo) | ~ drucklos | 35 | 52 | Rest | $H_2S$, $H_2$, CO, Merkaptane, $O_2$, $N_2$, BTEX, KWst > C6, $NH_3$, F-Komponenten, N-Komponenten, $NO_x$, Staub, $H_2O$ |
| **2** | Biogas (Bioabfall/ Klärgas) | ~ drucklos | 35 | 63 | Rest | |
| **3** | Rohbiogas (NawaRo) | ~ drucklos | 35 | 52 | Rest | |
| **4** | Schwachgas (NawaRo) | ~ drucklos | 20 | 4 | > 96 | |
| **5** | Aufbereitetes Rauchgas | ~ drucklos | 20 | - | > 98 | |
| | Produktgas | VK 1 - 4: 16 bar VK 5: 70 bar | 20 | > 96 | Rest | - |
| | $H_2$ | 30 bar | 20 | - | - | - |

### 4.2.2 Rahmenbedingungen für Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen wurden in Anlehnung an andere DVGW-Forschungsvorhaben und in Absprache mit der PBG getroffen. Die Vorgaben für die Kostenberechnung sind in Tabelle 4-4 gezeigt.

Für Wartung und Reparatur wurden jährlich 3 % der Maschineninvestitionen veranschlagt. Die Kosten für die Wasserstoffbereitstellung über eine Elektrolyse sind in Abbildung 4-6 aufgetragen. Die Daten wurden im parallel durchgeführten DVGW Projekt G 1 03 12 „Techno-ökonomische Studie von Power-to-Gas Konzepten“ entwickelt und in diesem Projekt übernommen.

Der Bezugspreis für weitere im Prozess benötigte elektrische Energie (z.B. für Pumpen, Verdichter) wurde ebenfalls im Bereich 0 - 11 ct/kWh variiert.

*Tabelle 4-4: Vorgaben zur Berechnung der kalkulatorischen Kosten und der Betriebskosten*

| | |
|---|---|
| **Zinssatz** | 6 %/a |
| **Abschreibungsdauer** | 10 Jahre |
| **Jahreslohn „Hilfspersonal“** | 40.000 €/a |
| **Jahreslohn Techniker** | 55.000 €/a |
| **Jahreslohn Betriebsleiter** | 80.000 €/a |
| **Wärmeerlös** | 2 Cent/kWh (ohne Verteilkosten) |

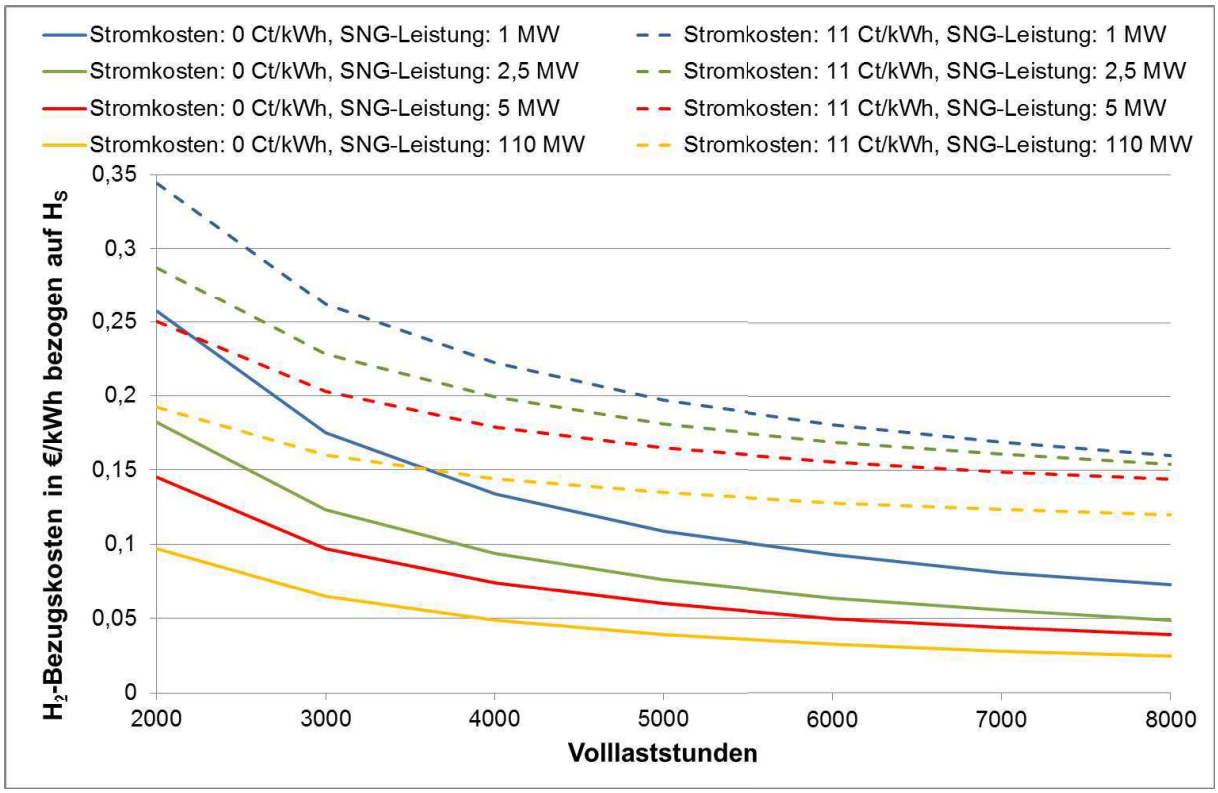



*Abbildung 4-6: Wasserstoffbezugskosten in Abhängigkeit der Volllaststunden. Die Daten wurden dem parallel durchgeführten DVGW Projekt G 1 03 12 „Techno-ökonomische Studie von Power-to-Gas Konzepten“ entnommen*

# 5 Vergleich und Bewertung der Verfahren

Die detaillierten Ergebnisse der Fallstudien zu den einzelnen Verfahrenskonzepten sind in den jeweiligen Teilberichten aufgeführt. Im Folgenden sind die Auslegungsdaten und die Ergebnisse der Unternehmen zusammengestellt und bewertet.

## 5.1 Vergleich der Verfahrenskonzepte zur biologischen Methanisierung

### 5.1.1 Auslegungsdaten der Unternehmen

In diesem Abschnitt sind die von den Bearbeitern der Fallstudien verwendeten Rahmenbedingungen und Parameter aufgeführt. In Tabelle 5-1 sind die wichtigsten Auslegungsdaten der Unternehmen gezeigt.

*Tabelle 5-1: Auslegungsdaten der Unternehmen (VK = Verfahrenskonzept entsprechend Kap. 4.1)*

| | MicrobEnergy GmbH | Krajete GmbH | Literaturstudie |
|---|---|---|---|
| **Methanbildungs-rate $n_{VR}$ in l/(lh)** | 0,025 (VK 1)[1]<br>0,015 (VK 2)[1]<br>2,5 (VK 3, 4) | 11,2 (VK 3, 4)[2]<br>22,4 (VK 5)[2] | - |
| **GHSV** | 0,075 - 12,5 $h^{-1}$ | (56 - 112 $h^{-1}$)[2] | - |
| **Umsatz $H_2$** | 99 % | 99 % | k.A. |
| **Biomasse-produktion** | Nicht berücksichtigt | 2 % des über $CO_2$ bereitgestellten Kohlenstoffs | 5 % des über $CO_2$ bereitgestellten Kohlenstoffs |
| **Prozess-temperatur in °C** | 40 °C (VK 1, 2)<br>65 °C (VK 3, 4) | 65 °C (VK 3, 4)<br>65 °C (VK 5) | 40 - 70 °C |
| **Prozessdruck in bar (abs)** | 1 bar (VK 1, 2)<br>9 bar (VK 3, 4) | 4 bar (VK 3 bis 5) | 1 - 400 bar |
| **weitere Betriebsmittel** | Substrat, Pufferlösung | Nährlösungen, Pufferlösung | - |

1. Methanbildungsraten sind durch Biogasprozess auf < 0,05 l/ (l h) begrenzt
2. Werte von Krajete sind auf Flüssig-, nicht auf Reaktorvolumen bezogen

Die reaktorspezifische Methanbildungsrate wird von der Krajete GmbH etwa 4,5-mal höher angenommen als die von der MicrobEnergy GmbH (Reinkultur Mikroorgansimen Verfahrenskonzepte 3 und 4: 11,2 l/(l h) im Vergleich zu 2,5 l/(l h)). Die Methanbildungsrate liegt nach den Ergebnissen von MicrobEnergy GmbH im integrierten Ansatz der Konzepte 1 und 2 sehr niedrig bei < 0,06 - 0,1 l/(l h). Die Methanbildungsrate ist nach oben hin bei diesen Konzepten jedoch durch die (vergleichsweise langsame) $CO_2$-Bildung im Biogasprozess limitiert. Laut MicrobEnergy liegt die Limitierung der Methanbildungsrate durch die Biogaserzeugung bei Verfahrenskonzept 1 bei 0,05 l/(l h) und bei Verfahrens-konzept 2 bei 0,0157 l/(l h).

Die von MicrobEnergy GmbH in den Verfahrenskonzepten 3 und 4 verwendeten Spezialkulturen und eine optimierte Gaseinbringung durch Begasungsrührer führen zu deutlich höheren Methanbildungsraten von 2,5 l/(l h). Doch trotz eines deutlich höheren Prozessdrucks (9 bar) als Krajete GmbH (4 bar) liegen die Methanbildungsraten unter den von Krajete GmbH erreichten.

Die Reinkultur, die Krajete GmbH verwendet, bewirkt in den Verfahrenskonzepten 3 und 4 Methanbildungsraten von 11,2 l/(l h). Für Verfahrenskonzept 5 wird eine hohe Konzentration der Mikroorganismen angenommen, was zu Methanbildungsraten von 22,4 l/(l h) führt. Die deutlich höheren Werte sind auf die leistungsfähige Reinkultur aber auch einen effizienten Gaseintrag zurückzuführen, der eine hohe Mikroorganismuskonzentration ermöglicht

Die Methanbildungsraten sind in Abbildung 5-1 im Vergleich zu den im vorigen Abschnitt gezeigten Werten dargestellt. Hier wird deutlich dass beide Unternehmen im Rahmen der Spannbreite der nach Gl. (4) berechneten Methanbildungsrate liegen. Die im vorigen Kapitel diskutierten Literaturdaten liegen meist in ähnlichen Größenordnungen wie die Daten der Unternehmen.

Die niedrigeren Methanbildungsraten der MicrobEnergy GmbH führen zu deutlich größeren Reaktoren als bei der Auslegung von Krajete GmbH. Die Methanbildungsrate, die von Krajete GmbH in den Verfahrenskonzepten 3 und 4 angesetzt wird, ist etwa um einen Faktor 4,5 höher als die von MicrobEnergy ermittelten Werte. Durch unterschiedliche Definition der Methanbildungsraten (z.B. im eingerechneten Gasraum) sinkt der Faktor bei den Reaktorvolumina im Vergleich zu den Methanbildungsraten. Bei Konzept 4 setzt Krajete GmbH beispielsweise in der Anlagengröße 5 MW 55,5 $m^3$ an (entspräche einer GHSV von ca. 40 $h^{-1}$), während MicrobEnergy GmbH 180 $m^3$ Reaktorvolumen veranschlagen (GHSV = 12,5 $h^{-1}$ entsprechend Tabelle 5-1). Die Volumina unterscheiden sich demnach nur noch um einen Faktor 3,2.

In der von MicrobEnergy dargestellten Verfahrensführung werden im Prozess entstandenes Wasser und Biomasse durch den – wenn auch nur sehr geringen –

Austausch des eingesetzten Bioschlamms abgeführt. Krajete GmbH betrachten zudem in den Konzepten 3 - 5 eine Kühlung des Reaktors, um die erzeugte Wärme kontrolliert abzuführen.

Der Wasserstoff-Umsatz liegt bei beiden Unternehmen bei nahezu 100 %. Die Annahmen zur Prozesstemperatur sind im vergleichbaren Fall (Verfahrenskonzepte 3 und 4) ähnlich. Der Prozessdruck in VK 1 und 2 liegt bei Umgebungsdruck, da hier herkömmliche Biogasfermenter verwendet werden. Für die Konzepte 3 und 4 gehen beide Unternehmen von einem moderat erhöhten Druck (MicrobEnergy GmbH 9 bar bzw. Krajete GmbH 4 bar) aus, um die Leistungsfähigkeit des Reaktors zu erhöhen.

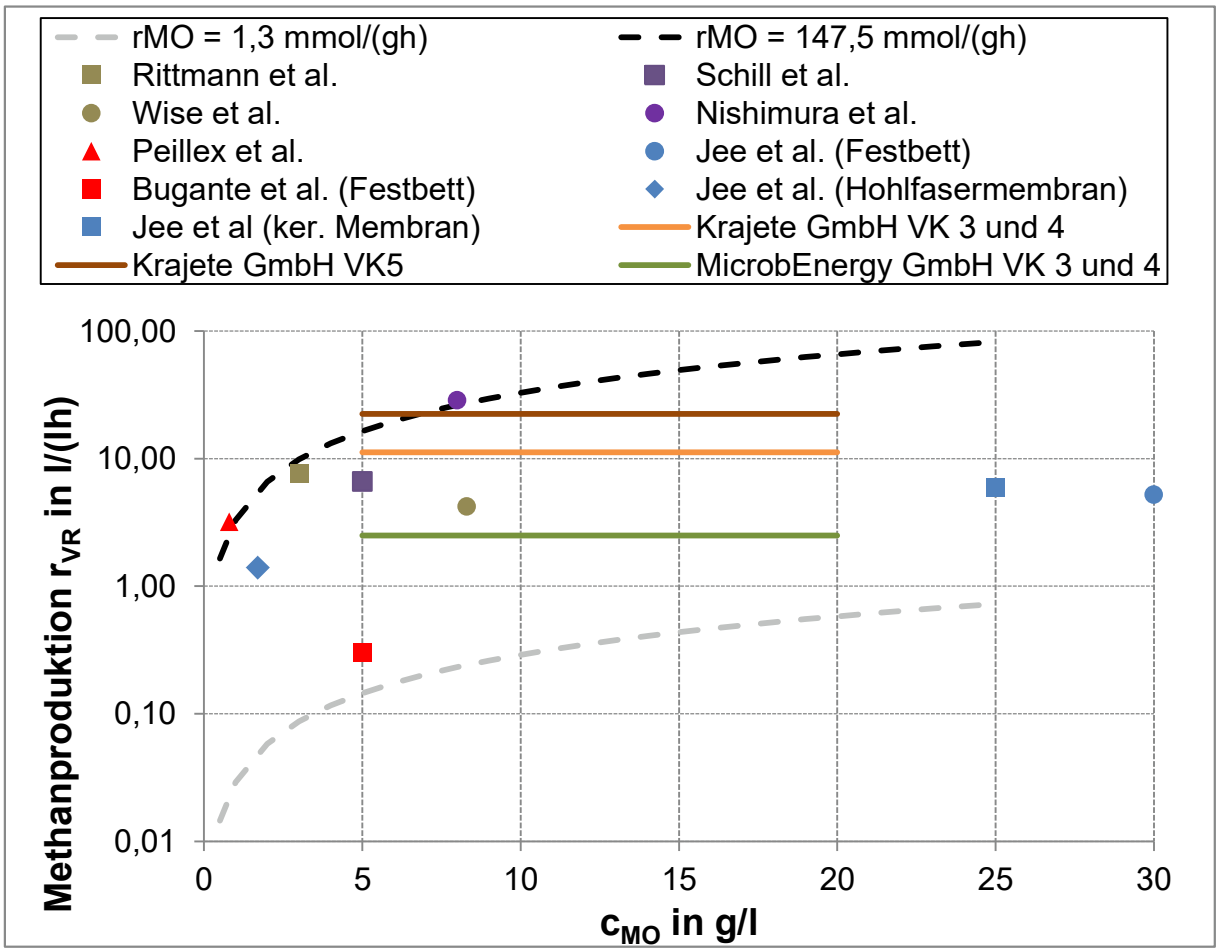



*Abbildung 5-1: Berechnete Methanproduktion ($p_R$ = 10 bar; $y_{H2,ein}$ = 0,8; $y_{CO2,ein}$ = 0,2; $X_{H2}/X_{CO2}$ << 1%) nach Gleichung (4) in Abhängigkeit der Konzentration an Mikroorganismen $c_{MO}$ und Angaben der Unternehmen. Die Angaben der Unternehmen liegen für Verfahrenskonzepte mit Reinkulturen („VK" 3 – 5) im zu erwartenden Bereich und sind damit als realistisch zu bewerten.*

