

# Bericht

zur

## Machbarkeitsstudie BubbleMeth - Biologischen Methanisierung in einer Gegenstromblasensäule mit separatem Entgasungs-Reaktor

vorgelegt vom Bewilligungsempfänger

Hochschule Offenburg  
Badstraße 24  
77652 Offenburg

**Kontakt:**

Prof. Dr. Christiane Zell  
Festnetz: +49 781/205-100  
Mobil: +49 176 99655631  
E-Mail: [christiane.zell@hs-offenburg.de](mailto:christiane.zell@hs-offenburg.de)

Projektlaufzeit: 01.11.2022 – 31.07.2023

Förderkennzeichen: BWFE310091

Offenburg, den 18.08.2023

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Kurzbeschreibung des Projekts.....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Geplante Arbeitspakete .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>8</b>
4.1	Aufbau und technische Anpassung des Gegenstromblasen-säulenreaktors (AP1) .	8
4.2	Untersuchung der biologischen in-situ Methanisierung - Biogas als CO <sub>2</sub> -Quelle (AP2) .....	17
4.3	Umstellung des Prozesses auf biologische ex-situ Methanisierung (AP3).....	22
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse und Fazit.....</b>	<b>29</b>

# 1 Zusammenfassung

Im Zuge der Machbarkeitsstudie „BubbleMeth“ (FKZ BWFE310091) wurde die Machbarkeit der biologischen Methanisierung in einem neukonzipierten innovativen Pilot-Reaktor, basierend auf einer Gegenstromblasensäule mit separatem Entgasungs-Reaktor, sowohl für den Betrieb in der biologischen in-situ als auch der ex-situ Methanisierung demonstriert.

Die Pilot-Anlage besteht aus einer Gegenstromblasensäule und einem separaten Entgasungs-Reaktor und wurde an der Hochschule Offenburg geplant und gebaut. Die beiden Reaktor-Säulen haben jeweils eine Höhe von 10 m, einen Säulendurchmesser von 0,3 m und ein Gesamtreaktionsvolumen von etwa 1,1 m<sup>3</sup>. Der Gaseintrag erfolgt über Sinterplatten am Boden der Gegenstromblasensäule. In dieser Begasungssäule strömt die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung zu den aufsteigenden Gasblasen und reichert sich durch den am Säulenfuß vorliegenden hydraulischen Druck zunehmend mit gelöstem Gas an. Die Säule, in die das Eduktgas am Säulenboden eingetragen wird, ist in Abbildung 1 auf der rechten Seite dargestellt und befindet sich auf der Saugseite einer Pumpe. Bei einer etwa 9,5 m hohen Wassersäule erhöht sich der Absolutdruck am Säulenboden auf etwa 1,95 bar, womit sich die Löslichkeit einer beliebigen Gaskomponente im Vergleich zum Atmosphärendruck bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht gemäß dem Henry'schen Gesetz näherungsweise verdoppelt. Dieser Effekt wird genutzt, um die Verfügbarkeit von gelöstem Wasserstoff für die bei der biologischen Methanisierung katalytisch wirkenden hydrogenotrophen Archaeen zu erhöhen. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit und den damit erreichten Druckwechsel wird auf der Seite des Entgasungs-Reaktors ein Ausgasen der relativ zum Atmosphärendruck übersättigten Gaskomponente ermöglicht. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit über zwei Säulen wird außerdem die räumliche Trennung des Eduktgaseintrages und der Produktgasabtrennung erreicht.

Die **in-situ Methanisierung** wurde in der Machbarkeitsstudie **bis zu einer organischen Beladungsrate von 0,94 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>** realisiert. Die erwartete Biogasbildungsrate (BGBR) bei vollständiger Umsetzung des Glucose/Fructose-Substrates zu Methan und CO<sub>2</sub> lag bei ca. 0,686 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Die gemessene BGBR erreichte 0,61 ± 0,03 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Die geringe Abweichung kann auf eine zusätzliche Nutzung des Substrates für den Erhaltungsstoffwechsel des gesamten biologischen Systems zurückgeführt werden. Der maximale volumetrische H<sub>2</sub>-Eintrag betrug während der in-situ Methanisierung 0,785 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und ist dabei bezogen auf das gesamte Reaktionsvolumen von ca. 1,1 m<sup>3</sup> in beiden Reaktorkolonnen. Das eingesetzte H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis lag bei 2,3, um einen vollständigen CO<sub>2</sub>-Umsatz und eine damit verbundene Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich bei der in-situ Methanisierung zu vermeiden. Die Produktgaszusammensetzung lag stabil bei ca. 80 Vol.% CH<sub>4</sub>, 18 Vol.% CO<sub>2</sub> und geringen Mengen an Stickstoff, die im Wesentlichen aus der manuellen Entnahme der Gasproben resultieren, und entsprach der erwarteten Zusammensetzung bei dem vorgegebenen H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis.

Im Anschluss an die Untersuchungsphase der in-situ Methanisierung wurde der Prozess auf die **ex-situ Methanisierung** umgestellt. Dazu wurde die OLR schrittweise reduziert und gleichzeitig der Eintrag von CO<sub>2</sub> aus einer Druckgasflasche erhöht. Die ex-situ Methanisierung wurde im Rahmen der Machbarkeitsstudie bis zu einem **volumenspezifischen CO<sub>2</sub>-Eintrag** bezogen auf das Gesamtreaktionsvolumen von 1,1 m<sup>3</sup> **von 0,563 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>** durchgeführt. Der **maximale volumetrische H<sub>2</sub>-Eintrag** betrug während der ex-situ Methanisierung

2,168 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Das eingesetzte H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis lag bei 3,6 bis 3,9. Die **Produktgaszusammensetzung lag stabil bei ca. 91 Vol.% CH<sub>4</sub>, 8 Vol.% CO<sub>2</sub>** und geringen Mengen an Stickstoff, und entsprach der erwarteten Zusammensetzung bei dem vorgegebenen H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis.

Besonders bemerkenswert war, dass sowohl bei der in-situ als auch der ex-situ Methanisierung und den jeweils in der Machbarkeitsstudie eingesetzten maximalen volumetrischen H<sub>2</sub>-Einträge weder im austretenden Produktgas am Entgasungsreaktor noch im rezirkulierten Gas am Kopf des Begasungsreaktors Wasserstoff nachzuweisen war. Damit besteht großes Potenzial für eine weitere Steigerung der Methanbildungsrate. Aus diesem Grund sollen die Arbeiten zur biologischen Methanisierung in einem Innovationsprojekt fortgeführt werden. Die Anlage soll hinsichtlich ihrer Eignung in einer relevanten Einsatzumgebung zur Methanisierung von in Biogas enthaltenem CO<sub>2</sub>-bewertet werden. Dazu soll die Anlage außerdem mit einem preiswerten alkalischen Elektrolyseur kombiniert werden, um das Verfahren so kostengünstig wie möglich zu gestalten. Dieser Elektrolyseur soll in Anlehnung an die fluktuierende Energiebereitstellung Erneuerbarer Energien zyklisch betrieben werden und dabei vor allem zu Zeiten günstiger Spotmarktpreise in Betrieb sein.

## 2 Kurzbeschreibung des Projekts

Die Hochschule Offenburg befasst sich seit 2013, zuletzt im DBU-geförderten Projekt „BioMeth“ (gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, AZ 34179), mit der Entwicklung von Verfahren zur biologischen Methanisierung. Der Fokus lag bisher auf Reaktorkonzepten mit Membran-basiertem Gaseintrag. In der Endphase des Projekts „BioMeth“ wurde, insbesondere aufbauend auf Erkenntnissen aus dem Betrieb eines selbstentwickelten Inversmembran-Reaktors (IMR), mit dem Bau und der Charakterisierung eines neuartigen Reaktortyps mit im Kreislauf verbundenen Be- und Entgasungskolonnen begonnen. Diese Kombination ermöglicht die sinnvolle Ausnutzung hydrostatischer Druckunterschiede jeweils zum Lösen bzw. Entgasen von Edukt- bzw. Produktgas. Der Reaktor-aufbau kann dadurch einfach und kostengünstig gehalten werden und es ist nur wenig Betriebsenergie erforderlich. Bei der Begasungskolonne handelt es sich um eine 10 m hohen Gegenstromblasensäule, die mit einer ebenfalls 10 m hohen separaten Entgasungs-Säule kombiniert wurde. Erste Untersuchungen am Gegenstromblasensäulenreaktor zum Stoffübergang von Luft bestätigten eine gute Anreicherung der im Kreislauf geführten Flüssigkeit bereits bei verhältnismäßig niedrigen Gasleerrohrgeschwindigkeiten. In der Entgasungs-Kolonne soll am Kopf aufgrund der Druckentspannung ein Ausgasen der im Vergleich zu Atmosphärendruck mit Gas übersättigten Flüssigkeit erfolgen. Das Ausgasen der Flüssigkeit konnte ebenfalls am Beispiel des Lufteintrages bestätigt werden.

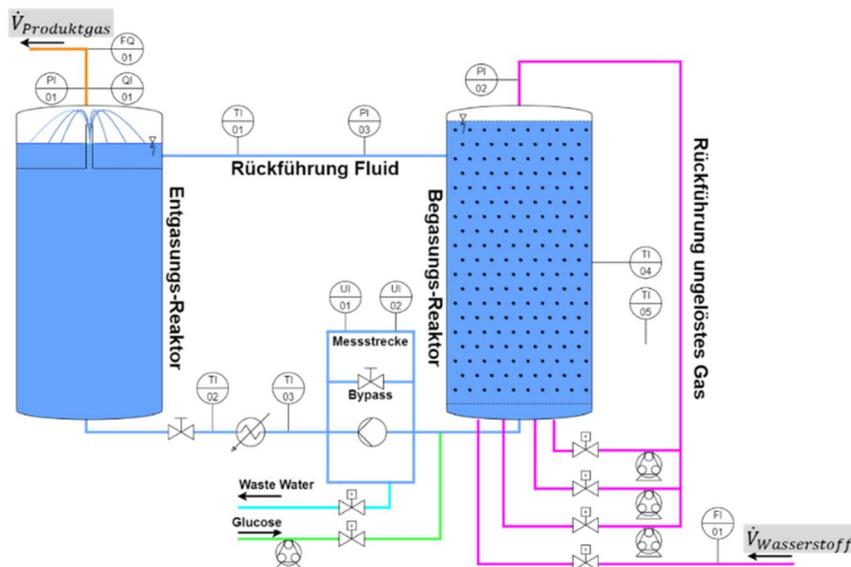
**Die Machbarkeitsstudie sollte zeigen, ob das entwickelte Verfahrenskonzept für eine biologische in-situ beziehungsweise ex-situ Methanisierung geeignet ist. Im Fokus der Untersuchungen steht zunächst die biologische Methanisierung von biogenem CO<sub>2</sub> aus Biogasanlagen.**

Im Erfolgsfall könnte das Verfahrenskonzept auch Anwendung bei CO<sub>2</sub>-Großemittenten wie beispielsweise Zement-Werken oder Abfallverbrennungsanlagen finden. Für Biogasanlagenbetreiber würde sich ein neues ergänzendes Geschäftsmodell Post-EEG ergeben. Emittenten nicht-biogener CO<sub>2</sub>-Emissionen wäre es mit dem Verfahren möglich einen Beitrag zur THG-Quotenminimierung zu leisten und CO<sub>2</sub> in den energetischen Kreislauf zurückzuführen.

Zur Klärung der Fragestellung musste der Versuchsstand mit Massendurchflussreglern zum kontrollierten Eintrag von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  ausgerüstet werden. Weitere Arbeiten betrafen die möglicherweise nötige Gaszirkulation im Begasungs-Reaktor.

Das Verfahrenskonzept basiert auf einer Gegenstromblasensäule und einem separaten Entgasungs-Reaktor. Das Fließschema zur Anlage ist in Abbildung 1 links dargestellt. Die fertige Versuchsanlage ist in Abbildung 1 rechts gezeigt.

**A**



**B**



Abbildung 1: Fließschema zur biologischen Methanisierung in einer gepackten Gegenstromblasensäule mit separatem Entgasungs-Reaktor (A). Technische Umsetzung des Verfahrenskonzeptes mit einem Reaktionsvolumen von ungefähr  $1 \text{ m}^3$  (B).

Die beiden Reaktor-Säulen haben jeweils eine Höhe von 10 m, einen Säulendurchmesser von 0,3 m und ein Gesamtvolumen von etwa  $1,1 \text{ m}^3$ . Der Gaseintrag erfolgt über Sinterplatten am Boden der Gegenstromblasensäule. In dieser Begasungssäule strömt die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung zu den aufsteigenden Gasblasen und reichert sich durch den am Säulenfuß vorliegenden hydraulischen Druck zunehmend mit gelöstem Gas an. Die Säule, in die das Eduktgas am Säulenboden eingetragen wird, ist in Abbildung 1 A auf der rechten Seite dargestellt und befindet sich auf der Saugseite einer Pumpe. Bei einer etwa 9,5 m hohen Wassersäule erhöht sich der Absolutdruck am Säulenboden auf etwa 1,95 bar, womit sich die Löslichkeit einer beliebigen Gaskomponente im Vergleich zum Atmosphärendruck bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht gemäß dem Henry'schen Gesetz fast verdoppeln sollte. Dieser Effekt sollte genutzt werden, um die Verfügbarkeit von gelöstem Wasserstoff für die bei der biologischen Methanisierung katalytisch wirkenden hydrogentrophen Archaeen zu erhöhen. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit und den damit erreichten Druckwechsel sollte auf der Seite des Entgasungs-Reaktors ein Ausgasen der relativ zum Atmosphärendruck übersättigten Gaskomponente ermöglicht werden. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit über zwei Säulen wird außerdem die räumliche Trennung des Eduktgaseintrages und der Produktgasabtrennung erreicht.

