

Biologische Methanisierung mit Membranbegasung in Biogasanlagen

Autor(en):

Prof. Dr. Christiane Zell
Prof. Dr. Ulrich Hochberg
Katharina Haas (B.Sc.)

(2) Kontakt:

Festnetz: +49 781 205-351
Mobil: +49 152 33938290
ulrich.hochberg@hs-offenburg.de

(1) Kontakt:

Festnetz: +49 781 205-100
Mobil: +49 176 99655631
Mail: christiane.zell@hs-offenburg.de

Firma/Institution:

Hochschule Offenburg
Fakultät Maschinenbau + Verfahrenstechnik
Badstraße 24
77652 Offenburg

1. Zusammenfassung

In unserer Arbeitsgruppe wurde ein Konzept zur biologischen Methanisierung von Wasserstoff direkt in Biogasreaktoren entwickelt, mit dem durch Membranbegasung der Methangehalt des Biogases auf > 96 % erhöht werden kann. Essentiell zum Erreichen solch hoher Methanwerte sind die Einhaltung eines optimalen pH-Bereichs und die Vermeidung von H₂-Akkumulation.

Im Falle einer Limitierung der Methanbildungsrate durch den eigentlichen anaeroben Abbauprozess der Biomasse ist auch eine externe Zufuhr von CO₂ zur weiteren Methanbildung denkbar.

Das Verfahren soll weiter optimiert und in einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt in der Biogasanlage einer regionalen Käserei in der Praxis getestet werden. Die hier angestrebte Kombination aus dezentraler Abfallverwertung und Eigenenergieerzeugung eines lebensmittelverarbeitenden Betriebs unter Einbindung in ein intelligentes Erneuerbare Energien - Konzept soll einen zusätzlichen Mehrwert liefern.

2. Motivation

Eine zentrale Fragestellung der Energiewende ist die Speicherung von temporär anfallendem Überschussstrom aus Solar- und Windkraftanlagen und dessen zeitlich entkoppelte Nutzung zu Zeiten von „Dunkelflauten“. So mussten in Deutschland im Jahr 2017 5.518 GWh an nicht nutzbarer Energie abgeregelt werden. Die hierfür zu zahlenden Entschädigungsansprüche von Anlagenbetreibern lagen bei 610 Millionen Euro (Bundesnetzagentur 2018).

Nach heutigem Stand des Wissens besitzt lediglich das Erdgasnetz die Dimension, um solch große Energiemengen zu speichern. Eine unbegrenzte Nutzung setzt jedoch voraus, dass die Überschussenergie in Form des chemischen Energieträgers Methan vorliegt. Dazu muss in einem zweistufigen Prozess erst elektrolytisch Wasserstoff erzeugt werden, der dann in einem zweiten Schritt, der Methanisierung, zusammen mit Kohlenstoffdioxid zu Methan umgesetzt wird.

Solche „Power-to-gas“ (PtG)-Verfahren stehen im Fokus einer Vielzahl von Forschungsvorhaben, sind aber derzeit noch nicht wirtschaftlich betreibbar.

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich in diesem Kontext mit einem Verfahren zur Optimierung des Methanisierungsschritts. Dabei wird der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff über Membranbegasung direkt in Biogasreaktoren eingebracht.

3. Stand des Wissens

Die Umwandlung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan im Rahmen von PtG kann chemisch-katalytisch oder biologisch erfolgen.

Im Gegensatz zu den chemisch-katalytischen Verfahren sind bei den biologischen Verfahren nur geringe Drücke und Temperaturen erforderlich. Biologische Prozesse sind zudem flexibel, robust gegen Verunreinigungen und es können hohe Methangehalte erreicht werden. Demgegenüber stehen in der Regel geringere Methanbildungsraten.

Häufig wird die biologische Methanisierung in speziell konzipierten Reaktoren (ex situ) durchgeführt. Neben Wasserstoff müssen dabei auch CO_2 bzw. CO_2 -haltige Gase zugeführt werden. Die verwendeten Mikroorganismen sind hier häufig speziell entwickelte Kulturen von Wasserstoff-verwertenden Archaeen. Zusätzlich zu CO_2 und H_2 müssen essentielle Mikronährstoffe zugeführt werden.

