



Methanisierung

Der Ausbau von erneuerbaren Energien zur Energiewende macht aufgrund der fluktuierenden Stromerzeugung die Schaffung von Speicherkapazitäten notwendig. Ein möglicher Speicher ist hier das Erdgasnetz, welches über eine hohe und verfügbare Speicherkapazität verfügt. Um überschüssigen, erneuerbaren Strom zukünftig und nachhaltig speicherbar zu machen, kann dieser z.B. mittels der Power-to-Gas Technologie umgewandelt werden. Hier wird mit erneuerbarem Strom und durch die Elektrolyse von Wasser, Wasserstoff (H₂) erzeugt. Dieser kann dann mit Hilfe der biologischen Methanisierung und Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu Methan (CH₄) umgesetzt werden. Bei der konventionellen, chemisch-katalytischen Methode nach dem Sabatier Prozess, werden hohe Drücke (bis 200 bar), hohe Temperaturen (bis 550 °C) und Katalysatoren benötigt.

Das im Teilprojekt Methanisierung untersuchte Verfahren, die biologische Methanisierung, verstoffwechselt mittels anaerober Mikroorganismen die Eduktgase H₂ und CO₂ zu CH₄. Die biologische Methanisierung ist dabei ein Verfahren, welches vor allem aus Nachhaltigkeits-Aspekten in den letzten Jahren in der Forschung und der Industrie zunehmend an Bedeutung gewonnen hat.

Ziel des Projekts war es, mittels des biologischen Verfahrens, ein Methangasgemisch zu erzeugen, welches sowohl auf deutscher als auch auf niederländischer Seite, den Kriterien der Einspeisung in das Erdgasnetz entspricht. In diesem Zusammenhang wurde die Einbindung der biologischen Methanisierung in bestehende Biogasanlagen-Technologie zur Aufkonzentrierung von Biogas auf Erdgasqualität untersucht. Hierzu wurde die Methanisierung in praktischen Versuchen optimiert, konkrete Einsatzmöglichkeiten identifiziert und Nutzungskonzepte erstellt. Die Bearbeitung dieser Themenschwerpunkte führte das Projektkonsortium, bestehend aus **HoSt BV** (Host), der **WESLING GmbH** und dem Forschungsteam der **FH Münster** unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter und Dr.-Ing. Elmar Brüggling durch. Die Projektbearbeitung der FH Münster übernahm Marion Schomaker aus der Arbeitsgruppe: Abwasser- und Umwelttechnik.

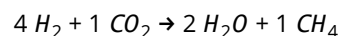
Optimierung des Reaktorkonzeptes

Basierend auf den Versuchen mit Rührkesselreaktoren im Rahmen des Projektes Green Gas des INTERREG IV A Programms, wurden neue Versuchsreaktoren gemeinsam mit dem Projektpartner HoSt BV entwickelt. Bei den vorausgegangenen Versuchsreihen wurde herausgefunden, dass durch die sehr geringe Löslichkeit des H₂ im Reaktor (etwa 1.000-mal geringer als die Löslichkeit von CO₂), dieser nur sehr ineffizient

zu CH₄ verstoffwechselt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Verweilzeit des H₂ in den Reaktoren, um gleichzeitig die Möglichkeiten einer Reaktion zu CH₄ zu erhöhen. Deshalb wurden die Reaktoren mit einer größeren Höhe zum Durchmesser Verhältnis geplant und gebaut, sodass die Wegstrecke und damit die Aufenthaltszeit des Gases im Reaktor gesteigert werden konnte. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Reaktionsmöglichkeiten des H₂, ist die Erhöhung des Drucks im Reaktorsystem. Durch die Druckerhöhung, verbessert sich ebenfalls die Löslichkeit des H₂. Auch diese Optimierungsmöglichkeit wurde über Druckversuche mit bis zu 2,5 bar Überdruck untersucht. Es wurde dabei darauf geachtet, dass Wasserstoffverluste durch Dichtungen und Ventile vermieden wurden. Gleichzeitig sollte durch die Bauweise eine flexible Fahrweise gewährleistet werden, sodass mögliche Verfahrensanpassung zeitnah und kurzfristig bewerkstelligt werden konnten.