Erste Untersuchungen zum Stoffübergang wurden mit Luft als Referenzgas bereits durchgeführt. In den Begasungs-Reaktor wurde am Säulenfuß ein Luftvolumenstrom eingetragen und der eingetragene Luftvolumenstrom am zur Atmosphäre geöffneten

Säulenkopf mittels Balgengaszähler in regelmäßigen Zeitabständen quantifiziert. Aus dem Begasungsvolumenstrom und der Rohrquerschnittsfläche wurde anschließend die Gasleerrohrgeschwindigkeit  $v_G$  berechnet. In die untere Messstrecke zwischen den beiden Reaktorsäulen, in der zusätzlich zum Atmosphärendruck der hydrostatische Druck der Wassersäulen vorherrschte, wurde eine amperometrische Messsonde zur Bestimmung der Gelöstsauerstoffkonzentration bzw. der Sauerstoffsättigung ( $pO_2$ ) eingebaut. Die Sauerstoffmesssonde wurde zuvor bei Atmosphärendruck und einer Flüssigkeitstemperatur von 30 °C kalibriert. Die am Sättigungspunkt bei Atmosphärendruck und 30 °C erreichbare Sauerstoffkonzentration entsprach damit einer Sauerstoffsättigung von 100 %. Die Messergebnisse im Versuchsstand geben somit relative Messwerte zu dem zuvor beschriebenen Kalibrierpunkt an. In der Messstrecke zwischen beiden Säulen und auf der Seite der Entgasungssäule waren keine Gasblasen zu beobachten. Gelingt es am Säulenfuß der Begasungssäule eine Gelöstsauerstoffkonzentration (und Gelöststickstoffkonzentration) deutlich über der Sättigungskonzentration bei Atmosphärendruck zu erreichen, sollte einerseits die Gelöstsauerstoffelektrode eine Sauerstoffsättigung von deutlich über 100 % anzeigen und andererseits sollte am Kopf des Entgasungs-Reaktors ein Gasvolumenstrom zu messen sein, der durch ein Ausgasen der relativ zu Atmosphärendruck gasübersättigten Flüssigkeit zustande kommt. Sowohl die deutliche Anreicherung der Flüssigkeit über 100 % Sauerstoffsättigung relativ zu Atmosphärendruck als auch das Ausgasen am Kopf des Entgasungs-Reaktors konnten in Vorversuchen erfolgreich gezeigt werden.

### 3 Geplante Arbeitspakete

In Tabelle 1 sind die geplanten Arbeitspakete und entsprechenden Bearbeitungszeiträume für die Machbarkeitsstudie dargestellt. Die konkreten Arbeitsinhalte werden im Anschluss an die tabellarische Übersicht beschrieben.

Tabelle 1: Geplante Arbeitspakete für die Machbarkeitsstudie

Arbeitspakete		PM	2022		2023							
			11	12	1	2	3	4	5	6	7	
1	Aufbau und technische Anpassung des Gegenstromblasensäulenreaktors	1,9 (E10)										
2	Untersuchung der biologischen in-situ Methanisierung	3,0 (E10)										
3	Umstellung des Prozesses auf die biologische ex-situ Methanisierung	1,7 (E10)										
4	Wissenschaftliche Koordination	1 (E13)										

#### AP1: Aufbau und technische Anpassung des Gegenstromblasensäulenreaktors (PM 2,1)

Die Gegenstromblasensäule zur biologischen Methanisierung wurde im Rahmen des vorherigen Projektes **BioMeth** in einem Außenbereich der Hochschule Offenburg an einem Gerüst aufgebaut (vgl. Abbildung 1 A). Im Rahmen der Machbarkeitsstudie sollte der Reaktor in einem ersten Schritt erneut aufgebaut werden. Zu diesem Zweck wurde ein Gerüst für den geplanten Untersuchungszeitraum gemietet und aufgestellt.

Des Weiteren wurden an dem Gegenstromblasensäulenreaktor im Vergleich zum bisherigen Betrieb mit Luft folgende technische Anpassungen erforderlich:

1. Aufbau eines modularen Gaseintragungssystems zur kontrollierten Bereitstellung von Wasserstoff und Kohlendioxid mittels Massendurchflussregler:
  - Das modulare Gaseintragungssystem besteht aus mehreren Sinterplatten, die am Säulenfuß des Begasungs-Reaktors über Edelstahlrohre auf die Reaktoraußenseite geführt werden.
  - Über eine Sinterplatte erfolgte der Eduktgaseintrag in Form von Wasserstoff bei der in-situ Methanisierung in AP2 bzw. Wasserstoff und Kohlendioxid bei der ex-situ Methanisierung in AP3.
2. Installation einer Membranpumpe zur Gaszirkulation vom Kopf des Begasungs-Reaktors
  - Die Membranpumpe wurde an eine separate Sinterplatte angeschlossen und über ein Edelstahlrohr mit dem Kopf des Begasungs-Reaktors verbunden.
  - Die Membranpumpe ermöglicht somit eine Gaszirkulation für nicht umgesetztes Eduktgas im Begasungs-Reaktor.
  - Darüber hinaus ist die Membranpumpe erforderlich, um eine Druckregelung am Säulenkopf zu ermöglichen.
3. Auslegung und Installation einer Entgaser-Einheit zur Unterstützung des Produktgas-austrages am Kopf des Entgasungs-Reaktors.
  - Im Entgasungs-Reaktor strömt die mit Gas aufgrund des hydrostatischen Druckes an den Säulenfüßen übersättigte Flüssigkeit unter abnehmendem Druck nach oben. Zur Verbesserung des Gasaustrages wurde ein Überlaufwehr zur Erhöhung der Flüssigkeitsoberfläche angebracht.
4. SPS-Programmierung
  - Die Geräte zur technischen Anpassung der Anlage wurden in das bereits vorhandene Prozessleitsystem integriert.
  - Es wurden Regelsysteme zur Realisierung des Gaseintrages und Stabilisierung der Druckverhältnisse speziell im Gaskopfraum programmiert und untersucht.

## **AP2: Untersuchung der biologischen in-situ Methanisierung - Biogas als CO<sub>2</sub>-Quelle (PM 3,5)**

Die Untersuchungen zur biologischen Methanisierung wurden in der Prozessvariante der in-situ Methanisierung begonnen. Der Untersuchung erfolgte wie folgt:

1. Im ersten Schritt wurde ein stabiler Biogas-Produktionsprozess als Basis für die biologische in-situ Methanisierung etabliert. Dazu wurde ein organisches Substrat mit einer bekannten Beladungsrate (OLR) eingetragen, die Biogasbildungsrate bestimmt und die Biogaszusammensetzung verfolgt.
2. Aus dem Biogasvolumenstrom und dem CO<sub>2</sub>-Gehalt kann die erforderliche Wasserstoffzugabe für einen bestimmten CO<sub>2</sub>-Umsatz berechnet werden. Für einen vollständigen Umsatz des aus dem organischen Material gebildeten CO<sub>2</sub> ist ein Volumenverhältnis von 4:1 erforderlich.
3. Parallel zum Eintrag von H<sub>2</sub> erfolgte die Untersuchung des CO<sub>2</sub>-Umsatzes und der Produktgasqualität mittels Gaschromatographie. Die Gaszusammensetzung wurde sowohl am Kopf des Entgasungs-Reaktors als auch am Kopf des Begasungs-Reaktors ermittelt.

4. Die organische Beladungsrate (OLR) wurde schrittweise erhöht, um die volumetrische Biogasbildungsrate zu steigern.

### **AP3: Umstellung des Prozesses auf biologische ex-situ Methanisierung (PM 2,0)**

In Arbeitspaket 3 sollte der Prozess auf die Variante der biologischen ex-situ Methanisierung umgestellt werden. Dazu wurde die Zufuhr des organischen Substrates gestoppt und durch die Zufuhr von CO<sub>2</sub> ersetzt. Vergleichbar zur in-situ Methanisierung wurde der Gaseintrag von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in einem spezifischen Volumenverhältnis geregelt. Dabei war auf ein ausgewogenes Verhältnis zu achten.

### **AP4: Wissenschaftliche Koordination**

Die wissenschaftliche Koordination erfolgte durch einen wissenschaftlichen Mitarbeiter.

## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Aufbau und technische Anpassung des Gegenstromblasensäulenreaktors (AP1)**

Das Fließschema und die Versuchsanlage wurden bereits in Abbildung 1 gezeigt. Mithilfe einer Magnetkreiselpumpe wird die Flüssigkeit vom Begasungs- zum Entgasungs-Reaktor über eine Verbindung der beiden Reaktoren unten und oben im Kreis gepumpt, dabei können mithilfe des Bypasses Durchflüsse im Bereich von 1 – 5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> realisiert werden. Das Methan wird in gelöster Form mit dem Flüssigkeits-Volumenstrom vom Begasungs-Reaktor in den Entgasungs-Reaktor gefördert, wo es dann langsam mit nach oben sinkendem hydrostatischem Druck oben aus der Flüssigkeit entgasen soll. Hier wird der Druck (PI #01) und der Volumenstrom (FQ #01, Ritter Trommel-Gaszähler TG 1, 2 – 100 L h<sup>-1</sup>) des Produktgases gemessen.

Die Flüssigkeit kann mit Hilfe einer Heizung bis 50 °C temperiert werden. Die Temperaturregelung erlaubt eine Regelgenauigkeit von ± 1 °C. Für die Untersuchungen in der Machbarkeitsstudie wurde die Reaktorinnentemperatur auf 35 °C geregelt.

Glucose kann über eine Schlauchpumpe zugefüttert werden. Um das Flüssigkeitsvolumen konstant zu halten, kann über eine Abwassermembran Wasser abgeschieden und aus dem System entnommen werden.

Im Begasungs-Reaktor wird der Biomasse Wasserstoff zugeführt. Der Wasserstoff wird direkt unten im Begasungs-Reaktor hinzugefügt. Durch den hydrostatischen Druck am Blasen-säulenboden soll die erhöhte Löslichkeit des Gases genutzt werden. Die zugeführte Menge wird über einen H<sub>2</sub>-Durchflussmesser (FI #01, Vögtlin) gemessen werden.

Die Begasung erfolgt über 4x Begaser, welche über jeweils ein Magnetventil angesteuert werden können. Diese können in unterschiedlichen Konfigurationen an die Rückführung des ungelösten Gases oder die Frischgaszufuhr angeschlossen werden. Abbildung 2 zeigt die Begaser zur H<sub>2</sub>-bzw. Luft-Zufuhr: Die Begaser bestehen aus einem PVC-Gehäuse mit Gasanschluss, einem O-Ring und einer Sinterplatte (SIPERM® R, Qualität R1, Porengröße 1 µm) zur Blasenbildung des Gases.

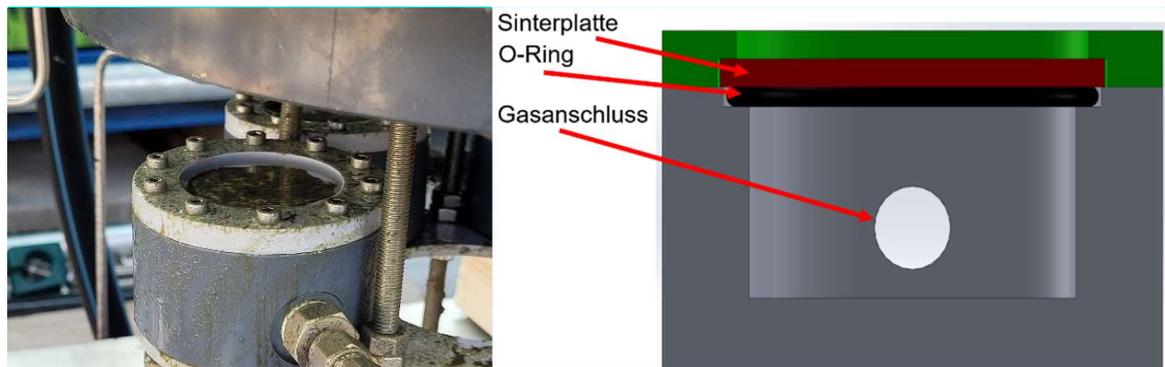


Abbildung 2: Begaser eingebaut (links) und Schema (rechts)

Abbildung 3 zeigt die Messstrecke, an welcher 2x pH-Sonden (UI #01 bzw. UI #02, SI Instruments) und bei Bedarf eine weitere Sonde über jeweils eine Schnellwechselarmatur einfach und schnell getauscht werden können. Des Weiteren können über einen Absperrhahn Flüssigkeitsproben entnommen werden.



Abbildung 3: Messstrecke mit Schnellwechselarmaturen und Absperrhahn.

Mithilfe einer Siemens S7-400 und einer ET200, wurde der Versuchsstand automatisiert.



Abbildung 4: Schaltschrank mit ET200.

Es können insgesamt 5x Magnetventile, die Schlauch- und Magnetkreislampe und die Heizung gesteuert werden. Alle verbauten Sensoren werden digital erfasst und deren Werte mitgeloggt. Mit Hilfe der Sensoren und Aktoren wurde eine Füllstandregelung, Temperaturregelung und diverse Sicherheitsmechanismen realisiert. Außerdem wurden verschiedene Abläufe zur Fütterung mit Glucose und H<sub>2</sub>-Zufuhr (Begasung) realisiert.

Am Säulenkopf der gaseintragenden Säule wurde eine Möglichkeit zur Gasrückführung vorgesehen, um nicht umgesetzten Wasserstoff zum Begaser zurückzuführen. Ziel sollte im finalen Betrieb sein, dass ein möglichst geringer Zirkulationsvolumenstrom vom Kopf der Begasungssäule zum Säulenboden geführt wird, um damit die Energiekosten für den Betrieb der Pumpe so gering wie möglich zu halten. Auf der anderen Seite muss der Gaseintrag ausreichend hoch gehalten werden, um den Stoffübergang aus der Gasblasen über die Phasengrenzfläche in die Flüssigkeit aufrecht zu erhalten.