Alternativ sind auch Methanisierungsverfahren direkt in Biogasanlagen (in situ) möglich. Ziel ist hierbei, den Methananteil des produzierten Biogases von 50-75 % auf im Idealfall 100 % zu erhöhen und somit direkt einspeisefähiges Gas zu erhalten. Vorteilhaft ist dabei, dass keine zusätzlichen Reaktoren, kein externes CO_2 und auch keine zusätzlichen Nährstoffe benötigt werden. Es sind keine speziellen Kulturen erforderlich und daher bestehen auch keinerlei Anforderungen an einen axenischen Betrieb. Vielmehr stellt die H_2 -Begasung einen Evolutionsdruck dar, der die Entwicklung einer leistungsstarken H_2 -verwertenden Mikrobiologie begünstigt.

Die zusätzliche Methanbildung aus eingespeistem H_2 mit dem ansonsten nicht umsetzbaren intermediär gebildeten CO_2 ist möglich, da die Gesamtmethanbildung stöchiometrisch durch den im Substrat enthaltenen Wasserstoff limitiert ist. Beachtet werden muss jedoch, dass es nicht zu einer Störung des Gesamtbiogasprozesses kommt. Eine Optimierung der Methanbildung aus H_2 und CO_2 darf daher nicht zu Lasten der vorhergehenden Abbaustufen gehen.

Eine der größten Herausforderungen sowohl bei In situ- als auch bei Ex situ-Verfahren ist die geringe Löslichkeit von Wasserstoff in wässrigen Medien. Beim Einsatz konventioneller Begasungstechniken kann der eingebrachte Wasserstoff aufgrund des unzureichenden Gas/Flüssig-Transfers nicht vollständig von der Biogasmikrobiologie umgesetzt werden und geht weitgehend ungenutzt ins Biogas über.

Bisherige Arbeiten versuchen dieses Problem meist durch günstige Reaktorgeometrien zusammen mit verbesserter Gasverteilung zu lösen (Electrochaea GmbH 2019, MicrobEnergy GmbH 2019, Luo und Angelidaki 2013a, Krajete 2012; Luo et al. 2012, Busch und Großmann 2010). Andere Ansätze sind der Einsatz einer anaerob-bioreaktiv permeablen Wand (Busch et al. (2017)), Rieselbettverfahren (Burkhardt et al. 2015, Burkhardt und Busch 2013), direkte Elektrolyse im

Reaktor (Tartakovsky und Serge 2011; Schmack und Schmack 2013) oder die Verwendung von Metallhydriden (Graf 2011).

Insbesondere vielversprechend ist auch eine blasenfreie Begasung über Membranen. Durch die Bereitstellung des Wasserstoffs über Diffusion bzw. Mikroblasen können hohe Wasserstofftransferaten und entsprechend hohe Methankonzentrationen erzielt werden (Zell 2017, Zell et al. 2016, Rosenwinkel et al. 2013, Luo und Angelidaki 2013b, Wang et al. 2013, Diaz et al. 2015 und Garcia-Robledo 2016). Die aufgeführten Forschungsergebnisse und auch weitere eigene Vorarbeiten zeigen die prinzipielle Machbarkeit und das hohe Potential der biologischen Methanisierung. Für einen wirtschaftlichen Betrieb besteht jedoch noch Entwicklungsbedarf, da die für eine Netzeinspeisung erforderlichen Methankonzentrationen nicht wirtschaftlich erreichbar sind.

In situ-Verfahren mit Membranbegasung zeigen eine Optimierungsmöglichkeit auf.

Einzelne hierzu in der Literatur beschriebene Versuche beschränken sich jedoch auf relativ kurze Versuchszeiträume und kleine Maßstäbe. Insbesondere Fragen zu Art und Anordnung der Membranen sowie den Verfahrensparametern für einen stabilen Langzeitbetrieb bleiben offen.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde daher in unserer Arbeitsgruppe diese für uns vielversprechende Methode weiterentwickelt und verschiedene Forschungsarbeiten durchgeführt.