In Tabelle 5-2 sind die Kenndaten des elektrischen Leistungsbedarfs zusammengestellt. Zu erkennen ist, dass der Leistungsbedarf, speziell für die Gaseinbringung, von MicrobEnergy GmbH deutlich höher angenommen wird als von Krajete GmbH (2,5 kW/m$^3$ Reaktorvolumen gegenüber knapp 1 kW/m$^3$). Beide

Unternehmen führten theoretische Abschätzungen mit Spezialfirmen durch, um den Leistungsbedarf der Rührer zu bestimmen. Während sich die Abschätzungen bei MicrobEnergy GmbH in Versuchen im Pilotmaßstab (1 m³) bereits bestätigt haben, steht die tatsächliche Übertragbarkeit des Energiebedarfs auf technische Maßstäbe bei Krajete GmbH noch aus. Je nach Rührergeometrie kann die benötigte Leistung stark variieren, beide Werte sind innerhalb der üblichen Spanne. Da das Reaktorvolumen bei MicrobEnergy GmbH etwa dreimal so groß ist wie bei Krajete GmbH, ist der auf den Methanvolumenstrom bezogene Leistungsbedarf bei den Verfahrenskonzepten 3 und 4 etwa 10-mal größer.

*Tabelle 5-2: Bedarf an elektrischer Leistung (VK = Verfahrenskonzept entsprechend Kap. 4.1)*

| | MicrobEnergy GmbH | Krajete GmbH |
|---|---|---|
| **Strombedarf gesamt (bezogen auf erzeugtes Methan) in kWh/m³ SNG** | 1,8 (VK 1,2)<br>1,34 (VK 3)<br>1,19 (VK 4) | 0,4 (VK 3)<br>0,26 (VK 4)<br>0,32 (VK 5) |
| **Strombedarf Gaseinbringung und Rühren in kWh/m³ SNG** | 1,6 (VK 1, 2)<br>1,0 (VK 3, 4) | 0,1 (VK 3, 4)<br>0,05 (VK 5) |
| **in kW/m³ Reaktorvolumen** | 2,5 (VK 3,4) | 0,8 (VK 3, 4) |
| **Strombedarf Gasverdichtung Biogas/Schwachgas in kWh/m³ SNG** | 0 (VK 1,2)<br>0,3 (VK 3: 9 bar)<br>0,16 (VK 4: 9 bar) | 0,14 (VK 3: 4 bar)<br>0,06 (VK 4, 5: 4 bar) |
| **Strombedarf Gasverdichtung Produktgas in kWh/m³ SNG** | 0,2 (VK 1, 2: 16 bar)<br>0,04 (VK 3: 16 bar)<br>0,03 (VK 4: 16 bar) | 0,13 (VK 3: 16 bar)<br>0,07 (VK 4: 16 bar)<br>0,18 (VK 5: 70 bar) |
| **Strombedarf Kühlen in kWh/m³ SNG** | Nicht betrachtet | 0,03 kWh/m³ |

In den Verfahrenskonzepten 1 und 2 wird von MicrobEnergy GmbH eine Zweiphasenpumpe für die Gaseinbringung eingesetzt. Diese hat einen Energiebedarf von 0,4 kWh/m³ bezogen auf den eingebrachten Wasserstoff. Da dieser vollständig zu Methan umgesetzt wird, ist der SNG-bezogene Leistungsbedarf 1,6 kWh/m³.

Die Daten zeigen, dass die Gaseinbringung den größten Anteil am Energiebedarf der Prozessketten ausmacht. In den Verfahrenskonzepten 1 und 2 sind es 88 %. In VK 3/VK 4 77 % /86 % (MicrobEnergy GmbH) bzw. 25 % / 38 % (Krajete GmbH). Hier wird von den Unternehmen noch erhebliches Entwicklungspotential gesehen.

Einen weiteren relevanten Anteil macht die Gasverdichtung aus. Vor der Methanisierung wird nur das Kohlenstoffdioxid/Biogas verdichtet. Der Wasserstoff wird durch die Elektrolyse bereits unter Druck bereitgestellt. Die zu verdichtenden Volumenströme vor und nach der Methanisierung sind somit in Konzept 4 fast gleich groß. Für Verfahrenskonzept 3 wird mehr Gas verdichtet, da das Methan im Biogas mitverdichtet werden muss. Nach der Methanisierung wird das Produktgas auf die geforderten 16 bar bzw. 70 bar verdichtet. In Konzept 3 ist bei MicrobEnergy GmbH der Leistungsbedarf bezogen auf den Volumenstrom für die Verdichtung vor der Methanisierung auf 9 bar 0,16 kWh/m$^3$ und nach der Verdichtung 0,04 kWh/m$^3$ SNG. Krajete GmbH rechnet in Konzept 3 mit einer Leistung für die Verdichtung vor der Methanisierung auf 4 bar von 0,06 kWh/m$^3$ und von 0,13 kWh/m$^3$ für die Nachverdichtung auf 16 bar. Die für die gesamte Verdichtung benötigte Energie ist bei beiden Unternehmen vergleichbar (0,2 bzw. 0,19 kWh/m$^3$). Die unterschiedlichen Leistungsbedarfe vor und nach der Methanisierung für die Kompression sind auf die unterschiedlichen Betriebsdrücke zurückzuführen.

### 5.1.2 Entwicklungsstand und Up-Scaling

Alle untersuchten Verschaltungskonzepte haben sich im Labor- und kleineren Technikumsmaßstab bewährt und werden momentan im Pilot- oder Demonstrationsmaßstab getestet. Die bereits untersuchten Reaktorvolumina sind in Tabelle 5-3 gezeigt.

*Tabelle 5-3: Reaktorvolumina der Untersuchungen (VK = Verfahrenskonzept entsprechend Kap. 4)*

| | MicrobEnergy GmbH | Krajete GmbH |
|---|---|---|
| **Labormaßstab** | 5 l (VK 1)<br>10 l (VK 2) | 10 l (VK 3, 4) |
| **Pilotmaßstab** | 90 m³ (VK 1)<br>Faulturm der Kläranlage Schwandorf mit 1.500 m³ (VK 2)<br>1 m$^3$ (VK 3, 4) | - |

MicrobEnergy GmbH hat die bisherigen experimentellen Untersuchungen im Kubikmetermaßstab sowie an einer Kläranlage durchgeführt und die dabei gesammelten Erkenntnisse (z.B. zum Energiebedarf) ins Up-Scaling einfließen lassen. Die verwendeten Parameter für die Hochskalierung wurden geringfügig

optimistischer angenommen als in den bisher erreichten Ergebnissen, da eine weitere Steigerung der Effizienz während des Betriebes von Pilotanlagen zu erwarten ist.

Krajete GmbH hat ausführliche Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt. Die Technikumsphase wurde im Rahmen von Machbarkeits- und Engineering Studien eingeleitet. Hier wurden keine Reaktorgrößen genannt. Die Auslegungsdaten für die Methanbildung beziehen sich auf die Laborexperimente (1 und 10 l Maßstab). Die Kostenberechnungen erfolgten auf Basis der Kosten einer 100 kW Anlage.

Die tatsächliche Übertragbarkeit der angenommenen Methanbildungsraten und des Energiebedarfs auf technische Maßstäbe steht bei Krajete GmbH noch aus.

### 5.1.3 Wirkungsgrad und Prozessintegration

Der Wirkungsgrad der Power-to-Gas Prozesskette mit biologischer Methanisierung wird über eine Energiebilanz berechnet. Der Bilanzraum umfasst die Elektrolyse und die Methanisierung inklusive aller Apparate und Maschinen. Dies ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

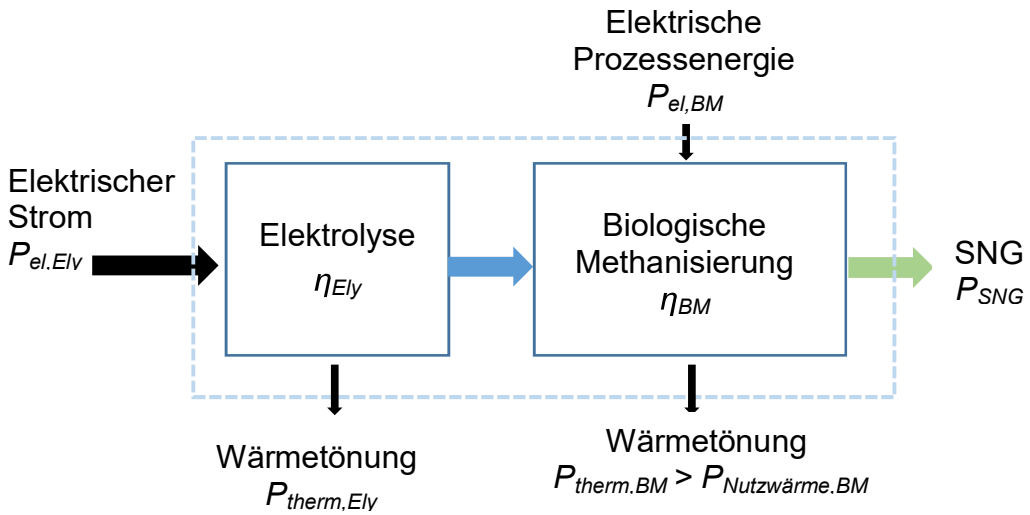



*Abbildung 5-2: Veranschaulichung der Wirkungsgradberechnungen*

Im Folgenden wird nur das SNG berücksichtigt, das durch die biologische Methanisierung entsteht. Die zusätzliche Methanerzeugung durch Biomasseabbau (Verfahrenskonzepte 1 und 2) wird ausgeklammert, ebenso wie die Biomassebildung. Dabei sind jedoch mögliche Beschränkungen durch Förderrichtlinien und/oder Gärrestentsorgung zu beachten. Ein offener Punkt ist hier auch noch die Gärrestverwertung in Anbetracht der verwendeten Nährlösung.

Der Wirkungsgrad der Elektrolyse wird mit 74 % (4,8 kWh/m$^3$ $H_2$) angenommen. Der thermodynamische Wirkungsgrad der biologischen Methanisierung liegt bei 78 % (bezogen auf den Brennwert).

Der Wirkungsgrad der P2G Prozesskette ohne Berücksichtigung von weiteren elektrischen oder thermischen Prozessenergien ist

$$\eta_{P2G} = \frac{P_{SNG}}{P_{el}} = \eta_{Ely}\eta_{BM} \tag{9}$$

und liegt damit bei 58 %.

Unter Berücksichtigung der benötigten elektrischen Prozessenergie PE für Gaseinbringung und Gasverdichtung berechnet sich der Wirkungsgrad als:

$$\eta_{P2G,PE} = \frac{P_{SNG}}{P_{el,Ely} + P_{el,BM}} = \frac{\eta_{Ely}\eta_{BM}P_{el,Ely}}{P_{el,Ely} + P_{el,BM}} \tag{10}$$

Wird noch die Prozessintegration mit z.B. der Biogasanlage berücksichtigt, d.h. die Nutzung der Wärmetönung für das Heizen der Fermenter, so stellt sich der Wirkungsgrad folgendermaßen dar:

$$\eta_{P2G,\mathrm{int}} = \frac{P_{SNG} + P_{Nutzwärme,BM}}{P_{el,Ely} + P_{el,BM}} \tag{11}$$

Von MicrobEnergy GmbH wurde die benötigte Wärme für die Fermenterbeheizung einer Biogasanlage, die 1.000 m$^3$/h Rohbiogas erzeugt zu 420 kW bestimmt. Dies entspricht der nutzbaren Wärme der Verfahrenskonzepte 1, 3 und 4 bei 5 MW SNG Erzeugungsleistung. In Konzept 2 ist der Wärmebedarf höher (1.430 kW), da in Kläranlagen viel Flüssigkeit erwärmt werden muss.

In den Verfahrenskonzepten 3 - 5 wird noch mehr Wärme frei, die bei 65 °C anfällt. Zusätzlich fallen die Wärmeströme an, die in der Elektrolyse erzeugt werden. Diese Wärme kann sinnvoll ausgekoppelt werden, beispielsweise um Gebäude zu heizen.

Mit dieser Wärmeauskopplung kann der Wirkungsgrad der P2G Prozesskette deutlich gesteigert werden. Es ist jedoch zu beachten, dass aufgrund des geringen Temperaturniveaus Abnehmer für diese Wärmeströme nur in Ausnahmefällen zu finden sind.

Der Wirkungsgrad ist im Folgenden mit den von Krajete GmbH und MicrobEnergy GmbH zur Verfügung gestellten Daten berechnet worden. Die Daten und die erzielten Wirkungsgrade sind in Tabelle 5-4 dargestellt.