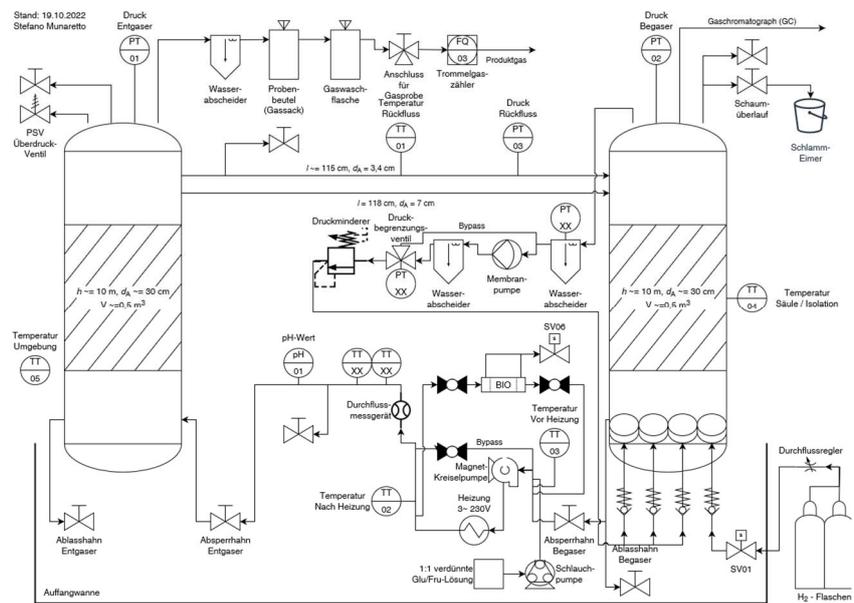
Auf der linken Seite in Abbildung 5 A ist die Entgasungssäule dargestellt. In dieser Säule strömt die Flüssigkeit nach oben bis zu einem Überlauf. In der Säule soll der Umsatz der gelösten Gaskomponenten Wasserstoff und Kohlendioxid soweit erfolgen, dass am Säulenkopf im Bereich des Überlaufs hauptsächlich Methan ausgasen kann und der Wasserstoffanteil kleiner 5 Vol.% beträgt.

Im ersten Schritt der technischen Anpassung in AP1 wurden die ausführliche technische Dokumentation der Versuchsanlage und ein R&I-Fließbild als Grundlage für die regelungstechnische Implementierung in der Siemens Prozesssteuerung erstellt (vgl. Abbildung 5). Die Prozesssteuerung war in einer ersten Version bereits aus dem vorherigen Projekt „BioMeth“ vorhanden und wurde auf die erweiterten Anforderungen für die Machbarkeitsstudie angepasst. Die Prozesssteuerung ermöglicht eine kontinuierliche Erfassung und grafische Darstellung aller Mess- und Regelungsstellen inklusive der jeweiligen Schaltzustände (vgl. Abbildung 6 und Abbildung 7).

**A**



**B**



C

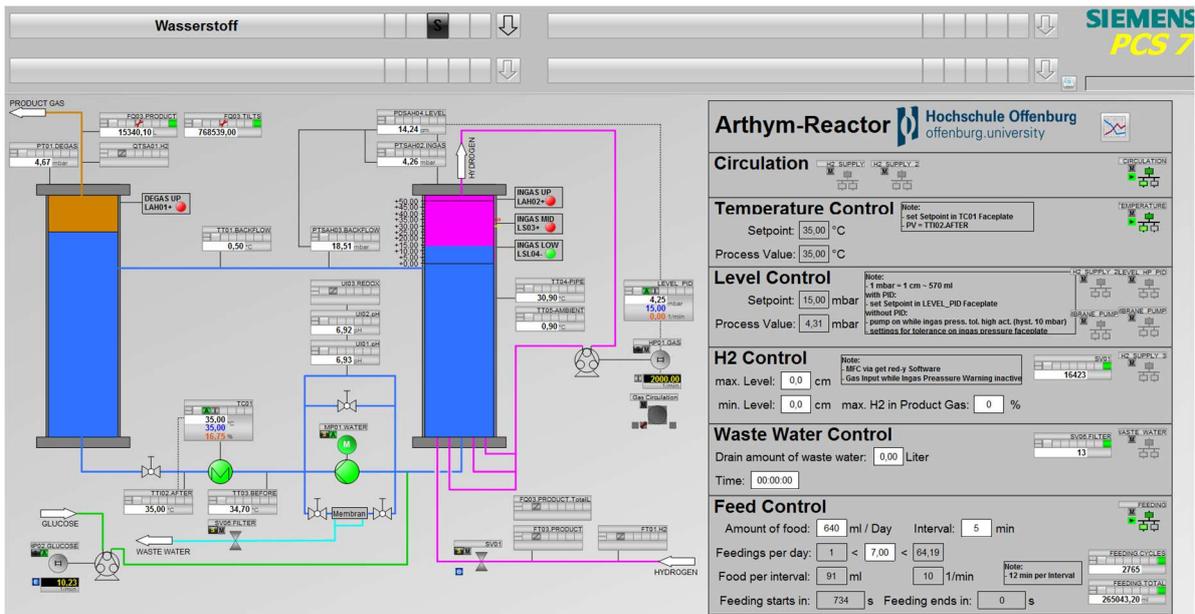


Abbildung 5: (A) Technische Anlage zur biologischen Methanisierung in einer Gegenstromblasensäule mit separatem Entgasungs-Reaktor, (B) R&I-Fließbild, (C) Prozessleitbild zur Anlage in der Siemens PCS7-Implementierung.

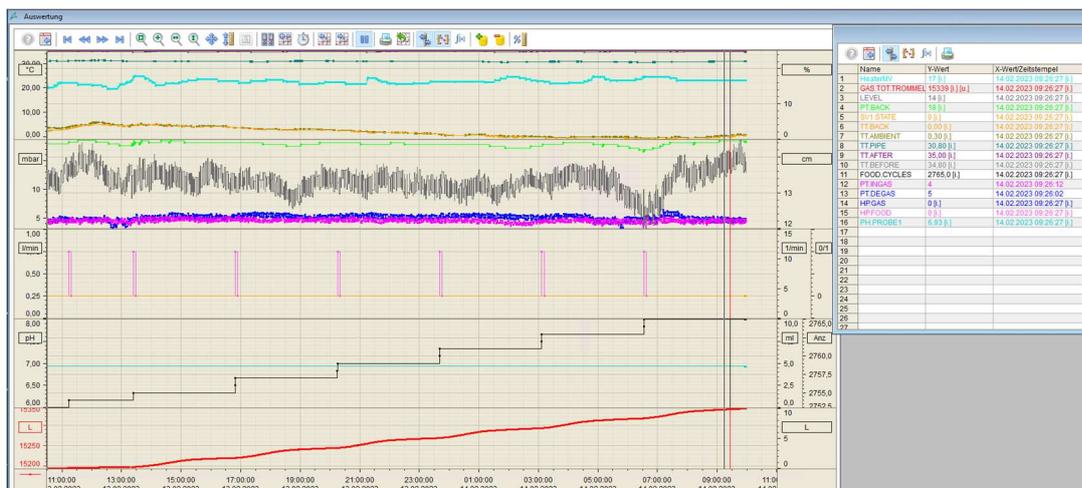


Abbildung 6: Aufzeichnung des Prozessverlaufes anhand der PCS7-Datenerfassung (Prozesszeitraum 13.-14.02.2023).

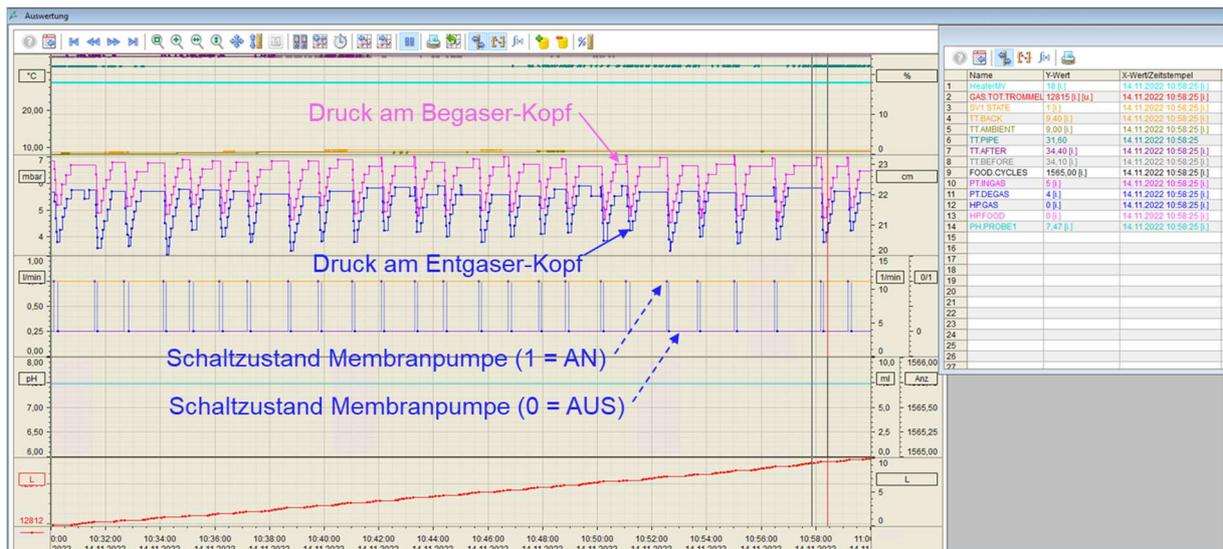


Abbildung 7 Abhängigkeit der Drücke in den beiden Säulenköpfen vom Schaltzustand (AN/AUS) der Membranpumpe (Prozesszeitfenster 14.11.2022 – 10:30 bis 11:00 Uhr).

Wesentliche Steuer- und Regelkreise umfassen die Fütterung der Versuchsanlage mit einem organischen Substrat unter Berücksichtigung des aktuell vorliegenden pH-Wertes, die Kontrolle der Reaktortemperatur und die Regelung des Kopfraumdruckes am Begasungs-Reaktor über die mit Hilfe einer Membranpumpe realisierte Gaszirkulation vom Säulenkopf zur Begasungseinheit am Säulenfuß.

Aus wissenschaftlich-technischer Sicht kommt der Regelung der Gaszirkulation über den Kopfraumdruck am Begasungs-Reaktor zum aktuellen Zeitpunkt eine wesentliche Bedeutung zu. Bei der Regelung der Gaszirkulation sind folgende Punkte zu bedenken:

- Der Gasraum am Kopf des Entgasungs-Reaktors ist in seiner Ausführung zunächst offen gegen die Atmosphäre. Durch den Trommelgaszähler als messtechnische Einrichtung ist minimaler Überdruck von <math>< 2 \text{ mbar}</math> erforderlich, damit Gas über die Messeinrichtung strömen kann (s. Abbildung 5 B).
- Der Gasraum am Kopf des Begasungs-Reaktors ist gegen die Atmosphäre geschlossen. Bereits durch entstehendes Biogas erfolgt ein Druckaufbau, der über eine Gaszirkulation zum Säulenfuß des Begasungs-Reaktors mit Hilfe der Membranpumpe abgeführt wird. Am Säulenfuß kann ein Teil des Gases aufgrund des erhöhten Druckes in Lösung gehen und über die zirkulierende Flüssigkeit zum Kopf des Entgasungs-Reaktors transportiert werden, um dort gegen ungefähr den Atmosphärendruck auszugasen.
- Die beiden Reaktorsäulen sind flüssigkeitsseitig verbunden. Zwischen den jeweiligen Säulenfüßen befindet sich eine Magnetkreislumpumpe, die die Flüssigkeit vom Fuß des Begasungs-Reaktors zum Fuß des Entgasungsreaktors fördert. Die beiden Säulenköpfe sind mit einer Überlaufleitung verbunden, über die Flüssigkeit vom Entgasungs-Reaktor in den Begasungs-Reaktor lediglich aufgrund des hydrostatischen Druckes strömt. Nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren würde ein Druckanstieg am gegen Atmosphäre geschlossenen Begaser-Kopf zu einer Erhöhung des Flüssigkeitsstandes im Entgaser führen und diesen im ungünstigsten Fall zum Überlaufen bringen. Eine Druckreduktion am Begaser-Kopf, die durch das Ansaugen von Gas mit Hilfe der Membranpumpe bedingt ist, führt aufgrund der kommunizierenden Röhre parallel auch zu einer Druckreduktion am Entgaser-Kopf, wenn dieser nicht vollständig gegen Atmosphäre geöffnet ist, sondern durch den Trommelgaszähler abgetrennt ist (vgl. Abbildung 7). Bei zu schnellem Ansaugen

von Gas am Begaser-Kopf kann bei einem geringen Kopfraumdruck im Entgaser sogar ein Unterdruck am Entgaser-Kopf erzeugt werden (vgl. Abbildung 8). Dieser Zustand sollte unbedingt vermieden werden, da ein Unterdruck am Entgaser-Kopf zum Ansaugen von Luft durch den Trommelgaszähler führt. Dabei rotiert der Trommelgaszähler in die entgegengesetzte Richtung. Da der Trommelgaszähler bei der Signalerfassung die Drehrichtung nicht unterscheiden kann, wird das Ansaugen von Luft infolge eines Unterdruckes volumetrisch als Biogasbildung erfasst. Das Ansaugen von Luft lässt sich zusätzlich durch die Messung der Gaszusammensetzung am Entgaser-Kopf nachweisen, weil damit der Anteil an Stickstoff und Sauerstoff im Produktgas deutlich zunimmt.