Im Ergebnis dieser Weiterentwicklung(en) wurden zwei baugleiche Festbettreaktoren aus Edelstahl (s. Abbildung 2) erreicht. Diese Reaktoren wurden zu Beginn der Versuche mit keramischen Hiflow-Füllkörpern gefüllt. Auf diesen Füllkörper siedeln sich die Mikroorganismen an, die schließlich CO₂ und H₂ zu CH₄ verstoffwechseln. Dabei entsteht aufgrund stöchiometrischer und thermodynamischer Grundsätze aus einem Molekül Kohlenstoffdioxid und vier Molekülen Wasserstoff zwei Moleküle Wasser und maximal ein Molekül Methan, s. Formel 1.

Formel 1: Reaktionsgleichung zur Methanisierung von CO₂. Diese gilt sowohl für biologische als auch chemisch-katalytische Prozesse



Funktionsweise der Versuchsanlage

Der Wasserstoff und das Biogas (50 Vol.% Kohlenstoffdioxid, 50 Vol.% Methan) wurden dem Reaktor über zwei am Boden befindliche Belüfter kontinuierlich zugeführt. Die Zusammensetzung des Feeds wurde über Durchflussregler eingestellt, wobei das Reaktionsverhältnis von 1:4 CO₂ und H₂ berücksichtigt wurde. Nachdem das Gas die Reaktoren durchströmte, gelang es über eine Schaumfalle zur Gasuhr, worüber der Volumenstrom bestimmt wurde. Für eine regelmäßige Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde das Produktgas in einem Gasspeicherbeutel zwischen gespeichert. Mittels eines Gas-Analysegeräts wurde schließlich der Methan-, Wasserstoff-, und Kohlenstoffdioxidgehalt bestimmt. Der Druck in der Reaktorkaskade wird über zwei Druckmanometern bestimmt

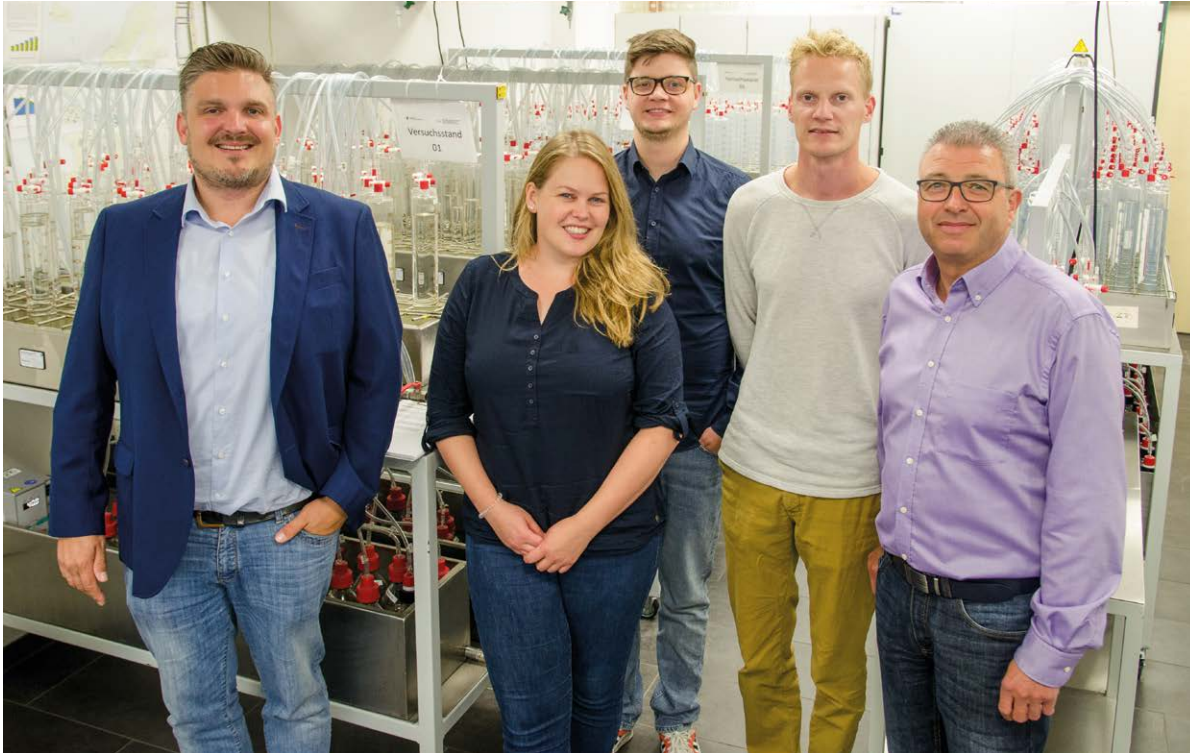


Abbildung 1:
Die Projektpartner
von links nach
rechts:
Dr.-Ing. Elmar Brüggling (FH Münster),
Marion Schomaker (FH Münster),
Tobias Weide (FH Münster),
Gijs Olde Loohuis (HoSt BV),
Carsten Lammers (WESSLING GmbH)