Hier wird deutlich, dass der Wirkungsgrad durch den elektrischen Energiebedarf, aber vor allem auch durch die Wärmeintegration beeinflusst wird. Ohne die Berücksichtigung des Strombedarfs liegt der Wirkungsgrad $\eta_{P2G}$ bei 58 %, mit der

Berücksichtigung ist $\eta_{P2G,PE}$ = 53 % bis maximal 56 %. Da Verfahrenskonzept 1 einen sehr hohen Strombedarf für die Gaseinbringung hat, ist der Wirkungsgrad $\eta_{P2G,PE}$ mit 53 % relativ gering. Die Verfahrenskonzepte 3 und 4 haben einen niedrigeren Strombedarf, weshalb der Wirkungsgrad $\eta_{P2G,PE}$ mit 54 - 57 % höher ist als in Verfahrenskonzept 1.

Die von Krajete GmbH betrachteten Verfahrenskonzepte 3 und 4 mit niedrigerem Strombedarf haben 2 - 3 %-Punkte höhere Wirkungsgrade als die von MicrobEnergy GmbH betrachteten. Durch die geringere Wärmeintegration sind $\eta_{P2G,int}$ kleiner als in Konzept 2 und aus demselben Grund hat Konzept 5 den niedrigsten Wirkungsgrad.

*Tabelle 5-4: Energetische Kenngrößen für die Verfahrenskonzepte (ME: Microb-Energy GmbH, KR: Krajete GmbH)*

| **Verfahrens-konzept** | **1**<br>**5 MW** | **2**<br>**5 MW** | **3**<br>**5 MW** | **4**<br>**5 MW** | **5**<br>**2,5 bzw. 110 MW** |
|---|---|---|---|---|---|
| Strombedarf $P_{el,BM}$ in kW | 720 | 720 | 638 (ME)<br>196 (KR) | 544 (ME)<br>147 (KR) | 79 (2,5 MW)<br>859 (110 MW) |
| SNG in kW | 4.987 | 4.987 | 5.002(ME)<br>4.774 (KR) | 5244 (ME)<br>5.155 (KR) | 2.578 (2,5 MW)<br>113.420 (110 MW) |
| Nutzwärme in kW | 420 | 1.430 | 420 | 420 | - |
| Wirkungsgrad $\eta_{P2G,PE}$ in % | 53 | 53 | 54 (ME)<br>56 (KR) | 54 (ME)<br>57 (KR) | 57 (2,5 MW)<br>57 (110 MW) |
| Wirkungsgrad $\eta_{P2G,int}$ in % | 58 | 69 | 58 (ME)<br>61 (KR) | 59 (ME)<br>61 (KR) | 57 (2,5 MW)<br>57 (110 MW) |

Die Verfahrenskonzepte 1 - 4 bieten die prinzipielle Möglichkeit der Systemintegration mit der Biogaserzeugungs- und Aufbereitungsanlage. Die Abwärme der Methanisierungsreaktion kann für eine Beheizung der Fermenter verwendet werden. Diese benötigen Wärme auf dem zur Verfügung gestellten niedrigen Temperaturniveau (Fermentertemperatur 40 °C). In den Konzepten 1 und 2 wird die Wärme direkt im Fermenter erzeugt, für die Konzepte 3 und 4 müsste eine Verschaltung über Wärmetauscher erfolgen. Die Wärmenutzung in den Verfahrenskonzepten 1, 3 und 4 erhöht den Wirkungsgrad jeweils um 4 - 5 %-Punkte auf $\eta_{P2G,int}$ = 58 – 61%. In Konzept 2 ist der Strombedarf ähnlich groß wie im ersten, doch durch den großen Nutzwärmebedarf für die Klärschlammvorwärmung kann $\eta_{P2G,int}$ um 16 %-Punkte auf 69 % erhöht werden. Bei Verfahrenskonzept 5 bestehen keine Möglichkeiten zur Prozessintegration der entstehenden Wärme.

Ist eine weitere Wärmenutzung der Wärme ab 65 °C möglich, kann der Wirkungsgrad noch merklich gesteigert werden. Eine Wärmenutzung sollte somit ein wichtiger Parameter bei der Standortwahl sein. Allerdings ist eine weitere Wärmenutzung aufgrund des geringen Temperaturniveaus, vor allem bei den Verfahrenskonzepten 1 und 2, eher unwahrscheinlich. Wird Verfahrenskonzept 2 an einer Kläranlage eingesetzt, besteht zusätzlich die Möglichkeit, den bei der Elektrolyse erzeugten Sauerstoff in den aeroben Reinigungsstufen der Kläranlage zu verwenden.

### 5.1.4 Fazit

Bei beiden Unternehmen liegen fundierte Erkenntnisse zur biologischen Methanisierung im Labormaßstab vor. Die MicrobEnergy GmbH verfügt zusätzlich über Ergebnisse aus Versuchsanlagen im Pilotmaßstab. Diese zeigen, dass der Prozess stabil betrieben werden kann und robust auch gegen Spurengase ist. Das An- und Abfahrverhalten funktioniert nach derzeitigem Wissensstand flexibel und schnell.

Die Auslegungsdaten der Unternehmen, besonders die Methanbildungsrate und der elektrische Leistungsbedarf zur Gaseinbringung liegen relativ weit auseinander. Dies liegt für die Methanbildungsrate einerseits an den speziellen Reinkulturen der Krajete GmbH, die besonders leistungsfähig sind. Die Verfahrenstechnik spielt dabei ebenfalls eine große Rolle. Die von Krajete GmbH gemessenen Methanbildungsraten im 10 l Reaktor können somit auch auf eine besonders effektive Gaseinbringung im kleinen Maßstab zurückzuführen sein. Ob die hohen Bildungsraten auch in großen Anlagen, speziell auch bei dem angegeben Leistungsbedarf, gehalten werden können, muss noch gezeigt werden.

Ähnliches gilt für den elektrischen Leistungsbedarf der Gaseinbringung. Hier sind die Daten von MicrobEnergy GmbH an Pilotanlagen gemessen, während Krajete GmbH vom Labormaßstab hochskaliert hat. Die Werte von MicrobEnergy GmbH können sich mit fortschreitender technischer Entwicklung noch verbessern. Der tatsächliche Energiebedarf des Prozesses der Krajete GmbH muss sich noch im technischen Maßstab beweisen.

Die untersuchten Verfahrenskonzepte variieren im Wirkungsgrad nur bei Einbezug von Prozessenergiebedarf und Wärmeintegration.

Bei den Verfahrenskonzepten 1 und 2 ist die Möglichkeit einer Prozesshemmung der Biogasbildung durch den Wasserstoff nicht auszuschließen. Diese These wurde jedoch in aufwändigen Versuchsreihen von der MicrobEnergy GmbH widerlegt. Die Gaseinbringung ist in diesen Verfahrenskonzepten besonders energieaufwändig, da keine Begasungsrührer eingesetzt werden (hohe Viskosität, Faserstoffe), sondern eine Zweiphasenpumpe. Allerdings ist die Möglichkeit der In-Situ Wärmeintegration

gegeben, besonders bei Verfahrenskonzept 2, das einen hohen Wärmebedarf zur Klärschlamm-Vorwärmung aufweist.

Die Verfahrenskonzepte 3 bis 4 bieten ebenfalls die Möglichkeit einer Wärmeintegration (Wärmenutzung im Biogasfermenter). Die Verfahrenskonzepte 3 bis 5 haben niedrigere Wirkungsgrade als Verfahrenskonzept 2, bieten aber mehr Optionen zur Optimierung, da sie nicht auf die Prozessbedingungen der Biogaserzeugung festgelegt sind. Durch die zusätzliche Zugabe von Nährsalzen (für das Konzept von Krajete GmbH), den zusätzlichen Reaktor und die Reststoffproduktion (Biomasse) sind die Verfahrenskonzepte 3 bis 5 jedoch sowohl verfahrenstechnisch als auch ökonomisch aufwändiger als Verfahrenskonzepte 1 und 2 (siehe auch Kapitel 5.3).

Die Wirkungsgrade der Verfahrenskonzepte 3 und 4 liegen durch den niedrigeren Strombedarf der Gaseinbringung mit ≈ 60 % leicht höher als für Verfahrenskonzept 1 mit 58 %. Den höchsten Wirkungsgrad weist das Konzept 2 mit 68 % auf, da ein hoher Nutzwärmebedarf für die Klärschlammvorwärmung besteht.

Je mehr der freiwerdenden Wärme (auch aus der Elektrolyse) genutzt werden kann, desto höher ist der Wirkungsgrad der P2G-Prozesskette mit biologischer Methanisierung. Allerdings sind die Nutzungsmöglichkeiten bei dem geringen Temperaturniveau gering.

## 5.2 Vergleich der biologischen und der katalytischen $CO_2$-Methanisierung

Die biologische Methanisierung soll in diesem Abschnitt auch im Vergleich zur herkömmlichen katalytischen $CO_2$-Methanisierung betrachtet werden. Prozesseigenschaften von katalytischer und von biologischer Methanisierung sind in Tabelle 5-5 aufgeführt. Auf die wichtigsten Punkte wird im Folgenden einzeln eingegangen. Die Daten zur katalytischen Methanisierung sind aus dem DVGW-Projekt „G 3-01-12: Technoökonomische Studie / P2G“ übernommen.

*Tabelle 5-5: Vergleich biologische und katalytische Methanisierung*

| | **Biologische Methanisierung** | **Katalytische Methanisierung** |
|---|---|---|
| Katalysator | Enzyme der Mikroorgansimen | meist Ni-basiert |
| Reaktor<br>Betriebsweise | Rührkessel<br>isotherm | Festbett, Wirbelbett, Blasensäule, Waben<br>adiabat, isotherm, polytrop |
| Temperatur | 40 - 70 °C | 300 - 550 °C |
| Druck | > 1 bar (hier > 4 bar) | > 10 bar |
| Entwicklungsstand | Labor/Pilot | Kommerziell (Festbett-Methanisierung) |
| *GHSV* in $h^{-1}$ | < 110 | 500 - 5.000 |
| Limitierung der Reaktionsrate | Gas-flüssig Stofftransport bzw. $c_{MO}$ | Festbett: Kinetik<br>Blasensäule: Gas-flüssig Stofftransport |
| Erzeugung einspeisefähiges Gas ($y_{CH4,max}$ > 95 mol-%) | möglich | möglich |
| Toleranz gegenüber Spurenstoffen (z. B. Schwefelverbindungen, Siloxane) | hoch | gering (Festbett) |
| Lastwechselverhalten | flexibel | mäßig flexibel (adiabates Festbett) |
| Strombedarf Methanisierung in kWh/$m^3$ SNG (Einspeisedruck 16 bar) | 0,4 - 1,8 | < 0,4 |
| Hilfsstoffe | Nährstoffe (Krajete GmbH), Pufferlösung | (Katalysator) |
| Nutzung der Reaktionswärme | bedingt möglich (z.B. zur Heizung der Biogasfermenter) | Sehr gut möglich (z.B. zur Deckung Strombedarfs und zur $CO_2$-Abscheidung) |

### 5.2.1 Leistungsfähigkeit der Reaktoren

Die katalytische Methanisierung von Kohlenstoffdioxid im Festbett kann bei deutlich höheren GHSV-Werten (Festbett und katalytische Waben 2.000 - 5.000 $h^{-1}$, Dreiphasen-Methanisierung 500 - 1000 $h^{-1}$) ablaufen als die biologische Methanisierung (< 110 $h^{-1}$).

Das liegt in erster Linie an der höheren Prozesstemperatur von 300 bis 550 °C im Gegensatz zu 40 bis 70 °C bei der biologischen Methanisierung und der damit verbundenen höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings ist der Umsatz der Festbettmethanisierung durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert. Um

eine zu starke Erwärmung des Festbettes und damit eine Katalysatorschädigung zu vermeiden, wird mitunter auch eine Teilrückführung angewandt. Festbettreaktoren bestehen zudem meist aus mehreren in Reihe geschalteten Reaktoren (meist 2 - 6) mit Zwischenkühlung, wobei die Austrittstemperatur aus der letzten Stufe so niedrig sein muss, dass der gewünschte Umsatz thermodynamisch möglich ist.

Bei katalytischen Dreiphasenreaktoren kann dagegen wie bei der biologischen Methanisierung eine Stofftransportlimitierung auftreten, weshalb die erreichte GHSV in diesen Systemen niedriger liegt.

Die katalytischen Verfahren haben allesamt einen niedrigeren Strombedarf als die biologischen. Auch die katalytische Dreiphasen-Methanisierung in einer Blasensäule zeigt einen geringeren Strombedarf als die biologische Methanisierung im gerührten System. Bei der Dreiphasen-Methanisierung im Blasensäulenreaktor ist kein Rührer notwendig, die Gasdispergierung erfolgt über Gasverteiler am Boden der Kolonne. Dies ist möglich durch einen deutlich besseren Stofftransport bei der Dreiphasen-Methanisierung. Die erhöhte Temperatur erhöht die $H_2$-Löslichkeit im Wärmeträgeröl, den Stofftransportkoeffizienten und die Phasengrenzfläche (durch Senkung der Viskosität und der Oberflächenspannung).

### 5.2.2 Prozessstabilität und Flexibilität

In der biologischen Methanisierung, speziell in den Verfahrenskonzepten 3 bis 5, die in separaten Reaktoren ablaufen, stellt die Prozessstabilität nach derzeitigem Stand kein Problem dar. Ein Umkippen des Prozesses oder eine Infektion durch Fremdorganismen wurde bisher nicht berichtet.

Nebenkomponenten wie schwefelhaltige Gase (z.B. $H_2S$) haben laut Krajete GmbH und MicrobEnergy GmbH in für Biogas üblichen Bereichen keinen negativen Effekt auf die biologische Methanisierung.

Die integrierte Methanisierung in eine Biogas- oder Kläranlage (Verfahrenskonzept 1 und 2) könnte laut Literatur zu Hemmungen bei der Biogasbildung führen [12]. MicrobEnergy GmbH stellte bei den bisherigen Untersuchungen keine signifikante Prozesshemmung fest.

Die bei der katalytischen Methanisierung verwendeten Katalysatoren werden durch Katalysatorgifte wie z.B. schwefel- oder siloxanhaltige Komponenten deaktiviert. Diese müssen daher vorher weitestgehend entfernt werden.

Krajete GmbH konnte experimentell in einem Laborreaktor nachweisen, dass ein sofortiger Lastwechsel von 100 % auf 0 % realisiert werden kann und dass ein Wiederanfahren auch nach Stillstandzeiten von 560 h (23 d) problemlos möglich ist.

Adiabate Festbettreaktoren für die $CO_2$-Methanisierung haben nach derzeitigem Stand aufgrund der Anlagenregelung eine Mindestlast von 40 %. Der Lastwechsel

kann sehr schnell erfolgen, allerdings ist auch hier die Anlagenregelung und nicht die Methanisierung selbst limitierend.

Die katalytische Dreiphasen-Methanisierung kann in einem weiteren Bereich geregelt werden. Hier werden Mindestlasten von < 20 % erreicht. Deutlich kleine Mindestlasten (< 10 %) sind denkbar, aber bisher nicht nachgewiesen. Die Lastwechselrate ist wiederum lediglich von der Anlagenregelung abhängig.