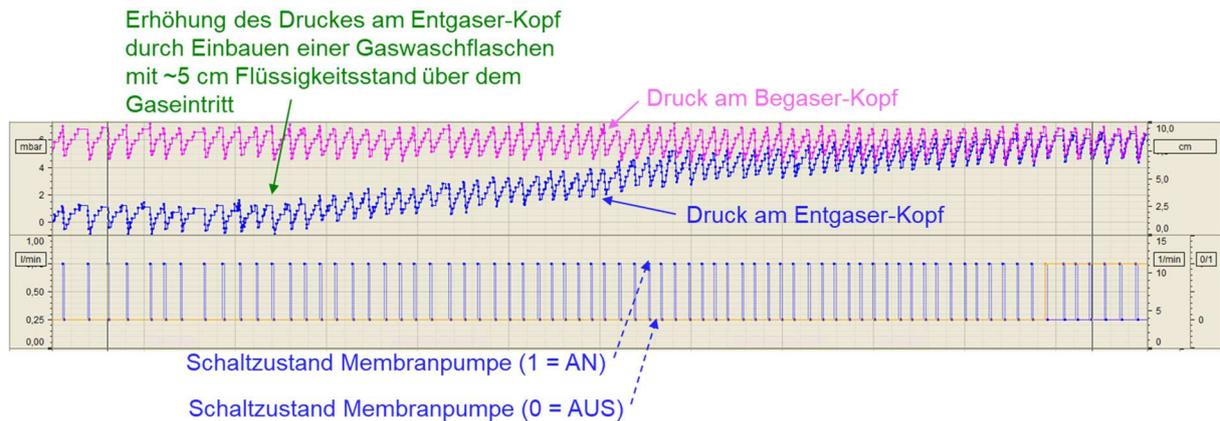


Abbildung 8: Abhängigkeit der Drücke in den beiden Säulenköpfen vom Schaltzustand (AN/AUS) der Membranpumpe – linke Hälfte: Ansaugen von Gas vom Begaser-Kopf mit Bildung von Unterdruck am Entgaser-Kopf; rechte Hälfte: Erhöhung des Gegendruckes am Entgaser-Kopf durch Einbau einer Gaswaschflasche verhindert das Auftreten von Unterdruck am Entgaser-Kopf bei Anlaufen der Membranpumpe.

Zum Beginn der Machbarkeitsstudie stand als Membranpumpe eine Pumpe der Fa. Boxer zur Verfügung, die für den erwarteten Einsatz mit Wasserstoff-haltigem Gas nur bedingt geeignet war und darüber hinaus nur einen geringen Volumenstrom fördern konnte. Es wurde erwartet, dass mit Erhöhung der Biogas-/Biomethan-Produktion ein erhöhter Gasvolumenstrom in der Zirkulation gefördert werden muss, um einen unkontrollierbaren Druckanstieg am Begaser zu vermeiden. Zusätzlich muss bei einer höheren Biogasbildung zur biologischen Methanisierung auch der Wasserstoffeintrag erhöht werden. Damit steigt die Gasleerrohrgeschwindigkeit im Begasungs-Reaktor an, wodurch auch ein höherer Wasserstoffanteil im Kopfraum des Begasungs-Reaktors erwartet werden kann. Aus diesem Grund war für die Machbarkeitsstudie die Anschaffung einer entsprechend geeigneten Membranpumpe vorgesehen. Diese Membranpumpe sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- Ausgangsdruck von bis zu 2 bar,ü (Gasförderung gegen 1,0 bar,ü aufgrund des hydrostatischen Druckes der ungefähr 10 m hohen Wassersäule + Überwindung des Druckverlustes am Edelstahl-Sinterplatten-Begaser)
- Förderleistung bei 1,0 bar,ü sollte mindesten 8 L/min betragen. Der maximale H<sub>2</sub>-Eintrag wurde auf 20 L/min begrenzt. Mit der Membranpumpe kann somit eine signifikante Menge an am Begaser-Kopf austretendem nicht umgesetzten Wasserstoff im Kreislauf zurückgeführt werden.
- Die Membranpumpe sollte für den Dauerbetrieb unter Drucklast ausgelegt sein.

- Außerdem sollte eine Anpassung des geförderten Gasvolumenstroms möglich sein, um bei moderaten Biogasbildungsraten eine zu schnelle Druckminderung und das Entstehen von Unterdruck am Entgaser-Kopf vermeiden zu können.

Als Membranpumpe wurde schließlich die Pumpe von KNF Model N922 FT.29 E EX 16L ausgewählt und beschafft, da diese Pumpe den Anforderungen entsprach. Die Membranpumpe verfügt über eine Stellschraube mit welcher der geförderte Gasvolumenstrom angepasst werden kann (vgl. Abbildung 9 A und C).

**A**

**8.3 Fördermenge einstellen (N922FTE .29-Ausführung)**

Werkzeug	Anzahl	Werkzeug/Material
	1	Schraubendreher Klingenbreite 6,5 mm

Tab. 18

→ Wenn bei Analysesystemen Ansaugverluste und der Widerstand von Messgeräten nicht genau zu bestimmen sind, stellen Sie die gewünschte Fördermenge wie folgt ein:

**Förderleistung verringern**

→ Drehen Sie die Stellschraube X entgegen dem Uhrzeigersinn.

**Förderleistung vergrößern**

→ Drehen Sie die Stellschraube X im Uhrzeigersinn.

**i** Bei geschlossenem sowie vollständig geöffnetem Ventil wird merklich Widerstand spürbar; dann nicht mehr weiterdrehen. Die entsprechende Endstellung ist erreicht.

X Selbsthemmende Stellschraube

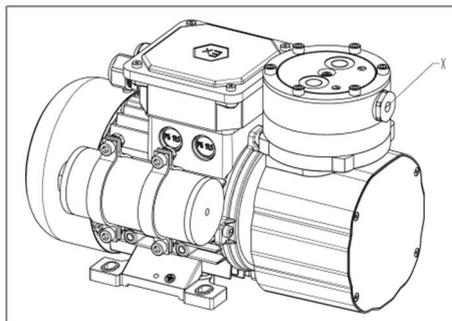


Abb. 12 Einstellung der Förderleistung (N922FT.29E EX)

**B**



**C**

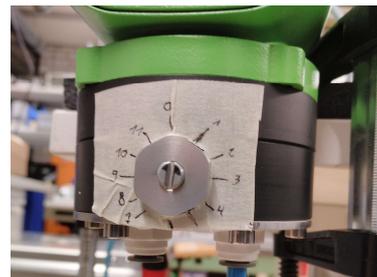


Abbildung 9: (A) Im Rahmen des Projektes beschaffte Membranpumpe (N922 FT.29 E EX 16L) zur variablen Gaszirkulation am Begasungs-Reaktor. (B) Aufbau zur Bestimmung der Pumpenkennlinien bei vorgegebenem Gegendruck in Abhängigkeit der Positionierung der Stellschraube zur Anpassung des Volumenstroms. (C) Stellschraube zur Anpassung des Volumenstroms mit Skala zur Positionsbestimmung.

Eine genauere Beschreibung zur Einstellung des Gasvolumenstroms über die Positionierung der Stellschraube lag seitens des Herstellers nicht vor. Aus diesem Grund wurde für vorgegebene Ausgangsdrücke der geförderte Gasvolumenstrom in Abhängigkeit der Positionierung der Stellschraube ermittelt. Dazu wurde eine Skalierung an der Stellschraube angebracht (vgl. Abbildung 9 C). Auf diesem Wege wurden die in Abbildung 10 dargestellten Pumpenkennlinien in Abhängigkeit der Stellschraubenpositionierung ermittelt.

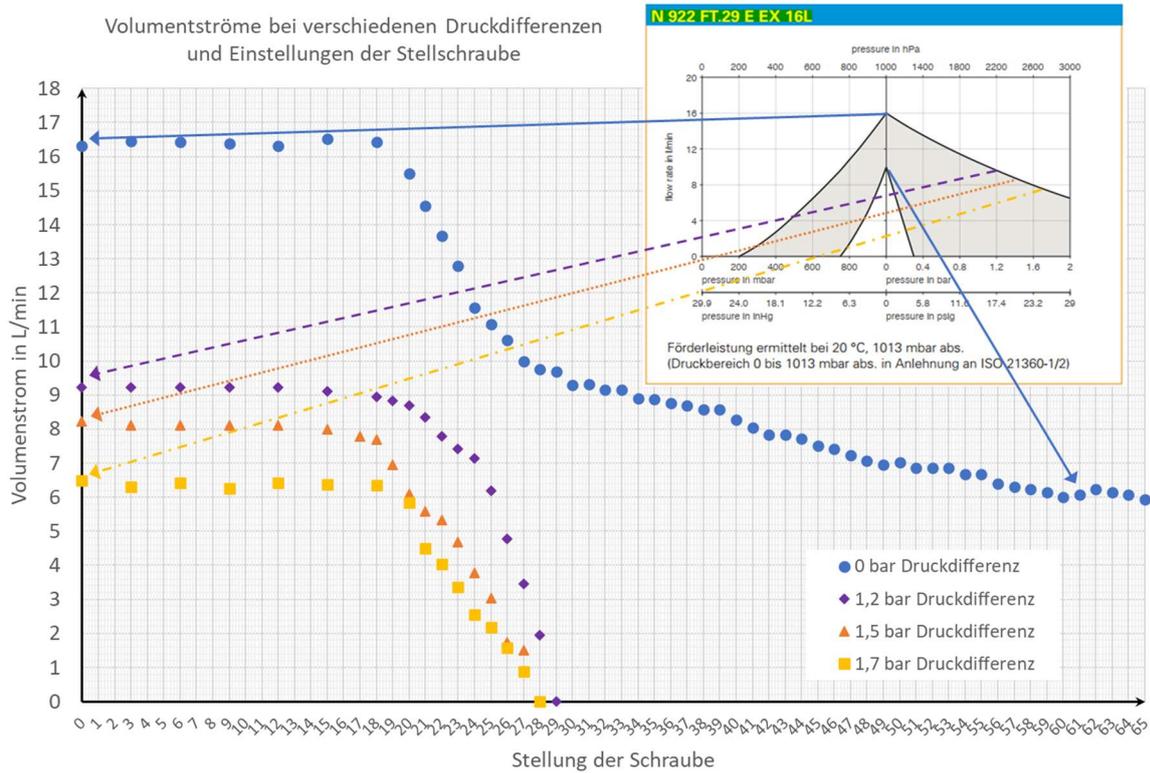


Abbildung 10: Abhängigkeit des durch die Membranpumpe geförderten Gasvolumenstroms vom Gegendruck und der Positionierung der Stellschraube zur Volumenstromanpassung.

In Abbildung 11 ist zum Vergleich die Pumpenkennlinie der sich zuvor im Einsatz befindenden Boxer-Pumpe dargestellt. Anhand der Pumpenkennlinie der Boxer-Pumpe kann abgeschätzt werden, dass diese bei einem ungefähren Ausgangsdruck von etwa 1 bis 1,5 bar,ü eine Gasvolumenstrom von 1 bis 2 L min<sup>-1</sup> gefördert haben sollte. Dieser Gasvolumenstrom wurde zu Beginn der Untersuchungen mit der neuen Membranpumpe ebenfalls angestrebt, um eine zu starke Druckreduktion am Begaser-Kopf zu vermeiden. Die Stellschraube sollte daher ungefähr auf Position 27 bis 27,5 eingestellt sein, was etwa zweieinviertel Umdrehungen entspricht (vgl. Abbildung 11).

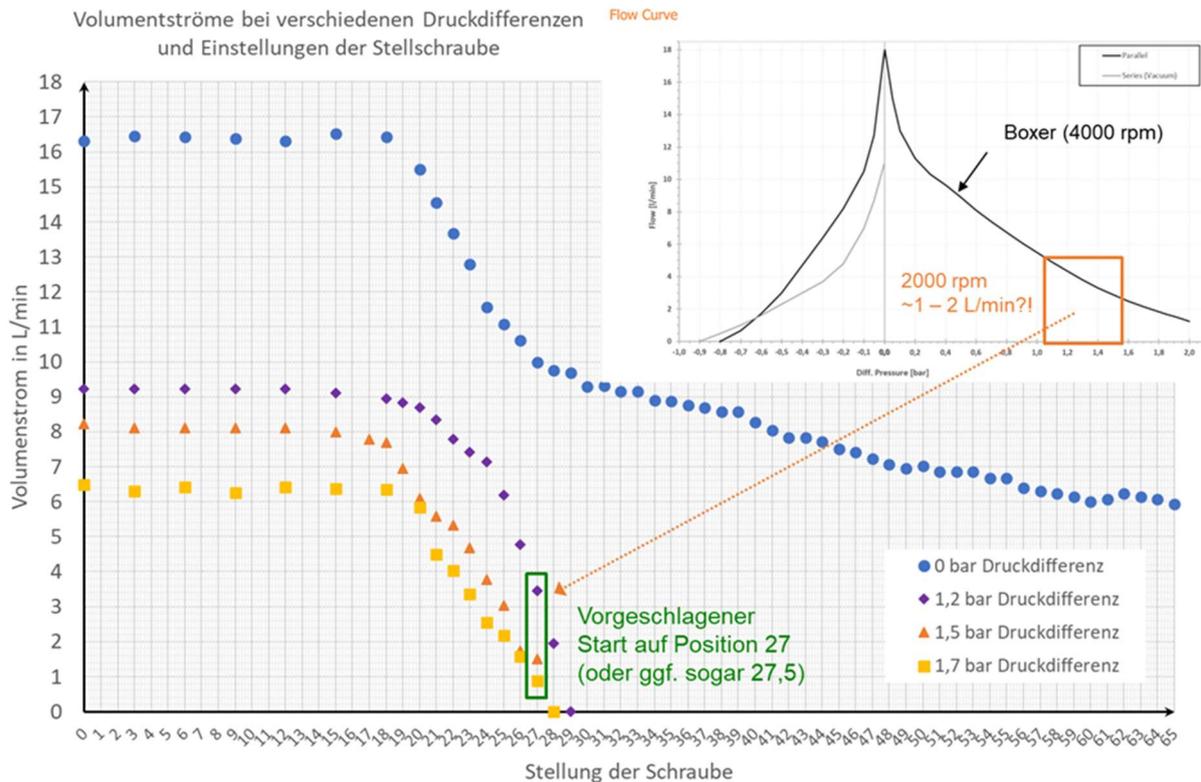


Abbildung 11: Vergleich der Pumpenkennlinien der bisher verwendeten Membranpumpe (Hersteller Boxer) und der Membranpumpe von KNF.