und über ein Regelventil gesteuert. Aus Sicherheitsgründen befinden sich an beiden Reaktoren Überdruckventile. Als Mikroorganismen Startkultur wurden zu Beginn der Versuchsreihen separierter Gärrest von zwei Biogasanlagen und Klärschlamm gemischt. Dieses Gemisch wurde zu Beginn 1 Stunde bei 80 °C thermisch vorbehandelt und schließlich in die Reaktoren gefüllt. Durch die Vorbehandlung wird der ungewünschte Biogasprozess nachhaltig gehemmt, was die Konkurrenz für die Archaea senkt. Ausgehend von dieser Mischkultur werden sich nur die Mikroorganismen durchsetzen und langfristig überleben, die mit den anaeroben Bedingungen und Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle auskommen. Dies sind Archaea, da diese in der Lage sind aus Kohlenstoffdioxid Methan zu bilden. Die Umsatzraten und Methananteil des Produktgases, die mit der Reaktorkaskade erzeugt werden lassen Rückschlüsse auf die Produktivität der Mikroorganismen zu.

Bedarf an Spurenelementen und Nährstoffen

Zu Beginn des Projektes wurden der Spurenelement- und Nährstoffbedarf der Mikroorganismen in den Reaktoren der biologischen Methanisierung analysiert. Dazu wurden Proben des Reaktorinhaltes hinsichtlich der gelösten und damit für die Mikroorganismen noch verfügbaren Spurenelemente und Nährstoffe von der WESSLING GmbH analysiert. Auf Basis der Ergebnisse wurde ein Rezept für die Zugabe von Spurenelementen und Nährstoffen erstellt, dass eine, dem Verbrauch angepasste, Menge an Stickstoff, Calcium, Phosphor, Schwefel, Magnesium, Eisen, Zink, Mangan, Kupfer, Molybdän, Selen und Kobalt enthielt. In weiterführenden Versuchen hat sich gezeigt, dass die Zugabe der erstellten Mischung, essentiell zur Steigerung und dem Erhalt der Methanbildungsraten war.

Die Veröffentlichung dieser „Rezeptur“ sowie die detaillierte Herangehensweise an die Versuchsreihe, erfolgte in folgendem Tagungsbeitrag:

Wetter, C., Brüggling, E., Gruttmann, M., Biogene Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, KTBL-Schrift 512 „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“ ISBN 978-3-945088-52-4; FNR/KTBL-Kongress, Bayreuth, September 2017

Versuchsreihen zur Erzeugung eines Biogasgemisches in Erdgasqualität

Im Anschluss an die Bestimmung des Spurenelement- und Nährstoffbedarfs der Mikroorganismen wurde die maximal



