



Endbericht

Biogas: Einsatz der biologischen Methanisierung für PtG-Konzepte

Teilprojekt 2:

Fermentative Hochdruckmethanisierung von Wasserstoff

FKZ: 7533-10-5-97

Zeitraum: 01.07.2014 - 31.03.2018

Ausführende Einrichtung:

Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie (740)
Universität Hohenheim
Dr. A. Lemmer
Garbenstraße 9
70599 Stuttgart

Autoren: PD Dr. Andreas Lemmer und Timo Ullrich
Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den Autoren



gefördert durch:



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT, FORSCHUNG UND KUNST

Hohenheim, August 2018

Zusammenfassung des Forschungsvorhabens

Um die Klimaschutzziele zu erreichen, werden zukünftig vor allem die intermittierenden und dezentralen Energiequellen Windkraft und Photovoltaik ausgebaut. Dies stellt große Herausforderungen an die Stabilität der bestehenden Stromnetze und erfordert eine zunehmende Ausweitung der Energiespeicherung.

Hierzu kann die Power-to-Gas Technologie, ein Verfahren zur Umwandlung elektrischer in chemische Energie, eine zentrale Rolle einnehmen. In einem zweistufigen Prozess wird zunächst Wasserstoff mittels Elektrolyse aus „Überschussstrom“ erzeugt, welcher schließlich mit Kohlenstoffdioxid zu Methan umgewandelt wird. Dieses ist nahezu unbegrenzt im Erdgasnetz speicher- und transportierbar. Zeitlich und räumlich unabhängig von der Produktion kann dieses Erdgassubstitut flexibel in den unterschiedlichsten Anwendungen genutzt werden.

Neben der chemisch-katalytischen Konversion kann Methan auch durch Mikroorganismen aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid gebildet werden. Diese biologische Wasserstoffmethanisierung (Biological Hydrogen Methanation (BHM)) zeichnet sich durch ein flexibles Lastwechselverhalten sowie eine ausgeprägte Robustheit hinsichtlich der Eduktgasbeschaffenheit aus. Im Vergleich zur chemisch-katalytischen Methanisierung werden jedoch nur deutlich geringere Gasdurchsätze erreicht, was zur relativ großen Reaktoren führt und als eine der größten Herausforderung dieses Verfahrens gilt.

Aus diesem Grund war es das Ziel dieser Arbeit, Hochdruck-Rieselbettreaktoren zur biologischen Wasserstoffmethanisierung hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit zu optimieren. Diese Reaktortypen sind besonders für die mikrobielle Konversion gasförmiger Edukte geeignet. Der Fokus der Arbeiten lag auf Maßnahmen zur Verbesserung des Gas-Flüssig-Stofftransports, d.h. sie zielten auf die Erhöhung der Verfügbarkeit der gasförmigen Edukte für die Mikroorganismen ab.

Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurde eine vollständig automatisierte und kontinuierlich betriebene Versuchsanlage im Labormaßstab neu konzipiert und aufgebaut. In den Untersuchungen wurde zunächst der Betriebsdruck in den Stufen 1,5, 5 und 9 bar variiert. Dabei konnten mit steigendem Druck die Konversionsraten erhöht und die relative Gasqualität um 34 % gesteigert werden. Anschließend wurde der Einfluss der Zirkulationsintensität der Prozessflüssigkeit im Rieselbett experimentell evaluiert. Dabei wurden schrittweise die Pausenzeiten der Flüssigkeits-Zirkulation auf bis zu 1440 min ausgedehnt. Es zeigte sich eine deutliche Steigerung aller Leistungsparameter mit abnehmender Zirkulationsintensität bei maximalen Methangehalten > 97 Vol.-%. Schließlich wurden auch unterschiedliche Temperaturstufen von 40 – 55 °C untersucht. Trotz der kontinuierlichen Steigerung der Gasdurchsätze im Zuge der Untersuchungen konnten auch hier die Leistungsparameter nochmals gesteigert werden. Insgesamt konnte mit der Kombination der Optimierungsmaßnahmen die Leistung bezogen auf die reaktorspezifische Methanproduktionsrate (Methane Formation Rate (MFR)) von $4,28 \pm 0,26 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ auf $8,85 \pm 0,43 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ mehr als verdoppelt werden, bei einer gleichzeitigen Steigerung des Methananteils im Produktgas.

Regelmäßige Analysen der Prozessflüssigkeit, insbesondere der Säurekonzentrationen, sowie die konstanten Konversionsraten deuteten in allen Untersuchungen auf einen stabilen biologischen Prozess hin. Die Durchführung der Versuche mit drei baugleichen Reaktoren unterstreicht zudem eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Auffällig war eine schnelle Adaption der Mikroorganismen an die sich ändernden Betriebsparameter innerhalb von maximal 24 Stunden. Die Leistungssteigerungen konnten somit auf die erfolgreiche Steigerung der Gas-Flüssig-Stoffaustauschrates bezogen werden und nicht etwa auf eine veränderte Mikroorganismenkonzentration oder -selektion.

Insgesamt wurde in der vorliegenden Studie das Ziel der Leistungssteigerung des untersuchten Reaktorkonzeptes durch die Optimierung der Prozessparameter erfolgreich nachgewiesen. Die Untersuchungen belegen zudem, dass

Hochdruck-Rieselbettreaktoren sehr gut für die biologische Wasserstoffmethanisierung geeignet sind. Dieses Reaktorkonzept zeichnete sich in den vorliegenden Untersuchungen durch einen äußerst stabilen und unkomplizierten Betrieb über mehrere Monate hinweg aus. Damit ist das Verfahren der biologischen Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in Hochdruck-Rieselbettreaktoren ein zuverlässiges, flexibles und somit vielversprechendes Konzept für Power-to-Gas Anwendungen im technischen Maßstab.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung des Forschungsvorhabens.....	1
I. Einleitung, Zielsetzung und Methodik	9
I.1. Aufgabenstellung.....	9
I.2. Hintergrund des Projektes (Voraussetzungen)	9
I.3. Zielsetzung und Ablauf des Vorhabens	11
I.4. Stand der Forschung und Technik.....	12
I.5. Methodik der durchgeführten Analysen.....	16
I.5.1 TS / oTS – Bestimmung	16
I.5.2 Bestimmung flüchtiger Fettsäuren mittels Gaschromatographie ..	16
I.5.3 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoff- (IC) und Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC) sowie des Gesamtstickstoffgehaltes	17
I.5.4 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)	18
I.5.5 Bestimmung der Leitfähigkeit und Salinität (Salzgehalt)	19
I.5.6 Erstellung der Fließbilder	20
I.5.7 Berechnung der Kenngrößen.....	20
II. Eingehende Darstellung.....	23
II.1. Ergebnisse.....	23
II.1.1 Aufbau der Versuchsanlage, Verfahrenstechnik, Arbeitspaket 1 .	23
II.1.2 Aufbau der Versuchsanlage, Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, Arbeitspaket 2	27
II.1.3 Durchgeführte Untersuchungen	30
II.1.4 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen	34
II.1.5 Gesamtdiskussion	51
II.1.6 Fazit.....	60

Inhaltsverzeichnis

II.1.7	Literaturangaben	62
II.2.	Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans..	67
II.2.1	Wissenschaftlich-technischer Erfolg sowie Wissenstransfer	67
II.2.2	Wirtschaftlicher Erfolg	68
II.2.3	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit.....	69
II.3.	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	70
III.	Erfolgskontrollbericht	73
III.1.	Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms.....	73
III.2.	Fortschreibung des Verwertungsplans	74
III.3.	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	74
III.4.	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer.....	74
III.5.	Einhaltung des Kosten und Zeitplans	75
	Literaturverzeichnis II	75

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrenskonzept der Wasserstoffmethanisierung. LEMMER, 2018	10
Abbildung 2: R&I-Fließschema der Versuchsanlage zur fermentativen Hochdruckmethanisierung	24
Abbildung 3 Zentrale Pumpeneinheit zur Verteilung der Nährlösung (links) und Installation der Massflowcontroller zur Einbringung der Eduktgase (rechts)	25
Abbildung 4: Labor- Versuchsanlage zur fermentativen Hochdruckmethanisierung	26
Abbildung 5: Grafische Benutzeroberfläche der entwickelten Anlagensteuerung auf Basis von LabView	28
Abbildung 6: Betriebstemperatur und - druck, pH-Wert sowie Essigsäure-, CSB und Salzgehalt in der Nährstofflösung der Reaktoren in Abhängigkeit der verschiedenen Druckstufen (P 1,5; P 5,0 und P 9,0). Die Ergebnisse der drei Reaktoren sind jeweils zusammengefasst dargestellt. ULLRICH et al., 2017	36
Abbildung 7: Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit des Betriebsdrucks in den Rieselbettreaktoren zur biologischen Methanisierung. Signifikante Unterschiede sind mit verschiedenen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test), ULLRICH et al., 2017.....	39
Abbildung 8: Gasanteile im Produktgase in Abhängigkeit untersuchten Betriebstemperaturen der Tricklebett-Reaktoren. Signifikante Unterschiede sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, Tukey's Test). LEMMER und ULLRICH, 2018	43
Abbildung 9: Einfluss unterschiedlicher Betriebstemperaturen (40 °C und 45 °C) auf die Produktgasqualität über einen Zeitraum von 2x2 Tagen. LEMMER und ULLRICH, 2018	45

Abbildung 10: Gasqualität des Produktgases in Abhängigkeit der Modulationsstrategien. Signifikante Unterschiede zwischen den Modulationsstrategien sind mit verschiedenen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test). ULLRICH und LEMMER, 201850

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Modulationsstrategien der Flüssigkeitsrezirkulation im Versuchszeitraum. ULLRICH und LEMMER, 2018	33
Tabelle 2: Übersicht über die wichtigsten Betriebsparameter sowie die Durchflussraten und Gasmengen in den verschiedenen Versuchsphasen. Die Ergebnisse der drei Reaktoren sind als arithmetische Mittelwerte berechnet. Signifikante Unterschiede sind mit unterschiedlichen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test). ULLRICH et al., 2017.....	35
Tabelle 3: Übersicht über Betriebsparameter, die Durchflussmengen und Konversionseffizienzen. Mittelwerte der drei Versuchsreaktoren mit Standardabweichung. Die signifikanten Unterschiede zwischen den Temperaturen Stufen sind mit verschiedenen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, Tukey's Test). LEMMER und ULLRICH, 2018	41
Tabelle 4: Nährstoffgehalte der Prozessflüssigkeit in den Versuchsvarianten zur Variation der Perkolation. ULLRICH und Lemmer, 2018.....	46
Tabelle 5: Betriebsparameter, Durchflussmengen und Konversioeffizienzen der Versuchsvariante zur Modulation der Perkolation. Die signifikanten Unterschiede sind mit verschiedenen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test). ULLRICH und LEMMER, 2018.....	49
Tabelle 6: Mineralstoffkonzentration in der Prozessflüssigkeit der drei verwendeten Reaktoren	55

I. Einleitung, Zielsetzung und Methodik

I.1. Aufgabenstellung

Die fermentative Hochdruckmethanisierung von Wasserstoff ist ein Forschungsprojekt der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim, das im Rahmen des Forschungsprogramms „Bioökonomie“ des Ministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg im Zeitraum vom 01.07.2014 bis 31.03.2018 finanziert wurde. In diesem Bericht sind die Ergebnisse des Teilprojekts *Fermentative Hochdruckmethanisierung von Wasserstoff* dargestellt.

I.2. Hintergrund des Projektes (Voraussetzungen)

Der Ausbau der erneuerbaren Energien ist eine der großen Herausforderungen unserer Zeit. Probleme bei diesem Ausbau entstehen hauptsächlich durch fehlende Möglichkeiten zur Speicherung der erzeugten Energie. Diese sind jedoch zwingend erforderlich, da bei der Energieversorgung aus regenerativen Ressourcen Stromspitzen und -täler entstehen, die überbrückt werden müssen. Die fehlende Infrastruktur für den räumlichen und zeitlichen Ausgleich zwischen der Energieproduktion und deren Nutzung ist ein entscheidender limitierender Faktor beim Ausbau der erneuerbaren Energien. Insgesamt kann eine Energieversorgung, die weitgehend auf erneuerbaren Energieträgern basiert, nur dann sichergestellt werden, wenn gleichzeitig die deutschen bzw. europäischen Energieversorgungssysteme einer grundlegenden, strukturellen Transformation unterzogen werden.

Die Kombination verschiedener Energieerzeugungsanlagen (basierend auf Biomasse, Sonne, Wind) mit unterschiedlichen Transportsystemen (Erdgasnetz, Stromnetz) ist daher zur Umgestaltung des europäischen Energiesystems ein wichtiger Schritt. Die fermentative Hochdruckkonversion von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan stellt auf diesem Weg eine sehr vielversprechende Möglichkeit dar und soll daher im Rahmen dieses Projektes untersucht werden. Zu diesem Zweck wird Kohlenstoffdioxid als eine Fraktion des Bioga-

I. Kurzdarstellung

ses mit Wasserstoff, der per Elektrolyse mit überschüssiger Wind- und Solar-energie hergestellt wird, in einem Druckreaktor fermentativ zu Methan umgesetzt. Dieses „Bio-Erdgas“ kann als Kraftstoff im Bereich der Mobilität genutzt oder in Erdgasnetze eingespeist werden. Die fermentative Hochdruckkonversion von Wasserstoff zu Methan ist damit ein Lösungsansatz für eine nachhaltige Energieversorgung im ländlichen Raum. Gleichzeitig verknüpft das Verfahren verschiedene Energieerzeugungs- und Transportsysteme miteinander und stellt somit eine effiziente Speicher- und Transportmöglichkeit für Energie dar. Das Verfahrenskonzept der Wasserstoffmethanisierung ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

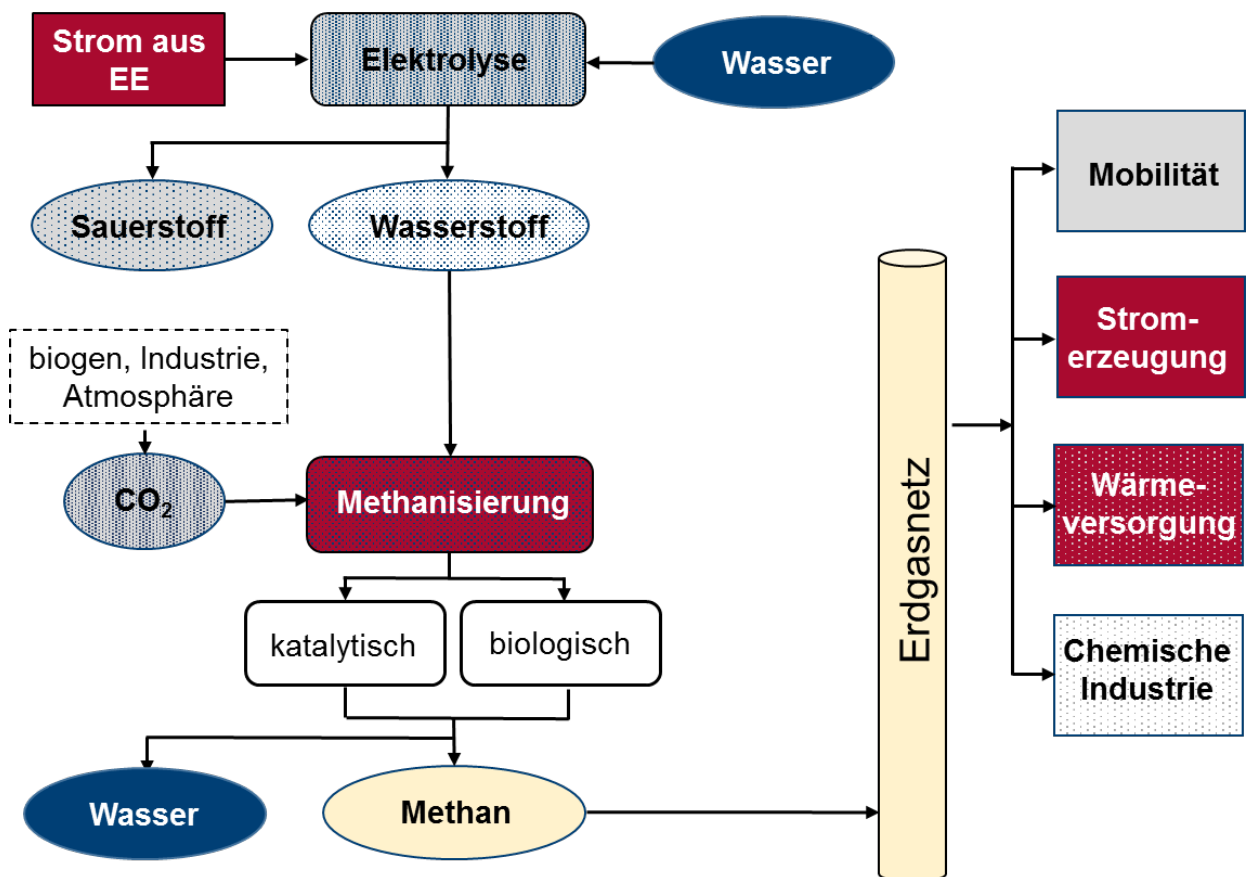


Abbildung 1: Verfahrenskonzept der Wasserstoffmethanisierung. LEMMER, 2018

Im Gegensatz zu alternativen Verfahrenskonzepten wird im Rahmen dieses Projektes die fermentative Konversion von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan in einem Hochdruck-Biofilm-Reaktor unter einem Druck von bis zu 10 bar durchgeführt werden. Der neuartige Reaktortyp zeichnet sich durch

mehrere Vorteile aus. Dazu gehört zum einen der niedrige Temperaturbereich des Verfahrens (40°C). Zum anderen bietet der Biofilm des Festbetts eine sehr große Reaktionsfläche, sodass ein intensiver Kontakt zwischen den Mikroorganismen und den Gasen stattfindet und damit sehr hohe Konversionsraten erzielt werden können. Das wiederum verkürzt die Verweilzeit der Gase im Reaktor im Vergleich zu alternativen Verfahren erheblich. Dieses wird zudem durch den erhöhten Druck unterstützt, da die Löslichkeit der Gase gesteigert wird und damit deren Verfügbarkeit für die Mikroorganismen steigt. Auf diese Weise sind sehr hohe Beladungsraten möglich.

I.3. Zielsetzung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Teilprojekts soll ein Verfahren zur fermentativen Hochdruckmethanisierung von Wasserstoff entwickelt und optimiert werden. Dazu wird zunächst eine Laboranlage zur Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan geplant und aufgebaut sowie mit einer Mess-, Steuer- und Regelungstechnik ausgestattet. Anschließend werden Versuchsreihen zum Einfluss der Betriebsparameter, wie Beladungsraten, Verweilzeit, Druck und Temperatur, vorgenommen und das Gesamtverfahren optimiert.

I.4. Stand der Forschung und Technik

Mit dem Erdgasnetz steht in Deutschland ein sehr leistungsfähiges Energie-transport und Speichermedium für den chemischen Energieträger Erdgas zur Verfügung. Durch die Produktion von Wasserstoff mittels Elektrolyse aus „Überschussstrom“ und dessen anschließender Konversion zu Methan, dem Hauptbestandteil des Erdgases, kann dieses leistungsfähige Transport und Speichermedium auch für die überschüssige elektrische Energie genutzt werden. Durch das existierende, weit verzweigte Erdgasnetz kann nahezu an jedem beliebigen Ort in Deutschland das Biomethan wieder entnommen und als Kraftstoff sowie für die Erzeugung von Strom und Wärme verwendet werden.

Die bisherigen Arbeiten und Testprojekte zur Konversion von Wasserstoff zu Methan basieren im Wesentlichen auf einer thermochemischen Konversion, dem sogenannten Sabatier-Prozess. Dabei wird Kohlenstoffdioxid mit Hilfe von Wasserstoff reduziert. Diese Reaktion läuft erst durch die Nutzung eines geeigneten Katalysators, bei Prozesstemperaturen von 204-371 °C und hohem Druck ab (LUNDE, 1974; BROOKS et al., 2006). Mineralische Katalysatoren mit hohen Anteilen von Eisen oder Nickel werden derzeit zur Prozessbeschleunigung der Methanbildung getestet (BROOKS et al., 2006).

Die biokatalysierte Konversion von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan (biological hydrogen methanation (BHM)) ist bisher weit weniger erforscht als die thermochemische Konversion. In vielen aktuellen Untersuchungen werden derzeit unterschiedliche Reaktorsysteme getestet und hinsichtlich Prozessenergiebedarf und Methanproduktionsrate hin optimiert.