4. Entwickelte Methode

Um Forschungsarbeiten zur biologischen In situ-Methanisierung mit Membranbegasung durchzuführen, wurde zunächst ein geeigneter Teststand entwickelt. Für die systematische Durchführung von Messreihen und möglichst weitgehendem Ausschluss von stochastischen Fehlerquellen ist der Teststand parallelisiert betreibbar und teilautomatisiert. In den anschließenden hiermit durchgeführten Versuchsreihen wurde für die Fütterung ein standardisiertes Glucose-basiertes Substrat eingesetzt. Der Wasserstoff als Cosubstrat wurde über selbst entwickelte Membranmodule eingebracht. Die Substratzufuhr erfolgte automatisiert aus einem gekühlten Tank in festgelegten Fütterungsintervallen. Die gebildete Biogasmenge wurde kontinuierlich über Mikrogasvolumenstromzähler aufgenommen. Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgte mehrmals täglich über einen Gaschromatographen. Die Bereitstellung des Wasserstoffs erfolgte bei Wasserstoff-begasten Reaktoren über SPS-gesteuerte Elektrolyseure.

In einigen Versuchsläufen wurde auch die Konzentration von methanogenen Archaeen bzw. wasserstoffverwertenden Subgruppen quantitativ über TaqMan qPCR von repräsentativer rDNA bestimmt.

Der Aufbau des Teststands ist in Abb. 1 dargestellt.

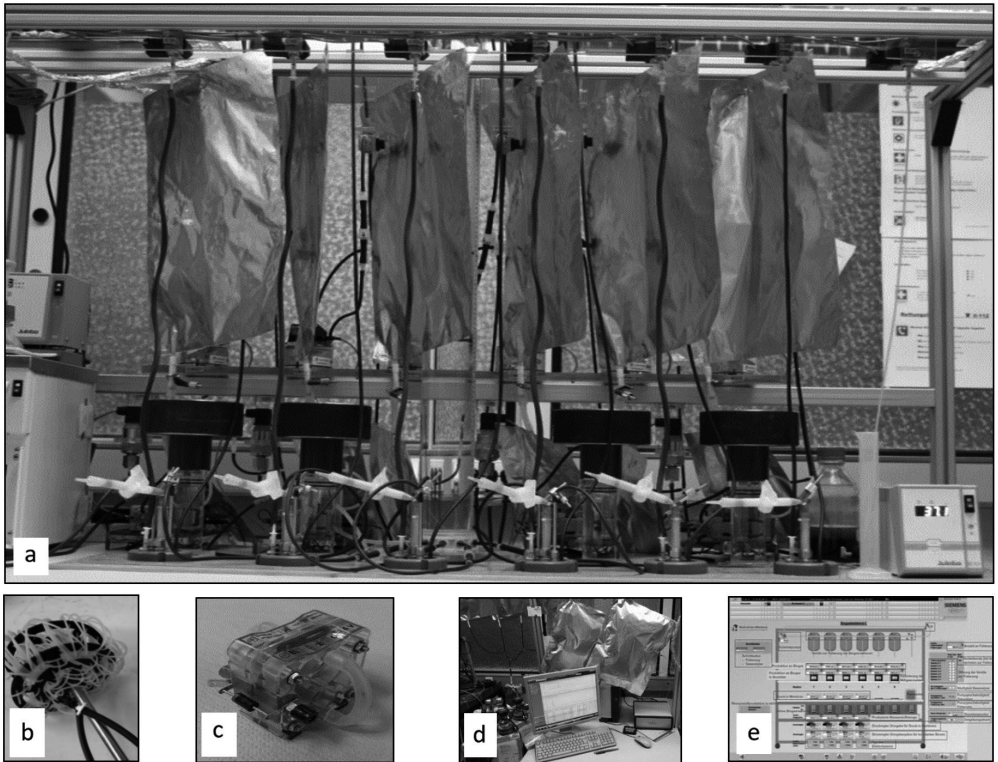


Abbildung 1: Laborteststand mit 6 parallel betriebenen Biogasreaktoren C1-C6 (je 2 l) und einzelne Komponenten (a Reaktoren, b einzelnes Membranmodul, c einzelner Elektrolyseur, d Gaschromatograph, e Screenshot SPS)

5. Ergebnisse

Mit dem unter 4. beschriebenen Teststand wurden zahlreiche Optimierungsansätze zur biologischen Methanisierung erprobt. Von den verschiedenen getesteten Membranmaterialien und -konfigurationen wurden zuletzt Membranmodulkörbe aus Silikon ausgewählt, die die besten Eigenschaften in den Testläufen zeigten. Es konnten auch wichtige Verfahrensparameter, die zum stabilen Erreichen hoher Methankonzentrationen wesentlich sind, ermittelt werden.