Abbildung 2:
Optimierte
Methanisierungsanlage
im Technikum
der FH Münster



Abbildung 3: Über die Durchflussregler wird der Feed eingestellt

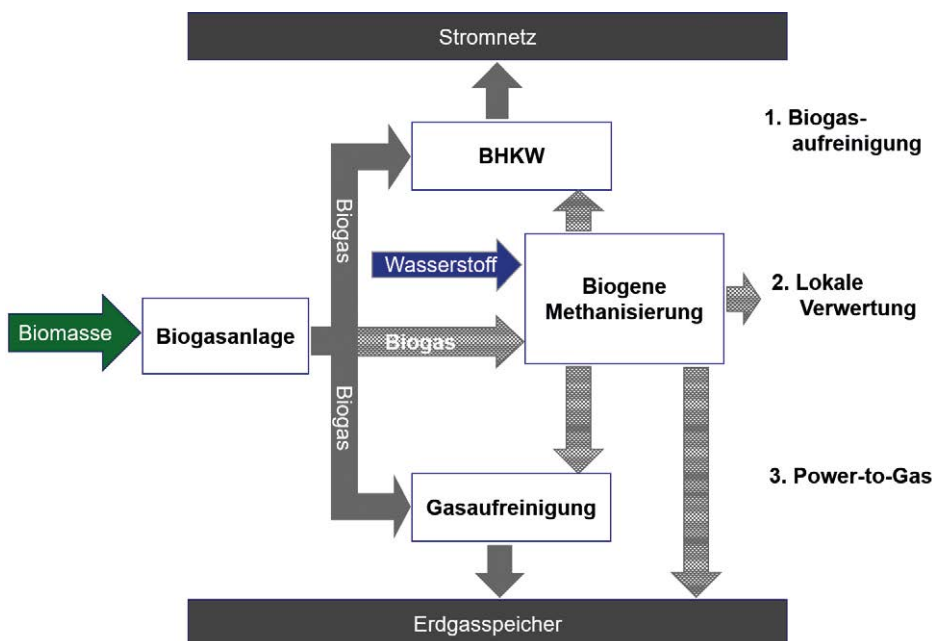


Abbildung 4: Schema der Einsatzmöglichkeiten

erreichbare Reinheit des Produktgases mit dem Reaktorsystem bestimmt. Hierzu wurde zunächst die Gaszugabe auf ein Minimum reduziert und anschließend gesteigert. Ziel war es dabei einen Methangehalt von über 90 Vol.-% zu erreichen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Verweilzeit des Wasserstoffs im System, trotz der verbesserten Reaktorbauweise, für den vollständigen Umsatz, nicht ausreichte. Daher wurden die beiden parallel geschalteten Reaktoren zu einer Reaktorkaskade umgebaut, wodurch die Wegstrecke und damit die Verweilzeit des Wasserstoffs verdoppelt wurde. Nach der Inbetriebnahme der Reaktor-Kaskade verbesserten sich die Umsatzraten deutlich, so dass Methangehalte von über 90 Vol.-% erzielt wurden.

Nachdem die für die Einspeisung ins Erdgasnetz erforderliche Produktgasqualität erreicht wurde, war die Steigerung der Reaktoreffizienz das nächste Ziel. Dazu wurden einige Prozessanpassungen vorgenommen, s. Abbildung 3. Der entscheidende Parameter für die Bewertung der Effizienz des Verfahrens ist die sogenannte Methanisierungsrate. Dieser Parameter ist ebenfalls entscheidend für ein Scale-Up des Prozesses. Zur Steigerung der Reaktoreffizienz wurde der Systemdruck zunächst schrittweise auf bis 2,5 bar erhöht.

Mit den Ergebnissen aus den Versuchsreihen der Reaktor-

kaskade bei Atmosphärendruck und 52 °C Betriebstemperatur wurde eine Methanbildungsrate von $0,3 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{Reaktor}}$ und ein Methananteil von über 90 Vol.-% erzielt. Dieser Methananteil des Produktgases konnte auch bei Versuchen mit 2,0 und 2,5 bar Überdruck reproduziert werden. Die Druckerhöhung führte zu einer Steigerung der Methanbildungsrate auf bis zu $0,5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{Reaktor}}$ pro Tag.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in folgendem Tagungsband veröffentlicht:

Schomaker, M., Weide, T., Wetter, C., Brüggling, E., *Biogene Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid*, „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“ ISBN 978-3-945088-68-5; FNR/KTBL-Kongress, Leipzig, September 2019.

Verfahrensintegration und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Bei der Identifikation von Einsatzmöglichkeiten für die biologische Methanisierung wurde von dem deutsch-niederländischen Projektkonsortium insbesondere die Aufkonzentration des Methananteils im Biogas betrachtet. Der zur Methanisierung benötigte Wasserstoff wird in einem nachhaltigen

Szenario entweder ebenfalls biologisch (siehe Arbeitsprojekt: Grünschnitt) oder dezentral mittels Elektrolyse aus Wasser und regenerativem Überschussstrom gewonnen. Bei der Betrachtung der Einsatzmöglichkeiten der Methanisierung zur Aufkonzentrierung von Biogas sind mehrere Möglichkeiten denkbar (Abbildung 4):

- 1 Die Aufreinigung von Biogas und schließlich die Verwertung in BHKW zur Stromerzeugung. Hierbei entsteht ein ökonomischer Vorteil durch den effizienteren Betrieb der BHKW.
- 2 Die Aufreinigung von Biogas und schließlich die Einspeisung des Biomethans als Erdgassubstitut ins Erdgasnetz.