Untersucht werden zur BHM insbesondere Rührkesselreaktoren (CSTR), welche auch bereits im industriellen Maßstab zum Einsatz kommen. Mikroorganismen und Eduktgase befinden sich bei diesem Konzept in dem mit Prozessflüssigkeit gefüllten Reaktionsraum des Reaktors (Götz et al., 2016; Lecker et al., 2017; Luo and Angelidaki, 2012; Seifert et al., 2013). Um hohe Methanproduktionsraten zu erreichen, ist eine intensive Durchmischung von Mikroorganismen und Eduktgasen in der Prozessflüssigkeit notwendig. Die

Methanproduktionsraten hängen dabei wesentlich von den Stoffaustauschraten ab, so dass CSTR-Reaktoren zur BHM über eine entsprechende Gaseinbringtechnik und hohe Rührwerksdrehzahlen verfügen müssen (Götz et al., 2016; Jochum, 2015). Um hohe Methanmengen zu erreichen, ist bei CSTR-Reaktoren daher mit einem hohen Leistungseintrag zu rechnen (Graf et al., 2014).

In den vergangenen Jahren werden vermehrt auch Rieselbettreaktoren (trickle-bed reactor (TBR)) untersucht. Hier werden die Mikroorganismen auf Füllkörpern mit hoher spezifischer Oberfläche im gasgefüllten Reaktionsraum des Reaktors immobilisiert. Ein feuchtes Milieu sowie die Nährstoffversorgung werden durch die regelmäßige Berieselung mit der Prozessflüssigkeit erzielt. So werden mit diesem Konzept hohe Mikroorganismen-Konzentrationen mit einer großen Phasengrenzfläche erreicht, um auch ohne den Einsatz von Rührwerkstechnik hohe Stoffaustauschraten zu ermöglichen (Burkhardt and Busch, 2013; Graf et al., 2014; Rachbauer et al., 2016; Strübing et al., 2017). In ersten Untersuchungen mit diesem Konzept wurden spezifische Methanproduktionsraten (methane formation rate (MFR)) von $1.17 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ erzielt (Burkhardt and Busch, 2013). Um die Leistung der BHM bei diesem vielversprechenden Reaktorkonzept weiter zu steigern, muss die Gas-Flüssig-Austauschrate verbessert werden (Graf et al., 2014; Lecker et al., 2017; Strübing et al., 2017).

Neben den hohen Mikroorganismenkonzentrationen, die in TBR erreicht werden können, sind hierfür auch hohe Eduktgas-Konzentrationen eine wesentliche Voraussetzung (Jochum, 2015). Im gasgefüllten Reaktorraum von TBR lässt sich dies mit einer Druckerhöhung realisieren (Graf et al., 2014). Diese wirkt sich positiv auf den Transport der Gase in die Flüssigkeit aus, ohne den Metabolismus der Mikroorganismen negativ zu beeinträchtigen (Bär et al., 2015). Weiterhin begünstigt das damit verbesserte Nahrungsangebot eine weitere Steigerung der Mikroorganismenkonzentration (Graf et al., 2014). Im Rahmen des Forschungsprojektes sollen zur fermentativen Wasserstoffkonversion daher Festbett-Methanreaktoren verwendet werden, die bei einem erhöhten Druck von bis zu 10 bar betrieben werden. Diese Druckfermenter

wurden im Projekt „B2G – Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse, (Förderkennzeichen PtJ03SF0357D)“ entwickelt und durch die Universität Hohenheim gemeinsam mit dem KIT patentiert (Patent DE102011015415A1). In kontinuierlich betriebenen Laboranlagen wurden dabei Drücke bis 50 bar realisiert (WONNEBERGER et al. 2011; LEMMER, et al., 2011, Merkle et al., 2017). Durch diesen erhöhten Druck in der Methanogenese wird ein Teil des gebildeten Gases, vor allem das CO₂, in der Prozessflüssigkeit gelöst. Damit ist dieses Gas für die hydrogenotrophen Mikroorganismen wesentlich besser verfügbar, als wenn dieses aus der Gasphase heraus aufgenommen werden muss. Durch den Zusatz von Wasserstoff kann durch die Mikroorganismen Methan gebildet werden. Das in der Prozessflüssigkeit nahezu unlösliche Methan kann über die Gasphase dem Reaktor entnommen werden.

Da es sich bei der BHM um einen biologischen Prozess handelt, stellt auch die Erhöhung der Prozesstemperatur eine weitere Möglichkeit zur Steigerung des Gas-Flüssig-Stoffaustausches dar. Denn die Steigerung der Temperatur hat eine Erhöhung der Stoffwechselgeschwindigkeit der Mikroorganismen zur Folge, welche die Konzentrationsdifferenz von Gas- und Flüssigphase erhöht und somit den Stoffaustausch beschleunigt (Benjaminsson et al., 2013). Eine Erhöhung der Temperatur führte zu signifikanten Steigerungen der Methanbildung von Mikroorganismen bis hin zu einer Vervierfachung (Graf et al., 2014; Guiot and Cimpola, 2012; Guneratnam et al., 2017; Luo and Angelidaki, 2012).

Die Effizienz der Methanbildung in Biogasfermentern hängt weiterhin wesentlich von den herrschenden Milieubedingungen und der Nährstoffversorgung der Mikroorganismen ab. Insbesondere eine ausgewogene Mikronährstoffversorgung ist essentiell für die methanogenen Mikroorganismen. Hierzu wurden an der Universität Hohenheim umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, so dass inzwischen sehr hohe Stoffwechsellleistungen der Methanogenen erreicht werden (VINTILOIU et al., 2013; VINTILOIU et al., 2012; PREISLER et al., 2007; LEMMER et al., 2007).

Eine weitere Möglichkeit zur Leistungssteigerung der BHM in TBR stellt die Anpassung der Berieselung dar. Findet eine Berieselung üblicherweise kontinuierlich mit einem konstanten Flüssigkeitsstrom statt, konnten in petrochemischen Anwendungsfeldern von TBR durch eine periodische Berieselung der Gas-Flüssig-Stoffaustausch signifikant gesteigert werden. Begründet werden die damit einhergehenden Leistungssteigerungen mit einer verbesserten Flüssigkeitsverteilung im Reaktionsraum und einer dünneren den Katalysator umgebenden Flüssigkeitsschicht (Atta et al., 2014; Liu and Mi, 2005; Liu et al., 2009). In petrochemischen Anwendungsfeldern von TBR hat sich die periodische Berieselung als Maßnahme zur Leistungssteigerung bereits mehrfach bestätigt (Banchemo et al., 2004; Liu and Mi, 2005; Liu et al., 2008; Stradiotto et al., 1999; Turco et al., 2001; Urseanu et al., 2004).

In wissenschaftlichen Untersuchungen wurden die beschriebenen Maßnahmen der Druck- und Temperaturerhöhung sowie die periodische Berieselung als Möglichkeit zur Leistungssteigerung von TBR im Rahmen der BHM noch nicht untersucht.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass zur fermentativen Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in einem Reaktor folgende Grundvoraussetzungen geschaffen werden müssen:

- Gewährleistung einer hohen Stoffwechselrate der Mikroorganismen
- Große Kontaktflächen zwischen Mikroorganismen und den eingebrachten Gasen
- Hoher Gas-Flüssig-Stofftransport zur Lösung der biogenen Edukte im Biofilm, so dass diese für die Mikroorganismen verfügbar werden.

Die an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie gemeinsam mit der DVGW-Forschungsstelle entwickelten Hochdruck-Festbettreaktoren, basierend auf immobilisierten Mikroorganismen in einem Biofilm, bieten hierzu hervorragende Möglichkeiten.

I.5. Methodik der durchgeführten Analysen

I.5.1 TS / oTS – Bestimmung

Zur Bestimmung der Trockensubstanz (TS) und organischen Trockensubstanz (oTS) werden die Proben auf einer Analysenwaage in Glüh-/Porzellanschalen eingewogen (je 2 Einwaagen pro Probe). Hierbei wird zunächst das Gewicht der Schale notiert und anschließend das Gewicht der Schale plus Probe bestimmt. Die Proben werden dann i.d.R. über Nacht bei 105 °C getrocknet. Nach ca. 24h werden die Proben aus dem Ofen geholt und nach Abkühlung gewogen. Anschließend werden sie wiederum über Nacht bei 550 °C verascht und danach erneut nach Abkühlung gewogen.

I.5.2 Bestimmung flüchtiger Fettsäuren mittels Gaschromatographie

Ca. 1g flüssiges Probenmaterial wird auf einer Analysenwaage in 10ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Um einen weiteren bakteriellen Abbau der Fettsäuren zu stoppen, werden die Proben mit 1ml ca. 17%-iger ortho-Phosphorsäure angesäuert, so dass der pH-Wert im stark sauren Bereich bei ca. pH 2 liegt. Zusätzlich wird zu jeder Probe 1 ml n-Methyl-Valeriansäure pipettiert. Die Zugabe dieser Fettsäure, die nicht natürlich vorkommt und auch als Interner Standard bezeichnet wird, dient zum Ausschluss evtl. Einspritzfehler bei der anschließenden gaschromatographischen Analyse sowie zur Quantifizierung der in den Proben enthaltenen Fettsäuren. Die Proben werden anschließend mit destilliertem Wasser auf 10ml aufgefüllt und geschüttelt (Verdünnung 1:10). Ca. 2ml der Lösung werden danach 15 min. in einer Ultrazentrifuge (ca. 13200Upm) abzentrifugiert. Der Überstand der Proben wird abpipettiert und in GC-Probengefäße überführt. Diese werden gasdicht verschlossen und in den automatischen Probengeber eines Gaschromatographen der Firma Shimadzu gestellt. Hier erfolgt die Analyse folgender Inhaltsstoffe (flüchtige Fettsäuren): Essigsäure, Propionsäure, n- und iso-Valeriansäure, n- und iso-Buttersäure sowie Capronsäure, nach Kalibrierung mit einem geeigneten Standard (Standardlösung).

Verwendete Technik: GC der Firma Shimadzu (Typ: GC 2010plus mit AOC-20i Autoinjektor) mit FID-Detektor und Kapillarsäule WCOT Fused Silica der Firma Varian (50m Länge, 0,32 mm ID, coating CP-Wax 58 (FFAP)-CB DF=1.2)

I.5.3 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoff- (IC) und Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC) sowie des Gesamtstickstoffgehaltes

Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoff- (IC) und Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC) sowie des Gesamtstickstoffgehaltes (TNb) erfolgt mit dem multi N/C 2100 S der Firma Analytik Jena durch Aufschluss der wässrigen Proben mit Hilfe thermokatalytischer Hochtemperaturoxidation.

Folgende Abkürzungen werden im Folgenden verwendet:

TC = gesamter Kohlenstoff (Total Carbon)

TOC = gesamter organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)

TIC = gesamter anorganischer Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon)

DOC = gelöster organischer Kohlenstoff (entspricht TOC nach Probenfiltration durch

0,45µm Filter)

TNb = gesamter gebundener Stickstoff (total nitrogen)

TC - Analyse flüssiger Proben

Bei der TC-Analyse wird der gesamte in der Probe enthaltene Kohlenstoff, d.h. organisch und anorganisch gebundener Kohlenstoff sowie elementarer Kohlenstoff, erfasst. 500µl der verdünnten oder unverdünnten Probe wird mit Hilfe einer Mikroliterspritze, die Bestandteil eines Autosamplers ist, direkt in das Verbrennungsrohr dosiert. Dort erfolgt die Pyrolyse und Oxidation der Probe im Trägergasstrom bei 800°C. Als Trägergas dient Sauerstoff, welches gleichzeitig als Oxidationsmittel fungiert. Das Messgas CO₂ wird nach Kühlung,

I. Kurzdarstellung

Trocknung und Entfernung korrosiv wirkender Gase dem NDIR Detektor zugeführt. Parallel hierzu ist die Bestimmung des TNb -Gehaltes möglich, da das ebenfalls entstandene NO im NO-Detektor, der dem NDIR Detektor nachgeschaltet ist, gemessen wird (s.u.).

Die CO₂- bzw. NO-Konzentration wird mehrfach in der Sekunde erfasst und aus der Signalabfolge ein Integral über die Zeit gebildet. Dieses ist proportional zur Konzentration des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffs in der Messlösung. Die Berechnung des Kohlenstoffs- bzw. Stickstoffgehalts erfolgt über eine zuvor ermittelte Kalibrierfunktion.

TIC - Analyse flüssiger Proben

Anorganischer Kohlenstoff wird durch Injektion von 500µl Probe in den sauren TIC-Reaktor und Austreiben des gebildeten CO₂ ebenfalls mittels NDIR Detektor bestimmt. Es wird der gesamte anorganische Kohlenstoff aus Carbonaten und Hydrogencarbonaten sowie gelöstes CO₂ erfasst.

TOC - Analyse flüssiger Proben

Die TOC-Bestimmung wird auch als Differenzmethode bezeichnet und erfolgt rein rechnerisch durch die Ermittlung der Differenz von TC und TIC-Gehalt:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

1.5.4 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Messprinzip:

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist eine Kenngröße für den Grad der Belastung einer Flüssigkeit insbesondere mit organischen Verbindungen, ermittelt nach einem genormten Verfahren. Alle oxidierbaren Bestandteile einer Probe werden mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silberionen als Katalysator aufgeschlossen. Chlorid wird mit Quecksilbersulfat

I. Kurzdarstellung

maskiert. Es wird der Verbrauch an Kaliumdichromat mit Hilfe des Grads der Grünfärbung des Cr^{3+} bestimmt bzw. photometrisch gemessen (nach Hach-Lange LCK 014 Testanleitung).

Aufbereitung flüssiger Proben

Der CSB wird mit Küvettentests von Dr. Lange bestimmt, die unterschiedliche Messbereiche besitzen (z.B.: LCK 014: 1000-10000mg/L O_2 oder LCK 314: 15 – 150mg/L O_2), wobei je nach Beschaffenheit der Probe u.U. zunächst eine Homogenisierung mit dem Ultraturrax erforderlich ist. Je nach Grad der Belastung der Proben mit organischen Verbindungen werden die Proben so verdünnt, dass sie im Messbereich der Tests liegen. Gegebenenfalls werden sie auch unverdünnt in die Küvetten pipettiert. Hierbei wird das für den jeweiligen Messbereich vorgegebene Probevolumen verwendet. Im Hochtemperatur-Thermostat HT 200 S von Hach Lange erfolgen die Aufschlüsse in den Küvetten anschließend bei 170 °C. Abschließend werden die Proben noch mal geschüttelt und nach Abkühlung im Photometer von Dr. Lange (DR 3900) der CSB-Wert ermittelt (Anzeige in mg/l O_2).

Berechnung:

$$\text{CSB [g / kg]} = \frac{\text{Messwert [mg/L]} * \text{Verdünnung [ml]}}{\text{Einwaage Probe [g]} * 1000}$$

1.5.5 Bestimmung der Leitfähigkeit und Salinität (Salzgehalt)

Die Bestimmung dieser Parameter erfolgt mit Hilfe des EC300 der Firma VWR durch Eintauchen der Leitfähigkeitssonde in die Probenlösung. Die Temperatur kompensierte Leitfähigkeit und der Salzgehalt können im LCD-Anzeigefeld un-

mittelbar abgelesen werden, da ein eingebauter Mikroprozessor alle Parameter direkt berechnet und kompensiert. Die Messung der Leitfähigkeit, kompensiert auf 25°C wird in $\mu\text{S}/\text{cm}$ oder mS/cm angegeben. Der Salzgehalt wird in Teile pro Tausend (ppt) ausgedrückt.

I.5.6 Erstellung der Fließbilder

Die R&I-Fließschemata (Rohrleitungs- und Instrumentenfließschemata) wurden mit der Software Visio von Microsoft erstellt. Diese bietet neben einer guten Bedienbarkeit eine Datenbank für Symbole der meisten Komponenten.

I.5.7 Berechnung der Kenngrößen

Nach Götz et al. (2016) sind die Methanbildungsrate (methane formation rate MFR, Gl.(1)), die Gas-Raum-Geschwindigkeit (gas hourly space velocity GHSV (Gl. (2)) und der Methangehalt im Produktgas wesentliche Parameter für die Beurteilung der Reaktoreffizienz bei der biologischen Methanisierung.

$$MFR = \frac{F_{V,CH_4,out} - F_{V,CH_4,in}}{V_R} \left(\frac{m^3}{m^3d} \right)$$

Gleichung 1

Mit der MFR kann die spezifische Methanbildungsrate als Funktion des Reaktorvolumens dargestellt werden. $F_{V, CH_4, out}$ und $F_{V, CH_4, in}$ beschreiben den volumetrischen Methanfluss aus dem Reaktor heraus, gegebenenfalls bei der Verwendung von Biogas als eines der Eduktgase abzüglich des zugeführten Methans. Das Reaktorvolumen V_R wird in den folgenden Darstellungen auf die Summe aus Rieselbett und Festbett bezogen und beträgt in der Laboranlage 14,5 L je Reaktor.

Die GHSV ist ein typischer Wert für die Bewertung der Leistung eines Katalysators oder eines Reaktors und bezieht sich auf die zugeführten Gase.

$$GHSV = \frac{F_{V,G,in}}{V_R} (h^{-1})$$

Gleichung 2

$F_{V,G,in}$ beschreibt den gesamten Volumenstrom der dem Reaktor zugeführten Reaktionsgase unter Standardbedingungen (STP, 1013 mbar, 273 K). Mögliche prozessinerte Gase werden dabei nicht berücksichtigt.

Außerdem werden in dieser Arbeit die Konversionsraten von H_2 und CO_2 berechnet. Die Konversionsrate X_i eines Eduktgases ist in Gl. (3) dargestellt.

$$X_i = \frac{F_{n,i,in} - F_{n,i,out}}{F_{n,i,in}} * 100(\%)$$

Gleichung 3

Die Konversionsrate X_i ist definiert als Quotient der Differenz der Edukt- und Produktgasströme ($F_{n,i,in} - F_{n,i,out}$) zum Eduktstrom des betreffenden Gases (H_2 oder CO_2).

Mit einer Erhöhung des Betriebsdrucks des Reaktors erhöht sich auch die Verweilzeit der Reaktionsgase in den Hochdruck-Fermentern. Die Verweilzeit (retention time (RT)) wird als Funktion des Reaktorvolumens (V_R) und des Volumenstroms der Eduktgase ($F_{V,G,in}$) berechnet

$$RT = \frac{V_R}{F_{V,G,in}} (h)$$

Gleichung 4

I. Kurzdarstellung

Nach Merkle et al. (2017), der die Auswirkungen von erhöhten Betriebsdrücken auf die Leistungsfähigkeit von Festbettreaktoren zur Biogasproduktion untersuchte, erfolgt die statistische Evaluation der Daten mit dem Kruskal Wallis-Test und anschließendem Turkey-Test ($p < 0,05$). Dazu wurde die Statistik-Software "R Studio" verwendet.

II. Eingehende Darstellung

II.1. Ergebnisse

II.1.1 Aufbau der Versuchsanlage, Verfahrenstechnik, Arbeitspaket 1

Der zu entwickelnde Reaktortyp für die Labor-Versuchsanlage ist in seiner Art neuartig und bisher einzigartig. Das erfordert eine besonders gewissenhafte Planung des Reaktors selbst und der Anlage insgesamt. Im Rahmen des Projekts wurde daher zunächst ein ausführliches R&I-Fließschema erstellt. In diesem Fließschema sind zum einen alle benötigten Komponenten dargestellt. Zum anderen können aber auch wichtige Erkenntnisse über mögliche Problemstellen bei der Umsetzung der Anlage gewonnen werden, die eine erhöhte verfahrenstechnische Aufmerksamkeit erfordern.

Das R&I-Fließschema der Anlage zur fermentativen Hochdruckmethanisierung von Wasserstoff ist in Abbildung 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die zu reagierenden Gase Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff (optional Biogas), aus Druckgasflaschen zur Verfügung gestellt werden. Durch Massflowcontroller können die Gase in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden (Abbildung 2, Abbildung 3). Anschließend wird das Gasgemisch über eine Hauptleitung zu den drei Reaktoren transportiert, die als Rieselbettreaktoren ausgelegt sind. Der Reaktionsraum jedes Reaktors ist hier mit einem doppelten Festbett ausgestattet, in dem sich die Mikroorganismen ansiedeln. Das größere Festbett befindet sich dabei im Gasraum des Fermenters. Ein kleineres dient den Mikroorganismen am Boden des Reaktors in der flüssigen Phase als Besiedlungsfläche. So soll sichergestellt werden, dass sowohl die gasförmigen als auch die gelösten Edukte schnell und nahezu vollständig biologisch umgewandelt werden. Die Nährlösung für die Mikroorganismen wird von oben in den Reaktionsraum über eine Berieselungsvorrichtung im Gegenstrom zu den Gasen eingebracht, was eine bessere Löslichkeit der Gase und somit höhere Umsatzraten bedingt. Sie durchläuft das Festbett, in dem die Nährstoffe von den angesiedelten Mikroorganismen aufgenommen werden und sammelt sich unten im Reaktionsraum im Sumpf. Anschließend wird die Nährlösung über eine

II. Eingehende Darstellung

zentrale Pumpe im Kreislauf geführt und erneut von oben in den Reaktor eingebracht.