In den Abbildungen 2 und 3 ist hierzu ein exemplarischer Versuchslauf dargestellt.

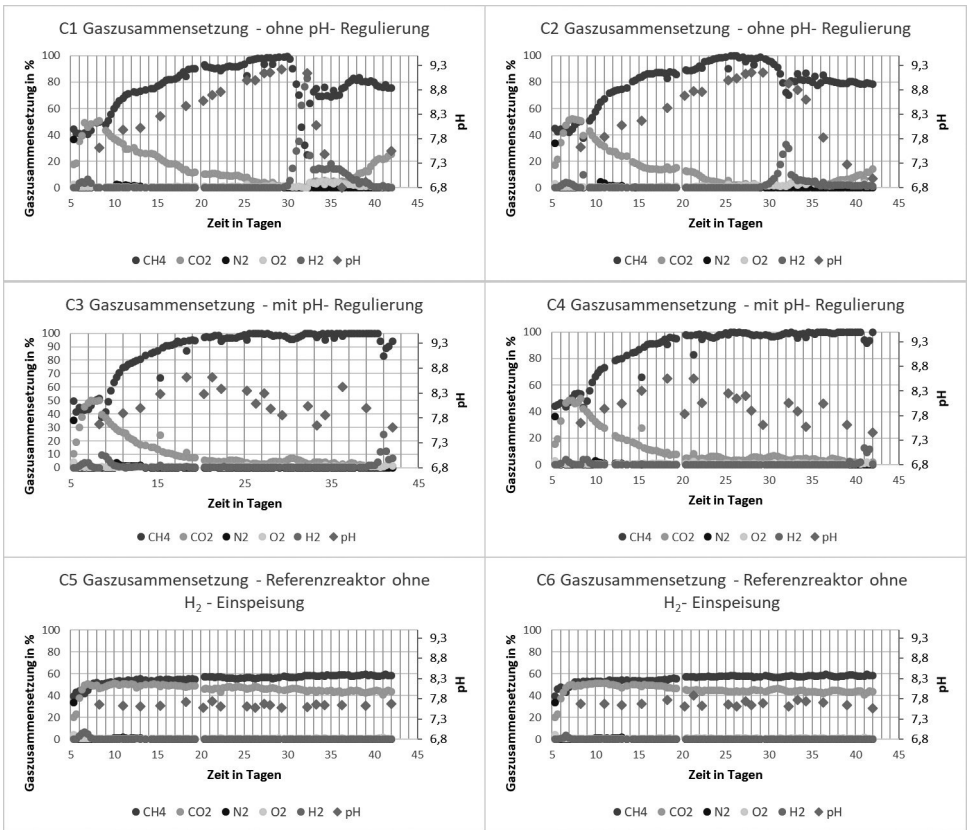


Abbildung 2: Gaszusammensetzung und pH-Wert eines exemplarischen Versuchslaufs des unter 2. beschriebenen Laborteststands. Reaktoren C1, C2, C3 und C4 mit kontrollierter H₂-Begasung. Ab Tag 8: 41,4 ml H₂/h, ab Tag 16: 53,4 ml H₂/h, ab Tag 32: 20 ml/H₂/h. Reaktoren C3 und C4 zusätzlich pH-Regulierung mit MOPS-Puffer. Reaktoren C5 und C6 ohne H₂-Begasung als Referenzreaktoren. OLR bei allen Reaktoren: 0,5 kg Glucose/(m³ d) (Quelle und weitere Angaben s. Cholostiakow 2017).