Die biologische Methanisierung ist robuster gegenüber Spurenstoffen als die katalytische Methanisierung. Die biologische Methanisierung ist zudem flexibel, da sie in einem weiteren Lastbereich geregelt werden kann.

### 5.2.3 Entwicklungsstand

Die biologische Methanisierung ist im Labor- und kleineren Technikumsmaßstab untersucht. Erste Anlagen im Pilot- und Demonstrationsanlagenmaßstab befinden sich im Bau. Erfahrungen aus kommerziell betriebenen Anlagen werden 2015 erwartet.

Die thermochemische Festbettmethanisierung ist kommerziell erhältlich. Die Dreiphasen-Methanisierung ist im Labormaßstab erprobt, eine Technikumsanlage wird derzeit geplant.

### 5.2.4 Wirkungsgrad und Prozessintegration

Der chemische Wirkungsgrad (ohne Berücksichtigung der Prozessenergie) ist für biologische und katalytische Methanisierung gleich (58 %).

Die Power-to-Gas Prozesskette mit biologischer Methanisierung hat, wie im vorigen Kapitel dargestellt, je nach Verfahrenskonzept und mit Prozessintegration der Nutzwärme einen energetischen Gesamtwirkungsgrad von $\eta_{P2G,int}$ = 57 - 68 %.

Bei der katalytischen Methanisierung liegt die erzeugte Wärme auf einem deutlich höheren Temperaturniveau vor (mind. 300 °C), auf dem sie vielfältig genutzt werden kann. In einem Power-to-Gas Konzept, das im Projekt G 1 03 12 untersucht wurde, wurde eine Biogasanlage mit einer katalytischen Methanisierung gekoppelt (entsprechend Verfahrenskonzept 3). Bei einer SNG Leistung von 5,2 MW konnten von der Abwärme 71 kW für die Reinigung mit Aktivkohle und 500 kW für die Aminwäsche (Regenerierung von DEA bei 160 °C) verwendet werden. Weiterhin kann ein Teil der Abwärme (650 kW) über eine Dampfturbine in elektrische Energie umgewandelt werden, welche den integrierten Verbrauchern, wie z.B. Pumpen und Verdichter, zugeführt wird. Weitere 420 kW aus der Elektrolyse werden verwendet, um den Fermenter auf der Betriebstemperatur zu halten. Es werden zudem 82 kW elektrische Energie benötigt, um das Rohgas vor und das Produktgas nach der Methanisierung (16 bar) zu verdichten (Werte aus G 1 03 12). Es ergibt sich für dieses Beispiel ein Wirkungsgrad von 76 %. Ein Power-to-Gas Konzept mit

katalytischer Methanisierung hat somit bei geeigneter Prozessintegration einen deutlich höheren energetischen Wirkungsgrad als ein Konzept mit biologischer Methanisierung. Das ist vor allem auf die geringeren Nutzungsmöglichkeiten der auf niedrigem Temperaturniveau freiwerdenden Wärme der biologischen Methanisierung sowie auf die notwendige elektrische Leistung für die Gaseinbringung zurückzuführen.

### 5.2.5 Fazit

Die biologische Methanisierung stellt sich nach den bisherigen Betrachtungen als robuster gegen Gasunreinheiten dar als die katalytische Methanisierung und ist zudem sehr flexibel.

Die katalytische Methanisierung bietet dagegen bessere Möglichkeiten die entstehende Abwärme zu nutzen. Durch das hohe Temperaturniveau der Abwärme ist u.a. eine Stromerzeugung möglich über die der Eigenstrombedarf gedeckt werden kann. Zudem kann die Wärme in der Gasaufbereitung der Biogasanlage genutzt werden. Der Wirkungsgrad einer Power-to-Gas Prozesskette mit katalytischer Methanisierung und geeigneter Prozessintegration liegt bei 76 % oder höher, während mit biologischer Methanisierung durch Wärmeintegration maximal 68 %, bei externer biologischer Methanisierung hingegen < 61 % Wirkungsgrad erzielt werden. Eine verstärkte Wärmenutzung, beispielsweise auch der Elektrolysewärme, kann den Wirkungsgrad beider Verfahren noch erhöhen.

## 5.3 Ökonomische Betrachtung

Die Verfahrenskonzepte der biologischen Methanisierung wurden von den Unternehmen auch ökonomisch analysiert. Dafür wurden u.a. die spezifische Investition und die spezifischen Erzeugungskosten von SNG als Bewertungsgrößen berechnet.

### 5.3.1 Spezifischer Investitionsaufwand

Die von MicrobEnergy GmbH veranschlagten Investitionsaufwände für die untersuchten Verfahrenskonzepte sind in Abbildung 5-3 gezeigt. Zum Vergleich sind die spezifischen Investitionsaufwände sowie die Aufteilung der Investitionssumme der Krajete GmbH in Abbildung 5-4 gezeigt. Die Verteilung der Investitionssumme ist demnach bei beiden Unternehmen ähnlich. MicrobEnergy GmbH schlägt jedoch mit 75 - 80 % den Maschinen und Apparaten einen größeren Anteil zu als Krajete GmbH mit 65 %.

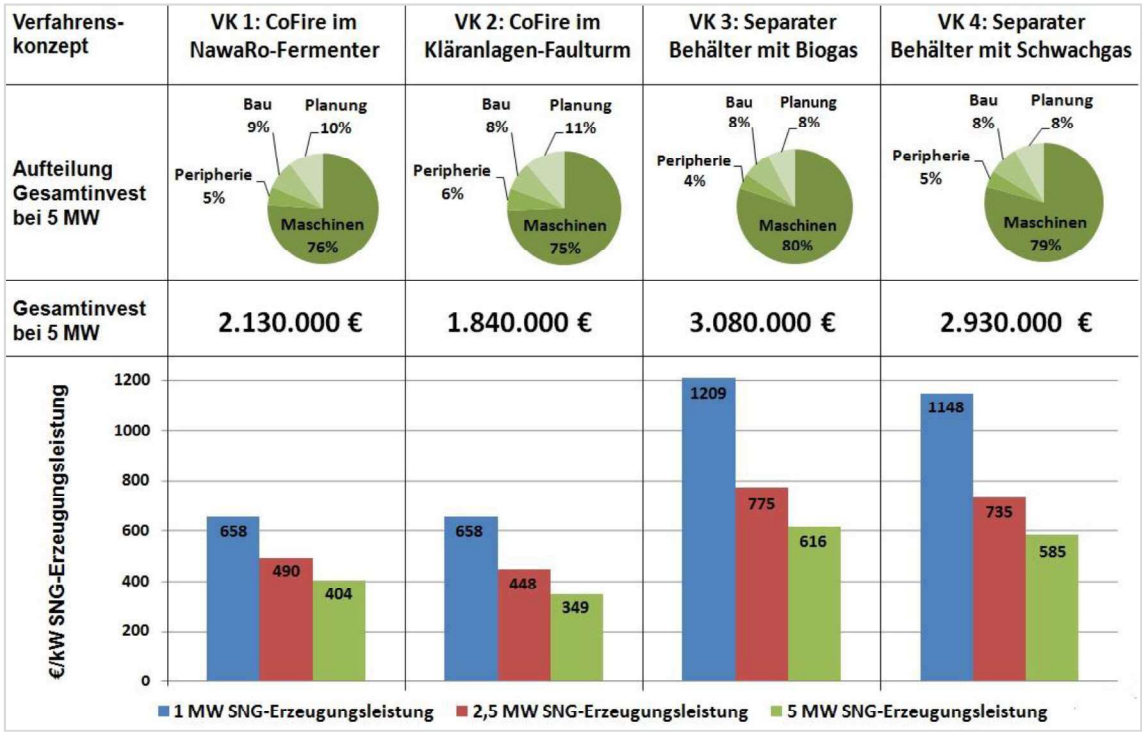



*Abbildung 5-3: Investitionsaufwand (ohne $H_2$-Bereitstellung) für die von MicrobEnergy GmbH untersuchten Verfahrenskonzepte für eine SNG-Erzeugungsleistung von 5 MW sowie der spezifische Investitionsaufwand in Abhängigkeit von der Anlagengröße. Erwartungsgemäß nehmen die spezifischen Kosten bei steigender Anlagengröße ab. Die Konzepte 1 und 2 sind spezifisch günstiger, da der Biogasfermenter als Reaktor für die biologische Methanisierung dient.*

Um einen Vergleich zu vereinfachen, sind in Tabelle 5-6 nochmals exemplarisch die Werte für eine Anlagengröße von 2,5 MW SNG Leistung dargestellt. Darüber hinaus sind auch die spezifischen SNG Erzeugungskosten für die Verfahrenskonzepte gezeigt. Dabei sind Stromkosten von 5 ct/kWh berücksichtigt sowie eine jährliche Betriebsdauer von 3.000 VLS. Investitionen für die Elektrolyse bzw. Wasserstofferzeugungskosten wurden nicht berücksichtigt.

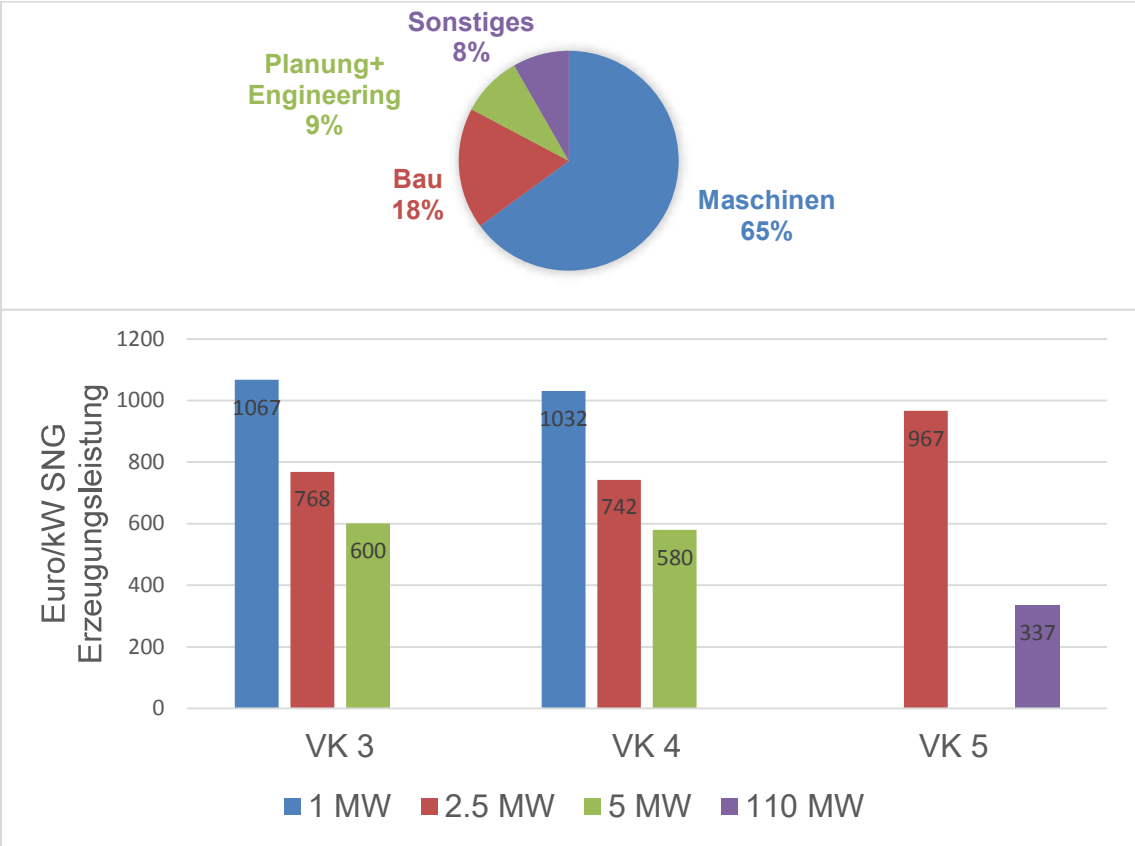



*Abbildung 5-4: Spezifischer Investitionsaufwand (ohne $H_2$-Bereitstellung) für die von Krajete GmbH untersuchten Verfahrenskonzepte in Abhängigkeit von der Anlagengröße sowie Aufteilung des Investitionsaufwands einer Anlage des Konzeptes 3 mit 5 MW SNG-Leistung. Die spezifischen SNG-Kosten nehmen wieder mit zunehmender Anlagengröße ab. Die Kosten werden im Wesentlichen von den Maschinen verursacht.*

*Tabelle 5-6: Investitionsaufwand und spezifische Erzeugungskosten der Verfahrenskonzepte für die Anlagengröße 2,5 MW und 3.000 VLS. Investitionsaufwand für die Elektrolyse und Wasserstofferzeugungskosten sind nicht berücksichtigt. Die Strombezugskosten sind 5 ct/kWh.*

| **Verfahrenskonzept** | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Investition in k€** | 1.225 | 1.120 | 1.940 (ME)<br>1.921 (KR) | 1.838 (ME)<br>1.856 (KR) | 2.416 |
| **Spezifische Erzeugungskosten (ohne $H_2$) in ct/kWh** | 3,4 | 3,2 | 4,9 (ME)<br>4,8 (KR) | 4,6 (ME)<br>4,6 (KR) | 5,8 |

Es wird deutlich, dass sowohl der Investitionsaufwand als auch die Erzeugungskosten der Unternehmen trotz der unterschiedlichen Annahmen zur Reaktorleistung in einem ähnlichen Bereich liegen.

Bei VK 3 und einer Anlagengröße von 5 MW ist die Investitionssumme bei beiden Unternehmen etwa 3 Mio. €. Die von MicrobEnergy GmbH ausgelegten Reaktoren

sind in diesem Fall etwa dreifach so groß wie die von Krajete GmbH ausgelegten Reaktoren. Die Anlageninvestitionen sind jedoch nur um 20 % höher angenommen. Die positive Auswirkung der höheren Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen (kleine Reaktoren) scheint sich durch den höheren Aufwand der Erhaltung (Vorlage und Einbringung der Nährlösungen) wieder zu verringern.

Die in-situ-Methanisierung (Verfahrenskonzepte 1 und 2) ist etwas günstiger als die Verfahrenskonzepte 3 - 5, da hier die Fermenter der Biogasanlage oder Kläranlage genutzt werden, was den Investitionsaufwand verringert. Verfahrenskonzept 5 hat höhere Investitionskosten, da in diesem Fall eine Gasaufbereitung extra gebaut werden muss. In den Verfahrenskonzepten 1 – 4 wird die Gasaufbereitung der Biogasanlage genutzt und ist nicht in den Investitionskosten berücksichtigt.