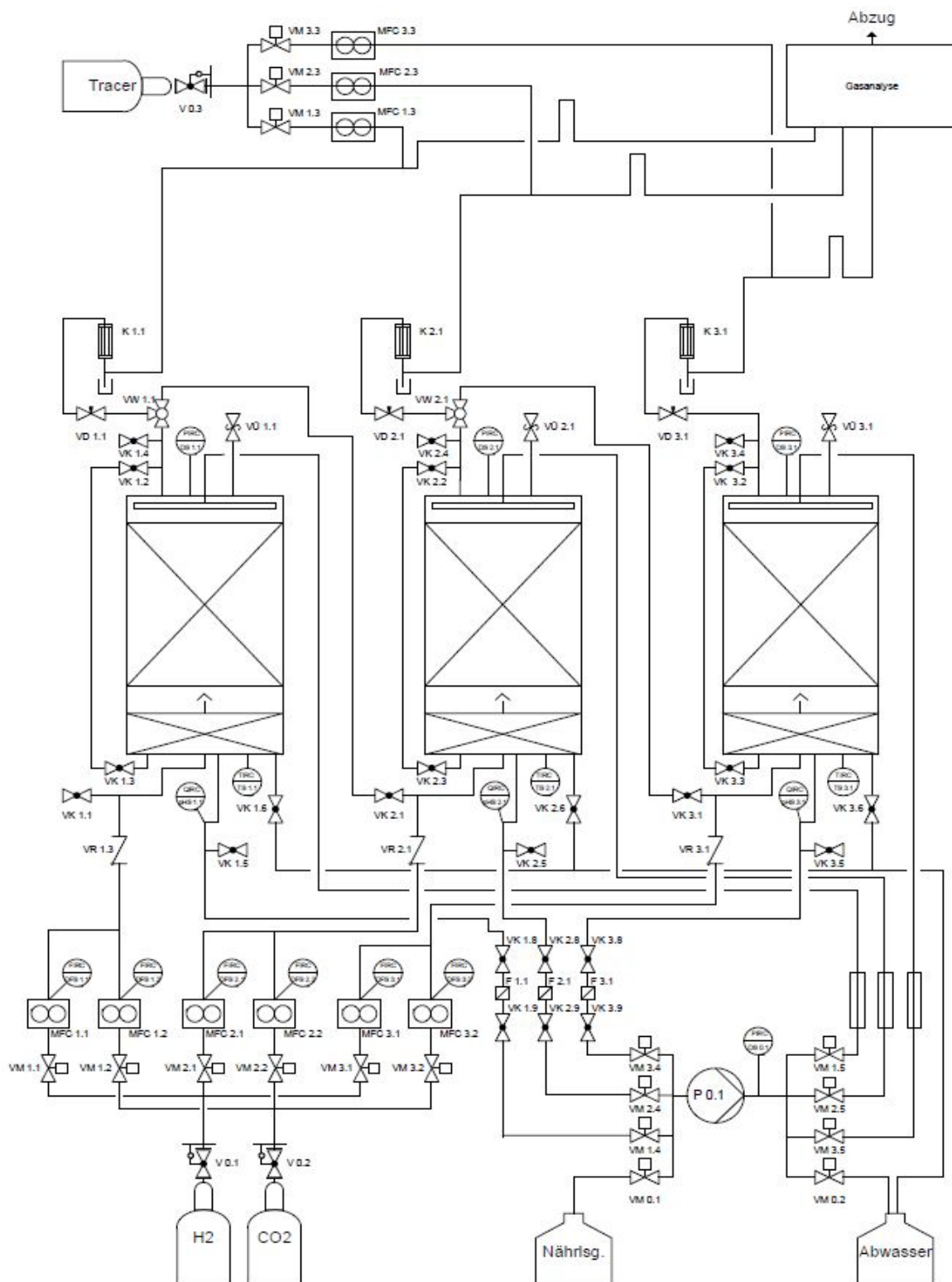


Abbildung 2: R&I-Fließschema der Versuchsanlage zur fermentativen Hochdruckmethanisierung

II. Eingehende Darstellung

Aus Kostengründen werden die Reaktoren über eine gemeinsame Zahnradpumpe versorgt. Die drei benötigten Kreisläufe werden über Magnetventile geschaltet. Dargestellt ist diese Komponente in Abbildung 3.

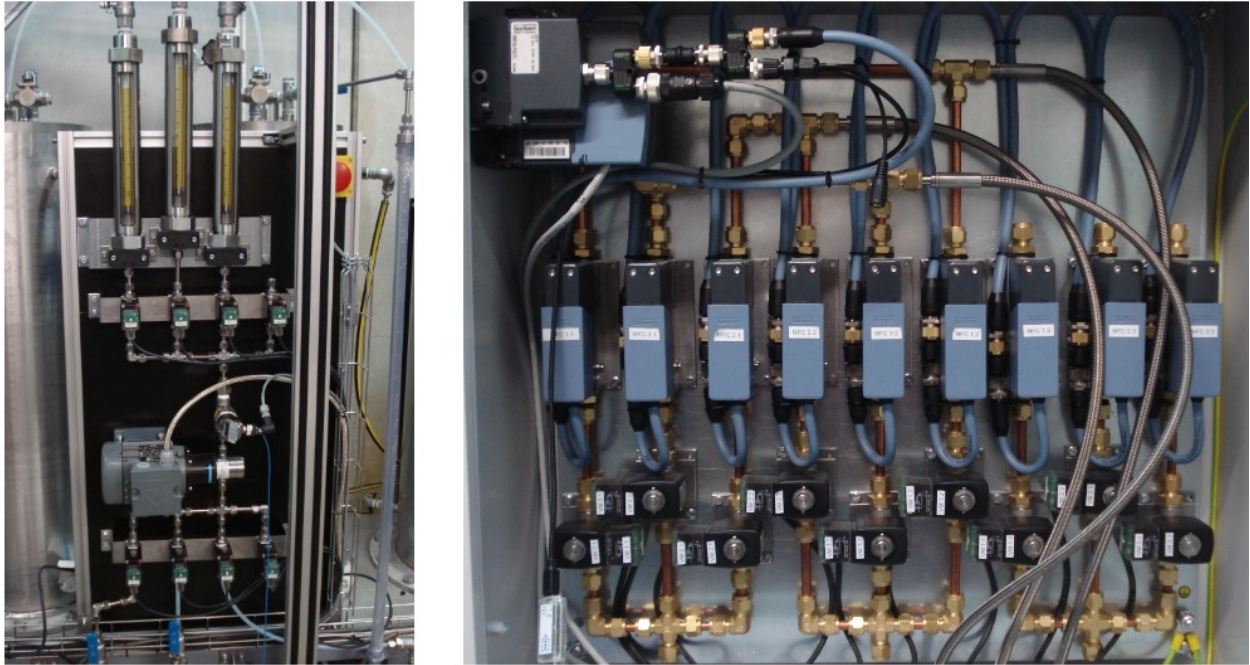
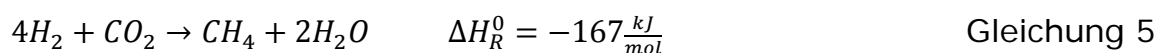


Abbildung 3 Zentrale Pumpeneinheit zur Verteilung der Nährlösung (links) und Installation der Massflowcontroller zur Einbringung der Eduktgase (rechts)

Die Flüssigkeit wird außerdem durch Filter von Feststoffen gereinigt, da diese die Pumpe schädigen können. Als Nebenprodukt der Methanisierung aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid entsteht auch Wasser (vgl. Gleichung 5). Aus diesem Grund wird regelmäßig ein Teil der dadurch verdünnten Nährlösung abgeführt und durch frische Nährstofflösung ersetzt. So wird auch ein übermäßiges Füllen des Reaktors mit Wasser und ein verdünnen der Nährstofflösung verhindert.



Zur visuellen Erfassung und Einstellung des Füllstandes wird an jedem Reaktor ein Bypass mit Sichtrohr sowie im Inneren der Reaktoren ein Überlaufrohr angebracht. Erfasst wird außerdem mittels Sensor der pH-Wert der Nährlösung. Das Ablassen der Flüssigkeit erfolgt über Ablasshähne unterhalb des Reaktors.

II. Eingehende Darstellung

Die Reaktionsbedingungen im Reaktor mit Temperaturen von ca. 40°C und Drücken von bis zu 10 bar werden über Temperatur- und Drucksensoren überwacht. Um den Mikroorganismen ein konstantes, frei wählbares Temperaturniveau zu gewährleisten, werden die Reaktoren in einzelnen beheizbaren Wasserbädern installiert (Abbildung 4). Diese sind der Übersichtlichkeit halber im R&I-Schema von Abbildung 2 nicht dargestellt. Die während des Prozesses entstehenden Gase werden oben aus dem Reaktor zunächst durch ein mechanisches Vordruckregelventil geführt, anschließend durch einen Gaskühler, damit der im Gas enthaltene Wasserdampf kondensiert und abgeschieden werden kann. Abbildung 4 zeigt ein Bild der gesamten Anlage.



Abbildung 4: Labor- Versuchsanlage zur fermentativen Hochdruckmethanisierung

II. Eingehende Darstellung

Zur quantitativen Erfassung der Produktgase wird dem Produktgasstrom eine definierte Menge Tracer-Gas durch Massflowcontroller beigemischt. In der anschließenden Gasanalyse mittels Gaschromatographie wird nun die Gaszusammensetzung ermittelt. Da die Anteile der Gase sowie die Menge des Tracer-Gases bekannt sind, lässt sich hiermit die Gesamtmenge an produziertem Gas berechnen. Die Ergebnisse werden in einer Datenbank gespeichert, aufbereitet und anschließend mit geeigneten Methoden der Statistik ausgewertet.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden zunächst die Planung der Anlage, die Beschaffung der einzelnen Komponenten sowie der mechanische Aufbau durchgeführt, sowie die Mess-, Steuer- und Regelungstechnik appliziert.

II.1.2 Aufbau der Versuchsanlage, Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, Arbeitspaket 2

Zur Steuerung und Überwachung der Anlage wurden unter Zuhilfenahme des R&I-Fließschemas kritische Stellen ausgemacht, die eine Mess-, Steuer- und/oder Regelungsstelle erfordern.

Zur Kontrolle der einströmenden Gasmenge in den Reaktor ist es wichtig, den jeweiligen Massenstrom zu erfassen und zu steuern. Dieses wird über Massflowcontroller der Bürkert GmbH & Co. KG realisiert, die automatisch die passierende Gasmenge erfassen und auf den gewünschten Wert einstellen.

In den Reaktoren selbst werden die Prozessparameter Druck und Temperatur mit entsprechenden Sensoren erfasst. Die Temperaturerfassung ist erforderlich, um die Temperierung der Reaktoren effektiv steuern zu können. Eine Überhitzung des Systems würde die Mikroorganismen abtöten, wird es zu kalt, stellen sie das Wachstum und die biochemische Konversion ein. Zusätzlich kann auch die Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Der Druck wird erfasst, um Aussagen über die Druckabhängigkeit der Vorgänge treffen zu können und um das System zu überwachen.

II. Eingehende Darstellung

Für die zirkulierende Nährstofflösung wird der pH- und Redox-Wert erfasst, um die Qualität der Lösung überwachen zu können, da diese durch das entstehende Wasser verdünnt wird. Zudem bevorzugen die Mikroorganismen einen bestimmten pH-Wert. Nicht unerheblicher Aufwand hinsichtlich der Steuer- und Regelungstechnik benötigte die Zirkulation der Nährstofflösung, in deren Verbund die pH/Redox-Elektroden zwecks besserer Wartungsmöglichkeiten installiert wurden. Die Zirkulation erfolgt aus Kostengründen über eine zentrale Zahnradpumpe, mit welcher über Magnetventile drei Kreisläufe zu den jeweiligen Reaktoren geschaltet werden können.

Um den Volumenstrom des produzierten Gases zu bestimmen, wird eine definierte Menge Tracer-Gas durch Massflowcontroller dem Produkt-Gasstrom beigemischt. Mit den Daten der Gasanalyse mittels Gaschromatographie zur Gaszusammensetzung sowie der bekannten Menge des Tracer-Gases, lässt sich der Volumenstrom des produzierten Gases berechnen.

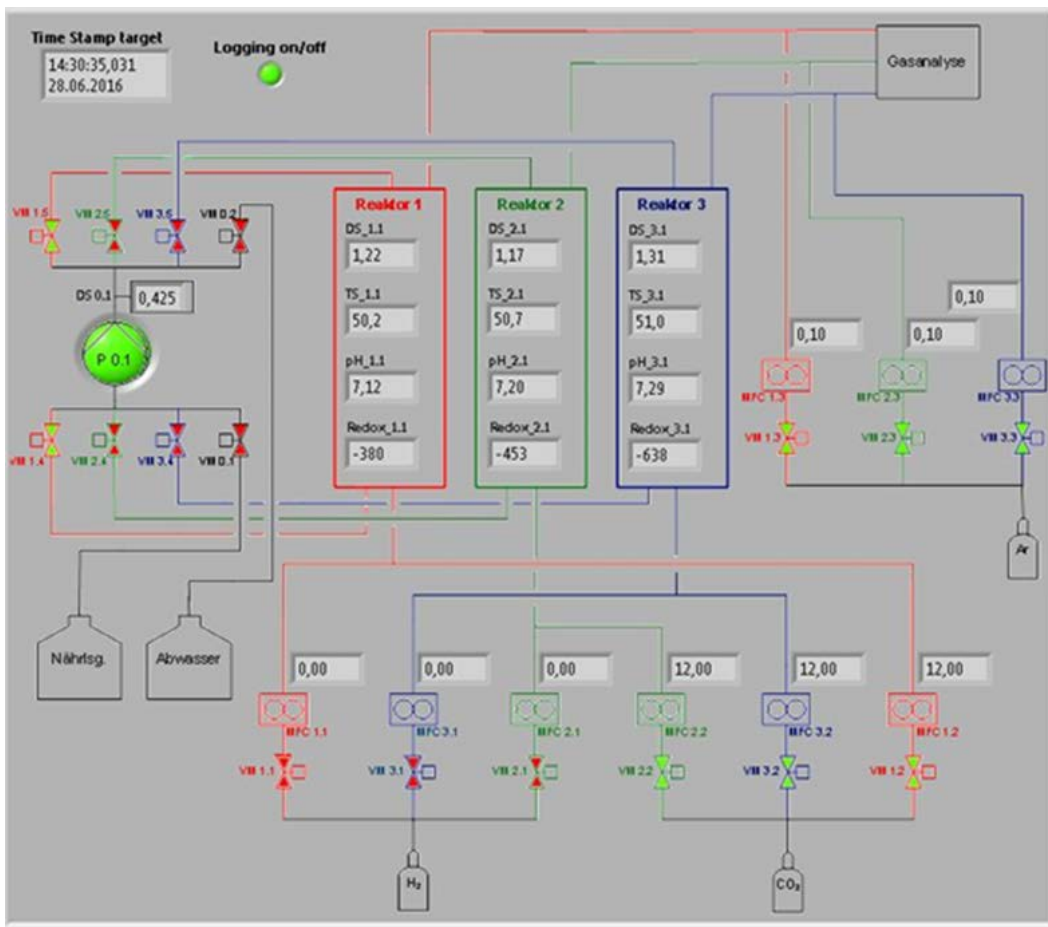


Abbildung 5: Grafische Benutzeroberfläche der entwickelten Anlagensteuerung auf Basis von LabView

II. Eingehende Darstellung

Die Steuerung und Regelung der Labor-Versuchsanlage erfordert für einen kontinuierlichen Betrieb bereits im Labormaßstab eine vollständige Automatisierung. Diese wurde im Rahmen des Projektes auf der Basis von LabView inklusive einer grafischen Benutzeroberfläche an der Landesanstalt entwickelt und programmiert (Abbildung 5).

Die Simulation der gesamten Prozesskette mit AspenPlus® wurde von der DVGW-EBI Forschungsstelle am KIT durchgeführt und die Ergebnisse in einem separaten Endbericht zusammengefasst.

II.1.3 Durchgeführte Untersuchungen

Vor Beginn der Untersuchungen wurden die Reaktoren mit Füllkörpern aus einem laufenden Anaerobfilter einer zweistufigen Biogasanlage befüllt, auf denen sich bereits ein Biofilm mit anaeroben Mikroorganismen ausgebildet hatte. Dieser Methanreaktor eines zweistufigen anaeroben Fermentationssystems wurde von Merkle et al. (2017) detailliert beschrieben. Nach einer Anlaufzeit und einer intensiven Testphase von insgesamt sechs Monaten wurde ein stationärer Betriebszustand aller drei Reaktoren erreicht.

Untersuchungen zum Einfluss des Betriebsdrucks

Im Rahmen des ersten Versuchsdurchlaufs sollte der Einfluss des Betriebsdrucks auf die Konversionseffizienz der zugeführten Gase Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan untersucht werden. Es wurde erwartet, dass sich der steigende Betriebsdruck positiv auf den Phasenübergang von der gasförmigen Phase der Edukte in den flüssigen Biofilm auswirkt. Daher wurden die Druckstufen 1,5, 5,0 und 9,0 bar (Absolutdruck) vergleichend untersucht. Im Versuchsablauf wurden die drei Reaktoren jeweils bei gleichen Drücken betrieben.

Um eine klare und übersichtliche Darstellung der Ergebnisse zu gewährleisten, werden die gasbezogenen Werte zusammenfassend für alle drei Reaktoren dargestellt; d.h. die Box-Plots enthalten sämtliche Werte der drei Reaktoren je Versuchsphase. Für die auf Laboranalysen basierenden Werte der Prozessflüssigkeiten werden dagegen Durchschnittswerte berechnet, da hier die Probenzahl deutlich geringer war als bei den online-erfassten Gaswerten.

Die Durchflussraten der Mass-Flow-Controller (Massendurchflussregler) wurden auf ein H_2 / CO_2 -Verhältnis von 4:1 eingestellt. Absolut entsprach dies Volumenströmen von 10 L h^{-1} (H_2) und $2,5 \text{ L h}^{-1}$ (CO_2). Die Betriebstemperatur der Reaktoren (TBR) wurde auf $40 \text{ }^\circ \text{C}$ eingestellt. Die GHSV wurde dabei absichtlich so hoch gewählt, dass nur eine partielle Umsetzung der Eduktgase erreicht wurde. Somit sollte gewährleistet werden, dass Unterschiede in der Konversionseffizienz aufgrund des variierten Betriebsdrucks nachgewiesen werden können. Jedes Druckniveau wurde für einen Zeitraum von 380-388 h

II. Eingehende Darstellung

stabil gehalten. Während der Untersuchungen wurden die pH-Werte, Temperatur, Druck und Redoxpotential sowie die Menge an Eduktgasen fortlaufend aufgezeichnet. Die Produktgasqualität wurde alle 30 Minuten mit einem Gaschromatographen (Typ: Inficon GmbH, 3000I-GC, Deutschland) gemessen.

In einem Abstand von ca. 80 Stunden wurden über die Ventile VK1, VK2 und VK3 (Abb. 1) Proben der Prozessflüssigkeit entnommen, um die Gehalte an organischen Säuren, den Sauerstoffbedarf (CSB) die Leitfähigkeit und den Salzgehalt zu bestimmen.

Untersuchungen zum Einfluss der Betriebstemperatur

Zu Beginn der zweiten Versuchsreihe befand sich die Laboranlage bereits in einem betriebsbereiten Zustand mit einem gut etablierten mikrobiellen Biofilm. Eine Anlaufphase oder Vorerprobungsphase war daher nicht erforderlich.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Methanisierungsprozess zu evaluieren, wurden Untersuchungen mit den vier Temperaturstufen 40, 45, 50 und 55 °C in aufsteigender Reihenfolge durchgeführt, damit sich die Mikroorganismen an steigende Temperaturen anpassen konnten. Die Untersuchung der Temperaturniveaus wurde gleichzeitig in den drei Reaktoren jeweils für eine Dauer von 148-161 h bei einem konstanten Betriebsdruck von 5 bar absolut durchgeführt.

Das Festbett wurde alle 12 h für eine Minute bei einer Umwälzmenge von 60 L·h⁻¹ mit der Prozessflüssigkeit berieselt. Die Durchflussmengen der Massendurchflussregler wurden auf ein stöchiometrisches Verhältnis von CO₂ zu H₂ von 1:4 mit Durchflussraten von 5 L·h⁻¹ CO₂ und 20 L·h⁻¹ H₂ eingestellt. Aufgrund der geringen Ungenauigkeiten der Massendurchflussregler wurden die realen Mengen der Eduktgase zusätzlich über die Ergebnisse der Gasanalyse geprüft.

Untersuchungen zum Einfluss der Perkulationsrate

Um den Einfluss des Tropfintervalls auf den Gas-Flüssigkeits-Massentransfer und damit die Umwandlung von H_2 und CO_2 in CH_4 zu untersuchen, sollte eine Methode der Durchflussmodulation verwendet werden, die üblicherweise für Tropfkörperreaktoren in der Petrochemie durchgeführt wird (Stradiotto et al., 1999; Turco et al., 2001; Banchemo et al., 2004; Urseanu et al., 2004). Dazu wurden verschiedene Modulationsstrategien untersucht. Innerhalb einer Modulation können der Volumenstrom und die Dauer (ON) der zirkulierenden Flüssigkeit sowie die Intervalle (OFF) variiert werden. Für die in dieser Studie durchgeführten Tests wurden die Einschaltzeit (eine Minute) der Zirkulation und der reaktorspezifische Flüssigkeitsvolumenstrom ($4,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$) für alle Modulationen konstant gehalten. Lediglich die OFF-Zeiten wurden variiert.