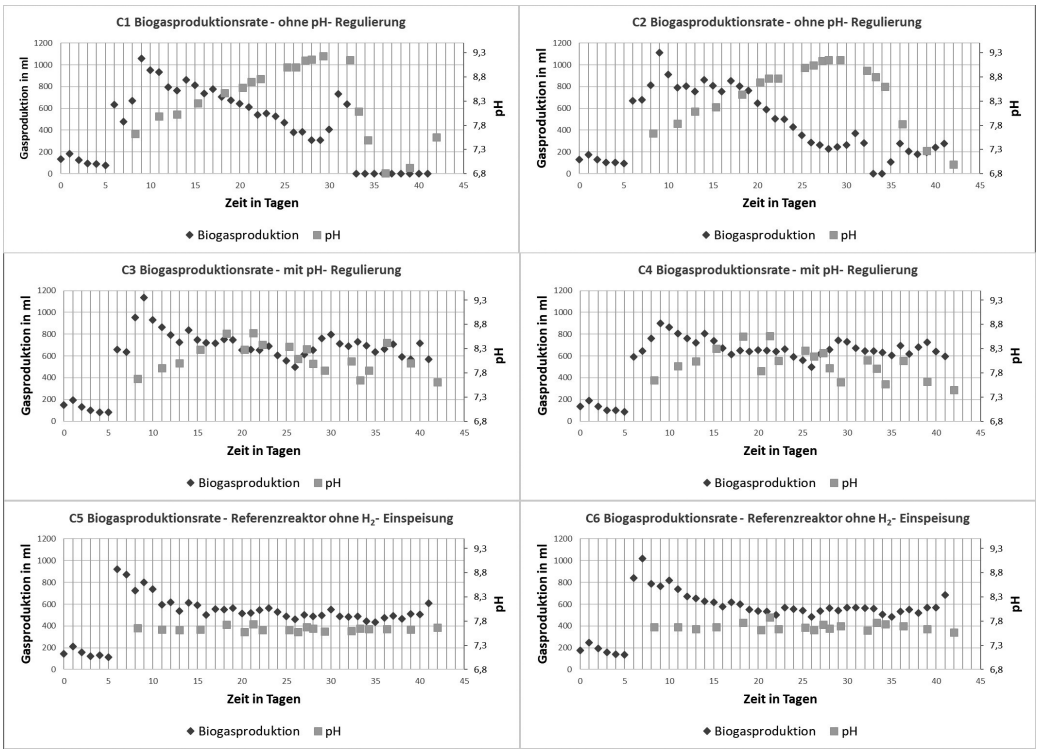


Abbildung 3: Biogasproduktionsrate und pH-Wert des unter Abb. 2. dargestellten Versuchslaufs. Bedingungen s. Abb. 2

Die Ergebnisse in Abbildung 3 zeigen die essentielle Bedeutung von pH-Wert und H₂-Eintrag. Ohne weitere Gegenmaßnahmen steigt bei H₂-Begasung der pH-Wert beim Erreichen hoher Methankonzentrationen auf extreme Werte an. Es kommt zu Störungen der Biogasbildung bis hin zum Zusammenbruch des Prozesses. Auch eine Akkumulation von H₂ muss unbedingt vermieden werden, da es ansonsten zum Auftreten von H₂ im Kopfgas kommt. Bei Einhaltung geeigneter Grenzbereiche kann hingegen das im Biogasprozess gebildete CO₂ nahezu vollständig methanisiert und ein Biogas mit > 96 % Methan hergestellt werden. Die Biogasproduktionsrate wird dabei nicht beeinträchtigt und bleibt auf dem Niveau der Referenzreaktoren.

Die Bestimmung der Konzentration methanogener Archaeen insgesamt sowie einzelner Subgruppen in einem einzelnen Reaktor eines anderen Versuchslaufs ohne pH-Regulierung zeigt die unterschiedliche Sensitivität auf hohe pH-Werte (Abb. 3).

Während bei den Kopienzahlen pro mg Fermenterprobe bei den Gesamtarchaeen keine Änderung erkennbar ist, sieht man bei einzelnen Subgruppen leichte Konzentrationszu- und -abnahmen bei hohen pH-Werten. Der pH-Anstieg führt insgesamt zu einer Populationsverschiebung bei den Archaeen.