Zu Projektbeginn war ein MFC zum Eintrag von Wasserstoff mit einem geringen maximalen Volumenstrom von  $0,118 \text{ LN H}_2 \text{ min}^{-1}$  vorhanden. Dieser MFC wurde für erste Untersuchungen der in-situ Methanisierung genutzt. Parallel wurden zwei größer ausgelegte MFCs für den Eintrag höherer Gasvolumina an  $\text{H}_2$  ( $0,4$  bis  $20 \text{ LN min}^{-1}$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $0,12$  bis  $6 \text{ LN min}^{-1}$ ) bestellt (vgl. Abbildung 12). Aufgrund der langen Lieferzeiten von bis zu 150 Kalendertagen wurde parallel die technische Anpassung vorhandener MFC beauftragt, um die Arbeiten gemäß Zeitplan durchführen zu können. Die technisch angepassten Massendurchflussregler ermöglichten Volumenströme für Wasserstoff bis max.  $1 \text{ LN min}^{-1}$  und für Kohlendioxid bis max.  $0,3 \text{ LN min}^{-1}$ . Die Lieferung der technisch angepassten Geräte erfolgte Ende Januar 2023, gefolgt von der Installation in die Versuchsanlage.



Abbildung 12: Im Rahmen der Machbarkeitsstudie beschaffte/bestellte Massendurchflussregler (MFC) zum kontrollierten Eintrag von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) für den Betrieb im Modus der ex-situ Methanisierung.

Weitere technische Anpassungen der Versuchsanlage beinhalteten vor allem Anpassungen an den Reaktorköpfen. So wurden an beiden Reaktorköpfen Schlammabscheider installiert, die bei Füllstandsänderungen aufgrund von Druckschwankungen oder hohem Schaumkommen ein Puffervolumen darstellen, so dass ein Verblocken der Gasleitungen

weitestgehend verhindert werden konnte. Die Schlammabscheider wurden in der Form konstruiert, dass ein Entleeren ohne größere Umbaumaßnahmen oder Öffnung des Gesamtsystems realisierbar ist (vgl. Abbildung 13).

A



B

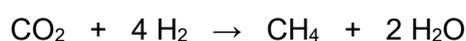


Abbildung 13: Ergänzung von Schlammabscheidern an den Reaktor-Köpfen – (A) Abscheider am Entgasungs-Reaktor, (B) Abscheider am Begasungs-Reaktor.

## 4.2 Untersuchung der biologischen in-situ Methanisierung - Biogas als CO<sub>2</sub>-Quelle (AP2)

In AP2 wurde die biologische in-situ Methanisierung untersucht. Dabei ist üblicherweise die gesamte Mikrobiologie aktiv, die standardmäßig am Biogasprozess beteiligt ist. Es wird ein organisches Substrat in den Biogasfermenter eingetragen und in den Schritten **Hydrolyse** (Abbau komplexer organischer Substanzen wie Fett, Eiweiß und Kohlenhydrate zu deren Monomere), **Acidogenese** (Versäuerung unter Bildung flüchtiger Säuren, Alkohole, Aminosäure), **Acetogenese** (Bildung von Essigsäure) und **Methanogenese** (Bildung von Methan und Kohlendioxid) bis hin zum Biogas umgesetzt. Die Biogaszusammensetzung variiert dabei je nach dem eingetragenen Substrat oder Substratgemisch.

Bei der Methanogenese unterscheidet man zwischen der **acetoklastische Methanogenese** und der **hydrogenotrophen Methanogenese**. Während der acetoklastischen Methanogenese wird Acetat von Mikroorganismen bspw. der Familien *Methanosarcinaceae* oder *Methanosaetaceae* zu Methan (CH<sub>4</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) umgesetzt. Während der hydrogenotrophen Methanogenese setzen hingegen z. B. Mikroorganismen der Familien *Methanobacteriaceae* oder der Ordnung *Methanomicrobiales* Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) zu Methan und Wasser um. Der hydrogenotrophen Methanogenese kommt bei der biologischen in-situ Methanisierung eine besondere Bedeutung zu, weil dabei zusätzlich direkt in den Biogasfermenter eingebrachter Wasserstoff zur weiteren Umsetzung des freigesetzten Kohlendioxids zu Methan genutzt wird. Die Reaktionsgleichung der hydrogenotrophen Methanogenese ist nachfolgend gezeigt und auch als *Sabatier-Reaktion* bekannt:



Aus der Reaktionsgleichung wird ersichtlich, dass zum Umsatz von einem Mol Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) vier Mol Wasserstoff (H<sub>2</sub>) erforderlich sind. Demnach sind zum Umsatz von einem Volumenanteil CO<sub>2</sub> entsprechend vier Volumenanteile H<sub>2</sub> erforderlich. Aus diesem Grund ist die Kenntnis des Biogasvolumenstroms und der Biogaszusammensetzung für Untersuchungen der biologischen in-situ Methanisierung unabdingbar, um den Eintrag von Wasserstoff entsprechend kalkulieren zu können.

Die Nutzung eines Referenzsubstrates erleichtert die Bilanzierung und Überwachung des Gesamtprozesses erheblich. Da es im Rahmen der Machbarkeitsstudie primär um die Eignung des Reaktorkonzeptes geht, wurde als **organisches Referenzsubstrat** ein kommerziell erhältlicher **Glucose/Fructose-Sirup** eingesetzt. Die Wahl des Referenzsubstrates erleichtert die Bilanzierung wie folgt:

- Die zu erwartende Biogaszusammensetzung auf Basis des anaeroben Abbaus der verwendeten C6-Zucker liegt bei 50 Vol.% Methan CH<sub>4</sub> und 50 Vol.% Kohlendioxid CO<sub>2</sub> (und Spuren an H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> und ggf. O<sub>2</sub>)
- Bei einer organischen Beladungsrate OLR (üblicherweise in kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) von **1 kg C6-Zucker pro m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen und Tag** erhält man unter Normbedingungen bei vollständigem Umsatz zu Methan eine **Biogasbildungsrate von 0,746 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>**.
- In Kombination mit den **Volumenanteilen von CH<sub>4</sub> bzw. CO<sub>2</sub>** von jeweils etwa 50 Vol.% erhält man eine **theoretische Methanbildungsrate von 0,373 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>** und entsprechen auch eine **Kohlendioxidbildungsrate** von ebenfalls **0,373 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>**.
- Zur **vollständigen biologischen in-situ Methanisierung** wäre bei einer **OLR von 1** ein **spezifischer Wasserstoffeintrag von 1,492 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> erforderlich**. Das Reaktionsvolumen über beide Reaktorsäulen beträgt etwa 1,1 m<sup>3</sup>. Daraus ergibt sich bei einer OLR von 1 ein erforderlicher H<sub>2</sub>-Volumenstrom von 1,64 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> bzw. 1,140 LN min<sup>-1</sup>, sofern eine vollständige Umsetzung des produzierten Kohlendioxids angestrebt wird.

Auf diese Weise lässt sich bei einer vorgegebenen OLR der erforderliche Wasserstoffeintrag entsprechend einfach kalkulieren. Umgekehrt lässt sich auch die zu erwartenden Gaszusammensetzung bei einem gegebenen Wasserstoffeintrag abschätzen.

Der technisch angepasste Massendurchflussregler (MFC) für Wasserstoff mit einer maximalen Förderrate von 1 LN min<sup>-1</sup> wurde Ende Januar 2023 geliefert. Parallel wurde die neue KNF-Membranpumpe technisch installiert, in die SPS integriert und deren Funktionalität geprüft. Anfang März stand das System für weitere Untersuchungen zur biologischen in-situ Methanisierung zur Verfügung.

Im Dezember 2023 wurde bereits die organische Beladungsrate (OLR) von ca. 0,154 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> auf ungefähr 0,25 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> erhöht, um einen stabilen Biogasprozess mit erhöhter Biogasbildungsrate bei einer stabilen Produktgaszusammensetzung zu etablieren. In Abbildung 14 und Abbildung 15 sind die Verläufe der OLR, der Gaszusammensetzung und der spezifischen Biogasbildungsrate dargestellt. In Abbildung 15 ist eine stabile Produktgaszusammensetzung für den Zeitraum vom 19.01.2023 bis zum 08.03.2023 gezeigt, die der erwarteten Zusammensetzung von etwa 50 Vol.% Methan (CH<sub>4</sub>) und 50 Vol.% Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) entspricht.

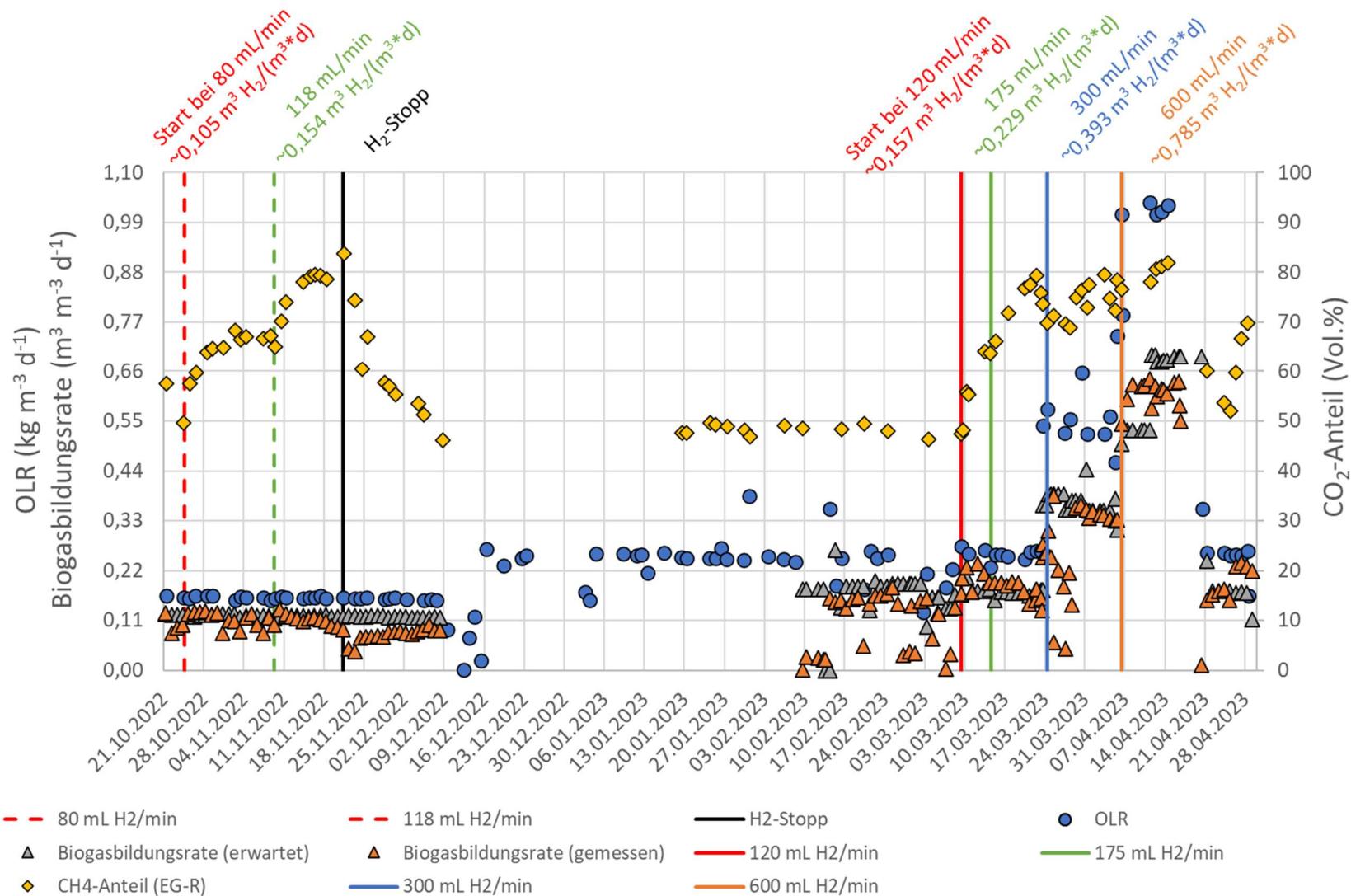


Abbildung 14: Organische Beladungsrate (OLR in Blau), erwartete Biogasbildungsrate auf Basis der OLR (in Grau) mittels Trommelgaszähler (Fa. Ritter) gemessene Biogasbildungsrate (in Orange) und Methananteil im Produktgas (in Gelb) über den Versuchszeitraum vom 21.10.2022 bis 30.04.2023. Die vertikalen Linien indizieren einzelne Anpassungen des Wasserstoffeintrages.

Die zu erwartende Biogasbildung bei einer **OLR von  $0,248 \pm 0,04 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$**  liegt bei  **$0,185 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$** . Bei einem  $\text{CO}_2$ -Anteil im Biogas von etwa 50 Vol.% ergibt sich eine  **$\text{CO}_2$ -Bildungsrate von  $0,0925 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$** . Für eine vollständige Methanisierung wäre eine **maximale  $\text{H}_2$ -Beladung von  $0,37 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$**  ( $0,283 \text{ LN min}^{-1}$ ) erforderlich. Um zu verhindern, dass sich bei vollständigem Umsatz von  $\text{CO}_2$  der pH-Wert zu stark in den alkalischen Bereich verschiebt, wurde am 09.03.2023 zunächst mit einem  $\text{H}_2$ -Eintrag von  $0,120 \text{ LN min}^{-1}$  begonnen und dieser am 14.03.2023 auf  $0,175 \text{ LN min}^{-1}$  erhöht. Bei diesem  $\text{H}_2$ -Eintrag wurde eine Produktgaszusammensetzung von ca. 80 Vol.% Methan und 20 Vol. %  $\text{CO}_2$  erwartet. Aus Abbildung 14 und Abbildung 15 ist zu erkennen, dass der Methananteil im Produktgas ab dem Start des  $\text{H}_2$ -Eintrages am 09.03. bis zum 22.03. auf die erwarteten 80 Vol.% anstieg. Abbildung 14 zeigt auch, dass in diesem Zeitfenster die zu erwartende (graue Dreiecke) und die gemessene (orangene Dreiecke) Biogasbildungsrate vergleichbar waren.