Zu Beginn der Testphase wurde in einer stationären Einfahrphase eine Durchflussmodulation mit einer Einschaltzeit von einer Minute und einer Ausschaltzeit von zwei Minuten verwendet. Da für die Zirkulation der drei Reaktoren nur eine gemeinsame Pumpe zur Verfügung stand, stellt diese Modulation das kürzest mögliche Intervall dar. Weiterhin wurden Modulationen mit längeren Ausschaltzeiten (OFF-Zeiten) von 240, 480 und 1440 Minuten untersucht. Die Tests wurden in der Reihenfolge 2 => 480 => 1440 => 240 Minuten durchgeführt. Dadurch ergibt sich eine effektive "Tropfzeit" von acht Stunden pro Tag und Reaktor in der ersten Versuchsperiode, die auf eine Minute pro Tag und Reaktor in der Phase „Modulation 1440“ reduziert wurde. In der folgenden Tabelle ist ein Überblick über die implementierten Modulationen und deren Spezifikationen dargestellt.

II. Eingehende Darstellung

Tabelle 1: Modulationsstrategien der Flüssigkeitsrezirkulation im Versuchszeitraum. ULLRICH und LEMMER, 2018

Modulation strategy	2	240	480	1440
Liquid flow [$\text{L h}^{-1} \text{L}_{\text{reaction volume}}^{-1}$]	4.1	4.1	4.1	4.1
Circulation time: ON [minutes]	1	1	1	1
No circulation: OFF [minutes]	2	240	480	1440

Die Modulationen wurden gleichzeitig in den drei Reaktoren für eine Dauer zwischen 130 und 144 h je Variante durchgeführt. Für eine übersichtliche Darstellung wurden die Ergebnisse der Reaktoren als arithmetisches Mittel berechnet.

In dieser Versuchsreihe wurden die Massendurchflussregler auf $12 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ für H_2 und $3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ für CO_2 pro Reaktor eingestellt, um ein stöchiometrisches Verhältnis zu erreichen. Das bedeutet, dass nach der Reaktionsgleichung ein Verhältnis von H_2 zu CO_2 von 4: 1 bestehen muss um ein Molekül Methan und zwei Moleküle Wasser zu bilden. Aufgrund der geringen Ungenauigkeiten der H_2 - und CO_2 -Massendurchflussregler wurden die tatsächlich eingespeisten Mengen aus den Ergebnissen der Gasqualitäts- und Gasquantitätsmessungen berechnet.

Über die gesamte Versuchsdauer wurde die Betriebstemperatur auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Druck auf 5 bar absolut eingestellt. Die Prozessflüssigkeit wurde zu Beginn und am Ende jeder Modulation beprobt. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, die Pufferkapazität, der chemische Sauerstoffbedarf, die Leitfähigkeit und der Salzgehalt sowie die Ammoniumkonzentration wurden aus der unbehandelten Probe heraus gemessen.

II.1.4 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen

Ergebnisse zum Einfluss des Betriebsdrucks

Die im Versuchszeitraum erfassten Daten der Betriebsparameter Temperatur, Druck und pH sind in der folgenden Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt. Die erhobenen Daten belegen, dass die avisierten Zielwerte für die Parameter Druck und Temperatur mit einer sehr hohen Genauigkeit erreicht wurden. Zwischen den Reaktoren und den Prozessphasen konnten nur geringe Temperaturunterschiede von $40,38 \pm 0,15$ bis $40,56 \pm 0,29$ ° C (Reaktor 1) bzw. $41,02 \pm 0,34$ bis $41,09 \pm 0,15$ °C (Reaktor 3) beobachtet werden. Auch der gemessene Betriebsdruck entsprach sehr exakt den Zielwerten:

- Zielwert 1,5 bar: Gemessene Drücke von $1,43 \pm 0,03$ bis $1,58 \pm 0,02$ bar
- Zielwert 5 bar: Gemessene Drücke von $5,09 \pm 0,04$ bis $5,16 \pm 0,02$ bar
- Zielwert 9 bar: Gemessene Drücke von $9,27 \pm 0,01$ bis $9,29 \pm 0,02$ bar.

Damit wurde die Funktion der entwickelten Mess-, Steuer- und Regelungstechnik belegt.

Die Massendurchflussregler für H₂ und CO₂ zeigten dagegen mit bis zu 15% (relativ) größere Abweichungen von den Zielwerten (Tabelle 2). Bedingt durch diese Abweichungen der Messgeräte, wurde auch das avisierte, stöchiometrische H₂ / CO₂ Verhältnis nicht exakt erreicht. In jeder Versuchsphase wurde CO₂ in leicht überstöchiometrischen Konzentration in die Fermenter eingebracht. Jedoch wurde ein konstantes Verhältnis über die Testphasen erreicht. Auch Burkhardt et al. (2015) berichten von einer leicht überstöchiometrische Zugabe von CO₂ in die dort verwendeten Rieselbettreaktoren mit einem Verhältnis von 1: 3,76 von CO₂ zu H₂. Der Einfluss dieser leichten Verschiebungen in den Eduktgasverhältnissen sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

II. Eingehende Darstellung

Tabelle 2: Übersicht über die wichtigsten Betriebsparameter sowie die Durchflussraten und Gasmengen in den verschiedenen Versuchsphasen. Die Ergebnisse der drei Reaktoren sind als arithmetische Mittelwerte berechnet. Signifikante Unterschiede sind mit unterschiedlichen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test). ULLRICH et al., 2017

Pressure Level	1.5	5	9
Flow H ₂ [L h ⁻¹]	10.98	10.87	10.92
Flow CO ₂ [L h ⁻¹]	2.88	2.91	2.82
CO ₂ :H ₂	1:3.81	1:3.74	1:3.87
MFR [m ³ CH ₄ m ³ d ⁻¹]	4.09 ± 0.10 ^a	4.28 ± 0.26 ^a	4.20 ± 0.45 ^a
GHSV [h ⁻¹]	0.86 ± 0.04 ^a	0.86 ± 0.01 ^a	0.86 ± 0.01 ^a
Retention time [h]	1.62	5.40	9.79
Conversion H ₂ [%]	93.08 ± 2.64 ^a	96.97 ± 1.15 ^{ab}	98.02 ± 1.16 ^b
Conversion CO ₂ [%]	85.95 ± 1.23 ^a	88.93 ± 0.37 ^a	90.03 ± 0.42 ^a

Die erhöhten Betriebsdrücke führten in allen Reaktoren zu einem deutlichen Abfall des pH-Wertes der Prozessflüssigkeit von $6,98 \pm 0,05$ bei 1,5 bar auf $6,34 \pm 0,03$ bei 9 bar (Abbildung 6). Dies war auf die verstärkte Bildung von Kohlensäure bei hohen Betriebsdrücken zurück zu führen. Der niedrige pH-Wert hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Prozessstabilität der biologischen Methanisierung. Von einem Abfall des pH-Wertes bei hohen Fermentationsdrücken berichten auch Merkle et al. (2017) für die Anaerobfilter zweistufiger Biogasanlagen. Obwohl in diesen Methanreaktoren der pH-Wert bis auf 6,53 abfiel, wurden dennoch stabile Hochdruck-Fermentationsprozesse beobachtet. Auch in den Untersuchungen von Chen et al. (2014) sank der pH-Wert bei einem Druck von 10 bar auf 6,4 im anaeroben Druckreaktor zweistufiger Biogasanlagen ab, ohne negativen Einfluss auf die erzielten substratspezifischen Methanerträge.

II. Eingehende Darstellung

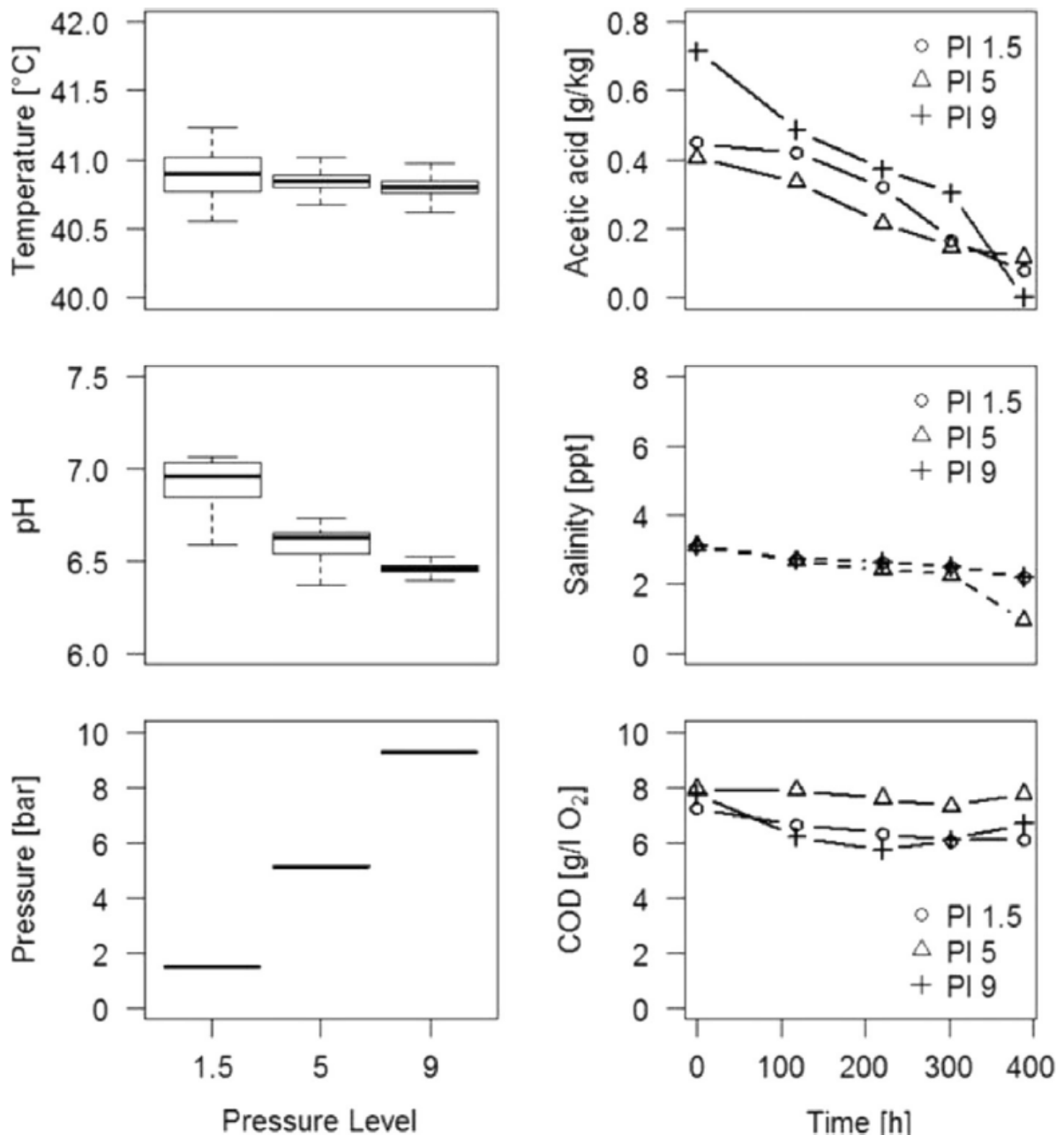


Abbildung 6: Betriebstemperatur und -druck, pH-Wert sowie Essigsäure-, CSB und Salzgehalt in der Nährstofflösung der Reaktoren in Abhängigkeit der verschiedenen Druckstufen (P 1,5; P 5,0 und P 9,0). Die Ergebnisse der drei Reaktoren sind jeweils zusammengefasst dargestellt. ULLRICH et al., 2017

Die Ergebnisse der Analyse der Prozessflüssigkeit sind in der Abbildung 6 ebenfalls dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Ergebnisse der Essigsäureanalysen abgebildet, obwohl sämtliche organischen Säuren von C2 bis C6 analysiert wurden. Der Anteil der Essigsäure an der gemessenen Gesamtsäurekonzentration betrug zwischen 76% (Betriebsdruck

II. Eingehende Darstellung

9 bar) und 91% (Betriebsdruck 5 bar). Zu Beginn jeder Versuchsphase wurde die Prozessflüssigkeit der Reaktoren partiell gegen Hydrolysat aus einer zwei-stufigen Biogasanlage ausgetauscht. So sollte sichergestellt werden, dass die Mikroorganismen jederzeit ausreichend mit den essentiellen Nährstoffen versorgt sind. Dieses Hydrolysat enthielt geringe Konzentrationen organischer Säuren ($0,36 \pm 0,05$ bis $0,52 \pm 0,05$ g kg⁻¹). Diese organischen Säuren wurden jeweils in den Versuchsphasen nahezu vollständig abgebaut. Dieser Säureabbau belegt die hohe biologische Stabilität des Prozesses. Aufgrund der geringen Konzentration und der geringen zugeführten Säuremengen trugen die Säuren nur unwesentlich zur Gasproduktion bei. In der Ergebnisevaluation wurde diese Säure-basierte Gasbildung dennoch rechnerisch korrigiert.

Ergänzend zu den organischen Säuren wurden auch der CSB-Gehalt der Prozessflüssigkeit sowie deren Salinität untersucht. Durch die Konversion von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan kommt es auch zu einer Bildung von Wasser, was zu einer Verdünnung der Prozessflüssigkeit führt. Diese Verdünnung bedingt auch eine Verringerung der Konzentration an Mikro- und Makronährstoffen, die essentiell für die methanogenen Mikroorganismen im Biofilm der Reaktoren sind. Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass im Verlauf einer Versuchsphase die Salinität leicht abnahm. Durch den periodischen, partiellen Austausch der Prozessflüssigkeit zu Beginn jeder Versuchsphase konnte aber die Nährstoffkonzentration über alle Versuchsphasen hinweg auf einem stabilen Niveau gehalten werden. Gleiches gilt für die sonstigen organischen Bestandteile der Prozessflüssigkeit, die über den CSB-Gehalt beschrieben werden. Ein Einfluss der Salinität, der Nährstoffkonzentration oder der Konzentration der sonstigen organischen Bestandteile der Prozessflüssigkeit auf die Ergebnisse kann daher ausgeschlossen werden.

Die Konversionsrate von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff stieg in den Untersuchungen mit der Erhöhung des Betriebsdrucks an. So erhöhte sich bei einem Anstieg des Betriebsdrucks im Reaktor von 1,5 auf 9 bar die Konversionsrate von CO₂ von $85,95 \pm 1,23$ auf $90,03 \pm 0,42\%$ (Tabelle 2). Diese

II. Eingehende Darstellung

Unterschiede sind jedoch nicht statistisch signifikant. Insgesamt ist die Konversionsrate von CO₂ in den Untersuchungen geringfügig niedriger als die von H₂. Dies ist in der leicht überstöchiometrischen Zugabe von CO₂ in den Untersuchungen begründet.

Die Gaszusammensetzung und die Konversionsraten von Reaktor 1 sind es wert, separat hervorgehoben zu werden. In diesem Reaktorsystem wurden die höchsten Methankonzentrationen und Konversionsraten in allen Druckstufen erreicht. Diese „over-performance“ ist der Hauptgrund für die relativ hohen Standardabweichungen der aggregierten Ergebnisse. Der Reaktor 1 zeigte eine um bis zu 18% höhere Leistung als die Reaktoren 2 und 3 bezüglich der Gasqualität über alle drei Druckstufen.

Der Einfluss des Betriebsdrucks auf die Konversionsrate der Eduktgase spiegelt sich auch in der Produktgas-Zusammensetzung wieder (Abbildung 7). Bei einem Druck von 1,5 bar betrug der durchschnittliche Wasserstoffgehalt $20,05 \pm 6,78$ Vol.-% im Vergleich zu $6,71 \pm 2,29$ Vol.-% bei dem höchsten Betriebsdruck von 9,28 bar. Gleichzeitig stieg der Methananteil im Produktgas von $64,13 \pm 3,81$ Vol.-% bei 1,5 bar auf durchschnittlich $86,51 \pm 0,49$ Vol.-% bei 9 bar Betriebsdruck an. Die bei Burkhardt et al. (2015) und Rachbauer et al. (2016) beschriebenen Methangehalte im Produktgas von bis zu 98% können auch mit der in dieser Studie beschriebenen Versuchsanlage durch ein Absenken der GHSV erreicht werden, wie ergänzende Untersuchungen belegen. Jedoch wurden für die Untersuchungen absichtlich derart hohe Gasflussraten gewählt, dass eine vollständige Umsetzung der Eduktgase nicht erreicht wird. Somit konnte der Einfluss der variierten Betriebsbedingungen sicher nachgewiesen werden kann.

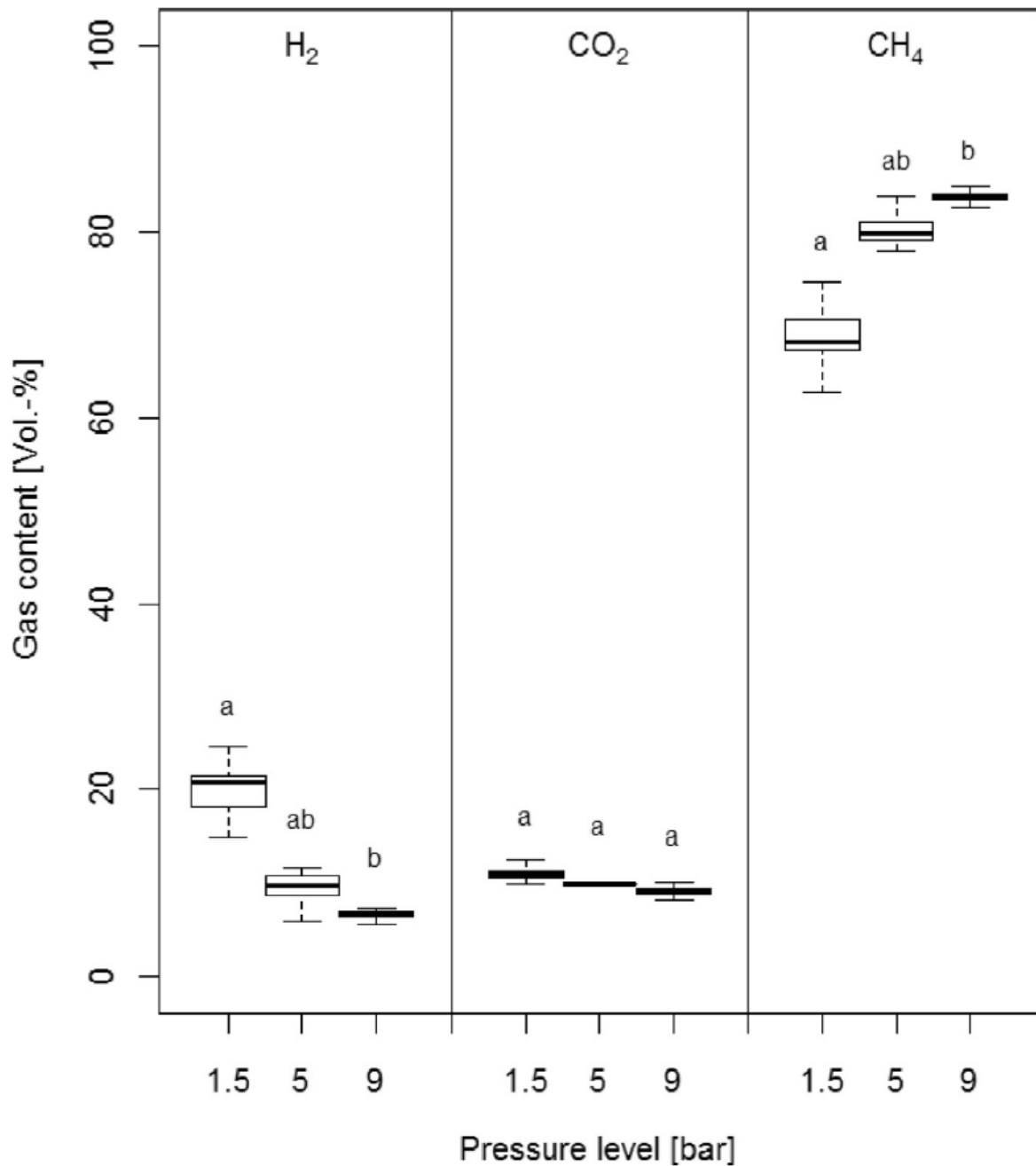


Abbildung 7: Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit des Betriebsdrucks in den Rieseltbettreaktoren zur biologischen Methanisierung. Signifikante Unterschiede sind mit verschiedenen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test), ULLRICH et al., 2017

Entsprechend der konstanten Massenströme der Ausgangsgase variierten die durchschnittlichen Methanbildungsraten (MFR) nur zwischen $4,09 \pm 0,10$ und $4,29 \pm 0,26 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Tabelle 1). In Abhängigkeit der Druckstufen und der resultierenden steigenden Konversionsrate erhöhte sich die MFR von $4,09 \pm 0,10$ auf $4,28 \pm 0,26 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Druck 1,5 und 5 bar). Bei einer weiteren

II. Eingehende Darstellung

Erhöhung des Betriebsdrucks auf 9 bar sank die der MFR jedoch auf $4,20 \pm 0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ab. Diese Ergebnisse deuten an, dass eine Erhöhung des Betriebsdrucks über 5 bar hinaus eventuell nicht notwendig ist. Vergleicht man die Ergebnisse mit bisherigen Untersuchungen so zeigt sich, dass Burkhardt et al. (2015) MFR von $1,49 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ mit einem ähnlichen Versuchsaufbau erreichte, wobei die Reaktoren jedoch bei Umgebungsdruck betrieben wurden. Diese niedrigeren MFR resultierten jedoch in einem höherer Methangehalt von bis zu 98 Vol.-%. Alitalo et al. (2015) beschrieben MFR von bis zu $6,35 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ in Festbettreaktoren, jedoch mit Retentionszeiten von 144 h.