### 5.3.2 Spezifische SNG-Erzeugungskosten ohne Berücksichtigung der Wasserstoffbereitstellung

Die spezifischen SNG-Erzeugungskosten wurden von den Unternehmen nach den in Kapitel 4.2.2 angegebenen Rahmenbedingungen berechnet. Im Folgenden wird die Sensitivität der spezifischen SNG-Erzeugungskosten hinsichtlich der Parameter Strompreis, Volllaststundenzahl und SNG-Erzeugungsleistung aufgezeigt.

Der Einfluss des Strompreises auf die SNG-Erzeugungskosten (ohne $H_2$) ist im Vergleich zu dessen Einfluss auf die $H_2$-Bereitstellung eher gering. Eine Preissteigerung von 0 auf 11 ct/kWh verursacht etwa 1 ct/kWh erhöhte SNG-Erzeugungskosten. Für die Elektrolyse spielt der Strompreis eine deutlich größere Rolle, wie bereits in Abbildung 4-6 deutlich wurde. Hier bewirkt dieselbe Strompreiserhöhung fast eine Verdopplung der Wasserstofferzeugungskosten. Der Strombezugspreis für die im Folgenden gezeigten Untersuchungen liegt bei 5 ct/kWh.

Die Anzahl der Volllaststunden hat erwartungsgemäß einen hohen Einfluss auf die Erzeugungskosten. Dies wird in Abbildung 5-5 für 2,5 MW SNG-Erzeugungsleistung deutlich. Je länger die Anlage jährlich beim angegebenen (festen) Strompreis betrieben werden kann, desto kleiner fallen die spezifischen SNG-Erzeugungskosten aus. Da der Power-to-Gas Prozess als Stromspeichertechnologie angelegt ist, wird der Betrieb bei 8.400 VLS vermutlich kaum angewandt werden. Auch der konstante Strompreis von 5 ct/kWh ist nicht für 8.400 VLS realisierbar. Realistischer erscheint die optimierte Betriebsweise mit 3.000 VLS. Die in-situ Verfahrenskonzepte 1 und 2 sind wiederum etwas günstiger als die externen Reaktoren in den Verfahrens-konzepten 3 – 5. Dies liegt an dem niedrigeren Investitionsaufwand. Aus demselben Grund ist Verfahrenskonzept 5 teuer.

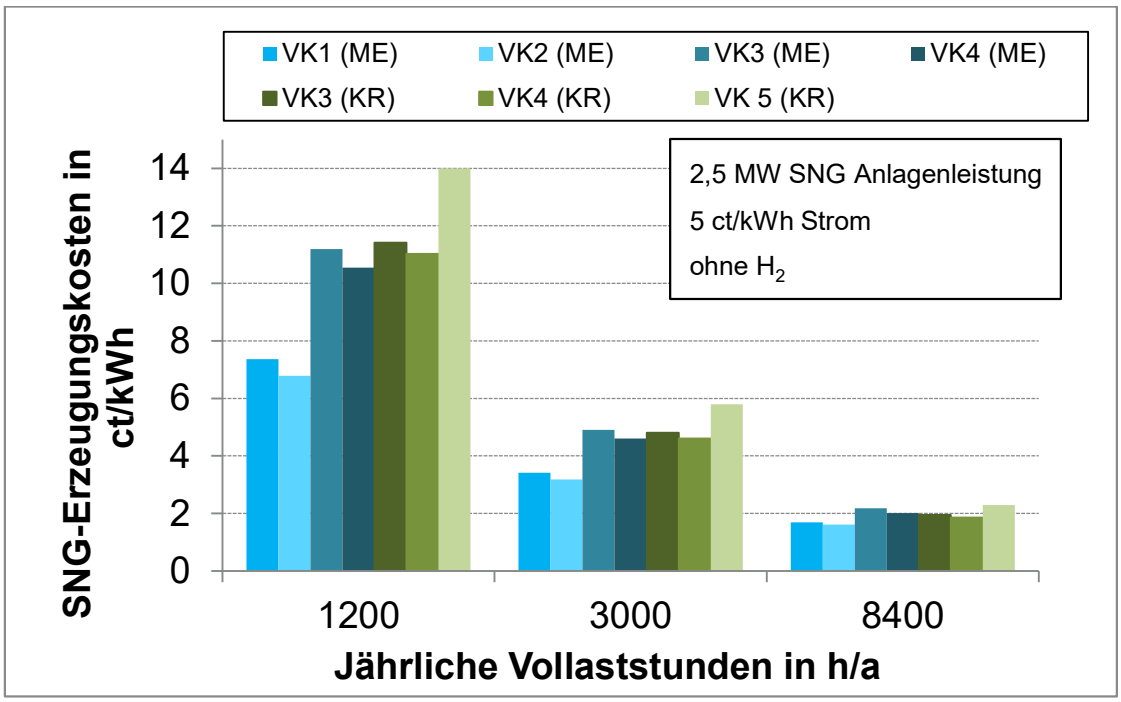



*Abbildung 5-5: SNG-Erzeugungskosten der Verfahrenskonzepte bei 2,5 MW SNG-Erzeugungsleistung, Strompreis von 5 Ct/kWh (ohne $H_2$-Erzeugungskosten). Durch eine Erhöhung der Volllaststunden von 1200 auf 3000 können die Erzeugungskosten deutlich gesenkt werden. Des Weiteren wird deutlich, dass die Angaben von MicrobEnergy und Krajete für die Konzepte 3 und 4 ähnlich sind.*

Weiterhin hat die Leistungsgröße einen großen Einfluss auf die SNG-Erzeugungskosten. Dies ist in Abbildung 5-6 für 3.000 VLS gezeigt.

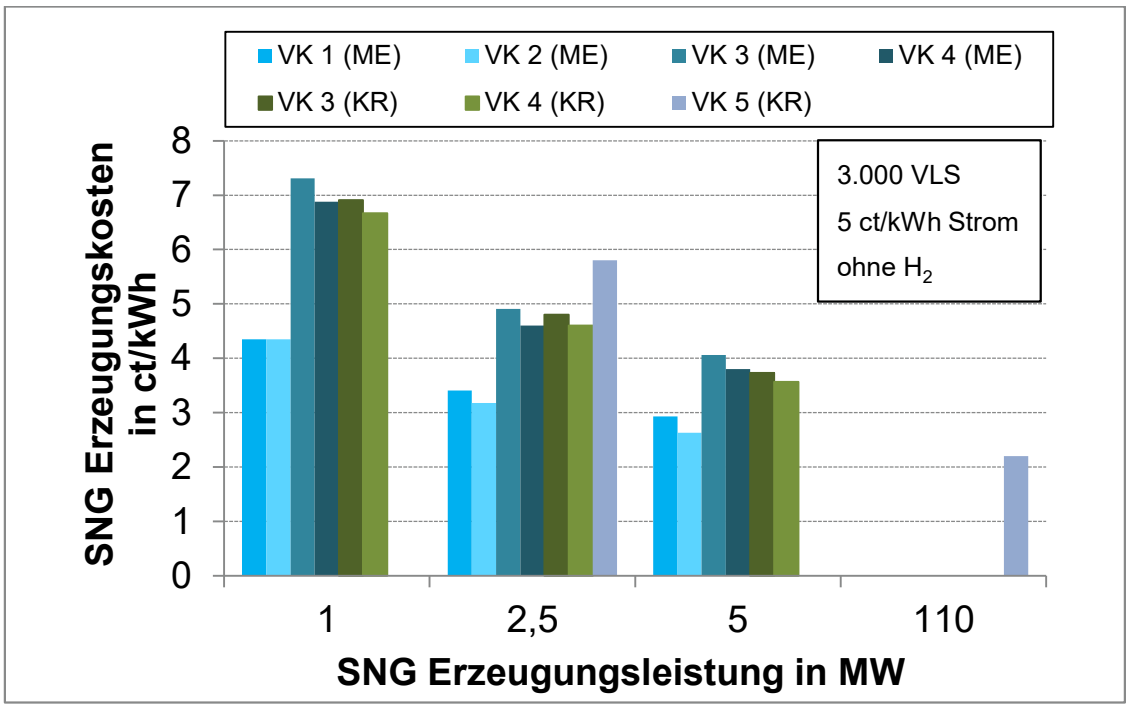



*Abbildung 5-6: SNG-Erzeugungskosten der Verfahrenskonzepte für unterschiedliche Anlagengrößen bei 3.000 VLS (ohne $H_2$-Kosten). Es wird wieder deutlich, dass die spezifischen Kosten mit steigender Anlagengröße abnehmen, wobei der Effekt ab 2,5 MW SNG Leistung gering wird.*

Deutlich wird, dass die SNG-Erzeugungskosten mit steigender SNG-Erzeugungsleistung sinken. Zu bemerken ist jedoch, dass insbesondere bei größeren Anlagen die Degression über die Größe abnimmt. Zwischen 1 und 2,5 MW sinken die SNG Erzeugungskosten für alle VK um etwa 30 % (Leistung steigt um Faktor 2,5). Zwischen 2,5 und 5 MW sinken die SNG-Erzeugungskosten etwas weniger um etwa 20 % (Leistung steigt um Faktor 2). Die SNG-Erzeugungskosten für VK 5 sinken zwischen 2,5 und 110 MW jedoch nur um 60 % obwohl eine 44-fache Leistungssteigerung vorliegt. Dies verringert den Scale-Up Effekt. Die Verteilung, dass die Verfahrenskonzepte 1 und 2 bei gleichen Bedingungen etwas günstiger sind als die Verfahrenskonzepte 3, 4 und 5, bleibt bestehen.

### 5.3.3 Spezifische SNG-Erzeugungskosten unter Berücksichtigung der Wasserstoffbereitstellung

Die Erzeugungskosten des Wasserstoffs wurden bereits in Abbildung 4-6 dargestellt. Sie variieren je nach Anlagengröße, Volllaststunden und Strompreis zwischen 65 ct/kWh (1 MW, 1.200 VLS, Strompreis 11ct/kWh) und 3 ct/kWh (110 MW, 8.000 VLS, Strompreis 0 ct/kWh).

Der spezifische Investitionsaufwand für Verfahrenskonzept 2 samt Elektrolyse ist in Abbildung 5-7 dargestellt. Der spezifische Investitionsaufwand der Elektrolyse wurde aus dem Projekt G 1/03/12 „Techno-ökonomische Studie von Power-to-Gas Konzepten“ übernommen und ist eine Projektion auf das Jahr 2020.

Die Kosten der Elektrolyse bzw. Wasserstoffbereitstellung sind somit durchweg deutlich höher als die SNG-Erzeugungskosten ohne Wasserstoff. In Abbildung 5-8 ist für die Konzepte 4 und 5 (110 MW) die Verteilung der SNG-Erzeugungskosten auf Methanisierung und Wasserstoffbereitstellung dargestellt. Die Methanisierung hat einen Anteil von 13 - 19 % an den SNG-Erzeugungskosten der Power-to-Gas Prozesskette. Der Rest entfällt auf die Wasserstoffbereitstellung.

Dieses Verhalten gilt für alle Verfahrenskonzepte. Hierauf wird im folgenden Kapitel nochmals eingegangen. Für die verschiedenen Verfahrenskonzepte macht die Methanisierung zwischen 10 und 30 % der SNG-Erzeugungskosten aus.

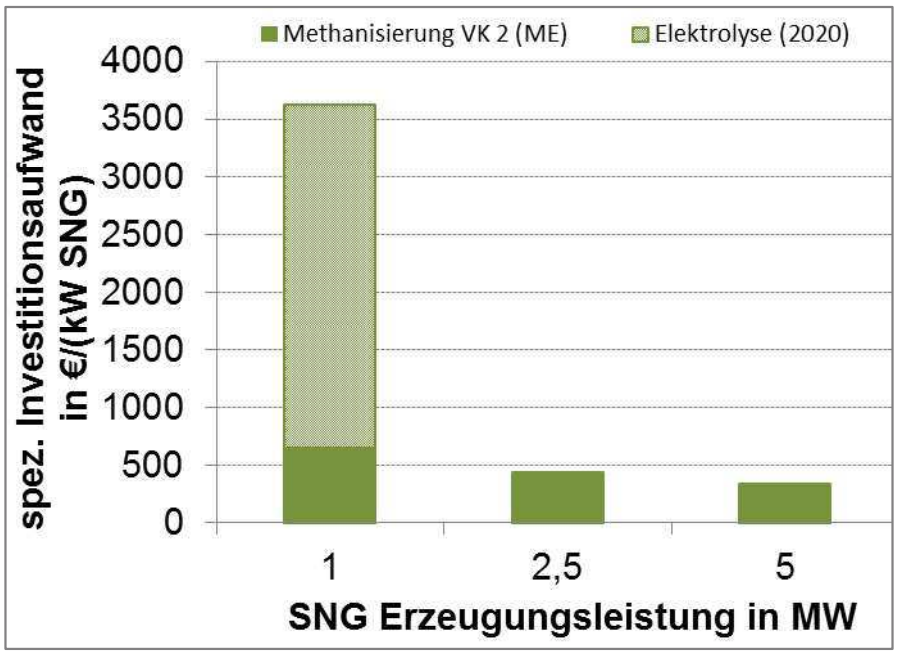



*Abbildung 5-7: Spezifischer Investitionsaufwand von Elektrolyse und biologischer Methanisierung. Am Beispiel der 1 MW-Anlage wird deutlich, dass die Kosten für $H_2$ die Gesamtkosten dominieren.*