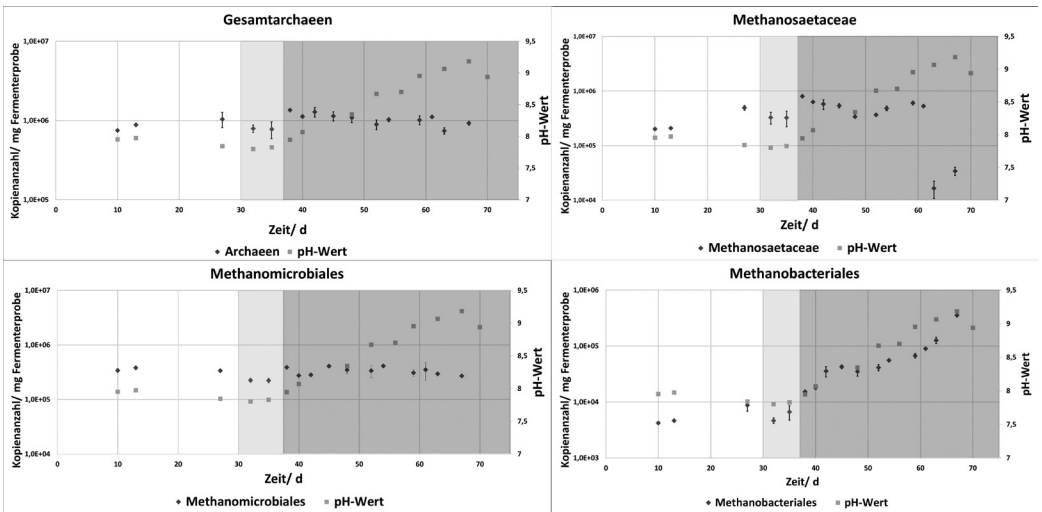


Abbildung 4: Konzentrationen an Gesamtarchaeen und den Subgruppen Methanosaetaceae, Methanobacteriales, Methanomicrobiales. Bestimmung repräsentativer rDNA mit TaqMan qPCR. Versuchsergebnisse eines einzelnen Reaktors mit H₂-Begasung in dem unter 4. beschriebenen Teststand. Stromstärke für die H₂-Produktion: hellgrau hinterlegt 40 mA, dunkelgrau hinterlegt 80 mA. OLR Tag 0 bis 7: 0 kg Glucose/(m³ d), Tag 7 bis 45: 2,1 kg Glucose/(m³ d), ab Tag 45: 0,5 kg Glucose/(m³ d). An den Tagen 58, 62, 67 und 68 erfolgte aufgrund des hohen pH-Werts die Zugabe von 0,1 M HCl (Quelle und weitere Angaben s. Gaspers 2016).

6. Diskussion

Unsere Versuchsergebnisse zeigen, dass unter geeigneten Bedingungen mit der entwickelten Methode eingebrachter Wasserstoff vollständig mit intermediär gebildetem CO₂ methanisiert werden und ein Biogas mit > 96 % Methan hergestellt werden kann.

Von essentieller Bedeutung ist dabei die Einhaltung von Grenzbereichen für den pH-Wert und die strikte Vermeidung von H₂-Akkumulation.

Dem durch den CO₂-Verbrauch bedingten pH-Anstieg muss entgegengesteuert werden, da es ansonsten zu Inhibierung und möglicher Schädigung der Mikrobiologie kommt, was an dem abrupten Abfall der täglichen Biogasproduktion erkennbar ist. Die beteiligten Mikroorganismengruppen reagieren dabei offensichtlich unterschiedlich sensibel, wie die selektive Untersuchung der Archaeen, die am Ende der anaeroben Abbaukette stehen, zeigt. Die bakteriellen Gemeinschaften sind nur mit hohem Aufwand quantitativ erfassbar und wurden daher nicht untersucht.

Da qPCR nicht zwischen lebenden und kürzlich abgestorbenen Mikroorganismen unterscheidet, ist die tatsächliche vorliegende Konzentration lebender Archaeen möglicherweise niedriger als dargestellt.