Im Gegensatz zur MFR errechnet sich die GHSV aus dem Volumen der Gase, die dem Reaktor oder Katalysator zugeführt werden. Da die Durchflussraten der Edukt-Gase über alle Versuchsperioden hinweg nahezu identisch waren, ergaben sich nahezu identische GHSV für alle untersuchten Stufen des Betriebsdrucks von $0,86 \text{ h}^{-1}$ und zeigten keine statistischen Unterschiede zwischen den Versuchsphasen (Tabelle 2).

Durch die mikrobielle Umwandlung von CO_2 und H_2 zu CH_4 und H_2O (Gleichung 5) reduziert sich das Volumen der Produktgase im Vergleich zu dem der Eduktgase nahezu um den Faktor 5. Dies erschwert die Berechnung der tatsächlichen Verweilzeit der Gase im Fermenter. Bei der Berechnung der Verweilzeit gemäß Gleichung 4 wird diese Volumenreduzierung vernachlässigt, was zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Retentionszeit der Gase in den Reaktoren führt.

Im Gegensatz zur GHSV nahm die Verweilzeit der Gase in den Reaktoren proportional zum ansteigenden Betriebsdruck zu (Tabelle 1). So stieg die Retentionszeit der Gase in den Reaktoren von 1,62 h (1,5 bar) auf 9,79 h (9 bar) mit der Erhöhung des Betriebsdrucks an. Damit stellt sich die Frage, ob letztendlich die verbesserten Konversionsraten auf den erhöhten Betriebsdruck oder auf die erhöhte Verweilzeit zurück zu führen sind. Diese interessante Fragestellung sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Ergebnisse zum Einfluss der Betriebstemperatur

In dieser Versuchsreihe wurden vier Temperaturniveaus zwischen 40 und 55 °C untersucht. Dazu wurden die drei Versuchsreaktoren parallel betrieben. Die Ergebnisse der Betriebsparameter sind in der folgenden Tabelle (Tabelle 3) als arithmetische Durchschnittswerte dargestellt. Sämtliche Zielwerte wurden mit einer hohen Präzision erreicht.

Tabelle 3: Übersicht über Betriebsparameter, die Durchflussmengen und Konversionseffizienzen. Mittelwerte der drei Versuchsreaktoren mit Standardabweichung. Die signifikanten Unterschiede zwischen den Temperaturen Stufen sind mit verschiedenen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, Tukey's Test). LEMMER und ULLRICH, 2018

Aimed Temperature Level	40	45	50	55
Temperature [°C]	40.41 ± 0.12 ^a	44.99 ± 0.12 ^b	50.12 ± 0.14 ^c	55.08 ± 0.17 ^d
Pressure [bar]	5.21 ± 0.03 ^a	5.22 ± 0.02 ^a	5.21 ± 0.03 ^a	5.20 ± 0.04 ^a
pH	7.44 ± 0.09 ^a	7.45 ± 0.11 ^a	7.57 ± 0.08 ^a	7.54 ± 0.05 ^a
Flow H ₂ [L h ⁻¹]	21.67	22.01	20.83	21.04
Flow CO ₂ [L h ⁻¹]	5.46	5.59	5.27	5.29
CO ₂ :H ₂	1:3.96	1:3.94	1:3.95	1:3.97
MFR [m ³ m ³ d ⁻¹]	8.48 ± 0.45 ^a	8.85 ± 0.43 ^a	8.46 ± 0.40 ^a	8.59 ± 0.38 ^a
GHSV [h ⁻¹]	1.86 ± 0.09 ^a	1.90 ± 0.09 ^a	1.80 ± 0.07 ^a	1.82 ± 0.06 ^a
Retention time [h]	2.79	2.75	2.89	2.85
Conversion H ₂ [%]	97.68 ± 0.01 ^a	98.52 ± 0.00 ^b	99.12 ± 0.00 ^c	99.24 ± 0.00 ^d
Conversion CO ₂ [%]	96.42 ± 0.00 ^a	97.51 ± 0.00 ^b	97.88 ± 0.00 ^c	98.10 ± 0.00 ^d

^{a, b, c, d} Significant differences are given with different letters.

Der Betriebsdruck wurde für alle Temperaturstufen auf 5 bar eingestellt. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit des CO₂ bei steigendem Druck sollte dieser vergleichsweise niedrige Druck zu stark abfallende pH-Werte verhindern. Der pH-Wert der Versuchsflüssigkeit variierte in der Versuchsreihe zwischen 7,44 bei 40 °C und 7,57 bei 50 °C und befand sich damit in einem optimalen Bereich für die Methanogenese. Obwohl die Prozessflüssigkeit durch das in der Methanisierungsreaktion entstehende Wasser kontinuierlich verdünnt wird, wurde innerhalb der verschiedenen Versuchsphasen kein signifikanter Abfall des pH-Wertes festgestellt. Dies deutet auf eine ausreichend hohe Pufferkapazität der eingesetzten Prozessflüssigkeit hin.

II. Eingehende Darstellung

Die real eingebrachte Wasserstoffmenge variierte zwischen $20,83 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ bei dem Temperaturniveau $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $22,01 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$, so dass durchschnittlich etwas mehr Wasserstoff in die Reaktoren eingebracht wurde als vorgesehen war. Da aber auch die realisierten CO_2 Massenströme geringfügig über den Soll-Werten lagen, ergab sich ein nahezu stöchiometrisches Verhältnis von $\text{CO}_2:\text{H}_2$ in den Bereichen von $1:3,94$ bis $1:3,97$. Die realisierten Retentionszeiten von $2,75$ bis $2,89 \text{ h}$ waren ebenfalls nahezu konstant, so dass gezielt der Einfluss der Temperatur auf die Konversionseffizienz und die Methanproduktionsrate bestimmt werden konnte.

Steigende Temperaturen erhöhen den Metabolismus und die Wachstumsraten von Mikroorganismen und damit deren Leistung bei der Nutzung in technischen Systemen. Dies konnte anhand des Parameters „Konversionseffizienz“ auch für das Verfahren der biologischen Wasserstoffmethanisierung durch die Untersuchungen belegt werden.

Die Konversionseffizienz von Wasserstoff stieg von $97,68 \pm 0,01\%$ bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $99,24 \pm 0,00\%$ bei $55 \text{ }^\circ\text{C}$ kontinuierlich an. In den Reaktoren, in denen Kohlenstoffdioxid leicht überstöchiometrisch zugeführt wurde, lagen die Konversionsraten tendenziell auf einem niedrigeren Niveau. Jedoch nahm auch in diesen Reaktoren die Konversionseffizienz mit steigender Temperatur von $96,42 \pm 0,00\%$ auf $98,10 \pm 0,01\%$ zu.

Burghardt et al. (2015) beschreiben für die BHM in TBR ein ideales Verhältnis von CO_2 zu H_2 von $1:3,76$, bei dem eine vollständige Umwandlung der Gase möglich sein soll. In den durchgeführten Experimenten dieser Studie betrug das Verhältnis bereits $1:3,94$ bis $1:3,97$. Dennoch deuten die Konversionsraten immer noch auf einen geringfügig zu hohen CO_2 -Anteil hin. Eine exakt stöchiometrische Dosierung der Eduktgase erscheint für eine vollständige Konversion notwendig. Damit stehen die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Widerspruch zu denen von Burckhardt et al., (2015).

Mit steigenden Konversionseffizienzen von H_2 und CO_2 stieg auch der Methananteil des Produktgases an. So erhöhte sich dieser von $88,29 \pm 2,12 \text{ Vol.}\%$

II. Eingehende Darstellung

bei 40 °C auf $94,99 \pm 0,81$ Vol.-% bei 55 °C. Es konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Temperaturniveaus von 50 und 55 °C ermittelt werden (Abbildung 8).

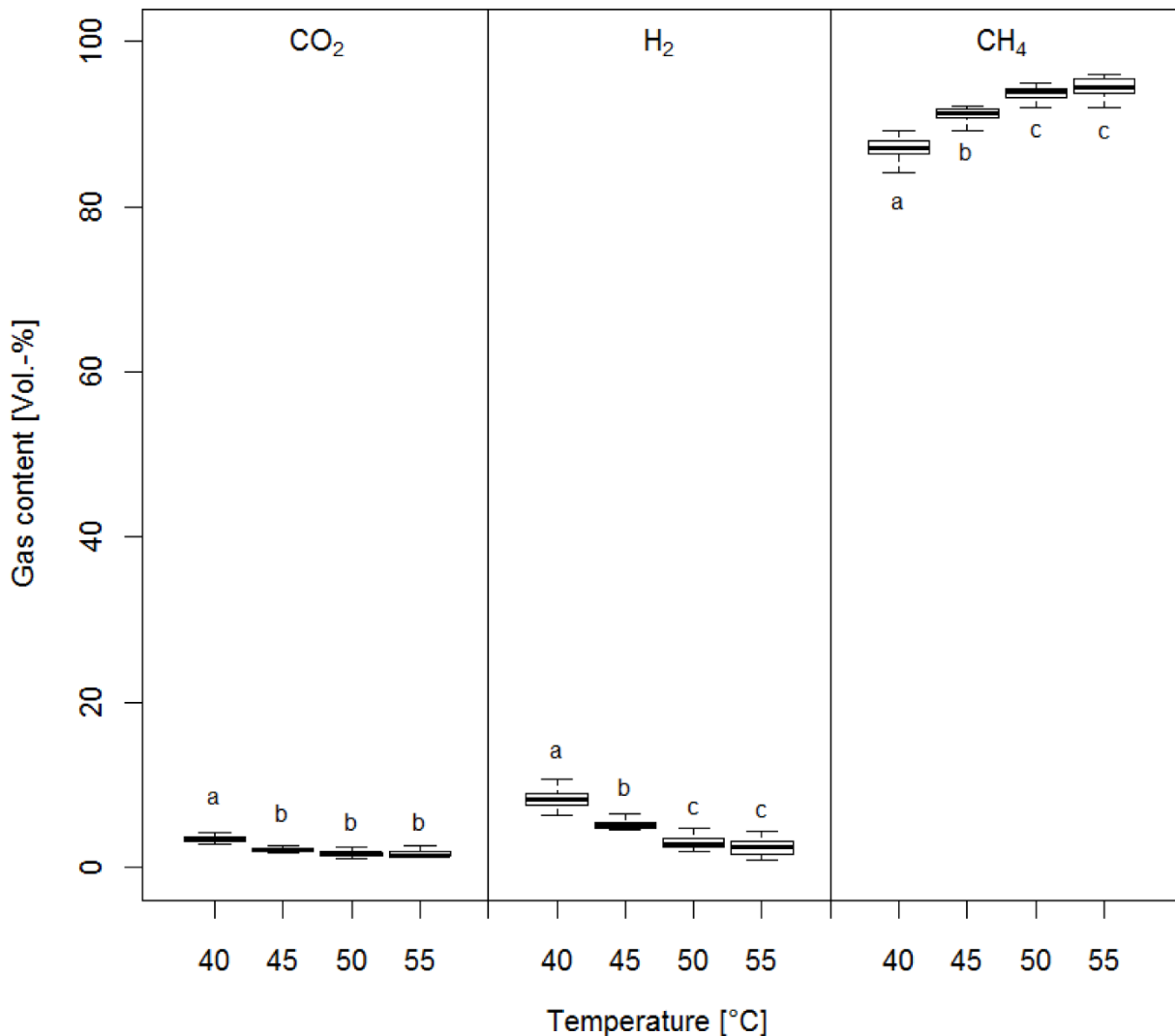


Abbildung 8: Gasanteile im Produktgase in Abhängigkeit untersuchten Betriebstemperaturen der Trickelbett-Reaktoren. Signifikante Unterschiede sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, Tukey's Test). LEMMER und ULLRICH, 2018

Mit steigendem Methananteil reduzierte sich die Anteil von CO₂ und H₂ im Produktgas kontinuierlich. Dabei nahm der H₂-Anteil von $8,34 \pm 1,54$ Vol.-% bei 40 °C auf $3,17 \pm 0,79$ Vol.-% bei 55 C ab. Aufgrund des stöchiometrischen Reaktionsverhältnisses waren die CO₂-Anteile deutlich niedriger und reduzierte von $3,26 \pm 0,51$ Vol.-% auf $1,83 \pm 0,34$ Vol.-% (Abbildung 8).

II. Eingehende Darstellung

Die GHSV variierte in diesen Untersuchungen zwischen $1,80 \pm 0,07 \text{ h}^{-1}$ bis $1,90 \pm 0,09 \text{ h}^{-1}$. Dieser Unterschieden waren jedoch nicht statistisch signifikant. Das gleiche gilt für den MFR. Hier wurden Werte im Bereich von $8,46 \pm 0,45$ bis $8,85 \pm 0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ erreicht. Dabei konnte kein statistisch abgesicherter Einfluss der Betriebstemperatur auf den spezifischen Volumenstrom des produzierten Gases ermittelt werden (Tabelle 3).

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass der Anstieg der Betriebstemperatur in den beschriebenen Bereichen eine Erhöhung der Konversionseffizienzen zur Folge hat. Die Adaption der Mikroorganismen an die höheren Temperaturen erfolgte dabei sehr schnell. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Experimente, die den Übergang von 40 auf 45 °C beinhalten. Der Methangehalt im Produktgas und die Konversionseffizienz von CO_2 und H_2 stiegen unmittelbar nach dem Temperaturanstieg an (Abbildung 9).

Die Anpassung der Mikroorganismen an sich ändernde Temperaturen erfolgt sehr direkt in dem untersuchten Reaktorkonzept. Diese direkte Reaktion ist ein Hinweis darauf, dass die Mikroorganismen mit ihrem Metabolismus auf die veränderten Umweltbedingungen reagierten. Ein Wechsel der Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulation erfolgt deutlich langsamer. Insgesamt belegt auch diese Versuchsreihe die hohe Flexibilität und Stabilität des untersuchten Prozesses.

Interessant ist die Betrachtung eines Nebeneffektes, der in der Versuchsreihe ersichtlich wurde: der direkte Einfluss der Prozessflüssigkeit, die in den Reaktor zur Berieselung eingebracht wird, auf die Produktgasqualität. Direkt nach dem Einsetzen der Berieselung des Festbettes mit der Prozessflüssigkeit nahm der CH_4 -Anteil im Produktgas ab. Gleichzeitig stiegen unmittelbar nach jeder Zirkulation die CO_2 - und H_2 -Anteile an. Ca. 2 h nach dem Ende der Zirkulation wurden die ursprünglichen Werte wieder erreicht. Dieses Phänomen wurde daher in weiterführenden Untersuchungen eingehend betrachtet.

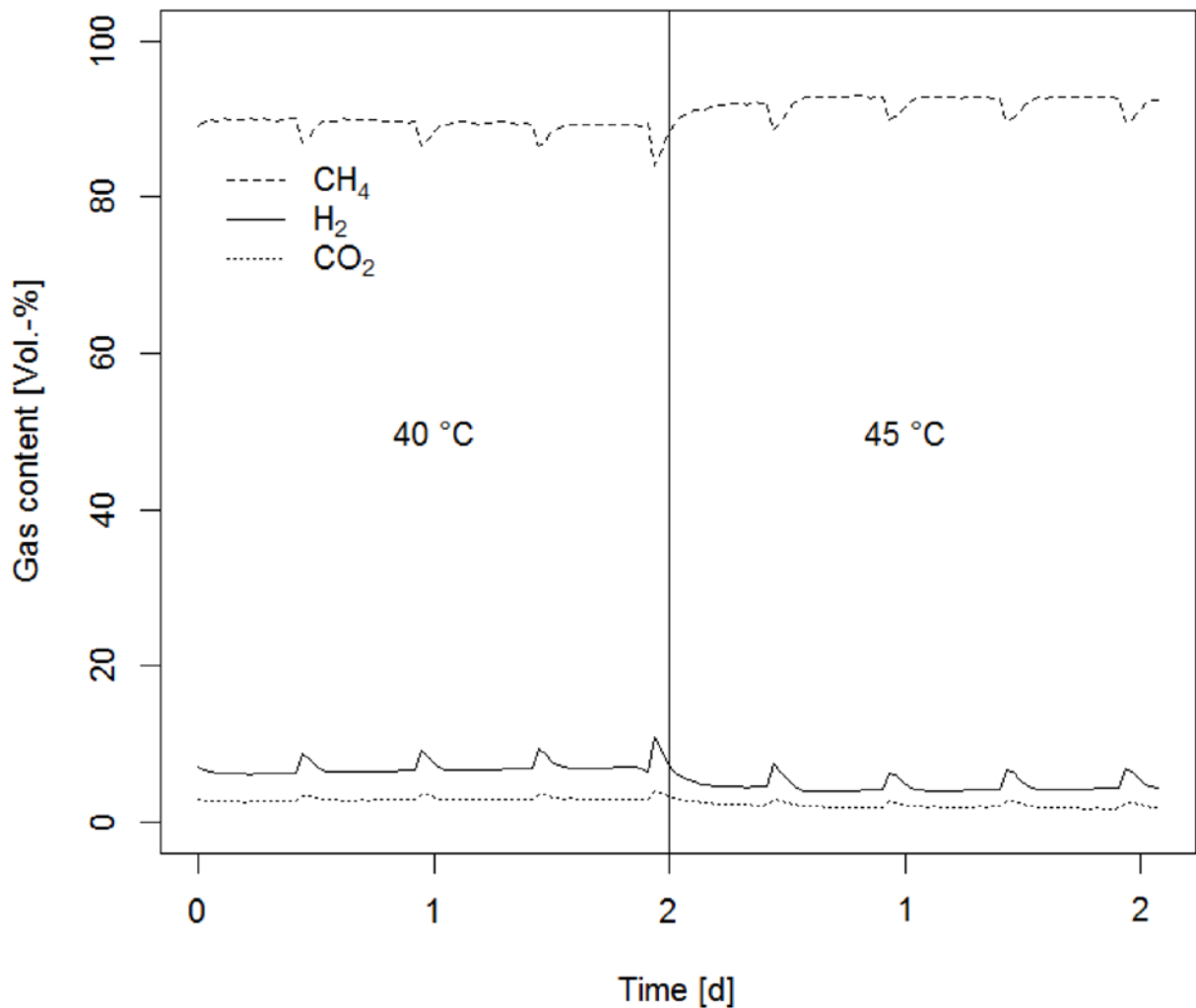


Abbildung 9: Einfluss unterschiedlicher Betriebstemperaturen (40 °C und 45 °C) auf die Produktgasqualität über einen Zeitraum von 2x2 Tagen. LEMMER und ULLRICH, 2018

Eine weiterführende Analyse der Prozessstabilität, d.h. die Bestimmung der Konzentration der organischen Säuren in der Prozessflüssigkeit, war aufgrund der Kürzung der Projektmittel gegenüber der ursprünglichen Planung nicht mehr möglich.

Ergebnisse zum Einfluss der Perkulationsrate

Ein schneller und effizienter Metabolismus der hydrogenotrophen methanogenen Archaeen kann nur erreicht werden, wenn die zum Aufbau der Co-Enzyme essentiellen Makro- und Mikronährstoffe in ausreichenden Konzentrationen in der Prozessflüssigkeit vorliegen. In sämtlichen Untersuchungen dieser Studie

II. Eingehende Darstellung

wurden die notwendigen anorganischen Nährstoffe mit der der zirkulierenden Prozessflüssigkeit zugeführt. Dazu wurde die Produktflüssigkeit einer kontinuierlichen zweistufigen anaeroben Vergärungsanlage von Merkle et al. (2017) verwendet. Nach Vintiloiu et al. (2012) und Vintiloiu et al. (2013) ist diese vorverdaute Prozessflüssigkeit vorteilhaft, da sie alle wesentlichen Nährstoffe für die methanogenen Mikroorganismen und nahezu keine energiereichen Substanzen wie Säuren und Alkohole enthält, die die Methanproduktion der Reaktoren beeinträchtigen könnten. In der folgenden Tabelle 4 ist die durchschnittliche Konzentration der Mineralstoffe in der Prozessflüssigkeit der Versuchsreihe zum Einfluss der Perkulationsrate dargestellt. In weiterführenden Untersuchungen sollten die notwendigen Mineralstoffkonzentrationen in der Prozessflüssigkeit genauer bestimmt werden.