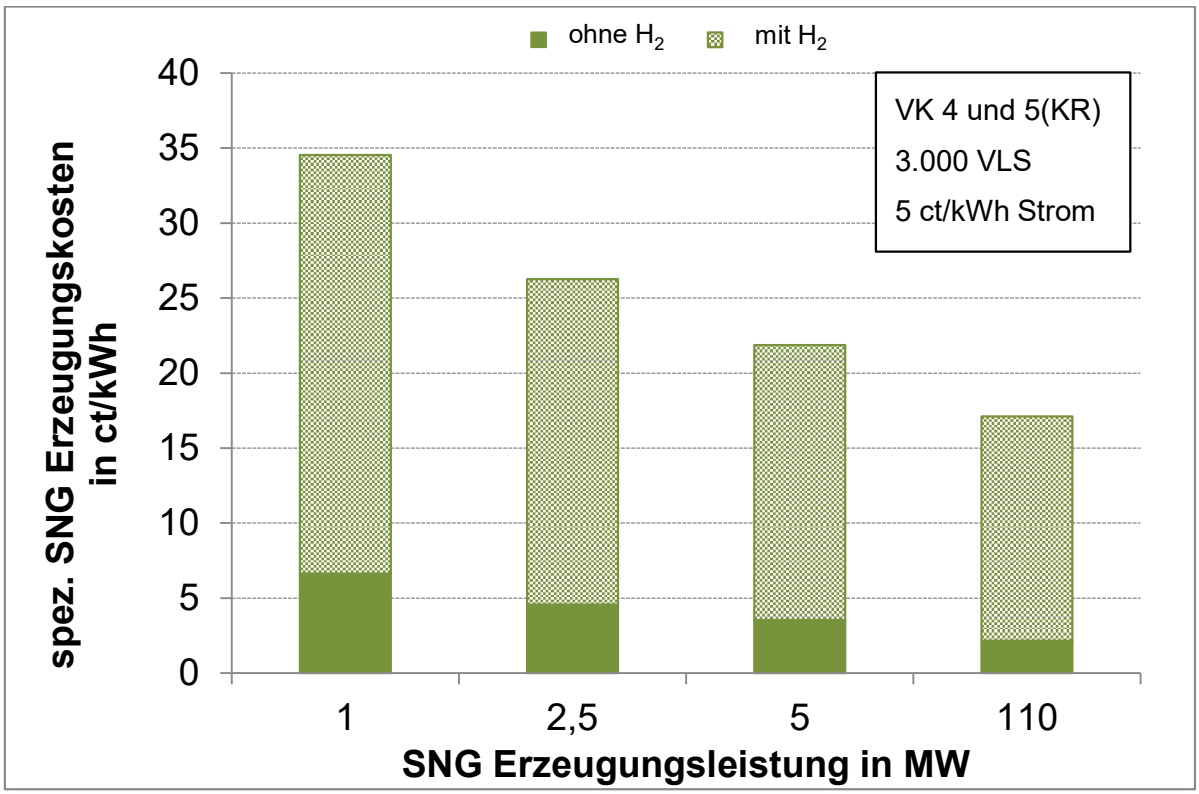



*Abbildung 5-8: SNG-Erzeugungskosten von den Verfahrenskonzepten 4 und 5 (SNG Erzeugungsleistung 110 MW) mit und ohne Wasserstoffbezug (3.000 Volllaststunden, Strombezug 5 ct/kWh). Der Wasserstoffbezug ist der Hautkostenfaktor. Insgesamt sind die SNG-Kosten im Vergleich zu Biogas oder gar Erdgas noch nicht konkurrenzfähig.*

### 5.3.4 Spezifische SNG-Erzeugungskosten unter Berücksichtigung der Wasserstoffbereitstellung und umfangreicher Prozessintegration

Die in Kapitel 5.1.3 definierten Varianten der Prozessintegration wurden auch hier betrachtet. Diese umfassen die Nutzung der freiwerdenden Wärme für die Heizung der Biogasreaktoren (420 kW) sowie eine weitere Auskopplung von Wärmeströmen, deren Temperaturniveau über 60 °C liegt. Die Verwertung des bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoffs bietet eine weitere Möglichkeit, die Kosten zu senken. Für die Prozessintegration wurden keine zusätzlichen Investitionen im Vergleich zur ursprünglichen Anlage angesetzt. Für die Wärmeintegration und -auskopplung werden jeweils 4 ct/kWh und für die Sauerstoffnutzung 7 ct/m³ angesetzt.

Wie sich die verschiedenen Möglichkeiten der Prozessintegration auf die SNG-Erzeugungskosten der Power-to-Gas Prozesskette auswirken, ist in Abbildung 5-9 dargestellt.

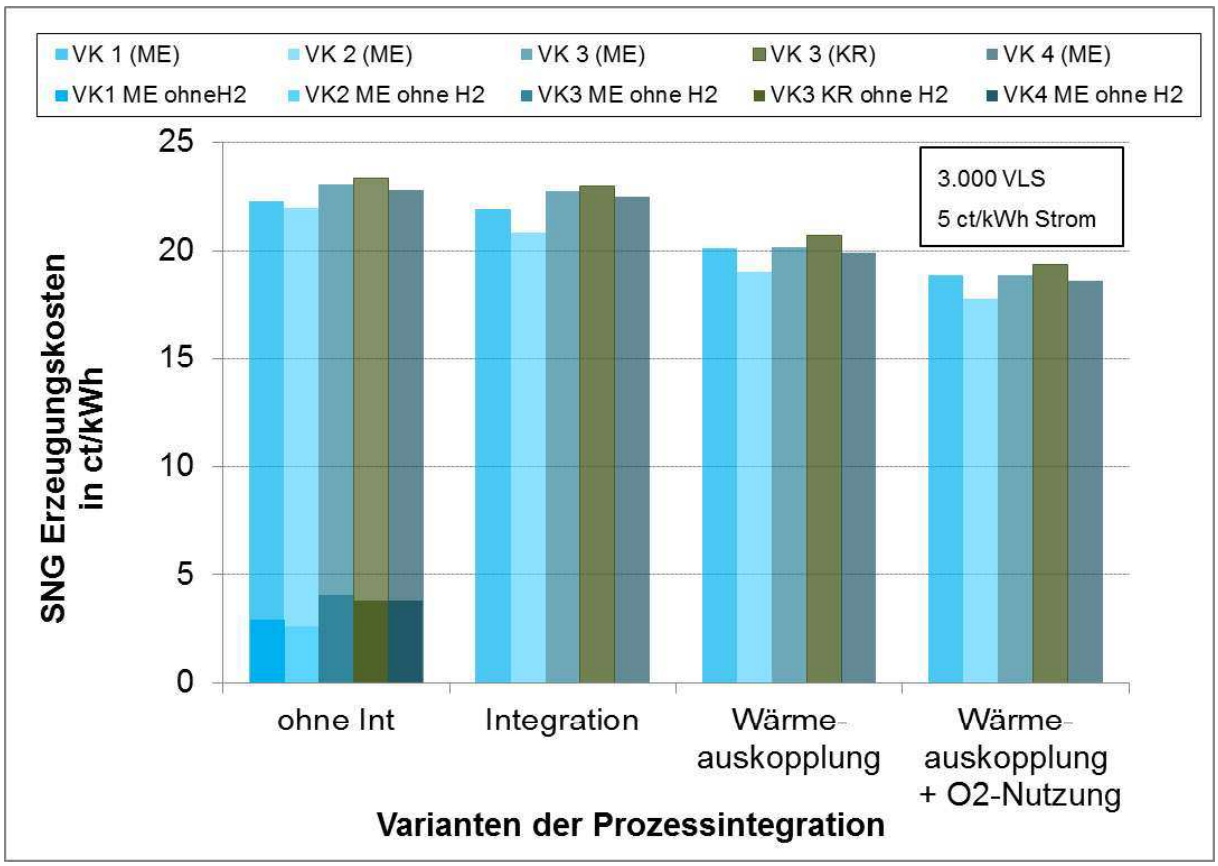



*Abbildung 5-9: SNG-Erzeugungskosten je nach Prozessintegration (5 MW Anlagen). Es wird deutlich, dass die SNG-Erzeugungskosten durch Wärmeintegration und durch $O_2$-Nutzung nur geringfügig gesenkt werden können.*

Wird die freiwerdende Wärme (Temperaturniveau über 60 °C) ebenso genutzt wie der entstehende Sauerstoff, können die Erzeugungskosten um 15 - 18 % gesenkt werden.

### 5.3.5 Ökonomischer Vergleich der biologischen und der katalytischen Methanisierung

Im Folgenden werden die Kosten der biologischen Methanisierung den Kosten einer katalytischen Methanisierung (KM) gegenübergestellt. Die katalytische Methanisierung wird in zwei Verfahrenskonzepten betrachtet. Zum einen die Anbindung an eine Biogasanlage in der Leistungsgröße 5 MW (SNG Leistung der Methanisierung). Zum anderen die Anbindung an eine Biomassevergasungsanlage in den Leistungsgrößen 5, 30 und 110 MW SNG-Erzeugung. Die Daten sind dem Projekt G 3-01-12: „Technoökonomische Studie von PtG-Konzepten“ entnommen.

In der Investitionskalkulation für die katalytische Methanisierung ist zusätzlich eine Dampfturbine zur Stromerzeugung berücksichtigt. Der Anteil der Investitionen für Maschinen und Apparate in der biologischen Methanisierung liegt bei 65 - 80 %. Bei der katalytischen Methanisierung machen diese Investitionen mit etwa 70 % der Gesamtinvestitionen ebenfalls den größten Anteil aus.

Der spezifische Investitionsaufwand (bezogen auf SNG) für die biologische und für die katalytische Methanisierung ist in Abbildung 5-10 für verschiedene SNG-Leistungsgrößen gezeigt. Die Elektrolyse ist hier nicht miteinbezogen. Der Investitionsaufwand liegt für die katalytische und für die biologische Methanisierung in einem ähnlichen Bereich. Beide Verfahren zeigen eine Reduktion mit steigender SNG-Anlagenleistung. In der Leistungsgröße 5 MW hat die biologische Methanisierung mit VK 2 den niedrigsten Investitionsaufwand. Die in-situ Methanisierung an Kläranlagen ist aufgrund der typischen Größe von Kläranlagen aber nur für kleinere Anlagengrößen (maximal 5 MW) möglich. Bei größeren Anlagen scheint die katalytische Methanisierung mit einem niedrigeren spezifischen Investitionsaufwand verbunden zu sein als die biologische Variante.

In Abbildung 5-11 sind die SNG Erzeugungskosten bei 3.000 VLS und 5 ct/kWh Stromkosten gegenübergestellt. Die Wärmeintegration sowie die Eigenstromerzeugung sind hier nicht berücksichtigt. Die Erzeugungskosten beider Verfahrenstypen liegen in einem sehr ähnlichen Bereich. Die katalytische Methanisierung an einer Vergasungsanlage hat bei 5 MW Anlagenleistung die niedrigsten Erzeugungskosten. Für den Anwendungsfall an einer Biogasanlage (5 MW) weist die in-situ biologische Methanisierung leichte Vorteile gegenüber der katalytischen auf, während die externe biologische Methanisierung teurer ist. Bei großen Anlagengrößen (110 MW) ist die katalytische Methanisierung günstiger als die biologische Methanisierung.

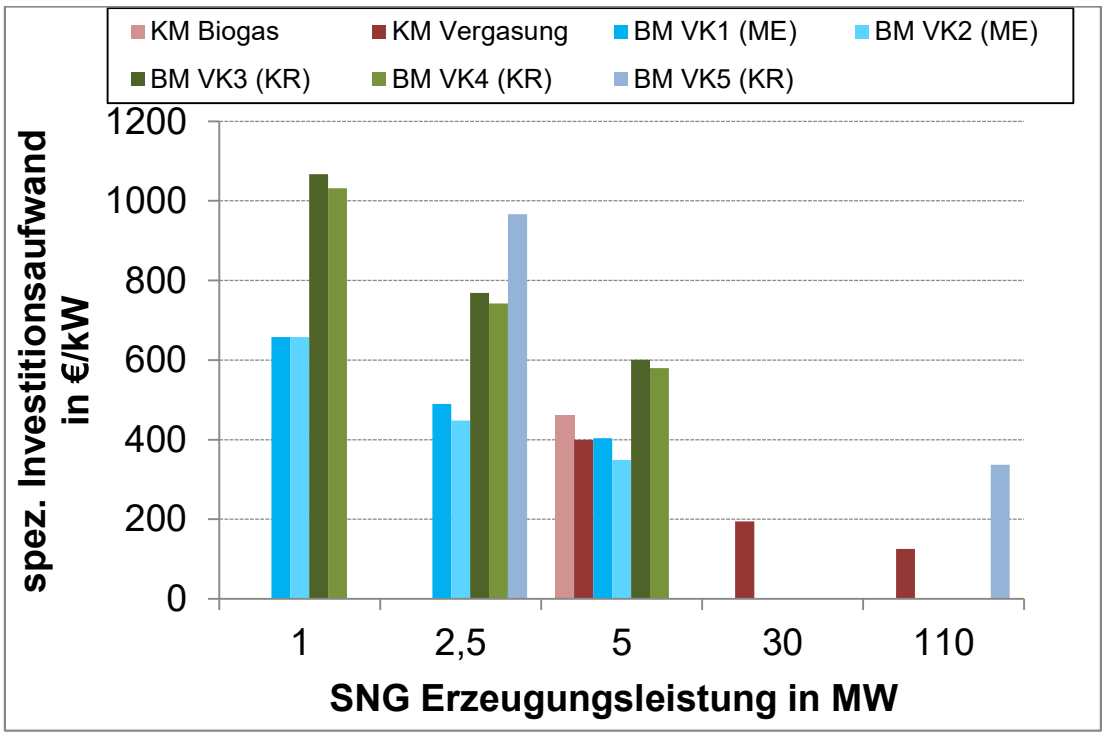



*Abbildung 5-10: Spezifischer Investitionsaufwand bezogen auf die SNG- Erzeugungsleistung der biologischen und katalytischen Methanisierung. Die katalytische Methanisierung ist etwas günstiger als die externe biologische Methanisierung (Verfahrenskonzepte 3 - 5), aber etwas teurer als die in-situ Varianten (Verfahrenskonzepte 1 und 2).*

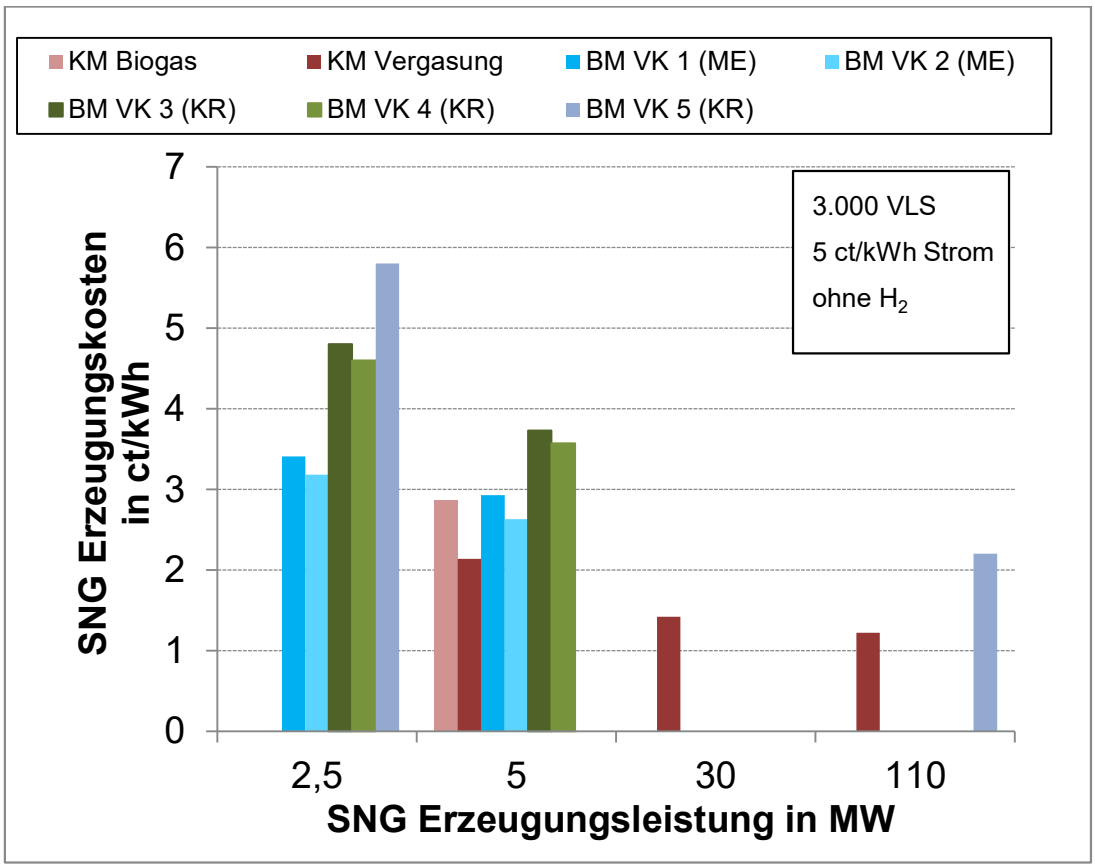



*Abbildung 5-11: Spezifische SNG-Erzeugungskosten bei 3.000 VLS, 5 ct/kWh (ohne Wasserstoffbereitstellung). Die katalytische Methanisierung ist auch bei den SNG Erzeugungskosten günstiger als die externe biologische Methanisierung (Verfahrenskonzepte 3 - 5).*

In den bisher gezeigten Berechnungen waren die Elektrolyse sowie die Prozessintegration nicht berücksichtigt. In Abbildung 5-12 sind die SNG Erzeugungskosten für die gesamte Power-to-Gas Prozesskette mit Prozessintegration gezeigt. In der Kostenberechnung für Verfahrenskonzept 2 ist die Wärmeintegration in eine Kläranlage sowie die Sauerstoffnutzung in der Kläranlage miteinbezogen. Für die biologische Methanisierung in Verfahrenskonzept 4 ist die Wärmeintegration in die Biogasanlage (420 kW) berücksichtigt. Für die katalytische Methanisierung sind die Eigenstromerzeugung und die Wärmeintegration der Hochtemperaturwärme (>100 °C) berücksichtigt.