Es ist aber davon auszugehen, dass bei Einhaltung eines optimalen pH-Bereichs insbesondere die Konzentration an hydrogenotrophen Archaeen aufgrund der vorherrschenden Anreicherung

rungsbedingungen durch die H₂-Begasung im Langzeitbetrieb ansteigt. Dies soll in weiteren Testreihen untersucht werden.

Um Störungen des anaeroben Abbauprozesses zu vermeiden, muss auch eine H₂-Akkumulation vermieden werden.

Das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Verfahren weist bei optimalem Betrieb verschiedene Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Methanisierung auf:

Es müssen keine speziellen Mikroorganismen eingesetzt werden. Vielmehr ist zu erwarten, dass der Wasserstoffeintrag einen natürlichen Selektionsdruck darstellt und das Methanisierungspotential durch Anreicherung hydrogenotropher Archaeen im Laufe der Zeit zunimmt.

Es ist kein externes CO₂ erforderlich. Bei einer potentiellen Limitierung der Methanbildungsrate durch die CO₂-Bildungsrate des anaeroben Abbauprozesses ist aber auch denkbar, zusätzliches CO₂ zu methanisieren.

Durch die Verwertung des im Biogas enthaltenen CO₂ zusammen mit regenerativ aus Überschussstrom hergestelltem H₂ wird konventionelles Biogas gleichzeitig aufgereinigt. Eine für die Netzeinspeisung notwendige Gasaufbereitung kann daher weitgehend entfallen. Der Biogasprozess wird effizienter und die CO₂-Bilanz verbessert.

Für einen wirtschaftlichen industriellen Einsatz des Verfahrens ist jedoch noch viel Entwicklungsarbeit notwendig. Die Membranen müssen auch in große industrielle Reaktoren integrierbar und wartungsarm sein. Die benötigten Membranflächen müssen dafür möglichst gering und die Membranen ausreichend robust sein.

Lösungsansätze hierfür, die derzeit in unserer Arbeitsgruppe untersucht werden, sind optimierte Modulkonfigurationen und Bypass-Betriebsweisen.

7. Ausblick

Die Anwendung der biologischen In situ-Methanisierung im Rahmen eines intelligenten integrierten Bioabfallverwertungs- und Energiekonzepts bietet zusätzliche Vorteile. Anfallende biologische Abfälle können energetisch hocheffizient verwertet und durch Nutzung der selbst erzeugten Energie vor Ort kann der Fremdenergiebedarf erheblich reduziert werden. Gleichzeitig werden Kosten für die Abfallentsorgung eingespart.

Das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Konzept soll daher in einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt nach weiterer Optimierung im Labor- und Technikumsmaßstab in der Biogasanlage einer Käserei in der Region eingesetzt werden. Durch Verwertung der bei der Käseherstellung anfallenden Abfallmolke in der käsereieigenen Biogasanlage, die mit der entwickelten Technologie betrieben wird, sollen der Fremdenergiebedarf des Betriebs und gleichzeitig die Kosten für die Abwasserreinigung reduziert werden. Im Idealfall ist das Konzept auf z. B. andere lebensmittelverarbeitende Betriebe übertragbar.

Mittelfristig ist auch die Einbindung in einen smarten Energieverbund von regionalen Firmen und Kommunen zusammen mit dem Netzwerkverein Klimapartner Oberrhein vorgesehen.

Literatur

Bundesnetzagentur 2018: Monitoringbericht 2018. https://www.bundesnetzagentur.de/Shared-Docs/Downloads/DE/Allgemeines/Bundesnetzagentur/Publikationen/Berichte/2018/Monitoringbericht_Energie2018.pdf?__blob=publicationFile&v=5. Abruf am 14.04.19

Burkhardt, M., Koschack, T., & Busch, G. (2015). Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system. *Bioresource Technology* 178, S. 330-333.