Tabelle 4: Nährstoffgehalte der Prozessflüssigkeit in den Versuchsvarianten zur Variation der Perkulation. ULLRICH und Lemmer, 2018

Cu	Ni	Zn	Fe	B	Co	Mn	Mo	Se	Al	W	As
mg/kg DM											
4.8	13.0	156.0	1768.4	29.7	2.5	303.5	3.9	1.2	147.9	0.9	1.1

Cd	Pb	Sn	V	Cr	Sb	P	K	Mg	Na	Ca	S
mg/kg DM						% of DM					
0.1	0.9	0.3	0.5	1.8	0.3	1.3	12.7	0.7	0.5	1.5	0.5

Der eingestellte Betriebsdruck von 5 bar der Modulationsexperimente wurde mit hoher Genauigkeit über die 4 Modulationen in allen drei Reaktoren erreicht. Nach der Aggregation der Daten der drei Reaktoren wurde für jede Modulation das arithmetische Mittel berechnet. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in der Tabelle 5 dargestellt.

II. Eingehende Darstellung

Wie in der Tabelle 5 beschrieben, variierten die pH-Werte der Prozessflüssigkeit in dieser Versuchsreihe zwischen $7,31 \pm 0,22$ bei Modulation 2 und $7,44 \pm 0,21$ bei Modulation 480. Bei fortschreitender Testdauer wurde eine leichte Abnahme des pH-Wertes beobachtet, die sich durch die Verdünnung der Prozessflüssigkeit und damit eine Abnahme der Pufferkapazität erklärt. Ein ähnliches Phänomen wurde auch bei Strübing et al. (2017) beobachtet, insbesondere bei hohen Gaseinspeiseraten und damit verbundener hoher metabolischer Wasserproduktion. Insgesamt erwies sich der pH-Wert in dieser Studie als sehr stabil und variierte nur geringfügig im optimalen Bereich für methanogene Mikroorganismen (Bassani et al., 2015).

Die angestrebte mesophile Prozesstemperatur von 40°C wurde ebenso sehr zuverlässig und lediglich mit geringen Abweichungen erreicht - sowohl zwischen den Versuchen als auch zwischen den verschiedenen Reaktoren. Ein leichter Temperaturanstieg ist bei progressiven Ausschaltzeiten zu beobachten.

Aufgrund von Abweichungen der Massendurchflussregler waren die $\text{CO}_2:\text{H}_2$ -Relationen zwischen den Versuchen nicht völlig identisch. Es gab Schwankungen im Bereich von 1:3,89 bis 1:3,93 zwischen Modulation 1440 und 240. Insgesamt konnte das Quellgasverhältnis über die Versuchsreihen sehr stabil gehalten werden.

Die Prozessflüssigkeit wurde zu Beginn und am Ende einer Versuchsvariante (Modulationsvariante) entnommen. Die FOS/TAC-Werte schwankten in einem Bereich von $0,19 \pm 0,04$ für die Modulation 480 und $0,27 \pm 0,03$ für die Modulation 240. Damit lagen die Werte in einem sehr engen Bereich. Insgesamt belegen die Untersuchungen der FOS/TAC-Werte, dass über den gesamten Versuchszeitraum ein stabiler biologischer Prozess ohne Störungen der biologischen Aktivität herrschte. Durch die Bildung von Wasser im Methanisierungsprozess wird die Prozessflüssigkeit fortlaufend verdünnt. Dies hat auch einen Einfluss auf deren Pufferkapazität. Betrachtet man singular lediglich die TAC-Werte der Prozessflüssigkeit, so konnte der stärkste Rückgang der Prozessflüssigkeit in der Versuchsvariante der „Modulation 240“ beobachtet werden. Hier sank der TAC, der „total anorganic carbon“ (~Pufferkapazität) von

II. Eingehende Darstellung

2084 ± 85 mg CaCO₃ L⁻¹ zu Beginn der Versuchsperiode auf 1795 ± 119 mg CaCO₃ L⁻¹ am Ende derselben Periode. Vor Beginn der nächsten Versuchsvariante wurde die Prozessflüssigkeit partiell ausgetauscht, so dass deren Zusammensetzung zum Start einer Variante jeweils konstant blieb.

Einzig zu Beginn der „Modulation 480“ wurden organische Säuren in der Prozessflüssigkeit eines Reaktors in einer niedrigen Konzentration detektiert. Dabei wurde eine Essigsäurekonzentration von 0,12 ± 0,07 g·kg⁻¹ und eine Propionsäurekonzentration von 0,03 ± 0,002 g·kg⁻¹ bestimmt. Diese geringen Säurekonzentrationen wurden bis zum Ende der Testphase abgebaut. Ein Einfluss auf die Umwandlung oder auf die Produktgasqualität wurde in diesem Fall nicht festgestellt. In keiner anderen Variante dieser Versuchsreihe konnten organische Säuren nachgewiesen werden.

Auch der Salzgehalt der Prozessflüssigkeit kann als stabil, aber auf hohem Niveau angesehen werden. Die niedrigsten Werte wurden mit 2,57 ± 0,06 ppt für die „Modulation 2“ und die höchsten bei der „Modulation 240“ mit 3,03 ± 0,15 ppt beobachtet. Optimale Werte für methanogene Mikroorganismen liegen im Bereich von 0,35 - 3,5 ppt (Chen et al., 2008). Etwas größere Schwankungen wurden beim CSB beobachtet. Bei der „Modulation 240“ betrug der CSB-Wert 3,86 ± 0,23 g·L⁻¹ O₂⁻¹, bei der „Modulation 480“ wurden Werte von 5,23 ± 0,35 g·L⁻¹ O₂⁻¹ ermittelt. Insgesamt weisen die Daten auf eine hohe biologische Prozessstabilität in allen Versuchsphasen hin.

Die Konversionseffizienzen von H₂ und CO₂ stiegen mit den längeren Ausschaltzeiten der Perkolation (OFF-Zeiten) deutlich an (Tabelle 5). Die Konversionseffizienz von H₂ erhöhte sich von 98,33 ± 0,01 auf 99,67 ± 0,00% durch die Verlängerung der Ausschaltzeit von 2 auf 1440 Minuten. Auch die Umwandlung von CO₂ wurde deutlich verbessert und in der gleichen Modulation auf 98,62 ± 0,00% gesteigert. Obwohl zwischen den Modulationen 240, 480 und 1440 ein leichter Anstieg der Konversionseffizienz erkennbar ist, sind diese Unterschiede statistisch nicht signifikant.

II. Eingehende Darstellung

Tabelle 5: Betriebsparameter, Durchflussmengen und Konversionseffizienzen der Versuchsvariante zur Modulation der Perkolation. Die signifikanten Unterschiede sind mit verschiedenen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test). ULLRICH und LEMMER, 2018

Modulation [minutes]	2	240	480	1440
Temperature [°C]	40.97 ± 0.28 ^a	41.46 ± 0.14 ^{ab}	41.53 ± 0.14 ^{ab}	41.57 ± 0.10 ^b
Pressure [bar]	5.17 ± 0.03 ^a	5.18 ± 0.03 ^a	5.18 ± 0.02 ^a	5.17 ± 0.03 ^a
pH	7.31 ± 0.22 ^a	7.44 ± 0.21 ^a	7.40 ± 0.16 ^a	7.38 ± 0.16 ^a
Flow H ₂ [L h ⁻¹]	13.33	13.52	13.59	13.64
Flow CO ₂ [L h ⁻¹]	3.42	3.45	3.46	3.47
CO ₂ : H ₂	1 : 3.89	1 : 3.92	1 : 3.93	1 : 3.93
MFR [m ³ m ³ d ⁻¹]	5.36 ± 0.12 ^a	5.61 ± 0.09 ^b	5.61 ± 0.10 ^b	5.62 ± 0.10 ^b
GHSV [h ⁻¹]	1.16 ± 0.02 ^a	1.16 ± 0.02 ^a	1.15 ± 0.02 ^a	1.15 ± 0.02 ^a
Retention time [h]	4.48	4.47	4.47	4.48
Conversion H ₂ [%]	98.33 ± 0.01 ^a	99.41 ± 0.00 ^b	99.59 ± 0.00 ^b	99.67 ± 0.00 ^b
Conversion CO ₂ [%]	94.47 ± 0.00 ^a	98.01 ± 0.00 ^b	98.49 ± 0.00 ^b	98.62 ± 0.00 ^b

Die zunehmende Konversionseffizienz von H₂ und CO₂ mit zunehmender Ausschaltzeit der Perkolation spiegelt sich auch in den Produktgasqualitäten wieder (Abbildung 10). Die geringsten Anteile von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid im Produktgas wurden bei der Modulation 1440 erreicht. Im Vergleich zur Modulation 2 sank der H₂-Gehalt im Produktgas von 5,97 ± 1,69 Vol.-% auf 1,29 ± 1,23 Vol.-% ab. Auch die CO₂-Anteile wurden deutlich von 5,18 ± 0,29 auf 1,36 ± 0,32 Vol.-% reduziert.

Mit den abnehmenden Anteilen von H₂ und CO₂ stieg der Anteil von CH₄ im Produktgas mit einer Verlängerung der Pausenintervalle an. Statistisch signifikante Unterschiede konnten jedoch nur zwischen der Variante „Modulation 2“ und den übrigen Modulationsvarianten (Modulationen 240, 480 und 1440) ermittelt werden. Die Differenzen zwischen den Modulationen 240, 480 und 1440 waren nicht signifikant unterschiedlich. Die größten Unterschiede wur-

II. Eingehende Darstellung

den zwischen der „Modulation 2“ und der „Modulation 1440“ mit Methananteilen von $88,61 \pm 1,58$ bzw. $97,19 \pm 0,46$ Vol.-%. Damit konnte durch ein Absenken der Berieselungsfrequenz der Methananteil deutlich um ca. 10% gesteigert werden.

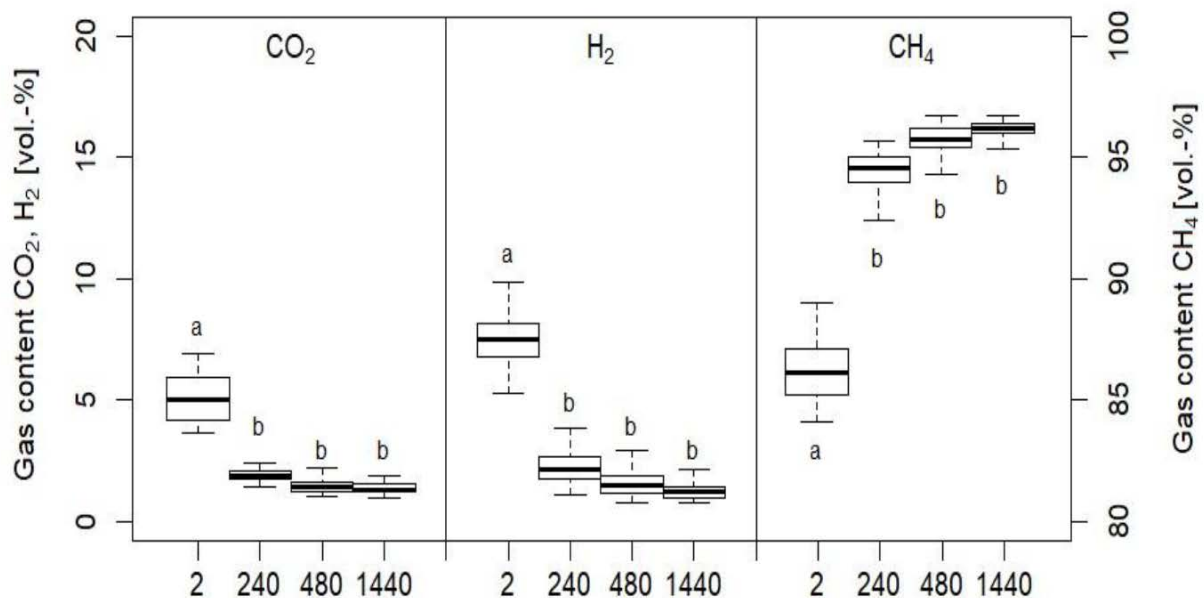


Abbildung 10: Gasqualität des Produktgases in Abhängigkeit der Modulationsstrategien. Signifikante Unterschiede zwischen den Modulationsstrategien sind mit verschiedenen Buchstaben markiert ($p < 0,05$, Tukey-Test). ULLRICH und LEMMER, 2018

In dieser Versuchsreihe stieg die MFR durch eine Verringerung der Perkolationsrate von $5,36 \pm 0,12 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ („Modulation 2“) auf $5,62 \pm 0,10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ („Modulation 1440“) an. Die Unterschiede zwischen den Modulationen 240, 480 und 1440 waren dabei jedoch statistisch nicht signifikant. In dieser Versuchsreihe wurde eine maximale MFR von $5,62 \pm 0,10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ erreicht, was im Vergleich zu ähnlichen Studien auf einem hohen Niveau liegt. Burkhardt et al. (2015) erreichten $1,49 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ und Rachbauer et al. (2016) $1,9 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ mit Methangehalten von 98 bzw. 96 Vol.-%. Nur Strübing et al. (2017) erzielten mit maximal $15,4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ und 98 Vol.-% CH₄ im Produktgas höhere Methane Formation Rates. Bezüglich der GHSV wurden für die verschiedenen Varianten dieser Versuchsreihe keine signifikanten Unterschiede festgestellt (Tabelle 5).

Die Untersuchungen belegen, dass die Leistung von TBR für die biologische Methanisierung von Wasserstoff durch eine angepasste Modulation des Prozessflüssigkeitsflusses deutlich gesteigert werden kann. Die Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen zu TBRs in anderen Anwendungsbereichen überein (Stradiotto et al., 1999; Turco et al., 2001; Banchemo et al., 2004; Urseanu et al., 2004). Darüber hinaus bietet diese Anwendung eine sehr einfache Möglichkeit, elektrische Energie in der Praxis einzusparen, indem die Pumpleistung reduziert wird, was dazu beitragen kann, den biologischen Methanisierungsprozess mit TBR kostengünstiger zu gestalten.

II.1.5 Gesamtdiskussion

Insgesamt konnte mit den durchgeführten Untersuchungen belegt werden, dass die biologische Power-to-Gas-Technologie mit dem entwickelten Reaktorkonzept ein stabiler und zuverlässiger Prozess ist. Reproduzierbar wurden hohe Konversionsraten und sehr stabile biologische Prozesse beobachtet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Berichten von anderen Studien (Burkhardt et al., 2015; Rachbauer et al., 2016).

Die biologische Methanisierung ist damit ein vielversprechender Ansatz, regenerativ erzeugten Wasserstoff in Methan umzuwandeln, um somit überschüssige elektrische Energie über einen chemischen Energieträger zu speichern. In der Literatur werden verschiedene Reaktorkonzepte beschrieben, ohne jedoch den Einfluss verschiedener Betriebsparameter innerhalb eines Konzeptes zu analysieren beziehungsweise diese zu quantifizieren. Mit der im Rahmen des Projektes entwickelten kontinuierlichen Versuchsanlage wurden erstmals gezielt einzelne Betriebsparameter variiert, um den optimalen Betriebspunkt bestimmen zu können. Ziel des Projektes war die Entwicklung und Erprobung eines neuartigen Hochdruck-Rieselbett-Reaktor-Konzeptes für die biologische Wasserstoffmethanisierung. Im folgenden Abschnitt werden nun die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen und deren Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Reaktorkonzeptes in einem Gesamtkontext diskutiert.

II. Eingehende Darstellung

II.1.5.1 *Prozessstabilität*

Die Nutzung des entwickelten Reaktorkonzeptes in zukünftigen technischen Applikationen setzt voraus, dass eine hohe Konstanz der Erzeugung bei einer gleichzeitig hohen reaktorspezifischen Methanproduktionsrate erreicht wird. Diese gleichbleibende, stabile Konversion von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan setzt ein komplexes Zusammenspiel von biologischen Stoffwechselprozessen mit der Steuer- und Regelungstechnik der Reaktoren voraus. Um diese komplexen Interaktionen erfassen zu können, wurden umfangreiche Messungen und Analysen an den drei Reaktoren der Versuchsanlage durchgeführt.

Die Messungen betreffen einerseits die Betriebsparameter wie etwa Druck, Temperatur oder Gasstrom eines jeden einzelnen Reaktors. Durch den Einsatz von online-Messtechnik und einem hohen Grad an Automatisierung der entwickelten Versuchsanlage sollte diesbezüglich eine hohe zeitliche Auflösung der Messwerte erreicht werden. Ergänzend dazu wurden Analysen der Prozessflüssigkeit durchgeführt. Es galt, einen biologischen Prozess hinsichtlich stabiler Methanbildungsraten einzustellen und aufrecht zu erhalten. Eine ausreichende Nährstoffversorgung über die Prozessflüssigkeit sollte dies garantieren und etwa die Bildung anaerober Gärprodukte unterbinden. Weiterhin sollte eine zu starke Verwässerung der Prozessflüssigkeit durch das Reaktionsnebenprodukt Wasser frühzeitig erkannt werden.

II.1.5.2 *Betriebsparameter*

Die geringen Standardabweichungen bei den Betriebsparametern Druck und Temperatur lassen erkennen, dass die diesbezüglich eingestellten Ziel-Werte in allen Experimenten stabil und konstant eingehalten wurden. Damit erwies sich die entwickelte automatische Steuer- und Regelungstechnik als sehr zuverlässig und zur Durchführung der Untersuchungen bestens geeignet. Auch das Temperierungskonzept über Wasserbäder in Kombination mit Heiz-Thermostaten war der Aufgabenstellung angemessen. Zwischen den drei Reaktoren konnten lediglich geringe Temperaturunterschiede beobachtet werden,

II. Eingehende Darstellung

was auf unterschiedlich hohe Wärmeverluste in den Zuleitungen des Heiz-Thermostats zurückzuführen ist. So wurde in der ersten Versuchsreihe zum Einfluss des Betriebsdrucks die größten Differenzen mit 40.38 ± 0.15 °C in Reaktor 1 und 41.09 ± 0.15 °C in Reaktor 3 beobachtet. Die geringe Standardabweichung zeigt die hohe Konstanz der Werte über die Versuchsabläufe hinweg, so dass unbeabsichtigte Einflüsse ausgeschlossen werden können.

Bei der Untersuchung unterschiedlicher Betriebsdrücke konnte ein Einfluss des Drucks auf den pH-Werte der Prozessflüssigkeit festgestellt werden. Dieser sank von 6.98 ± 0.05 bei einem Betriebsdruck von 1.5 bar auf 6.34 ± 0.03 bei 9 bar. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch den mit dem Betriebsdruck steigenden CO₂-Partialdruck in der Gasphase. Entsprechend dem Henry-Gesetz erhöht sich proportional dazu auch die Konzentration von CO₂ in der Prozessflüssigkeit und führt über die Bildung von Hydrogencarbonaten zu sinkenden pH-Werten bei steigendem Betriebsdruck. Die weiteren Untersuchungen bestätigen diese Annahme. Da der Druck in den folgenden Versuchsreihen zum Einfluss der Betriebstemperatur bzw. der Perkulationsrate nicht variiert wurde, lag der pH-Wert stabil und konstant zwischen 7.31 ± 0.22 und 7.44 ± 0.21 (Untersuchungen zur Perkulationsmodulation) sowie zwischen 7.44 ± 0.09 und 7.57 ± 0.08 (Untersuchungen zur Betriebstemperatur) eingehalten werden. Der Betriebsdruck in diesen Versuchen wurde jedoch auf 5 bar festgelegt, um trotz der gesteigerten Gasflüsse und dem damit gestiegenen CO₂-Volumenströmen ein weiteres Absinken des pH-Wertes zu verhindern. Denn auch wenn kein negativer Einfluss des geringen pH-Wertes von 6.34 ± 0.03 bei 9 bar auf die Leistungsparameter festgestellt werden konnte, ist ab einem pH-Wert < 6 mit einer Hemmung der methanogenen Mikroorganismen zu rechnen (Capri and Marais, 1975).

Die Gasflüsse konnten durch die Massflowcontroller als einziger Betriebsparameter nicht exakt auf die Ziel-Werte eingestellt werden. Hier wurden in der ersten Versuchsreihe (Betriebsdruck) Abweichungen bis zu 15 % gemessen. Mit den gesteigerten Durchflussraten in den folgenden Versuchsreihen konnten die Abweichungen jedoch deutlich verringert werden. Eine hohe Konstanz

II. Eingehende Darstellung

der eingespeisten Gasmengen war aber trotz dieser Abweichungen gegeben und wurde von einer stets stabilen und konstanten Gasqualität bestätigt.