Die Produktion von Biomethan ist für die deutsch-niederländische sowie auch der europäischen Biogasbranche von hoher Relevanz. Demnach gab es in Europa Ende 2017 mehr als 17.500 Biogasanlagen. Davon wurden 500 als Biomethananlagen betrieben. Zukünftige Prognosen postulieren in Europa ein erhebliches Wachstum für Biomethananlagen. Für das Einspeisen von Biomethan in das Erdgasnetz gibt es bezüglich der Gaszusammensetzung und der Gaseigenschaften länderspezifische Vorgaben. In Deutschland ist bspw. für das L-Gas-Netz (Low-Gas) u.a. ein Methangehalt von mindestens 90 Vol.-% und für das H-Gas-Netz (High-Gas) von mindestens 95 Vol. % Methan einzuhalten.

Im Projektverlauf wurde konkret ein Szenario betrachtet, bei dem die Nutzung von grünem Wasserstoff zur Methanisierung vorgesehen ist, wobei besonders HoSt BV mit der Expertise zu den ökonomischen Betrachtungen des Szenarios beigetragen hat. Biogas welches etwa 50 Vol.-% Methan enthält, wird hier durch eine nachgeschaltete Methanisierungsanlage, nachhaltig und regenerativ aufkonzentriert. Für den Fall, dass die Biogasanlage bereits über eine Gasaufreinigung verfügt, wie z.B. eine Membrananlage, kann modular die Methanisierung vorgeschaltet werden. Hierdurch lassen sich Gasaufreinigungskosten und -energien einsparen und dennoch wertvol-

les sowie einspeisefähiges Biomethan erzeugt werden. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde zur Weiterentwicklung des Konzeptes das Projekt: Modellhafte und netzstabilisierende Energiesysteme in ländlichen Regionen - EnerRegio (FKZ: 0801824, Europäischer Fond für regionale Entwicklung) beantragt, welches zum 01.01.2020 starten wird. In diesem Projekt wird u.a. das Methanisierungskonzept einem Scale-Up unterzogen und im Pilotmaßstab erprobt. Ziel ist es, die Technologie im Kontext der Sektorenkopplung zu betrachten und zu bewerten.



Marion Schomaker M.Sc., Autorin, FH Münster

Aus Biogas wird Biomethan – das war das Ziel dieses Teilprojektes. Hierzu wurde mit dem im Biogas enthaltenen CO₂ sowie mit Hilfe von Wasserstoff und Mikroorganismen, Biomethan (mit einem Methananteil über 90 Vol.-%) erfolgreich erzeugt. Die biologische Methanisierung ist daher eine sehr gute Möglichkeit zur Aufwertung bzw. Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität. Das Verfahren reduziert aktiv CO₂-Emissionen durch die Nutzung von grünem Wasserstoff z.B. aus der biologischen Wasserstoffproduktion oder mittels Elektrolyse aus erneuerbaren Quellen, und dem regenerativ produzierten Biogas.

Kontakt Daten Grüne Kaskade

Projektmanager: Dr. Meis van der Heide
M.vander.Heide@provinciegroningen.nl

Website: www.gr-kaskade.eu

Twitter: @Groene_Kaskade

Redaktion Rundschreiben: info@gr-kaskade.eu

Elf Projekte

Das Projekt **Grüne Kaskade** beabsichtigt, die Chancen zum weiteren Ausbau der Biowirtschaft im deutsch-niederländischen Grenzgebiet zu nutzen, indem alle Input- und Output-Ströme, die Teil der Biogaswertschöpfungskette sind, besser genutzt werden. Ein Konsortium aus mehr als 20 Partnern erarbeitet dieses Thema über konkrete Kooperationswege.

In 11 Teilprojekten und einem unterstützenden Arbeitspaket arbeiten die Partner an der Verbesserung der Wertschöpfungskette mit spezifischem Fokus auf einer wirtschaftlich wertvolleren Nutzung der Input- und Output-Ströme in der Biogaswertschöpfungskette.

Das Projekt **Grüne Kaskade** wird durch das EU-Programm ermöglicht: Interreg Deutschland Nederland und das Wirtschaftsministerium; die Provinzen Friesland, Groningen, Drenthe und Overijssel sowie die Bundesländer Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen.



Ministerie van Economische Zaken
en Klimaat

Ministerium für Wirtschaft, Innovation,
Digitalisierung und Energie
des Landes Nordrhein-Westfalen



Niedersächsisches Ministerium
für Bundes- und Europaangelegenheiten
und Regionale Entwicklung



provincie
groningen

provincie Drenthe

provinsje fryslân
provincie fryslân

provincie Overijssel