Am 23.03.2023 wurde die OLR in einem weiteren Schritt auf  **$0,504 \pm 0,04 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$**  erhöht. Die erwartete Biogasbildungsrate lag somit bei ca.  **$0,378 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$** . Der  $\text{H}_2$ -Eintrag wurde am 24.03. auf  $0,3 \text{ LN min}^{-1}$  erhöht. Die, im Vergleich zur OLR, zeitlich nach hinten versetzte Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Eintrages resultierte in einer erwarteten Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Anteils im Produktgas (vgl. Abbildung 14 und Abbildung 15). Am 05.04.2023 wurde die OLR in einem weiteren Schritt auf  **$0,94 \pm 0,05 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$**  erhöht. Die erwartete Biogasbildungsrate lag somit bei ca.  **$0,698 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$** . Der  $\text{H}_2$ -Eintrag wurde am 06.04. auf  $0,6 \text{ LN min}^{-1}$  erhöht. Der Methangehalt im Produktgas blieb stabil im Bereich von etwa 80 Vol.%.

Über das aktuelle Untersuchungszeitfenster waren die Gaszusammensetzungen an beiden Säulenköpfen vergleichbar. **Besonders hervorzuheben ist, dass weiterhin weder am Entgasungs-Reaktor noch am Begasungs-Reaktor Wasserstoff im Kopfraumgas zu detektieren war.** Damit wurde der eingebrachte Wasserstoff bereits methanisiert, bevor er am Kopf des Begasungs-Reaktors austreten konnte.

**Damit ist gezeigt, dass mit dem vorgeschlagenen Konzept bei der in-situ-Methanisierung mindestens eine Methanisierung bis zu einer OLR von  $0,94 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  erreicht werden können.**

Nach 10 Tagen des stabilen Betriebs mit diesen Spezifikationen hat am 16.04.2023 eine übermäßige Schaumbildung Schlamm in die Gasleitungen sowohl am Begaser-Reaktor, als auch am Entgaser-Reaktor gedrückt. Laut Literatur ist diese Schaumbildung auf die erhöhte Beladungsrate an leicht verstoffwechselbaren Zuckerquellen, in diesem Fall der Glucose-Fruktose Sirup, zurückzuführen<sup>1</sup>. Bei Anwendung realer Substrate, die weniger leicht für die Mikroorganismen zu verstoffwechseln sind, könnte bei vergleichbaren OLRs eine geringere Schaumbildung zu beobachten sein. Des Weiteren könnten bauliche Maßnahmen das Risiko reduzieren, dass Schlamm in die Abgasleitung gedrückt wird, indem der Kopfraum der Reaktortürme vergrößert wird. In der Machbarkeitsstudie wurden zur Prävention zusätzliche Schlammabscheider an beiden Reaktorköpfen installiert, die ein erneutes Verblocken von Gasleitung weiterstehend verhinderten (vgl. Abbildung 13).

---

<sup>1</sup> Lindorfer, H., & Demmig, C. (2016). Foam Formation in Biogas Plants - A Survey on Causes and Control Strategies. Chemical Engineering & Technology, 39(4), 620–626. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500297>

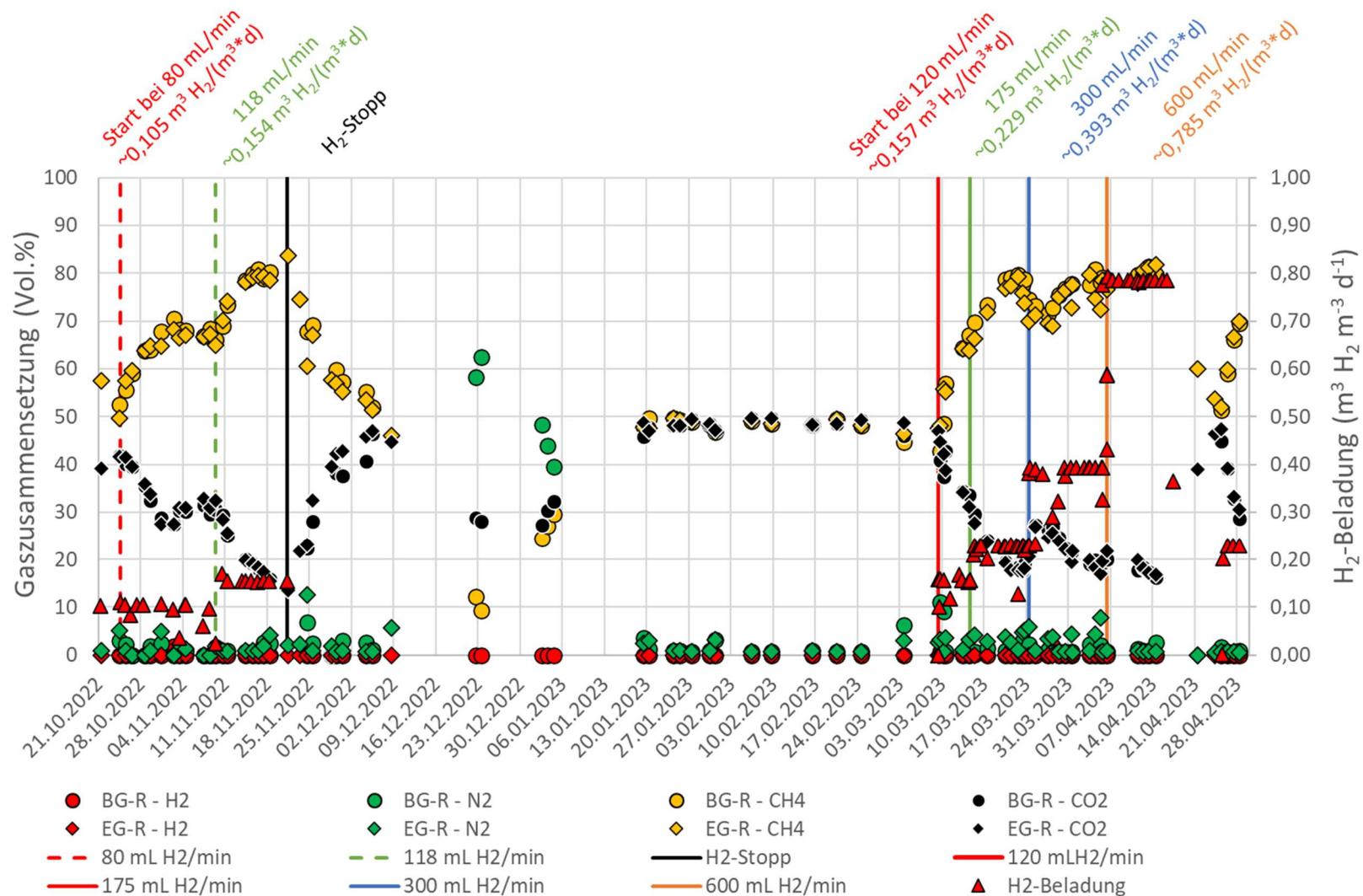
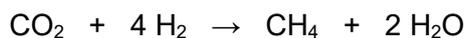


Abbildung 15: Einfluss des H<sub>2</sub>-Eintrages auf die Gaszusammensetzung am Kopf des Begasungs-Reaktors BG-R (kreisförmige Symbole) und des Entgasungs-Reaktor EG-R (rautenförmige Symbole). Dargestellt sind der Methan-Anteil (CH<sub>4</sub>) in Gelb, der CO<sub>2</sub>-Anteil in Schwarz, der Stickstoff-Anteil (N<sub>2</sub>) in Grün und der Wasserstoff-Anteil (H<sub>2</sub>) in Rot. Die vertikalen Linien indizieren einzelne Anpassungen des Wasserstoffeintrages. Außerdem ist die spezifische Wasserstoff-Beladung anhand schwarz umrahmter roter Dreiecke dargestellt, wobei sich die H<sub>2</sub>-Beladung auf das Gesamtreaktionsvolumen von ca. 1,1 m<sup>3</sup> bezieht.

### 4.3 Umstellung des Prozesses auf biologische ex-situ Methanisierung (AP3)

In AP3 wird die biologische ex-situ Methanisierung untersucht. Im Gegensatz zur oben beschriebenen in-situ Methanisierung, kommt in der ex-situ Methanisierung nicht die komplette Biogasprozesskette zum Einsatz, sondern nur die letzte Stufe, die **Methanogenese**. Diese beschränkt sich hauptsächlich auf die **hydrogenotrophe Methanogenese**, in der H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> biologisch zu CH<sub>4</sub> umgesetzt werden. Der H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Bedarf der methanogenen Mikroorganismen wird hierbei komplett mit extern eingetragenen Gas gedeckt, weshalb keine OLR benötigt wird. Aufgrund des Fehlens eines organischen Substrats, finden die ersten Stufen der Biogasprozesskette (**Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese**) nicht statt. Deshalb wird hier im Gegensatz zur in-situ Methanisierung kein H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> im System gebildet werden. Für den Gaseintrag wurden zunächst reine Gase (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) aus Gasflaschen genutzt, mit dem Gedanken in späteren Untersuchungsphasen die Nutzung von Gasen aus realen Quellen (z.B. CO<sub>2</sub> aus Biogas, CO<sub>2</sub>-reiches Abgas aus der Zementindustrie oder H<sub>2</sub> direkt aus einem Elektrolyseur) zu untersuchen. Für diesen Zweck wurde Anfang Mai ein zweiter MFC mit einer maximalen Förderrate von 0,30 NL min<sup>-1</sup> für die Steuerung des CO<sub>2</sub>-Eintrags an der Anlage installiert. Für die Dosierung des CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Eintrags wurde weiterhin die folgende *Sabatier-Reaktion* berücksichtigt, die auf der Eduktseite ein H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> Verhältnis von 4:1 zur kompletten Methanisierung angibt:



Nach der *Sabatier-Reaktion* liegt das molare Verhältnis zwischen dem eduktseitigen CO<sub>2</sub>-Eintrag und der produktseitigen CH<sub>4</sub>-Bildung bei 1:1, was ein Volumenverhältnis von 1:1 zwischen eingetragenen CO<sub>2</sub> und produziertem CH<sub>4</sub> bedeutet. Auf Grundlage dessen wurde bei vollständiger Methanisierung des eingetragenen H<sub>2</sub> die CO<sub>2</sub>-Beladungsrate gleich der erwarteten Biogasbildungsrate gesetzt.

In Abbildung 16 und Abbildung 17 sind die Gaszusammensetzungen in beiden Reaktorköpfen, sowie die dazugehörigen H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Beladungsraten, Methanisierungsrate und gemessene und erwartete Biogasbildungsrate im Zeitraum vom 30.04.2023 bis 31.07.2023 abgebildet.

Am 02.05.2023 wurde der Gaseintrag für CO<sub>2</sub> gestartet, um die Prozessumstellung auf die ex-situ Methanisierung einzuleiten. Die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Beladungsrate betragen 0,093 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und 0,23 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Um die Mikroorganismen zu schonen, wurde für die Übergangsphase eine relativ niedrige OLR von zunächst 0,25 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> beibehalten, welche am 10.05.2023 auf 0,13 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> reduziert. Dieses sukzessive Herunterfahren der OLR macht sich im entsprechenden Zeitfenster in der Abbildung 16 in einer Abwärtskurve der erwarteten und gemessenen Biogasbildungsrate bemerkbar. Am 03.05.2023 wird die H<sub>2</sub>-Beladungsrate auf 0,55 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> angehoben, wobei die CO<sub>2</sub>-Beladungsrate unverändert bleibt.

Weitere Gaseintragserhöhungen in der Übergangsphase mit zusätzlicher OLR folgen am

- 06.05.2023 auf 0,16 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und 0,73 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>,
- 10.05.2023 auf 0,2 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und 0,76 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>.

Ab dem 12.05.2023 wurde die Zugabe des Glucose/Fructose-Sirup gestoppt und die OLR demnach auf 0 gesetzt.