Die Ungenauigkeiten der Massflowcontroller führten in der ersten Versuchsreihe (Betriebsdruck) zu einem überstöchiometrischen Eintrag an CO₂ in die Reaktoren. Die anteilig größte Menge CO₂ wurde mit einem Verhältnis von 1 : 3,74 beim Betriebsdruck von 5 bar erreicht. Diese Überstöchiometrie von CO₂ und der damit verbundene erhöhte Partialdruck ist auch ein Grund für die resultierenden niedrigen pH-Werte. Zwar wurden mit überstöchiometrischen Verhältnissen von 1 : 3,76 bereits Methangehalte > 98% erreicht (Burkhardt et al., 2015), bestätigt hat sich diese Vorteilhaftigkeit jedoch nicht. Daher wurde das Verhältnis im Lauf der Versuche bis zu 1 : 3,97 angepasst, was auch die pH-Werte ansteigen ließ.

Die eingestellten Betriebsparameter konnten mit der Versuchsanlage somit stabil und mit hoher Konstanz eingestellt werden und haben stabile Betriebsbedingungen während der Versuchsdurchführung gewährleistet. Diese konstanten Prozessparameter in den Versuchsanlagen sind die Voraussetzung, um gezielt den Einfluss einzelner Faktoren zu untersuchen.

II.1.5.3 *Prozessflüssigkeit*

Die übergreifende Betrachtung aller durchgeführten Untersuchungen zeigt, dass bereits von der gewählten Prozessflüssigkeit ein erheblicher Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Rieselbettreaktoren ausgeht. Sämtliche verwendeten Prozessflüssigkeiten wurden mit einer Spurenelementmischung, die speziell für methanogene Mikroorganismen in Biogasanlagen vertrieben wird, angereichert. Ein Einfluss unterschiedlicher Nährstoffkonzentrationen kann daher ausgeschlossen werden.

In der folgenden Tabelle sind die Mineralstoffkonzentrationen der Prozessflüssigkeiten der drei Reaktoren dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass die Mineralstoffkonzentration relativ konstant gehalten werden

II. Eingehende Darstellung

konnten. Zur Optimierung der biologischen Wasserstoffmethanisierung ist jedoch eine weitergehende Untersuchung zum Einfluss der Mineralstoffkonzentration auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses unerlässlich.

Tabelle 6: Mineralstoffkonzentration in der Prozessflüssigkeit der drei verwendeten Reaktoren

Element [mg/kg]	R1	R2	R3
K	904,98 ± 100,27	1115,95 ± 163,68	945,08 ± 91,28
Ca	89,90 ± 40,13	119,22 ± 28,34	97,62 ± 37,19
Na	74,24 ± 6,45	115,09 ± 48,22	78,97 ± 13,38
P	42,42 ± 6,73	47,86 ± 1,95	43,35 ± 2,31
S	30,59 ± 5,09	47,27 ± 9,45	32,49 ± 3,32
Fe	27,14 ± 10,59	53,81 ± 20,16	32,64 ± 15,54
Mg	25,65 ± 5,06	30,37 ± 1,55	26,95 ± 3,69
Mn	3,48 ± 1,74	5,50 ± 1,88	4,31 ± 2,27
Zn	1,13 ± 0,18	2,44 ± 1,22	0,81 ± 0,08
Ni	0,45 ± 0,04	0,57 ± 0,07	0,46 ± 0,05
B	0,34 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,36 ± 0,03
Cu	0,29 ± 0,06	0,57 ± 0,24	0,24 ± 0,04
Al	0,24 ± 0,01	0,47 ± 0,21	0,27 ± 0,01
Mo	0,05 ± 0,01	0,16 ± 0,13	0,06 ± 0,01
Se	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,00
Co	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,00
W	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,00

Betrachtet man die verwendeten Prozessflüssigkeiten im Detail so zeigt sich, dass in der ersten Versuchsreihe ein Hydrolysat mit einem geringen Anteil von maximal $0.52 \pm 0.05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ an organischen Säuren, bezogen auf die Frischmasse, verwendet wurde. Dieses Hydrolysat wurde aus der ersten Stufe einer zweistufigen Labor-Biogasanlage gewonnen. Die enthaltenen Säuren wurden im Versuchsverlauf kontinuierlich abgebaut, eine Säureanreicherung fand nicht statt. Neben einem erhöhten CO_2 -Partialdruck war auch durch die Verwendung dieser säurehaltigen Flüssigkeit der pH-Wert in der ersten Versuchsreihe auf einem niedrigeren Niveau als in den Folgenden. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes in der ersten Versuchsreihe (Betriebsdruck) von minimal 6.34 ± 0.03 wurden für die weiteren Untersuchungen eine Prozess-Flüssigkeit

II. Eingehende Darstellung

ohne organische Säuren eingesetzt, was in einem höheren pH-Wert resultierte. Das für die Untersuchungen zur Betriebstemperatur und zur Perkolationsmodulation verwendete Effluent entstammt der zweiten Reaktorstufe (Festbettreaktor) der gleichen zweistufigen Biogasanlage wie das zuvor verwendete Hydrolysat. Eine Säurekonzentration konnte in diesem Effluent nur vereinzelt in geringem Umfang bis maximal $0.12 \pm 0.02 \text{ g kg}^{-1}$ festgestellt werden.

Bei der Verwendung unterschiedlicher Prozessflüssigkeiten konnte beobachtet werden, dass allein der Einsatz des Effluents die Leistung der Reaktoren bereits verbesserte. Denn trotz gesteigerter Gasdurchsätze um 20 %, bei sonst identischen Betriebsbedingungen wurde die Gasqualität im Vergleich zu der ersten Versuchsreihe deutlich gesteigert.

Hinsichtlich der weiteren bestimmten Parameter der Prozessflüssigkeit, wie CSB, Salinität oder FOS/TAC, wurde im Verlauf der Versuche eine mit den steigenden Durchflussraten auftretende geringfügige Verwässerung sichtbar. Waren sinkende Werte insbesondere der Salinität als Indikator für eine Verwässerung in der ersten Versuchsreihe trotz längerer Versuchsdauer nicht erkennbar, sank diese im Verlauf der Versuche zum Einfluss der Betriebstemperatur in maximaler Ausprägung von $2.43 \pm 0.06 \text{ ppt}$ auf $2.17 \pm 0.06 \text{ ppt}$. Der Grund wird in den verdoppelten Durchflussraten der Gase und deren deutlich gesteigerten Umsätzen vermutet, welche auch in einer gesteigerten Wasserproduktion resultiert. Ähnliche Untersuchungen bestätigen eine zunehmende Verwässerung der Prozessflüssigkeit bei hohen Durchflussraten (Strübing et al., 2017). Der beobachtete Effekt kann jedoch als unbedenklich erachtet werden, da sich die gemessenen Parameter trotz der geringfügigen Verwässerung in einem für Mikroorganismen optimalen Bereich befanden (Chen et al., 2008). Die Analysen der Prozessflüssigkeit deuteten somit auf einen stabilen biologischen Prozess während der Versuchsdurchführungen hin.

Für die technische Umsetzung des Reaktorkonzepts sind die Bereitstellung einer geeigneten Prozessflüssigkeit und deren periodischer Austausch essentielle Voraussetzungen für einen stabilen Betrieb. Hierzu sollten ergänzende

Untersuchungen durchgeführt werden, so dass eine technische Flüssigkeit gleichbleibender und bekannter Qualität den Betreibern zur Verfügung gestellt werden kann.

II.1.5.4 *Reaktoreffizienz*

Gasqualität

Zur qualitativen Bewertung der Reaktoreffizienz wurden die Konversionseffizienzen von H_2 und CO_2 sowie der Methangehalt bestimmt. Über alle durchgeführten Untersuchungen hinweg kann auch der Einfluss der Relation der Eduktgase auf die Gasqualität und die Konversionseffizienz beurteilt werden – obwohl dieser Betriebsparameter nicht gezielt Gegenstand der Untersuchungen war. Stöchiometrisch betrachtet ist zur vollständigen Umsetzung der Edukt-Gase Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff ein Verhältnis von 1:4 erforderlich. Aufgrund technischer Ungenauigkeiten der verwendeten Massendurchflussregler wichen die real in die Reaktoren eingebrachten Gasverhältnisse geringfügig vom stöchiometrischen Optimum ab, was auch die Konversionsraten der Eduktgase beeinflusste. So wurde in den Untersuchungen der ersten Versuchsreihe Kohlenstoffdioxid deutlich überdosiert. Dies führte zu Konversionseffizienzen bei CO_2 von maximal $90,03 \pm 0,42\%$ und bei H_2 von maximal $98,02 \pm 1,16\%$, bei einem Verhältnis von 1:3,87 (CO_2 zu H_2 .) Mit der Anpassung des Gasverhältnisses in den weiteren Untersuchungen gliederten sich auch die Konversionseffizienzen der beiden Gase an. So konnten die Konversionseffizienzen von CO_2 und H_2 in der Versuchsreihe zur Betriebstemperatur der Reaktoren auf $98,10 \pm 0,00\%$ und $99,24 \pm 0,00\%$ gesteigert werden bei einem Verhältnis von 1 : 3,97. Dass für eine vollständige Konversion ein überstöchiometrischen Verhältnis von H_2 zu CO_2 von 1 : 3,76 benötigt wird (Burkhardt et al., 2015), konnte in keiner der drei Versuchsreihen bestätigt werden.

Der Methangehalt des Produktgases ist eng mit den Konversionseffizienzen von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid korreliert. Wurden in der ersten Ver-

II. Eingehende Darstellung

suchsreihe (Betriebsdruck) maximal 86,41 Vol.-% CH₄ im Produktgas erreicht, lag dieser Wert in der Versuchsreihe zur Perkolatmodulation trotz 20% gesteigerter Durchflussraten im Maximum bei 97,21 Vol.-%. Bemerkenswert sind diese Ergebnisse in der Hinsicht, dass mit reduziertem Energieinput infolge reduzierter Pumpaktivität eine deutliche Steigerung der Gasqualität erreicht werden konnte. Insgesamt wurden die Durchflussraten der Eduktgase im Verlauf der Versuche nahezu verdoppelt, dennoch wurde in der optimierten Gesamteinstellung ein Methangehalt von 94,99 Vol.-% erreicht.

Auffällig war außerdem die schnelle Reaktion des Systems auf die sich ändernden Betriebsparameter. In den grundlegenden Untersuchungen stiegen die Methangehalte unmittelbar nach den jeweils 24-stündigen Druckaufbauphasen auf ein konstantes Niveau. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in den Untersuchungen zur Betriebstemperatur beobachtet. Nach einer 3-stündigen Temperatursteigerung wurden die finalen Methangehalte bereits nach einer Adaptionszeit von weiteren 8 bis 10 Stunden erreicht. Ohne auf das Erreichen eines neuen Betriebszustandes warten zu müssen, konnten signifikante Steigerungen des Methangehaltes in den Untersuchungen zur Perkolationsmodulation bereits 1 bis 2 Stunden nach dem Aussetzen der Zirkulation beobachtet werden. Die schnellen Reaktionszeiten vor allem in dieser Versuchsreihe schließen etwa eine veränderte Mikroorganismenkonzentration oder -selektion als Grund für verbesserte Umsetzungsraten aus und bestätigen die durch die Optimierungsmaßnahme hervorgerufene Steigerung der Gas-Flüssig-Stoffaustauschrate.

Für die technische Umsetzung des Reaktorkonzeptes erscheint es auf Basis der Versuchsergebnisse empfehlenswert, die Steuer- und Regelungstechnik der Reaktoren zu erweitern. In den durchgeführten Untersuchungen wurden H₂ und CO₂ in fest eingestellten Verhältnissen den Reaktoren zugeführt. Aufgrund technischer Limitationen der Massendurchflussmesser wurden die optimalen Gasverhältnisse nicht immer erreicht. Gleichzeitig reagierten die TBR sehr schnell auf veränderte Betriebsparameter. Es erscheint für eine praktische Umsetzung des Konzeptes daher sinnvoll, lediglich eines der Eduktgase

(z.B. Kohlenstoffdioxid) mit einem fest eingestellten Volumenstrom zu dosieren und das zweite Gas anhand dessen Konzentration im Produktgasstrom automatisch geregelt zu dosieren. So können unvorteilhafte Eduktgasrelationen vermieden werden.

Leistungsparameter GHSV und MFR

Zur Beschreibung der quantitativen Reaktorleistung wird neben der reaktor-spezifischen Methanproduktionsrate (methane formation rate (MFR)), mit welcher die Produktgasmenge beschrieben wird, auch die Gas Hourly Space Velocity (GHSV) hinzugezogen (Götz et al., 2016). Sie beschreibt die Summe der eingespeisten Eduktgase am Reaktoreingang in Relation zum Reaktorvolumen.

Da die Eduktgasmenge im Laufe der Untersuchungen kontinuierlich gesteigert wurde, stieg auch die GHSV. In der ersten Versuchsreihe wurde mit durchschnittlichen Volumenströmen von $10,92 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ und $2,87 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ (H_2 und CO_2) eine GHSV von $0,95 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$ erreicht. In der Versuchsreihe zur Betriebstemperatur wurden die Gasmengen auf insgesamt durchschnittlich $21,39 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ H_2 und $5,40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ CO_2 erhöht. Somit wurde die Menge an H_2 während der Versuche um insgesamt 95,88% gesteigert; aufgrund der Anpassung des Gasverhältnisses in stöchiometrischer Richtung wurde die Menge an CO_2 um einen etwas geringeren Anteil von 88,24% gesteigert, womit maximal eine GHSV von $1,85 \text{ h}^{-1}$ erreicht wurde.

Mit dem Anstieg der Volumenströme der Edukt-Gase konnte durch die Optimierung der Betriebsparameter neben der Produktgasqualität auch die Produktgasquantität deutlich gesteigert werden. In der ersten Versuchsreihe wurde eine MFR von $4,28 \pm 0,26 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ erzielt. Entsprechend dem gesteigerten Gasfluss und einem deutlich höheren Methananteil konnte die MFR in den Untersuchungen zur Betriebstemperatur um mehr als das Doppelte auf $8,85 \pm 0,43 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ gesteigert werden.

Obwohl in allen drei Versuchsreihen die Produktgasqualität durch die Variation der jeweils untersuchten Betriebsparameter signifikant verbessert wurde,

II. Eingehende Darstellung

konnte eine signifikante Verbesserung der MFR jeweils innerhalb der einzelnen Versuchsreihen nicht beobachtet werden. Der Grund wird in der Volumenreduktion um den Faktor 5 bei der Reaktion von H_2 und CO_2 zu CH_4 vermutet. Ein Anstieg der Gasqualität, gekennzeichnet durch hohe Methangehalte, hat somit nur eine geringe Auswirkung auf das Volumen, welches durch die MFR beschrieben wird.

II.1.6 Fazit

Bei der Untersuchung der Betriebsparameter Druck, Zirkulation und Temperatur zur biologischen Wasserstoffmethanisierung in Rieselbettreaktoren offenbarte diese Studie ein großes Optimierungspotential. Es konnte nachgewiesen werden, dass die in der Literatur genannten Maßnahmen zur Steigerung der Gas-Flüssig-Stoffaustauschrate auch auf TBR als Reaktorkonzept erfolgreich angewendet werden können.

Die Leistungsfähigkeit bezogen auf die MFR konnte in allen drei Versuchsreihen signifikant gesteigert werden; dabei war es möglich, die Maßnahmen aufeinander aufbauend zu kombinieren um schließlich die Leistungsfähigkeit des Reaktorkonzeptes um mehr als das Doppelte zu steigern.

Die Ergebnisse mit stabilen, kontinuierlichen Methanbildungsraten und einem hohen Methangehalt zeigen, dass TBRs ein vielversprechendes Konzept zur BHM darstellen. Das mit reduzierter Pumpaktivität der Energieinput noch weiter gesenkt und eine deutliche Steigerung der Gasqualität erreicht werden konnte, kann bei einer wirtschaftlichen Umsetzung des Anlagenkonzeptes von hoher Relevanz sein. Somit stellen sie zunehmend eine interessante Alternative für die bisher etablierten CSTR dar.

Die Fortführung der Untersuchungen mit einem auf 9 bar gesteigertem Druck aufbauend auf den Betriebsparametern der Untersuchungen zur Betriebstemperatur konnte die MFR nochmals auf $12,72 \pm 0,23 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ steigern, bei einem Methangehalt $> 95 \text{ Vol.-%}$. Somit wird weiteres Potential zur Leistungssteigerung im Druckbereich $> 10 \text{ bar}$ erwartet, was in weiteren Untersuchungen quantifiziert werden sollte. Ebenso sollte der Einfluss der eingesetzten

II. Eingehende Darstellung

Flüssigkeit auf den Methanisierungsprozess Gegenstand nachfolgender Untersuchungen sein. Als Schwerpunkte sind hier zum einen der Einfluss des pH-Wertes auf die Konversionsraten zu nennen. Ebenso ist vor dem Hintergrund der kontinuierlichen „Verwässerung“ der Prozessflüssigkeit die Entwicklung der Nährstoffzusammensetzung und -konzentration bei hohen Umsetzungsraten von großer Bedeutung. Da sich die Angaben in der Literatur bezüglich des optimalen Gasverhältnisses von H_2 und CO_2 nicht bestätigt haben, sollten auch hier weitere Untersuchungen Klarheit verschaffen.

II.1.7 Literaturangaben

- ATTA, A., ROY, S., LARACHI, F., DEO, K., NIGAM, P.: Cyclic operation of trickle bed reactors : A review. (2014), *Chem. Eng. Sci.* 115, 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.08.038>
- BAER, C.: Wasserstoffeinspeisung in den Biogasprozess zur Methanisierung von Kohlendioxid, Master-Arbeit, Universität Hohenheim, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, 2012
- BÄR, K., MÖRS, F., GÖTZ, M., GRAF, F.: Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten. (2015), *gwf-Gas* 7, 1–8.
- BANCHERO, M., MANNA, L., SICARDI, S., FERRI, A.: Experimental investigation of fast-mode liquid modulation in a trickle-bed reactor. (2004), *Chem. Eng. Sci.* 59, 4149–4154.
- BARTON, J., GAMMON, R.: The production of hydrogen fuel from renewable sources and its role in grid operations. *Journal of Power Sources* 195 (2010), 8222–8235
- BENJAMINSSON, G., BENJAMINSSON, J., RUDBERG, R.B.: Power-to-Gas – A technical review. (2013), [Online] (accessed 07.11.2017).
- BROOKS, K.P., HUA, J., ZHUB, H., KEEB, R.,-J.K.: Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors Brooks et al. / *Chemical Engineering Science* 62, (2006), 1161 – 1170
- BURKHARDT, M.; BUSCH, G.: Methanation of hydrogen and carbon dioxide. *Applied Energy* 111 (2013) 74–79
- BURKHARDT, M.; KOSCHACK, T.; BUSCH, G.: Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system. *Bioresource Technology* 178, (2015), 330-333

- CHEN, Y., CHENG, J.J., CREAMER, K. S.: Inhibition of anaerobic digestion process: A review. (2008) *Bioresource Technology* 99, 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- GÖRLING, M.B.: Energy system evaluation of thermo-chemical biofuel production – Process development by integration of power cycles and sustainable electricity, Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Chemical Engineering and Technology, (2012), Sweden
- GÖTZ, M., LEFEBVRE, J., MÖRS, F., MCDANIEL KOCH, A., GRAF, F., BAJOHR, S., REIMERT, R., KOLB, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. (2016), *Renewable Energy* 85, 1371–1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- GRAF, F., KRAJETE, A., SCHMACK, U.: Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten. (2014), <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2001.9366>
- GUIOT, S.R., CIMPOIA, R.: Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas. (2012), *Environ. Sci. Technol.* 2006–2012. <https://doi.org/10.1021/es102728m>
- GUNERATNAM, A.J., AHERN, E., FITZGERALD, J.A., JACKSON, S.A., XIA, A., DOBSON, A.D.W., MURPHY, J.D.: Study of the performance of a thermophilic biological methanation system. (2017), *Bioresour. Technol.* 225, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.066>
- JEE, H.S.; NISHIO, N.; NAGAI, S.: Continuous CH₄ Production from H₂ and CO₂ by *Methanobacterium thermoautotrophicum* in a Fixed-Bed Reactor. *J. Ferment. Technol.*, Vol. 66, No. 2, 235-238. (1988)
- JOCHUM, O., 2015. Biologische Methanisierung – Untersuchungen der Umsatzraten unter variierenden Betriebsparametern. Fraunhofer Inst. für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, UMSICHT, OTTI-Fachtagung