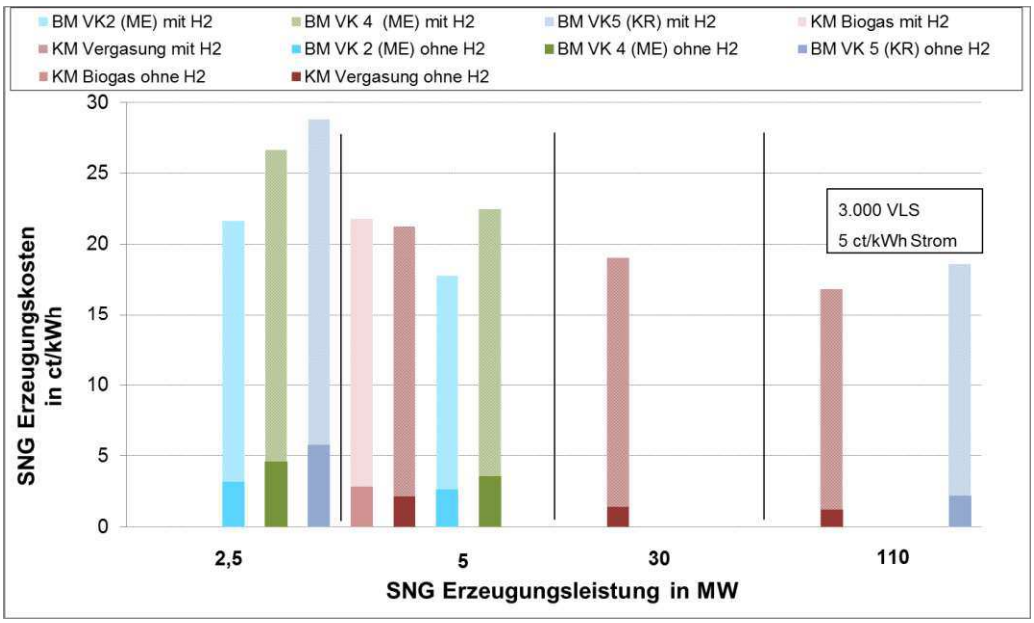



*Abbildung 5-12: SNG-Erzeugungskosten der PtG-Prozesskette mit Prozessintegration (BM: Biologische Methanisierung, KM: Katalytische Methanisierung, KR: Krajete GmbH, ME: MicrobEnergy GmbH). Die Kosten für die $H_2$-Bereitstellung dominieren die SNG-Erzeugungskosten. Die Verfahrenskonzepte 3 und 4 sind hinsichtlich SNG-Kosten etwa gleich, daher wird nur Konzept 4 angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und aus Mangel an Daten werden nicht alle Verfahrenskonzepte für alle Anlagengrößen gezeigt.*

In dieser Betrachtung ist für die Leistungsgröße 5 MW die Integration des Power-to-Gas Prozesses mit biologischer Methanisierung an einer Kläranlage der günstigste Fall. Für große Anlagen (110 MW) ist eine Power-to-Gas Prozesskette mit katalytischer Methanisierung günstigster als die biologische Methanisierung, die in dieser Größenordnung kaum eine Prozessintegration ermöglicht.

# 6 Ausblick

Aus den innerhalb des Projektes gesammelten Erfahrungen und Erkenntnissen lässt sich festhalten, dass die biologische Methanisierung ein vielversprechendes Verfahren für den Einsatz in der Power-to-Gas Prozesskette ist.

Besonders die Integrationsmöglichkeit in bestehende Biogas- oder Kläranlagen, aber auch die Robustheit und Flexibilität machen das Verfahren gerade für kleinere Anlagen (Größenordnung von Biogas- und Kläranlagen) interessant.

Vor allem die Flexibilität im Bezug auf die Betriebsweise der biologischen Methanisierung ermöglicht es, in einem sich wandelnden Energiesystem, sehr wertvolle Netzdienstleistungen zu erbringen. Durch die Transformation von Überschussstrom in Speichergas ist somit auch eine saisonale Speicherung von bereits produzierter Energie hervorragend möglich.

Ein weiteres zukünftiges Anwendungsfeld des Verfahrens der biologischen Methanisierung, könnte auch der Bereich Biokraftstoffproduktion sein. Gerade im Hinblick auf die 2015 anstehende Umstellung der Berechnungsmethode bei Biokraftstoffen von Mengenquote auf THG-Minderungspotenzial im Zuge der Decarbonisierung, wäre es möglich, mittels biologischer Methanisierung Biomethan als Biokraftstoff mit sehr hohem THG-Minderungswerten zu produzieren.

Gleichfalls könnten Stadtwerke bzw. Betreiber von Kläranlagen durch Installation einer (biologischen) Power-to-Gas Anlage in Kombination mit einer Erdgastankstelle ihre kommunale Flotte mit grünem Kraftstoff betreiben.
Es besteht jedoch noch Entwicklungsbedarf für die Auslegung von kommerziell betriebenen Anlagen, speziell für die $H_2$-Einbringung. Neue Reaktorkonzepte in der externen biologischen Methanisierung sollten weiterverfolgt werden, um die dort möglichen Verbesserungen umzusetzen. Weiterhin bedarf es Pilot- und Demonstrationsanlagen, um weitere praxisrelevante Betriebserfahrungen zu sammeln.

# 7 Literatur

[1] Fischer, F.; Lieske, R.; Winzer, K.: Biologische Gasreaktionen. I. Mitteilung: die Umsetzung des Kohlenoxyds. Biochem Zeitschr. 236 (1931), S. 247 - 267.

[2] Fischer, F.; Lieske, R.; Winzer, K.: Biologische Gasreaktionen. II: Über die Bildung von Essigsäure bei der biologischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Kohlensäure mit Wasserstoff zu Methan. Biochem. Zeitschr. 245 (1932), S. 2 - 12.

[3] Bryant, M. P.: Microbial methane production - theoretical aspects, Journal of Animal Science 48 (1) (1979), S.193 - 201

[4] Stephenson, M.: The chemistry of bacteria, Annu. Rev. Biochem (1933). S:485 - 502

[5] Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. VCH, Weinheim, 1996

[6] Daniels,L. , Sparling, R. and Sprott, G. D.: The bioenergetics of methanogenesis, Biochimica et Biophysica Acta, 768 (1984) 113 - 163

[7] Thauer, R. K.; Jungermann, K.; Decker, K.: Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria. Bacteriol Rev. 41 ( 1977) 1, S. 100 - 180

[8] Söhngen N. L.: Het ontstaan en verdwijnen av waterstof en methan, Dissertation, Universität Delft, 1906

[9] Wise, D. L.; Cooney, C. L.; Augenstein, D. C.: Biomethanation: Anaerobic Fermentation of $CO_2$, $H_2$, and CO to Methane. Biotechnology and Bioengineering 10 (1978), S. 1153 - 1172

[10] Barik, S., Vega, J. L., Clausen, E. C., Gaddy J. L.: Biological Conversion of Coal Gas to Methane, Scientific Note, Applied Biochemistry and Biotechnology 18 (1)(1988), S. 379 - 392

[11] Klasson, K. T., Elmore, B. B., Vega, J. L., Ackerson, M. D. , Clausen, E. C. and Gaddy, J. L.: Biological Production of Liquid and Gaseous Fuels from Synthesis Gas, Applied Biochemistry and Biotechnology 2 (4/25) (1990), S. 857-873

[12] Guiot, Serge R., Cimpoia, R. and Carayon, G.: Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas, Environ. Sci. Technol. 45 (2011), 2006 - 2012

[13] Luo, G., Johansson, S., Boe, K. Xie, L., Zhou, Q. , Angelidaki, I.: Simultaneous Hydrogen Utilization and In Situ Biogas Upgrading in an Anaerobic Reactor, Biotechnology and Bioengineering 109 (4) (2012), S. 1088 - 1094

[14] Peillex, J.-P., Fardeau , M.-L., Boussand , R. Navarro, J.-M. ,and Belaich, J.-P.: Growth of Methanococcus thermolithotrophicus in batch and continuous culture on $H_2$ and $CO_2$: influence of agitation, Appl Microbiol Biotechnol 29 (1988), S. 560 – 564

[15] De Poorter,L., Geerts, W. J. and Keltjens, Jan T. : Coupling of Methanothermobacter thermautotrophicus Methane Formation and Growth in Fed-Batch and Continuous Cultures under Different $H_2$ Gassing Regimens, Applied and environmental microbiology 73(3) (2007), S. 740 -.749

[16] S. Rittmann, A. Seifert, C. Herwig: Quantitative analysis of media dilution rate effects on Methanothermobacter marburgensis grown in continuous culture on $H_2$ and $CO_2$, Biomass and Bioenergy 36 (2012) S. 293 – 301

[17] Strevett, K. A.; Vieth, R.- F.; Grasso, D.: Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics. The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal 58 (1995) 1, S. 71 - 79.

[18] Nishimura, N., Kitaura, S., Mimura, A,. and Takahara, D Y.: Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on $H_2$-$CO_2$ under pressurized conditions, Journal of fermentation and bioengeneering 73 (6)( 1992), S. 477-480

[19] Tsao, J.-H. , Kaneshiro, S. M., Yu, S. and Clark, D. S.: Continuous Culture of Methanococcus jannaschii, an Extremely Thermophilic Methanogen, Biotechnology and Bioengineering, 43(1994), S. 258 - 261

[20] Seifert , A.H., .Rittmann , S., Bernacchi, S. and Herwig C.: Method for assessing the impact of emission gasses on physiology and productivity in biological methanogenesis, Bioresource Technology 136 (2013) S.747 - 751

[21] Batstone, D. J. ; Keller, J. ; Angelidaki, I. ; Kalyuzhnyi, S. V. ; Pavlostathis, S. G. ; Rozzi, A. ; Sanders, W. T. M. ; Siegrist, H. ; Vavilin, V. A.: The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Water Science and Technology 45 (10) (2002), S. 65 – 73

[22] Batstone, D. J.; Keller, J.; Angelidaki, I.; Kalyuzhnyi, S. V.; Pavlostathis, S. G.; Rozzi, A.; Sanders, W T M; Siegrist, H.; Vavilin, V. A.: Aerobic digestion model no. 1, IWA, London, 2002

[23] Siegrist, H.; Vogt, D.; Garcia-Heras, J. L.; Gujer, W.: Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion. Environ. Sci. Technol. 36 (5) (2002), S. 1113-1123

[24] Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R.: Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. In: Chemical Reviews 77 (2) (1977), S. 219{262

[25] Crovetto, R.: Evaluation of Solubility Data of the System $CO_2$-$H_2O$ from 273 K to the Critical Point of Water. J. Phys. Chem. Ref. Data 20 (1991) 3,S. 575-589

[26] Schill, N. A., Liu, J.-S., von Stockar, U.: Thermodynamic Analysis of Growth of Methanobacterium thermoautotrophicum, Biotechnology and bioengineering, 64 (1) (1999), S.74 - 81

[27] Schill, W. M. van Gulik, D. Voisard, and U. von Stockar: Continuous Cultures Limited by a Gaseous Substrate: Development of a Simple, Unstructured Mathematical Model and Experimental Verification with *Methanobacterium Thermoautotrophicum,* Biotechnology and Bioengineering 51 (1996), S. 645 - 658

[28] S. G. Pavlostathis and E. Giraldo-Gomez: Kinetics of anaerobic treatment, Wat. Sci. Tech. 24 (8)(1991) S. 35 - 59,

[29] Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R.: Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. Chemical Reviews 77 (2) (1977), S. 219-262

[30] Bernhardt, G., Disteche, A., Jaenicke, R., Koch, B., Lüdemann H.-D. and Stetter, K.-O.: Effect of carbon dioxide and hydrostatic pressure on the pH of culture media and the growth of methanogens at elevated temperature, Appl Microbiol Biotechnol 28 (1988), S.176 - 181

[31] Ko , C.W. , Vega , J.L., Clausen E.C. and Gaddy, J.L.:Effect of high pressure on an co-culture for the production of methane from coal synthesis gas, Chemical Engineering Communications 77(1)(1989),S. 155 - 169

[32] Grasso, D. Strevett, K. and Fisher, R.: Uncoupling mass transfer limitations of gaseous substrates in microbial systems, The Chemical Engineering Journal 59 (1995), S. 195 - 204

[33] Pauss, A., Andre, G., Perrier, M. and Guiot, S. R.: Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process, Applied and environmental microbiology (1990), S. 1636 - 1644

[34] Jud, G, Schneider, K., and Bachofen, R.: The role of hydrogen mass transfer for the growth kinetics of Methanobacterium thermoautotrophicum in batch and chemostat cultures, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 19 (1997), S. 246 - 251

[35] Jee, H.S., Yano, T., Nishio, N. and Nagai,S.: Biomethanation of $H_2$ and $C0_2$ by Methanobacterium thermoautotrophicum in Membrane and Ceramic Bioreactors, J. Ferment. Technol 65 (4)(1987),S. 413-418

[36] Jee, H.S., Nishio, N, and Nagai,S.: $CH_4$ production from $H_2$ and $CO_2$ by methanobacterium thermoautotrophicum cells fixed on hollow fibers, Biotechnology Letters 10 (4) (1988), S.243 - 248

[37] Yano, T., Aoki, K., and NAGAI,S.: Kinetics of $CH_4$ Production from $H_2$ and $CO_2$ in a Hollow Fiber Reactor by Plug Flow Reaction Model, Journal of fermentation and bioengineering 71 (3) (1991),S. 203 - 205.