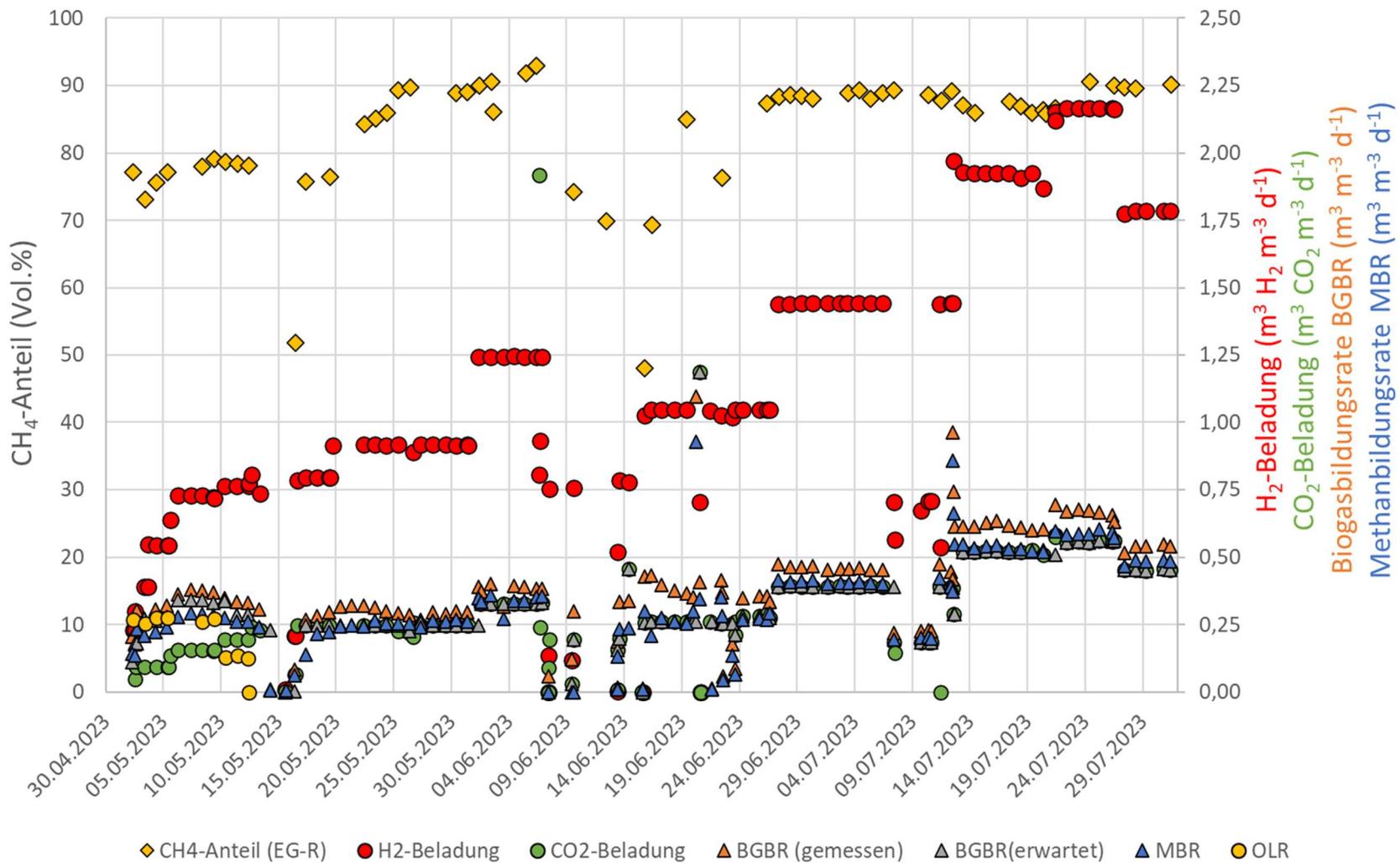


Abbildung 16: CH<sub>4</sub>-Anteil im Entgasungs-Reaktor (EG-R gelb), H<sub>2</sub>-Beladung (rot), CO<sub>2</sub>-Beladung (grün), Biogasbildungsrate (BGBR) gemessen über den Trommelgaszähler (orange) und erwartet auf Basis der Gasbeladung (grau) und Methanbildungsrate (MBR blau) im Versuchszeitraum vom 01.05.2023 bis 31.07.2023. Die Beladungsraten, sowie BGBR und MBR beziehen sich auf das Gesamtreaktorvolumen von ca. 1,1m<sup>3</sup>.

Bis zum 19.05.2023 wurden die Gase in einem Verhältnis von  $H_2:CO_2$  von etwa 3,2 eingetragen, sodass im Produktgas ein  $CH_4$ -Gehalt von 80 Vol% bei vollständiger Umsetzung von  $H_2$  zu erwarten war. Das  $H_2:CO_2$ -Verhältnis wurde zunächst auf diesem Niveau gehalten, um eine Verschiebung des pH-Wertes ins Alkalische zu vermeiden. Danach wurde der Ziel- $CH_4$ -Gehalt für den restlichen Verlauf des Versuchs auf 90 % erhöht indem das  $H_2:CO_2$ -Verhältnis auf 3,7 erhöht wurde. Nach dieser Erhöhung ist der pH um 0,1 von 7,0 auf 7,1 gestiegen. Ein Einfluss dieses Anstiegs im pH auf die Methanisierungsrate konnte nicht festgestellt werden.

Am 19.05.2023 wurden der  $CO_2$ - und  $H_2$ -Eintrag auf je  $0,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und  $0,92 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  erhöht, mit einem Ziel- $CH_4$ -Gehalt von 90 %. Der  $CH_4$ -Gehalt ist bis zum 25.05.2023 auf 90 % gestiegen und konnte stabil gehalten werden. Auffällig war eine erhöhte Biogasbildungsrate im Vergleich zum erwarteten Wert, zu sehen in Abbildung 16 an der Biogasbildungsrate-Kurve (orange Dreiecke), die im Gegensatz zur geraden erwarteten Biogasbildungs-Kurve (graue Dreiecke) einen langgezogenen Peak aufwies. Diese Abweichung ist auf verstärkte Sonneneinstrahlung zurückzuführen, die das Produktgas erwärmt und wetterbedingte Luftdruckschwankungen. Da der Produktgasvolumenstrom nicht in Normliter gemessen wird, haben die Temperatur der Druck des Gases einen beachtlichen Einfluss auf das Messergebnis. Exemplarisch betrachtet war die gemessene Biogasbildungsrate am 21.05.2023 bei  $0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , wohingegen eine Biogasbildungsrate von  $0,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  aufgrund des entsprechenden  $CO_2$ -Eintrages zu erwarten war. Nach Korrektur des Messwerts mit der gemittelten Umgebungstemperatur des Tages ergibt sich eine Biogasbildungsrate von  $0,28 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Der Umgebungsluftdruck sollte zukünftig für die Korrektur im Druck berücksichtigt werden. Im Anschluss an die Übergangsphase mit teilweiser OLR-Zugabe könnten zu diesem Zeitpunkt auch noch Reste an organischem Substrat vorhanden gewesen sein, die zur Erhöhung der Biogasbildungsrate beitragen. Im weiteren Verlauf werden Abweichungen der Biogasbildungsrate vom erwarteten Wert auf diesen Grund zurückgeführt, sofern nicht anderweitig ausgeführt.

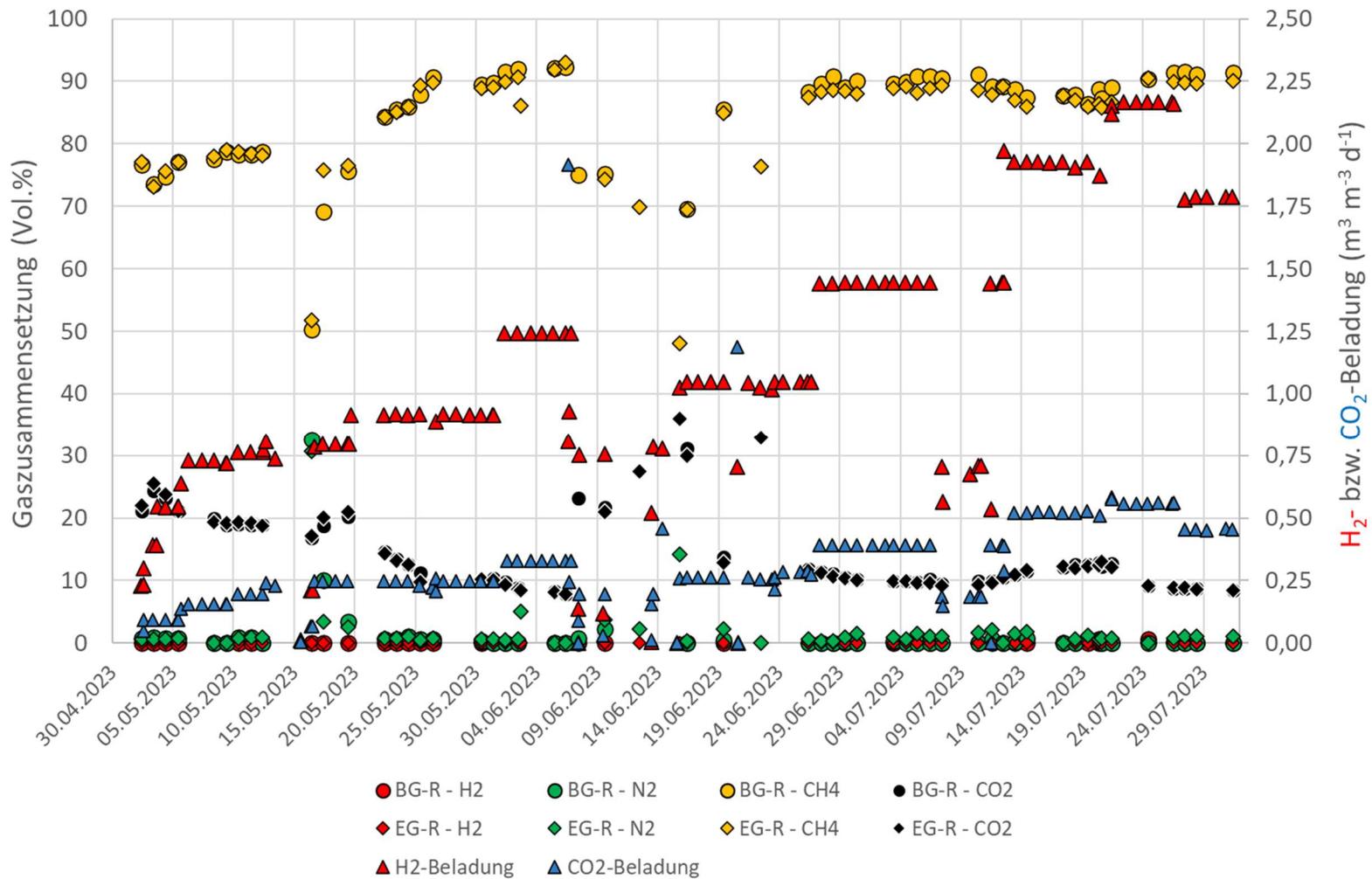


Abbildung 17: Einfluss des H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Eintrages auf die Gaszusammensetzung am Kopf des Begasungs-Reaktors BG-R (kreisförmige Symbole) und des Entgasungs-Reaktor EG-R (rautenförmige Symbole). Dargestellt sind der Methan-Anteil (CH<sub>4</sub>) in Gelb, der CO<sub>2</sub>-Anteil in Schwarz, der Stickstoff-Anteil (N<sub>2</sub>) in Grün und der Wasserstoff-Anteil (H<sub>2</sub>) in Rot. Außerdem ist die spezifische H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Beladung anhand von je roten und blauen Dreiecken dargestellt, wobei sich die H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Beladung jeweils auf das Gesamtreaktionsvolumen von ca. 1,1 m<sup>3</sup> beziehen.

Am 01.06.2023 folgt eine weitere Steigerung des CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Eintrags auf jeweils 0,33 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und 1,24 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Für diese Gaseintragserhöhungen waren sowohl für den H<sub>2</sub>- als auch den CO<sub>2</sub>-Eintrag MFCs mit einer höheren maximalen Förderrate nötig, welche Anfang Juni an der Anlage installiert wurden. Der neue H<sub>2</sub>-MFC hatte eine maximale Förderrate von 20 NL min<sup>-1</sup> und der CO<sub>2</sub>-MFC von 6 NL min<sup>-1</sup>. Es kam zu voraussichtlich Hersteller-bedingten technischen Schwierigkeiten mit dem CO<sub>2</sub>-MFC, bei denen der CO<sub>2</sub>-MFC unkontrolliert CO<sub>2</sub> in den Begaser-Reaktor strömen ließ. Dies hat, auf Grund von Überlaufen des Schlamms in die Abgasleitungen, zu vermehrten Ausfällen geführt. In Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen sich diese Probleme im Prozesszeitfenster vom 01.-11.06.2023 durch deutliche Veränderungen in der Produktgaszusammensetzung aufgrund des deutlich erhöhten CO<sub>2</sub>-Anteils als auch in stärker schwankenden Biogasbildungsrate/Produktgasvolumenströmen. Diese technischen Schwierigkeiten mit dem CO<sub>2</sub>-MFC konnten erst zum 11.07.2023 behoben werden und der reguläre Versuchsbetrieb erst dann aufgenommen werden. Am 11.07.2023 wurden die Versuche mit einer Begasungsrate von 0,39 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und 1,44 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> wieder aufgenommen, gefolgt von einer Erhöhung der Begasungsrate am 13.07.2023 auf 0,52 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und 1,93 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Der CH<sub>4</sub>-Gehalt blieb in dieser Zeit stabil bei 90 %, wobei Auffällig war, dass nach Inbetriebnahme des neuen CO<sub>2</sub>-MFC eine der CH<sub>4</sub>-Gehalt leicht gesunken ist auf 89 %.

Die erwähnten unkontrolliert hohen CO<sub>2</sub>-Einträge ließen sich auch anhand dessen Einfluss auf den pH-Wert recht deutlich beobachten. In Abbildung 18 ist zur Veranschaulichung eine Darstellung der Prozessdaten in der SPS für das beschriebene Prozesszeitfenster dargestellt. In den kurzen Phasen des unkontrolliert hohen CO<sub>2</sub>-Eintrages sinkt jeweils der online gemessene pH-Wert in kurzer Zeit deutlich ab.

Der CO<sub>2</sub>-Eintrag lässt sich allerdings auch sehr gut zur Stabilisierung des pH-Wertes einsetzen indem man das H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis gezielt einstellt. Eine Erhöhung des H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses führt bei vollständigem Umsatz von H<sub>2</sub> zu einer Erhöhung des pH-Wertes. Ein entsprechender Anstieg des pH-Wertes infolge eines geänderten H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses ist in Abbildung 19 beispielhaft nach einer Erhöhung des Verhältnisses am 19.05. von 3,2 auf 3,7 zu erkennen.

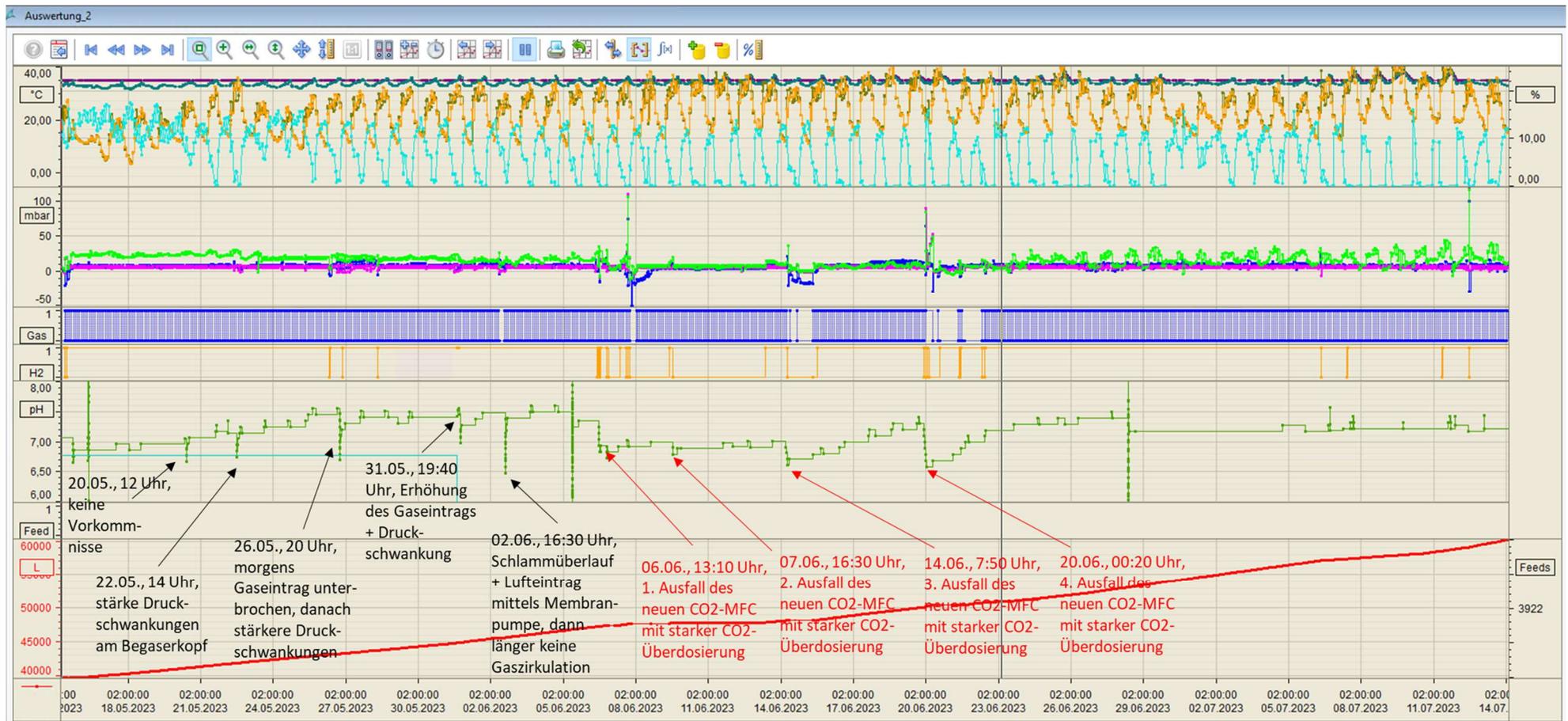


Abbildung 18: Prozessmessdatenansicht aus der SPS-Oberfläche für das Prozesszeitfenster mit zeitweiser CO<sub>2</sub>-Überdosierung. Ausfälle am CO<sub>2</sub>-MFC sind mit roten Pfeilen markiert. Deutlich zu erkennen ist der jeweils durch die CO<sub>2</sub>-Überdosierung bedingte Abfall des pH-Wertes (grüner Messverlauf in der Mitte der Darstellung).

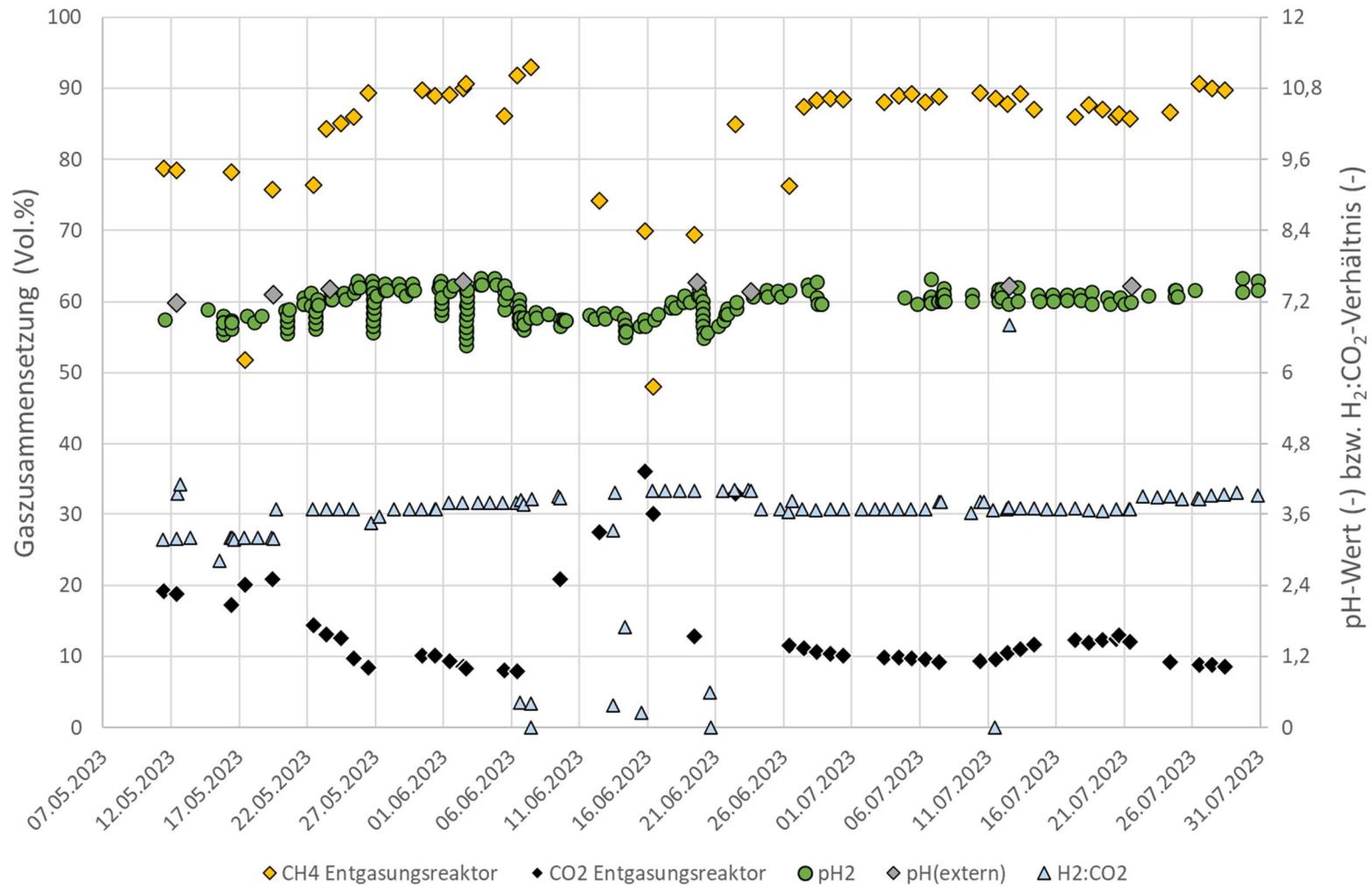


Abbildung 19: Dargestellt sind der CH<sub>4</sub>-Anteil (gelbe Raute) und der CO<sub>2</sub>-Anteil (schwarze Raute) im Produktgas am Entgasungsreaktor zusammen mit dem H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis (hellbraune Dreiecke) und dem online gemessenen pH-Wert (grüne Kreise). Außerdem dargestellt sind Messpunkte zur Kontrolle des pH-Wertes in Flüssigkeitsprobe an einem externen pH-Messgeräte (graue Raute). Zu erkennen ist einerseits eine Erhöhung des pH-Wertes durch Erhöhung des H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses am 19.05. und schnell abfallende pH-Werte durch ungewollte CO<sub>2</sub>-Überdosierung.

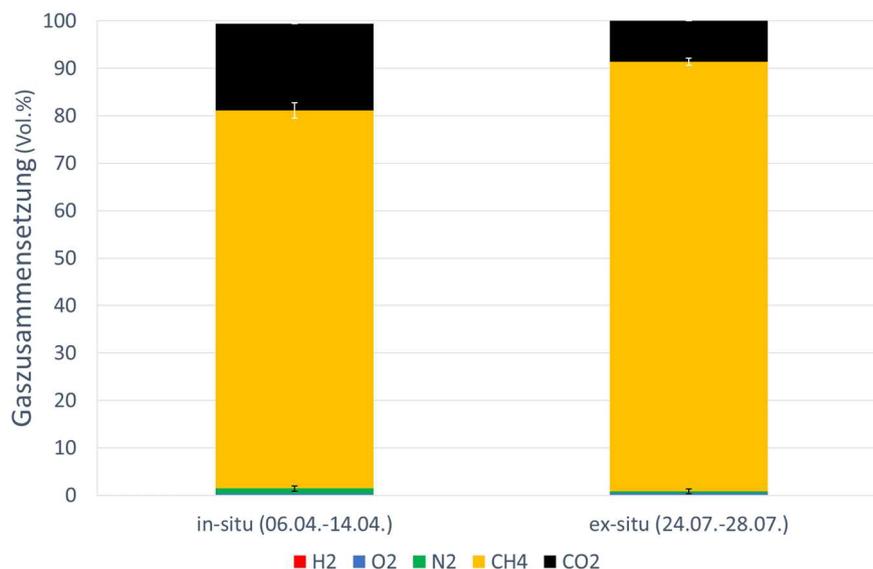
Eine weitere Erhöhung der Gaseinträge auf  $0,59 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  und  $2,168 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  hat dazu geführt, dass die Magnetkreislumppe, welche zur Flüssigkeitszirkulation vom Begaser zum Entgaser-Reaktor dient, ungelöstes Gas gefördert hat. Diese Beobachtung legt eine Limitierung der maximalen Begasungsrate durch die baulichen Gegebenheiten des Reaktorsystems dar. Bauliche Maßnahmen durch Änderung der Begasergeometrie oder Anheben der Begasereinheit vom Begaser-Reaktor-Fuß könnten dieses Verhalten beheben und dadurch eine Erhöhung des maximalen Gaseintrags ermöglichen. Daraufhin wurde der Gaseintrag am 22.07.2023 auf  $0,563 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  reduziert und im Anschluss ein stabiler Betrieb über mehrere Tage erreicht.

Zu keinem Zeitpunkt, während der ex-situ Methanisierung, konnte  $\text{H}_2$  in einem der Reaktorköpfe detektiert werden (vgl. Abbildung 17). Dies zeigt, dass der momentane Reaktoraufbau eine komplette biologische Methanisierung von  $2,168 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ermöglicht. Des Weiteren zeigten sich keine signifikanten Unterschiede in der Gaszusammensetzung zwischen den beiden Reaktorköpfen (vgl. Abbildung 17).

## 5 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse und Fazit

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur biologischen in-situ und ex-situ Methanisierung haben gezeigt, dass das Reaktorkonzept für beide Methanisierungsmodi geeignet ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 grafisch zusammenfassend dargestellt.

A



**B**

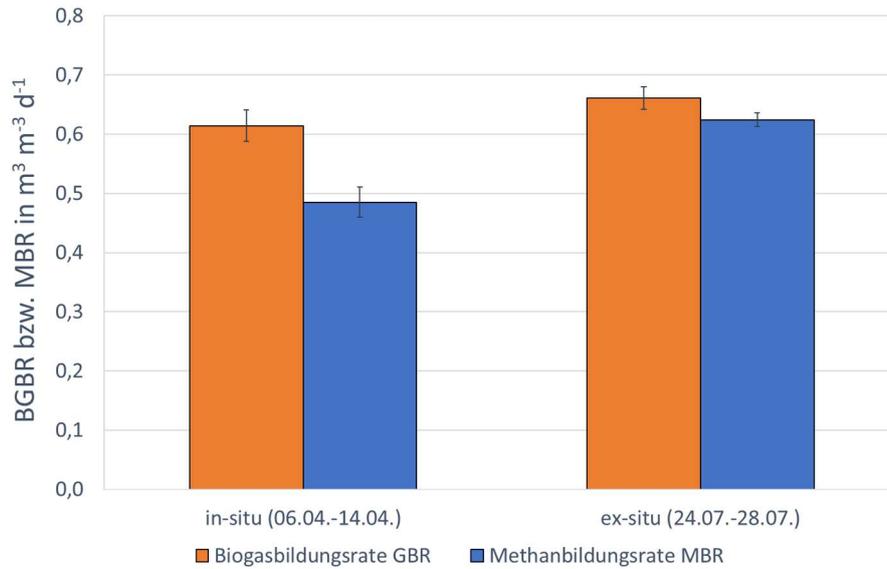


Abbildung 20: Vergleich der im Rahmen der Machbarkeitsstudie erzielten Produktgaszusammensetzungen (A) und Produktgasbildungsraten (B) für die biologische in-situ bzw. ex-situ Methanisierung. Die Produktgasbildungsrate bezieht sich dabei auf das Gesamtreaktionsvolumen von  $1,1 \text{ m}^3$ .

Mit Ausnahme weniger Limitierungen (z.B. starke Schaumbildung bei hohem OLR, Fördern von ungelöstem Gas durch die Magnetkreislösung bei höheren Begasungsraten), die durch bauliche Anpassungen behoben werden könnten, konnten noch keine schwerwiegenden Limitierungen hinsichtlich des Gaseintrages identifiziert werden. Die Beobachtung, dass sowohl bei der in-situ als auch der ex-situ Methanisierung kein  $\text{H}_2$  an den Reaktorköpfen detektiert werden konnte, legt nahe, dass das Reaktorkonzept für beide Modi noch höhere  $\text{H}_2$ -Beladungsraten und einhergehend eine höhere OLR bzw.  $\text{CO}_2$ -Beladungsraten zur kompletten biologischen Umsetzung ermöglicht.