- LECKER, B., ILLI, L., LEMMER, A., OECHSNER, H.: Biological hydrogen methanation – A review. (2017) *Bioresource Technology* 245, 1220–1228.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.176>
- LEMMER, A., PREIBLER, D., ZIELONKA, S., OECHSNER, H.: Fermentation - alles ganz einfach? *GWF-Gas/Erdgas* 12/2007, 148 (12), 719-722
- LEMMER, A., ULLRICH, T.: Effect of different operating temperatures on the biological hydrogen methanation in trickle bed reactors. (2018) *Energies*, 11 (6), DOI: 10.3390/en11061344
- LEMMER, A., ZIELONKA, S., CHEN, Y., WONNEBERGER, A.-M., GRAF, F., OECHSNER, H.: Zweiphasige Druckfermentation – Neue Verfahren der Biogasproduktion zur Einspeisung in Erdgasnetze. *KTBL-Schrift* 488, 2011, 145-155
- LIU, B.G., MI, Z.: Hydrogenation of 2-Ethylanthraquinones in a Periodically Operated Trickle-Bed Reactor. (2005), *Chem. Eng. Technol.* 857–862.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200407151>
- LIU, G., LAN, J., CAO, Y., HUANG, Z., CHENG, Z., MI, Z.: New insights into transient behaviors of local liquid-holdup in periodically operated trickle-bed reactors using electrical capacitance tomography (ECT). (2009), *Chem. Eng. Sci.* 64, 3329–3343.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.04.008>
- LIU, G., ZHANG, X., WANG, L., ZHANG, S., MI, Z.: Unsteady-state operation of trickle-bed reactor for dicyclopentadiene hydrogenation. (2008) *Chem. Eng. Sci.* 63, 4991–5002.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.008>
- LUNDE, P. J.: Modeling, simulation, and operation of a sabatier reactor. *Industrial and Engineering Chemistry: Process and Design Development*, 13(3), (1974) 226-233.
- LUO, G., ANGELIDAKI, I.: Integrated Biogas Upgrading and Hydrogen Utilization in an Anaerobic Reactor Containing Enriched Hydrogenotrophic

Methanogenic Culture. (2012), *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2729–2736.
<https://doi.org/10.1002/bit.24557>

MERKLE, W., BAER, K., LINDNER, J., ZIELONKA, S., ORTLOFF, F., GRAF, F., KOLB, T., JUNGBLUTH, T., LEMMER, A.: Bioresource Technology Influence of pressures up to 50 bar on two-stage anaerobic digestion. (2017) *Bioresour. Technol.* 232, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.013>

Patent: LEMMER, A., ZIELONKA, S., OECHSNER, H., GRAF, F., REIMERT, R., BAJOHR, S.: DE102011015415A1: Druckmethanisierung von Biomasse

PREIBLER, D., LEMMER, A., OECHSNER, H., JUNGBLUTH, T.: Anaerobic digestion of maize silage without manure addition. VDI-Berichte Nr. 2007, 2007, 335-340

Rachbauer, L., Voitl, G., Bochmann, G., Fuchs, W.: Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor. (2016) *Appl. Energy* 180, 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.109>

SCHÖNBERG, V., BUSCH, G.: Steigerung des Methangehaltes durch biologische Wasserstoffumsetzung, in: Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 79, Potsdam-Bornim (2012)

SEIFERT, A.H., RITTMANN, S., BERNACCHI, S., HERWIG, C.: Method for assessing the impact of emission gasses on physiology and productivity in biological methanogenesis. (2013), *Bioresource Technology* 136, 747–751. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.119>

SEIFERT, A.H., RITTMANN, S., HERWIG, C.: Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with *Methanothermobacter marburgensis*. (2014), *Appl. Energy* 132, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.002>

STRADIOTTO, D.A., HUDGINS, R.R., SILVESTON, P.L.: Hydrogenation of crotonaldehyde under periodic interruption in a trickle bed. (1999), *Chem. Eng. Sci.* 54, 2561–2568.

- STRÜBING, D., HUBER, B., LEBUHN, M., DREWES, J.E., KOCH, K.: Biore-source Technology High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor. (2017), *Bioresource Technology*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.088>
- TURCO, F., HUDGINS, R.R., SILVESTON, P.L., SICARDI, S., MANNA, L., BANCHERO, M.: Modelling of Trickle-Bed Reactors in Foaming Regime. (2001) *Can. J. Chem. Eng.* 79, 438–443
- ULLRICH, T., LINDNER, J., BÄR, K., MÖRS, F., GRAF, F., LEMMER, A.: Influence of operating pressure on the biological hydrogen methanation in trickle-bed reactors. (2018) *Bioresource Technology*, 247, pp. 7-13.
- ULLRICH, T., LEMMER, A.: Performance enhancement of biological methanation with trickle bed reactors by liquid flow modulation. (2018) *GCB Bioenergy*. DOI: 10.1111/gcbb.12547 (accepted article in press)
- URSEANU, M.I., BOELHOUWER, J.G., BOSMAN, H.J.M., SCHROIJEN, J.C.: Induced pulse operation of high-pressure trickle bed reactors with organic liquids: hydrodynamics and reaction study. (2004), *Chem. Eng. Process.* 43, 1411–1416. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.09.010>
- VINTILOIU, A., BOXRIKER, M., LEMMER, A., OECHSNER, H., JUNGBLUTH, T. MATHIES, E., RAMHOLD, D.: Effect of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. (2013) *Chemical Engineering Journal* 223, 436–441
- VINTILOIU, A., LEMMER, A., OECHSNER, H., JUNGBLUTH, T.: Mineral substances and macronutrients in the anaerobic conversion of biomass: An impact evaluation. *Engineering in Life Science*, 2012; 12(3), 287-294
- WONNEBERGER, A.-M., GRAF, F., LEMMER, A., REIMERT, R.: Two-stage pressurized anaerobic digestion – An invention to foster biogas injection into a natural gas grid by fermentation. *International Gas Research Conference Proceedings*, 2011; (2), 903-915

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans

II.2.1 Wissenschaftlich-technischer Erfolg sowie Wissenstransfer

Wissenschaftlich-technisches Ziel des Projektes war die Schaffung von Know-how zur Steigerung der wissenschaftlichen Konkurrenzfähigkeit sowie der Transfer des Wissens zu den Nutzergruppen. Unter beiden Gesichtspunkten war das vorgestellte Forschungsprojekt sehr erfolgreich.

Folgende Publikationen entstanden auf Basis der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen. Sämtliche Publikationen erfolgen in hochrangigen, international sehr anerkannten wissenschaftlichen Zeitschriften:

- Ullrich, T., Lindner, J., Bär, K., Mörs, F., Graf, F., Lemmer, A.: Influence of operating pressure on the biological hydrogen methanation in trickle-bed reactors. (2018) *Bioresource Technology*, 247, pp. 7-13.
- Lemmer, A., Ullrich, T.: Effect of different operating temperatures on the biological hydrogen methanation in trickle bed reactors. (2018) *Energies*, 11 (6), DOI: 10.3390/en11061344
- Lecker, B., Illi, L., Lemmer, A., Oechsner, H.: Biological hydrogen methanation – A review. (2017) *Bioresource Technology*, 245, pp. 1220-1228. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.176
- Ullrich, T. und Lemmer, A.: Performance enhancement of biological methanation with trickle bed reactors by liquid flow modulation. (2018) *GCB Bioenergy*. DOI: 10.1111/gcbb.12547 (*accepted article in press*)

Zudem wurden die Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen präsentiert. Als Beispiel hierfür ist der Vortrag auf den Biogasinfortagen in Ulm zu nennen. Auf dieser sehr praxisnahen Tagung konnten die Ergebnisse sowohl interessierten Firmen als auch potenziellen Anwendern präsentiert werden.

- Ullrich, T., Oechsner, H.: Power-to-Gas - was haben die bisherigen Versuche gezeigt? Biogas Infotage 2017, Ulm, 18.01.2017

II. Eingehende Darstellung

Die Ergebnisse des Projektes waren zudem Bestandteil einer Habilitation. Diese wurden im Rahmen des wissenschaftlichen Vortrags an der Universität Hohenheim vorgestellt:

- Lemmer, A.: Biologische Wasserstoffmethanisierung: Eine Möglichkeit zur Stabilisierung der deutschen Stromnetze? Wissenschaftlicher Vortrag im Rahmen des Habilitationsverfahrens, Universität Hohenheim, Stuttgart, 20.07.2018

Ebenso wurden in das Projekt eine Bachelor-Arbeit sowie eine Promotionen eingebunden, sodass eine Qualifizierung des wissenschaftlichen Nachwuchses gewährleistet ist. In 2017 wurde folgende Bachelor-Arbeit angefertigt:

- Kinigadner, A.: Planung, Aufbau und Testbetrieb einer Festbett-Reaktoranlage zur biologischen Hochdruckmethanisierung im Labormaßstab.

In 2018 wurde die Promotionsschrift von Herrn Ullrich der Fakultät Agrarwissenschaften der Universität Hohenheim vorgelegt.

- Ullrich, T.: Biologische Wasserstoffmethanisierung in Hochdruck-Rieselbettreaktoren für Power-to-Gas Konzepte. Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Agrarwissenschaften (Dr. sc. agr.), vorgelegt der Fakultät Agrarwissenschaften. Stuttgart – Hohenheim, 2018.

Aus wissenschaftlicher Sicht konnte mit dem Projekt die Kompetenz der Landesanstalt wesentlich ausgebaut und die wissenschaftliche Konkurrenzfähigkeit erheblich gesteigert werden.

II.2.2 Wirtschaftlicher Erfolg

Die Verwertbarkeit der Erkenntnisse des Projektes kann weiterhin als sehr hoch eingestuft werden, weil das Verfahren prinzipiell bei den existierenden konventionellen Biogasanlagen an Stelle des BHKW nachgerüstet werden kann. Voraussetzung ist lediglich die Möglichkeit der Einspeisung des produzierten Bioerdgases in ein örtliches Erdgas- oder Biomethannetz. So können lokal die verschiedenen Verfahren der Energieerzeugung gekoppelt und die Effizienz der Biomassenutzung gesteigert werden.

II. Eingehende Darstellung

Die nachgewiesene, außerordentlich hohe Prozessstabilität des Verfahrens belegt dessen prinzipielle Praxistauglichkeit. Die Übertragbarkeit muss in den ergänzenden Simulationsrechnungen der Projektpartner DVGW geprüft werden.

Voraussetzung für eine technische Umsetzung des Verfahrens ist jedoch, dass politisch geeignete Rahmenbedingungen geschaffen werden. Ab einem Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung von ca. 80% wird der Regelenergiebedarf erheblich gegenüber der derzeitigen Situation ansteigen. Die konventionellen Energiespeicher werden diesen Bedarf nicht decken können. Die Power-to-Gas Technologie über die biologische Wasserstoffmethanisierung erscheint dabei als vielversprechende Schlüsseltechnologie mit einem hohen volkswirtschaftlichen Nutzen. Betriebswirtschaftlich ist nach derzeitigem Ermessen die Technologie nur sinnvoll, wenn die Schaffung von Anlagen zur Energiespeicherung politisch gefördert wird.

II.2.3 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Mit dem von der FNR geförderten Forschungsprojekt „Verfahrensentwicklung für den Einsatz der biologischen Methanisierung in der zweistufigen Biogasfermentation; Teilvorhaben 1: Untersuchung Festbettfermenter und vollaufmischer Reaktor (BioHydroMethan) (FKZ: 22400514) konnte bereits ein erstes Nachfolgeprojekt akquiriert werden, das u.a. auf den Forschungsergebnissen dieses Projektes aufbaut.

Ebenso sollen die Ergebnisse des Projektes sowie die entwickelte Versuchsanlage in neue Projektanträge einfließen. Ein erster Projektantrag im Rahmen der Forschungsinitiative HORIZON 2020 scheiterte jedoch knapp.

Aus wissenschaftlicher Sicht sollte in nachfolgenden Projekten die eingesetzte Prozessflüssigkeit und deren Einfluss auf den Methanisierungsprozess eingehend untersucht werden. Als Schwerpunkte sind hier zum einen der Einfluss des pH-Wertes auf die Konversionsraten zu nennen. Ebenso ist vor dem Hintergrund der kontinuierlichen „Verwässerung“ der Prozessflüssigkeit die Entwicklung der Nährstoffzusammensetzung und -konzentration bei hohen

II. Eingehende Darstellung

Umsetzungsraten von großer Bedeutung. Für die technische Anwendung sollte dabei eine technische Flüssigkeit mit den notwendigen Mineralstoffen sowie einer ausreichenden Pufferkapazität entwickelt werden, die Betreibern von BHM-TBR zur Prozesskontrolle zur Verfügung gestellt werden können.

Da sich die Angaben in der Literatur bezüglich des optimalen Gasverhältnisses von H₂ und CO₂ nicht bestätigt haben, sollten auch hier weitere Untersuchungen Klarheit verschaffen.

Für die technische Anwendung des Verfahrens sollte schließlich die entwickelte Mess-, Steuer- und Regelungstechnik erweitert werden. Dabei sollte mindestens eines der Eduktgase, bevorzugt Wasserstoff, in Abhängigkeit der Konversionseffizienz dem Reaktor zudosiert werden. So kann die Produktgasqualität noch gezielter geregelt werden.

II.3. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Literaturrecherche wurde im Projektzeitraum kontinuierlich weiter geführt. Die relativ große Zahl an Arbeitsgruppen, die sich mit dem Vorhaben befassen belegt die Aktualität und Dringlichkeit der durchgeführten Untersuchungen.

„In Deutschland gibt es derzeit über 20 Forschungs- und Pilotanlagen, in denen das Power-to-Gas-Verfahren eingesetzt und weiterentwickelt wird. Die Projekte haben unterschiedliche Schwerpunkte und Ziele. Bei allen geht es darum, die technische Machbarkeit zu demonstrieren, Standardisierung und Normierung zu erreichen, die Kosten zu senken und Geschäftsmodelle zu erproben.“ [1]

Eine Übersicht über die aktuellen Power-to-Gas Pilotanlagen ist in der folgenden Grafik dargestellt. Viele der Pilotanlagen beruhen jedoch auf katalytischen Power-to-Gas-Konzepten oder fokussieren sich ausschließlich auf die Wasserstofferzeugung. Teilweise sind an den Untersuchungen Erdgas-Netzbetreiber beteiligt. Insgesamt belegt dies die große, aktuelle Relevanz des Forschungsthemas.



Abbildung 11: Übersicht über Power-to-Gas Projekt in Deutschland, DENA 2018

Eine aktuelle Literaturstudie in einschlägigen wissenschaftlichen Datenbanken zum Thema „biologische Wasserstoffmethanisierung“ zeigt, dass im Vergleich

II. Eingehende Darstellung

zu der großen Anzahl an Pilotanlagen, die Gesamtzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit verfahrenstechnischen Aspekten (Anzahl < 20) sehr gering ist. Systematische Untersuchungen zum Einfluss einzelner Betriebsparameter, die die Voraussetzungen für eine Optimierung des Verfahrens darstellen, fehlen nahezu vollständig. Hier schließt das Forschungsprojekt eine wesentliche Lücke.

Aus den aktuellen Publikationen sind insbesondere zwei Erkenntnisse für die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit des durchgeführten Projektes relevant:

- Angenent, L.T., Usack, J.G., Xu, J., Hafenbradl, D., Posmanik, R., Tester, J.W.: Integrating electrochemical, biological, physical, and thermochemical process units to expand the applicability of anaerobic digestion. (2018) *Bioresource Technology*, 247, pp. 1085-1094.
- Strübing, D., Huber, B., Lebuhn, M., Drewes, J.E., Koch, K.: High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor. (2017) *Bioresource Technology*, 245, pp. 1176-1183.

Die Untersuchungen von Strübing et al. (2017) belegen, dass die *Methane Formation Rates* der untersuchten Trickle-Bed-Reaktoren noch über die im Projekt erreichten Maximalwerte gesteigert werden können. Hier scheint die Relation von Reaktorhöhe zu Reaktordurchmesser einen entscheidenden Einfluss zu haben. Eine Erhöhung über die im Projekt realisierte Relation von 5:1 scheint vorteilhaft zu sein, da Lokal höhere Partialdrücke der Eduktgase und damit höher Konversionsraten erreicht werden. Diese sollte in nachfolgenden Untersuchungen systematisch geprüft werden.

Aus wissenschaftlicher Sicht stellt der Ansatz von Angenent et al. zur Integration von bio-elektrochemischen Prozessen in das Verfahren der Wasserstoffmethanisierung eine interessante Erweiterung dar. Hierzu sollten weitere Grundlagenuntersuchungen zur Steigerung der Gesamteffizienz des Verfahrens durchgeführt werden.

III. Erfolgskontrollbericht

III.1. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms

Im Rahmen des Forschungsprogramms Bioökonomie Baden-Württemberg unterstützt das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg die hier ansässigen Forschungseinrichtung mit dem Ziel, die wissenschaftliche Wettbewerbsfähigkeit zu steigern, den gesamten Bereich Bioökonomie im Land zu stärken, den Austausch zwischen den Einrichtungen zu erhöhen und durch neue Verfahren die Wettbewerbsfähigkeit der regionalen Wirtschaft zu erhöhen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes erfolgte der Austausch mit anderen Forschungseinrichtungen sowohl über die Treffen des Clusters „Biogas“ als auch über eine Vielzahl von bilateralen Treffen mit direkten Forschungspartnern der Förderinitiative. Der Austausch mit Forschungseinrichtung sowie die Netzwerkbildung konnten damit erheblich verbessert werden.

Im Rahmen des Projektes wurde weiterhin eine moderne, vollständig automatisierte Labor-Forschungsanlage zur biologischen Wasserstoffmethanisierung entwickelt und im Labor der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim aufgebaut. Diese Labor-Forschungsanlage soll auch für nachfolgende Projekte genutzt werden, so dass neben der Erweiterung des Wissens auch die technischen Forschungsmöglichkeiten der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie und damit die der Universität Hohenheim wesentlich verbessert wurden.

Die Modellrechnungen der Projektpartner belegen, dass aus Fermentation und biologischer Methanisierung in Baden-Württemberg zukünftig 10 – 17 TWh produziert werden können. Heimisch produziertes „Grünes Methan“ kann folglich zukünftig einen großen Anteil zum Erreichen der Klimaziele von Baden-Württemberg beitragen [2]. Ob diese Potenziale tatsächlich realisiert werden können, hängt wesentlich von den zukünftigen Entwicklungen der Energienetze und den politischen Zielsetzungen ab.

III.2. Fortschreibung des Verwertungsplans

Die Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans sowie dessen Fortschreibung wurden im Kapitel II.2 eingehend diskutiert.

Aus Sicht des wissenschaftlichen Erfolges sollten das generierte Wissen und die entwickelten Laboranlagen dazu genutzt werden, Nachfolgeprojekte zu akquirieren. Dies ist teilweise bereits gelungen. Mit dem Zeithorizont von 1-5 Jahre nach Projektende sollten weitere Forschungsprojekte, ggfs. auch im Pilotmaßstab folgen.

Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen wurde keine durchgeführt.

Die gesamten wirtschaftlichen Erfolgsaussichten hängen, wie bereits dargestellt, maßgeblich von den zukünftigen Entwicklungen der Energiesysteme in Deutschland, dem weiteren Ausbau der erneuerbaren Energien zur Stromerzeugung sowie den politischen Zielsetzungen ab.

III.3. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Im Rahmen der Untersuchungen konnte die Machbarkeit der biologischen Wasserstoffmethanisierung in Hochdruck-Festbettreaktoren erfolgreich nachgewiesen werden und entscheidende Ansätze zur Optimierung des Verfahrens abgeleitet werden. Damit wurden die Projektziele vollumfänglich erreicht. Sämtliche gewählten Ansätze zeigten interessante und zielführende Ergebnisse. Diese sollten lediglich in weiterführenden Projekten vertiefend untersucht werden.

III.4. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Wie im Kapitel II.2 dargestellt wurden die Ergebnisse bereits im Projektablauf, sobald diese validiert waren, auf Konferenzen und über wissenschaftliche Publikationen, veröffentlicht. Zudem wird der Endbericht über die Homepage der Universität Hohenheim veröffentlicht werden. Eine Kurzfassung des Projektes und der Ergebnisse wurde und wird seit Projektbeginn über den Jahresbericht der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie präsentiert.

II. Eingehende Darstellung

<https://www.uni-hohenheim.de/organisation/einrichtung/landesanstalt-fuer-agrartechnik-und-bioenergie>

Im Jahresbericht sind für zukünftige Nutzer zudem die direkten Ansprechpartner des Projektes inklusive der Kontaktdaten hinterlegt.

Eine gezielte Anwenderkonferenz wurde dagegen bisher nicht durchgeführt.

III.5. Einhaltung des Kosten und Zeitplans

Das Vorhaben wurde im Vergleich zur ursprünglichen Planung kostenneutral um 9 Monate verlängert. Die ursprünglich geplanten Ausgaben wurden durch den Projektträger um 8.000 Euro gekürzt. Daher konnten nicht alle Analysen der ursprünglichen Planung durchgeführt werden. Der reduzierte Kostenplan wurde eingehalten.

Literaturverzeichnis II

[1] http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte-im-ueberblick/?no_cache=1

[2] Bär, K., Mörs, F., Graf, F.: (Biogas, TP 106) Einsatz der biologischen Methanisierung für PtG-Konzepte. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT, Förderkennzeichen: 7533-10-5-106, Abschlussbericht