Burkhardt, Marko; Busch, Günter (2013): Methanation of hydrogen and carbon dioxide. In: *Applied Energy* 111, S. 74–79. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.080

Busch, G.; Burkhardt, M.; Behrens, J. (2017): Verfahren und Vorrichtung zur Methanisierung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff mittels einer anaerob-bioreaktiven permeablen Wand – Offenlegungsschrift. Angemeldet durch Busch, G. Veröffentlichungsnr. DE 10 2016 000 070 A1 2017.07.13

Busch, Günter; Großmann, Jochen (2010): Verfahren, Anlage und Methanreaktor zur Erhöhung der Methankonzentration des Biogases aus Biogasanlagen - Offenlegungsschrift. Angemeldet durch GICON-Großmann Ingenieur Consult GmbH. Veröffentlichungsnr: DE 10 210 043 630 A1. 2010.

Cholostiakow, T. 2017: In-situ Methanation in Biogas Reactors with Regulation of Hydrogen Production Rate and pH control by addition of MOPS buffer. Master Thesis Hochschule Offenburg

Diaz, I.; Perez, C.; Alfaro, N.; Fdz-Polanco, F. (2015): A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂ to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. In *Bioresource technology* 185, pp. 246–253. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.02.114.

Electrochaea GmbH (2019), Semmelweisstrasse 3, 82152 Planegg. <http://www.electrochaea.com/>, Abruf am 05.02.19

Gaspers, P. 2016: Einfluss der pH-Verschiebung bei der biologischen Methanisierung auf die methanogenen Archaeen. Bachelor Thesis Hochschule Offenburg

Graf, W., Priedl, J.; Zacharias B. (2011): Patent DE102009053593A1 - Verfahren und Vorrichtung zum Wasserstofftransfer in Methanfermenter.

Garcia-Robledo, E. et al. (2016): Micro-scale H₂-CO₂ Dynamics in a Hydrogenotrophic Methanogenic Membrane Reactor. In *Frontiers in microbiology* 7, p. 1276. DOI: 10.3389/fmicb.2016.01276.

Krajete, A. (2012): Method of converting carbon dioxide and hydrogen to methane by microorganisms. Angemeldet durch Krajete, Alexander. Veröffentlichungsnr: WO 2012/110256 A1.

Luo, G.; Angelidaki, I. (2013a): Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂): process performance and microbial insights. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97 (3), S. 1373–1381. DOI: 10.1007/s00253-012-4547-5.

Luo, G.; Angelidaki, I. (2013b): Hollow fiber membrane based H₂ diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97 (8), S. 3739–3744. DOI: 10.1007/s00253-013-4811-3.

Luo, G. et al. (2012): Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. In: *Biotechnol. Bioeng.* 109 (4), S. 1088–1094. DOI: 10.1002/bit.24360.

MicrobEnergy GmbH (2019)– Viessmann Group, Bayernwerk 8, D-92421 Schwandorf. <http://www.viessmann.de/de/kommunen/power-to-gas.html/>, Abruf am 05.02.19

Rosenwinkel, K.-H.; Nogueira, R.; Weichgrebe, D. (2013): Verfahren zum Betreiben eines Bioreaktors und Bioreaktor – Offenlegungsschrift. Angemeldet durch Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover. Veröffentlichungsnummer DE 10 2103 010 524 A1 2014.12.24

Schmack, Ulrich; Schmack, Doris (2013): Energieversorgungseinheit. Angemeldet durch MicrobEnergy GmbH am 19.06.2013. Veröffentlichungsnr: WO2014000731A1.

Tartakovsky, B.; Serge, G. (2011): Microbially-assisted water electrolysis for improving biometane production.

Wang, W. et al. (2013): Performance and microbial community analysis of the anaerobic reactor with coke oven gas biomethanation and in situ biogas upgrading. In *Bioresource technology* 146, pp. 234–239. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.049.

Zell, C. (2017): Biological in situ Methanation: Gassing Concept and Feeding Strategy for Enhanced Performance. BIT's First International Biotechnology Congress, 25.-27. April 2017, Xi'an (China)

Zell, C.; Hochberg, U.; Bauer, A.; Haas, K. (2016): Abschlussbericht zum Projekt ARTHYMES (ARchaea Transform Hydrogen to Methane for Energy Storage), gefördert durch den Innovationsfonds der badenova AG, Projektnummer: 2014-05-21; Laufzeit: 01.01.14 bis 31.12.15.