[38] Ju, D-H., Shin, J.-H., Lee, H.-K., Kong, S.-H., Kim, J.-Il, Sang, B.-I.: Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (Hf–MBfR), Desalination 234 (2008) S. 409 - 415

[39] Jee, H.S., Nishio, N, and Nagai,S.: Continuous $CH_4$ Production from $H_2$ and $CO_2$ by Methanobacterium thermoautotrophicum in a Fixed-Bed Reactor, J. Ferment. Technol. 66 (2) (1988), S. 235 - 238.

[40] Bugante E. C., Shimomura, Y. Tanaka, T., Taniguchi, M. and Oi, S.: 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) (1989),S. 419-421

[41] Burkhardt, M. Busch, G.: Methanation of hydrogen and carbon dioxide, Applied Energy 111 (2013), S. 74 - 79

[42] Kimmel, D. E., Klasson, K. T. , Clausen, E. C. and Gaddy, J. L.: Performance of Trickle-Bed Bioreactors for Converting Synthesis Gas to Methane. Applied Biochemistry and Biotechnology 28/29 (1991),S. 457 - 469

[43] Vega, J.L. , Clausen E.C. and Gaddy, J.L., Design of Bioreactors for Coal Synthesis Gas Fermentations, Resources, Conservation and Recycling, 3 (1990), S. 149 - 160

[44] Klasson, K.T., Ackerson, M.D., Clausen E.C. and Gaddy, J.L: Bioreactors for synthesis gas fermentations, Resources, Conservation and Recycling 5 (1991) S.145 - 165

[45] Klasson, K.T., Ackerson, M.D., Clausen E.C. and Gaddy, J.L: Bioconversion of synthesis gas into liquid or gaseous fuels, Enzyme Microb. Technol 14 (1992) S.602 – 608

[46] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) (Hrsg.): Ergebnisse des Biogasmessprogramms II. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Gülzow, 2010

[47] Wonneberger, A.-M.; Graf, F.; Lemmer, A.; Reimert, R.: Zweistufige Druckfermentation – Ein innovatives, optimiertes Verfahren für die Erzeugung von Biogas zur Netzeinspeisung, GWF Gas/Erdgas 152 (2011) 6, S. 370 - 377

# 8 Symbolverzeichnis

| Größe | Bezeichnung | Einheit |
|---|---|---|
| $c_{MO}$ | Mikroorganismenkonzentration | g/l |
| $c_{H2}$ | Wasserstoffkonzentration | mol/l |
| *COD* | Chemischer Sauerstoffbedarf (chemical oxygen demand) | g /l |
| *GHSV* | Gas hourly space velocity | 1/h |
| $H_{k,j}$ | Wirkungsgrad der Umwandlung von k nach j | |
| $\Delta_R H^0$ | (Standard-) Reaktionsenthalpie | kJ/mol |
| $H_{i,lm}$ | Henrykoeffizient von Gas i im Lösemittel lm | MPa |
| $k_m$ | maximale spezifische Substrataufnahmerate | (mol $CO_2$)/ (g Biomasse h) |
| $K_S$ | Affinitätskonstante | mol/l |
| $M_i$ | Molare Masse der Komponente i | g/mol |
| $r_{VR}$ | Reaktorbezogene Methanbildungsrate | l (NTP)/(l h) |
| $r_{VR}$ | Mikroorganismus spezifische Methanbildungsrate | l (NTP)/(g h) |
| $R$ | Universelle Gaskonstant (8,314 J/(mol K)) | J/(mol K) |
| $p_i$ | Partialdruck des Gases i | bar |
| $p_0$ | Normdruck (p = 1,01315 bar) | bar |
| $P_{el}$ | Elektrische Leistung | W |
| $T_0$ | Normtemperatur (T = 0°C) | °C |
| $\dot{V}$ | Volumenstrom | $m^3/h$ |
| $V_R$ | Reaktorvolumen | m³ |
| $y_i$ | Stoffmengenanteil des Gases *i* | - |
| $Y_{X,CO2}$ | Biomasseausbeute | (g Biomasse)/(mol $CO_2$) |
| $X_i$ | Umsatz der Komponente i | - |
| $\mu_{max}$ | maximale Wachstumsrate | 1/h |
| $\rho_i$ | Dichte der Komponente i | kg/m³ |

# 9 Anhang

28.11.12

## Lastenheft

## „Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten“

### 1. Hintergrund

Die Nutzung der Erdgasinfrastruktur zur Speicherung und Verteilung von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen stellt eine innovative Möglichkeit zur Konvergenz der Strom- und Gasnetze dar. Im Rahmen der DVGW-Innovationsoffensive „Gastechnologie“ werden daher verschiedene PtG-Pfade technologisch und systemanalytisch untersucht. Neben der in Grenzen möglichen direkten Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz wird auch die Erzeugung von synthetischem Erdgas (SNG) in Betracht gezogen. Einerseits wird die katalytische Methanisierung mit CO und $CO_2$ als Kohlenstoffquellen berücksichtigt, andererseits soll auch das Potenzial der biologischen Methanisierung untersucht werden, die gerade bei kleineren Anlagengrößen Vorteile erwarten lässt. Derzeit werden zwei grundsätzliche Verfahrenskonzepte bei der biologischen Methanisierung verfolgt. Zum einen wird eine in-situ-Methanisierung innerhalb von konventionellen Biogasanlagen bzw. Fermenters untersucht. Zum anderen werden Verfahren mit speziellen Reinkulturen in separaten Reaktoren angedacht. Beide Pfade befinden sich momentan in der Entwicklungsphase und sollen in der geplanten Studie Berücksichtigung finden.

### 2. Zielsetzung

Gegenstand dieses Lastenheftes sind Ausarbeitungen zu verfahrenstechnischen Fragestellungen und damit verbundene Kosten, die im Rahmen einer techno-ökonomischen Studie zum Einsatz der biologischen Methanisierung bei PtG-Konzepten erörtert werden sollen. Primäres Ziel ist es, verschiedene Verfahrenskonzepte technologisch und kostenmäßig zu bewerten und deren Potenzial abzuschätzen. Im Einzelnen sind vom Auftragnehmer die in Kap. 4 näher spezifizierten Aspekte in Zusammenarbeit mit dem Projektkoordinator zu bearbeiten.

### 3. Ablauf

Die Studie wird von einer DVGW-Forschungseinrichtung in Abstimmung mit dem DVGW-Koordinierungsausschuss „PtG“ im Rahmen eines DVGW-Forschungsvorhabens erstellt. Der Abschlussbericht der Studie wird auf der

Homepage der DVGW-Innovationsoffensive „Gastechnologie“ (www.dvgw-innovation.de) veröffentlicht. Sensible Daten müssen nicht veröffentlicht werden bzw. können indirekt dargestellt werden.

Für die Bereitstellung der zu erarbeitenden Daten sollen mehrere Akteure, die auf dem Gebiet der biologischen Methanisierung arbeiten eingebunden werden. Das Projekt soll eine Laufzeit von 8 Monaten haben und voraussichtlich im Februar 2013 gestartet werden. Für die Erarbeitung der unter Kap. 4 dargestellten Daten ist ein Zeitraum von 5 Monaten vorgesehen. Die Bereitstellung der relevanten Daten und der Abschlussdokumentation sind mit dem Projektkoordinator abzustimmen.

Von den Interessenten ist bis zum **Mi. 12.12.2012** ein schriftliches Pauschalangebot abzugeben, das sämtliche Kosten für Personal, Reisen und Sonstiges enthält. Falls vom Auftragnehmer die in Kap. 4 genannten Untersuchungsgegenstände nicht umfassend bearbeitet werden können oder zusätzliche, nicht aufgeführte Daten eingebracht werden sollen, sind die vorgesehenen Änderungen im Angebot detailliert auszuführen. Kosten für experimentelle Untersuchungen werden nicht erstattet.

## 4. Untersuchungsgegenstand

### a. Vorstellung des Verfahrens und bisherige Erfahrungen

Vom Auftragnehmer sind die verfahrenstechnischen Grundlagen seines Verfahrens zur biologischen Methanisierung darzulegen. Insbesondere der strukturelle Aufbau des Reaktors, die notwendige Peripherie und die wichtigsten Betriebsparameter, inklusive deren Sensitivität, sind zu beschreiben. In Tab. 1 ist eine Auswahl an relevanten Parametern aufgeführt, zu denen konkrete Aussagen zu treffen sind. Weiterhin sind die bisherigen Erfahrungen aus Versuchsreihen und Projekten, die weiteren notwendigen Entwicklungsschritte und der Zeithorizont für die Kommerzialisierung bzw. Markteinführung aufzuzeigen. Hierbei soll insbesondere auch auf bereits realisierte sowie geplante Pilot- und Demonstrationsprojekte eingegangen werden.

Tab. 1 Relevante Parameter zur Vorstellung des Verfahrens

| **Charakteristika und Betriebsparameter** | |
|---|---|
| Reaktorkonzept | Integriert in Biogasanlage, separate Reaktoren |
| Reaktortyp | z.B. Nassfermenter, Perkolatreaktor, Blasensäulenreaktor |
| Mikrobiologie | ähnlich Biogasanlagen, spezielle Organismen, Prozess-stabilität; Toleranz Gifte; Notwendigkeit einer Düngung, Druck- und Temperaturstabilität, Stoffwechselprodukte, etc. |
| Apparative Charakteristika | z.B. Material Reaktoren, Einbringung/Vermischung Edukte, Rückführung Produktgas; Abtrennung von z.B. $H_2$ mit Rückführung |
| Betriebsparameter | z.B. Temperatur, Druck, pH-Wert, spez. Reaktionsrate, Raumbeladung, Umsatzgrad $H_2$, Sensitivität Betriebsparameter |
| Edukte und Betriebsmittel | z.B. notwendige Reinheit der Eduktgase, mögliche Mischungsverhältnisse, Enzyme und Nährstoffe |
| Beschaffenheit Produktgas | Zusammensetzung, Schwankungsbreite |
| Fahrweisen/Prozessstabilität | z.B. An- und Abfahrverhalten, Modulierbarkeit, max. Dauer von Stillstandszeiten, Kopplung mit Biomassefütterung, Vorgehen nach Umkippen der Biologie |
| Sonstiges | Prozessregelung und -steuerung (insbesondere Biologie), notwendige Prozessmesstechnik, Entsorgung/Aufbereitung von Flüssigkeiten und Resten |

b. <u>Bewertung von Verfahrenskonzepten</u>

In diesem Teil der Studie sollen Prozessketten für verschiedene Verfahrensvarianten und Fahrweisen aufgestellt und bewertet werden. Hierbei sind auch notwendige Aufbereitungsschritte zur Erzeugung eines einspeisefähigen Austauschgases gemäß der DVGW-Arbeitsblätter G 260 und G 262 sowie weitere Apparate und Prozessstufen (z.B. notwendige Pufferspeicher) zu berücksichtigen. Die Zielgasbeschaffenheit ist mit dem Projektkoordinator abzustimmen. Vom

Auftragnehmer sind die Möglichkeiten für verschiedene Betriebskonzepte und Fahrweisen zu bewerten (fluktuierend, Bandfahrweise, anlagen-/gasbeschaffenheits-optimiert). Für die gesamte Prozesskette ist eine stoffliche und energetische Bilanzierung für eine Brennstoffleistung von 5 MW SNG vorzunehmen. Vom Projektkoordinator werden die Parameter für die verschiedenen Prozessvarianten vorgegeben.

Tab. 2 Verfahrensvarianten

| Variante | Beschreibung |
|---|---|
| Integration in NawaRo-Biogasanlage | Temporäre Zudosierung von $H_2$ in einer konventioneller Biogasanlage mit NawaRo als Substrat und anschließender Aufbereitung |
| Integration in Bioabfall-Biogasanlage | Temporäre Zudosierung von $H_2$ in einer konventioneller Biogasanlage mit Bioabfall als Substrat und anschließender Aufbereitung |
| Reinkultur Rohbiogas | Biologische Methanisierung von Rohbiogas in einem separaten Methanisierungsreaktor |
| Reinkultur Schwachgas aus Biogasaufbereitung | Biologische Methanisierung eines Schwachgases aus einer Biogasaufbereitungsanlage in einem separaten Methanisierungsreaktor |
| Reinkultur Rauchgas | Biologische Methanisierung eines (aufbereiteten) Rauchgases in einem separater Methanisierungsreaktor |

c. Ökonomische Bewertung

Für die jeweiligen Verfahrenskonzepte sollen Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für verschiedene Fahrweisen (fluktuierend, Band, anlagenoptimiert) und drei Anlagengrößen angestellt werden. Ziel ist es, die spezifischen Erzeugungskosten für ein einspeisbares Austauschgas zu quantifizieren. Neben dem zu erwartenden Investitionsaufwand sind auch sämtliche Betriebskosten in Abhängigkeit von der Anlagengröße und dem Entwicklungsstadium des Verfahrens (Zielkosten) sowie den jährlichen Betriebsstunden anzugeben und in geeigneter Form darzustellen. Hierbei ist auch die Verwertung/Entsorgung von möglichweise anfallenden Nebenprodukten und Reststoffen zu diskutieren. Notwendige Annahmen z.B. spezifische Bereitstellungskosten für Wasserstoff, Kosten für elektrische Energie oder Bilanzgrenzen sind mit dem Projektkoordinator abzustimmen.

d. Dokumentation und Präsentation

Der Auftragnehmer erstellt in Abstimmung mit dem Projektkoordinator eine eigenständige Abschlussdokumentation. Hierzu gehören ein Abschlussbericht und eine Abschlusspräsentation. Weiterhin ist der Auftragnehmer verpflichtet, die Projektergebnissen bei Projekttreffen vorzustellen. Es ist vorgesehen, ein Projektauftakttreffen, ein Treffen zur Diskussion des Projektfortschritts und ein Abschlussworkshop durchzuführen. Zusätzlich sind zwei Abstimmungstreffen mit dem Projektkoordinator vorzusehen.

Mit freundlichen Grüßen
DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut
Gastechnologie

i. V. i. A.

Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf