

Techno-ökonomische Bewertung der Kopplung von Biogasanlagen mit biologischer Methanisierung

Katharina Bär und Frank Graf

Power-to-Gas, biologische Methanisierung, Energiespeicherung, chemische Energieträger, Biogas, Biogaseinspeisung, Biomethanpotenzial

Im Beitrag wird die Kopplung von Biogas- und Power-to-Gas-Anlagen diskutiert und auf den Stand und die Entwicklungspotenziale der biologischen Methanisierung eingegangen. Hierzu werden verschiedene Reaktor- und Verfahrenskonzepte vorgestellt und die verfahrenstechnischen Herausforderungen erläutert. Abschließend erfolgt eine techno-ökonomische Analyse anhand von Literaturdaten, Herstellerangaben und eigenen Berechnungen.

Technic-economic evaluation of coupled biogas and biological methanation

Within the paper the coupling of biogas and PtG plants is discussed and the state of the art as well as the developments of biological methanation concepts are displayed. For this, different reactor and process concepts are presented and technical challenges are explained. The publication is completed by a techno-economic analysis based on literature data, manufacture information and own calculations.

1. Einleitung

Der globale Energiebedarf steigt auf Grund der wachsenden Weltbevölkerung und des steigenden Wohlstands immer weiter an. Infolge des voranschreitenden Klimawandels besteht gleichzeitig die Notwendigkeit, anthropogene CO₂-Emissionen drastisch zu reduzieren. Dieser Hintergrund erfordert die verstärkte Nutzung von erneuerbaren und CO₂-neutralen Ressourcen bei stofflicher Nutzung und energetischen Prozessen.

Die ca. 10.000 Biogasanlagen in Deutschland tragen bereits jetzt mit 33,4 TWh elektrischer Energie maßgeblich zu den Klimazielen der Bundesregierung bei [1]. Bei Kopplung dieser Biogasanlagen mit einer Methanisierung und der Errichtung von dezentralen PtG-Anlagen, könnte die Biomethanausbeute nahezu verdoppelt werden. Momentan werden bereits 88 % der wirtschaftlich verfügbaren Biomasse in Biogasanlagen zu Biomethan (9 Mrd. m³/a) umgesetzt [2]. Bei Kopplung dieser Biogasanlagen mit PtG können in Zukunft 16 Mrd. m³/a zur Ver-

fügung stehen [2]. Das erzeugte Methan kann in das Erdgasnetz eingespeist, gespeichert und transportiert werden und steht vielfältigen Anwendungen in verschiedenen Sektoren zur Verfügung.

Im Folgenden werden verschiedene technische Möglichkeiten der Kopplung von Biogasanlagen mit der biologischen Methanisierung vorgestellt und techno-ökonomisch bewertet.

2. Grundlagen und verfahrenstechnische Analyse der biologischen Methanisierung

2.1 Grundlagen

Die biochemische Umwandlung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan mit Hilfe von Mikroorganismen, den sogenannten Archaeen, ist bereits seit 1906 bekannt [3]. Anstelle eines Katalysators sind bei der biologischen Methanisierung verschiedene Mikroorganismen

für die Produktion des Methans nach der folgenden exothermen Methanisierungsreaktion verantwortlich.



Bei Verwendung von Reinkulturen können einzelne Stämme oder mehrere aufeinander abgestimmte Archaeen verwendet werden [4-7]. Außerdem ist die Verwendung von Biozönosen aus Biogasanlagen möglich [8].

Technische Reaktoren zur biologischen Methanisierung werden bei Temperaturen von 30-60 °C und pH-Werten von 6-9 betrieben. Ein erhöhter Druck bietet thermodynamische Vorteile und verbessert den Stoffübergang der Gase in die Flüssigkeit. Die verwendeten Archaeen sind auch bei extremen Bedingungen überlebensfähig und wurden bereits bei Drücken von bis zu 400 bar untersucht [9, 10]. Bei der technischen Umsetzung wirken sich sehr hohe Drücke jedoch negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses aus, sodass biologische Methanisierungsreaktoren üblicherweise bei Drücken von 1-10 bar betrieben werden.

Anders als bei der katalytischen Methanisierung sind die Methan bildenden Mikroorganismen vergleichsweise schwefeltolerant und eine vollständige Abtrennung von H_2S und NH_3 wäre sogar nachteilig für den Stoffwechsel der Mikroorganismen [11-13]. Dadurch kann grob entschwefeltes Biogas direkt biologisch methanisiert werden. Gasförmige Schwefelkomponenten werden dann nach der Methanisierung und vor der Biomethaneinspeisung abgetrennt.

Da die biologische Methanisierung in der wässrigen Phase abläuft, müssen die gasförmigen Edukte CO_2 und H_2 zunächst aus der Gasphase und über die Flüssigphase zu den Mikroorganismen transportiert werden (Gl. (2), [14]). Dabei kann der Stofftransport der Komponente i von der Gas- in die Flüssigphase über den folgenden Zusammenhang aus der Filmtheorie beschrieben werden [15]:

$$\frac{\dot{n}_{i, \text{GL}}}{V_R} = (k_L a)_i \cdot \left(\frac{p_i p_L}{H_{iL}} - c_{iL} \right) = (k_L a)_i \cdot \Delta c_{iL} \quad (\text{Gl. 2})$$

Aufgrund der etwa 25-mal geringeren Löslichkeit von H_2 in Wasser im Vergleich zu CO_2 ist der Stofftransport von Wasserstoff in die Flüssigkeit der limitierende Schritt bei der biologischen Methanisierung [16, 17]. Eine Verbesserung des Gas-Flüssig-Stofftransports durch eine Erhöhung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ und des Konzentrationsgradienten Δc_{iL} gehören daher zu den größten technischen Herausforderungen bei der biologischen Methanisierung und stellen die wichtigsten Anknüpfungspunkte für die Weiterentwicklung der Reaktoren dar.

Im Vergleich zur katalytischen Methanisierung läuft der biologisch-katalysierte Prozess der Methanbildung viel langsamer ab, sodass die Raumgeschwindigkeit GHSV (siehe Gl. (3)) bei der biologischen Methanisierung deutlich geringer ist. Dadurch muss das Reaktorvolumen bei gleicher Erzeugungsleistung entsprechend größer sein.

$$\text{GHSV} = \frac{\dot{V}_G}{V_R} \quad (\text{Gl. 3})$$

Generell kann zwischen der biologischen Methanisierung innerhalb des konventionellen Fermenters (in-situ) bei gleichzeitigem anaeroben Abbau von Biomasse zu Biomethan und in einem separaten, nachgeschalteten Reaktor (ex-situ) unterschieden werden.

$$U_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}} - \dot{n}_{\text{H}_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Unabhängig vom Verfahrenskonzept muss der H_2 -Umsatz (siehe Gl. (4)) bei einer angestrebten Einspeisung ins Erdgasnetz größer als 99 % sein, um die in den DVGW-Arbeitsblättern G 260 und G 262 festgelegten Anforderungen an den Mindestmethangehalt von 95 Mol.-% für Erdgas H und einen maximalen Wasserstoffgehalt von 10 Mol.-% einhalten zu können [18]. Der Wasserstoffgrenzwert wird allerdings in Netzabschnitten, in denen wasserstoffsensible Anwendung wie beispielsweise Erdgastankstellen vorhanden sind, auf 2 Mol.-% reduziert. Ein Wasserstoffgrenzwert von 2 Mol.-% bedeutet, dass mindestens 99,5 % des eingesetzten Wasserstoffs umgesetzt werden muss. Da die technische Trennung von H_2 und CH_4 in einer nachgeschalteten Gasreinigung einen zusätzlichen technischen und ökonomischen Mehraufwand bedeutet, ist die Einhaltung des H_2 -Grenzwerts eine wichtige Zielgröße bei der Wahl geeigneter Reaktor-konzepte und Reaktor-fahrweisen.

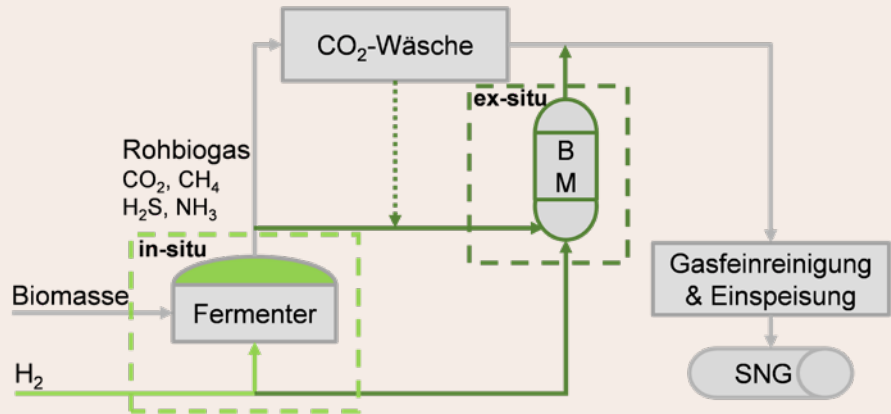
2.2 Verfahrenskonzepte

Wie in **Bild 1** gezeigt, sind zwei biologische Verfahrenskonzepte zur Verschaltung innerhalb der PtG-Kette möglich.

Beim **in-situ Verfahren** wird das im konventionellen Biogasprozess entstehende CO_2 direkt im Fermenter mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt [19]. Somit laufen der Biomasseabbau zu Biogas und die biologische Methanisierung parallel ab. Der große Vorteil dieses Konzeptes besteht darin, dass vorhandene Biogasanlagen ohne zusätzliche Reaktoren für PtG-Konzepte eingesetzt werden können.

Allerdings sind sicherheitstechnische Aspekte beim Umgang mit Wasserstoff an Bestandsanlagen zu klären.

Bild 1: In-situ biologische Methanisierung (hellgrün) und ex-situ biologische Methanisierung (dunkelgrün) von Rohbiogas oder von CO₂ aus der Gasaufbereitung (- -)



Beispielsweise können Leckagen direkt an der Fermenterabdeckung sowie an den Übergängen zwischen Abdeckung und Wand auftreten. Weiterhin kann Wasserstoff einen negativen Einfluss auf den Biomasseabbau haben, da einzelne Abbauschritte (z. B. Propionsäureabbau) thermodynamisch gehemmt werden können und es zu einer Versäuerung des Reaktors kommen kann [20-22]. Dies kann zum Erliegen des biologischen Wachstums führen und eine Ausspülung der gehemmten Mikroorganismen zu Folge haben [23].

Eine weitere Herausforderung stellen die H₂-Einbringung in den Fermenter und die angestrebten hohen Umsatzraten (Gl. (4)) dar. Hierzu wurden Simulationen durchgeführt, um den Einfluss der Reaktorhöhe bei der in-situ Methanisierung bewerten zu können.

Wie **Bild 2** zeigt, steigt der H₂-Umsatz in einer Blasen säule mit der Flüssigkeitshöhe an. Daher hängt die Eignung von konventionellen Biogasanlagen für die biologische Methanisierung maßgeblich von der Fermenterhöhe ab. Der Bestand der Biogasanlagen weist im Mittel eine Höhe von 5-8 m auf. Laut den Modellergebnissen reicht diese Höhe nur für einen Umsatz von 55-75 % aus. Um die gewünschten Umsätze zu erreichen, müsste das Produktgas theoretisch im Kreis geführt werden. Die Modellierungen zeigen, dass dadurch die Gasphase stärker rückvermischt wird, was eine Verringerung der mittleren Konzentrationsdifferenz zur Folge hat. Bei geringerer mittlerer Konzentrationsdifferenz verlangsamt sich der Stofftransport, sodass das Gas sehr lange im Kreis geführt werden müsste.

Eine weitere Herausforderung stellt die gleichmäßige Einbringung von Wasserstoff über den Fermenterquerschnitt dar. Generell kann die Wasserstoffeinbringung durch Erhöhung der Rührerdrehzahl verbessert werden. Allerdings nehmen der Energieverbrauch und damit die Betriebskosten mit zunehmender Drehzahl und Laufzeit des Rührwerks stark zu. Insgesamt kann festgehalten

werden, dass die in-situ BM lediglich zur Erhöhung der Methanausbeute geeignet ist. Die Produktion von ein speisefähigem Biomethan ohne anschließende CO₂-Abtrennung ist großtechnisch nicht umsetzbar.

Wie in **Bild 1** gezeigt, kann die biologische Methanisierung auch in einem externen Reaktor also **ex-situ** erfolgen. Ex-situ Verfahren haben den Vorteil, dass die Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur und Druck auf die an der Reaktion beteiligten Archeen abgestimmt werden können. Dies beinhaltet auch die Verwendung von speziellen Reinkulturen oder ein auf wechselnde Bedingungen im Betrieb optimal abgestimmtes Konsortium aus verschiedenen Archeen-Kulturen. Ein weiterer Vorteil des ex-situ Konzepts ergibt sich durch die mögliche Verwendung weiterer CO₂-Quellen und die damit verbundene Erweiterung des Einsatzbereichs der biologischen Methanisierung.

Prinzipiell sind bei der ex-situ BM zwei Verfahrensvarianten möglich. Zum einen kann das Rohbiogas ohne zusätzliche Gasreinigung in einen separaten Reaktor gefahren und unter zusätzlicher H₂-Einbringung biologisch methanisiert werden. Dabei wird das im Verlauf des Biomasseabbaus gebildete Methan als inerte Komponente mit in die biologische Methanisierung eingebracht. Bei einer vollständigen Umsetzung des CO₂ in Methan kann die CO₂-Entfernung vor der Einspeisung entfallen. Allerdings muss dann die biologische Methanisierung permanent betrieben werden, was bei PtG-Verfahren eher die Ausnahme darstellen wird.

Zum anderen kann der Reaktor zur biologischen Methanisierung auch in eine bestehende Biogasaufbereitungsanlage integriert werden. Dabei wird zuerst das CO₂ aus dem Rohbiogas entfernt und danach mit Wasserstoff methanisiert. Diese Verfahrensvariante hat den Vorteil, dass die PtG-Kopplung nicht nur bei niedrigen Strompreisen betrieben werden kann. Zu Zeiten hoher Strompreise wird nur das in der Biogasanlage erzeugte Biogas

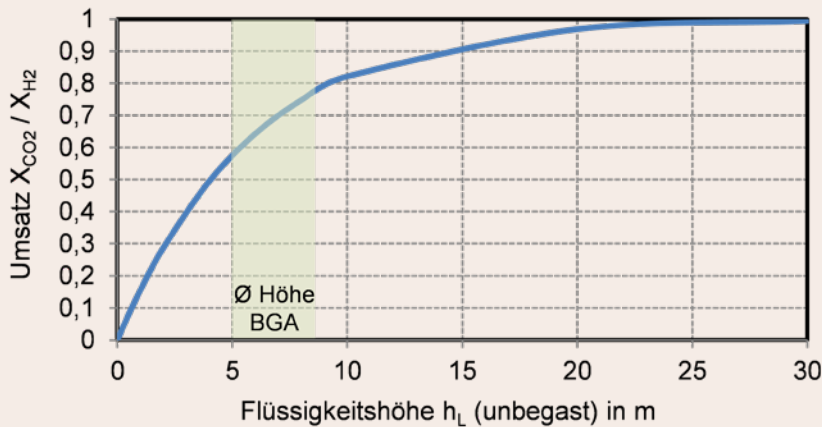


Bild 2: In-situ BM an einer Bestandsbiogasanlage: Einfluss der Flüssigkeitshöhe h_L in einem Blasensäulenreaktor auf den Umsatz ($p = 1$ bar, $T = 37$ °C, $u_{Gas} = 0,01$ m/s, GHSV: $1,2-720$ 1/h, $(H_2/CO_2)_{in} = 4$)

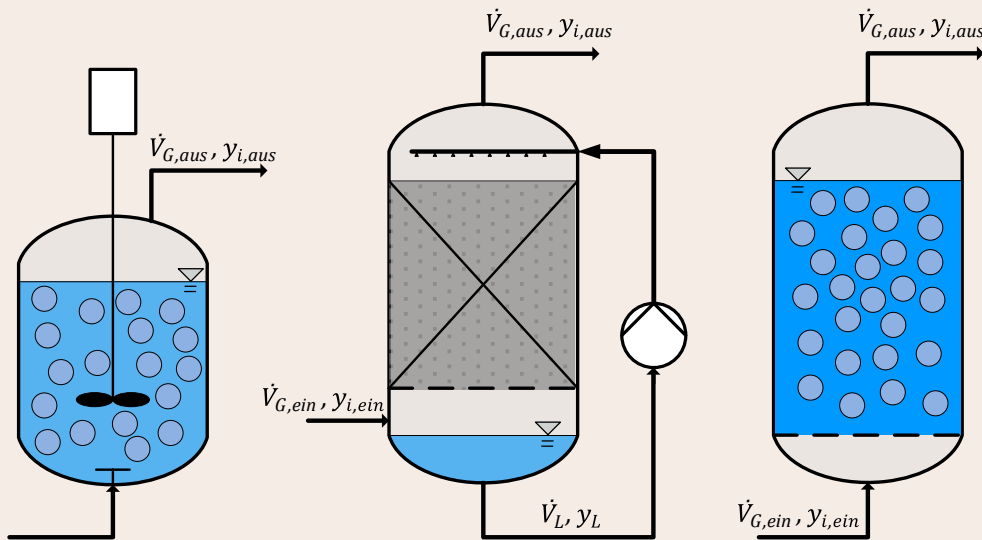


Bild 3: Gängige Reaktortypen für die biologische Methanisierung. Links: Rührkesselreaktor (CSTR); Mitte: Gegenstrom Rieselbettreaktor; Rechts: Blasensäulenreaktor

eingespeist. Ein weiterer Vorteil dieses Konzeptes ist, dass der BM-Reaktor deutlich kleiner gebaut werden kann, da das im Biogas enthaltene Methan nicht durch den Reaktor geschleust werden muss.

2.3 Reaktorkonzepte

Die technisch größte Herausforderung bei der biologischen Methanisierung (BM) ist der Transport der Eduktgase durch die Flüssigkeit an die Mikroorganismen. In den letzten Jahren wurden im Labormaßstab verschiedene Reaktorkonzepte untersucht und weiterentwickelt. Neben dem häufig eingesetzten kontinuierlichen Rührkesselreaktor werden auch Festbett-, Rieselbett-, Membran-/Biofilm- und Blasensäulenreaktoren eingesetzt [8, 24, 25, 25-28]. Bei allen Untersuchungen zeigte sich, dass der Stofftransport von Wasserstoff in die Flüssigphase den limitierenden Schritt, bei ausrei-

chender Nährstoffversorgung der Mikroorganismen, darstellt. Aus Gl. (1) wird ersichtlich, dass der Stofftransportstrom über die Gas/flüssig-Phasengrenze abhängig vom volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten und vom treibenden Konzentrationsgefälle ist. Diese Limitierungen können in den verschiedenen Reaktoren durch unterschiedliche Maßnahmen verbessert werden.

Um die Gaserzeugungsleistung der Reaktoren zu quantifizieren und vergleichen zu können, werden im Folgenden einige Leistungsindikatoren definiert. Neben der bereits in Gl. (3) definierten GHSV gehört die Methanbildungsrate (MFR, englisch **M**ethane **F**ormation **R**ate) als eine Art Reaktorausnutzung zu den wichtigsten Indikatoren:

$$MFR = \frac{\dot{V}_{CH_4,aus} - \dot{V}_{CH_4,ein}}{V_R} \quad (Gl. 5)$$

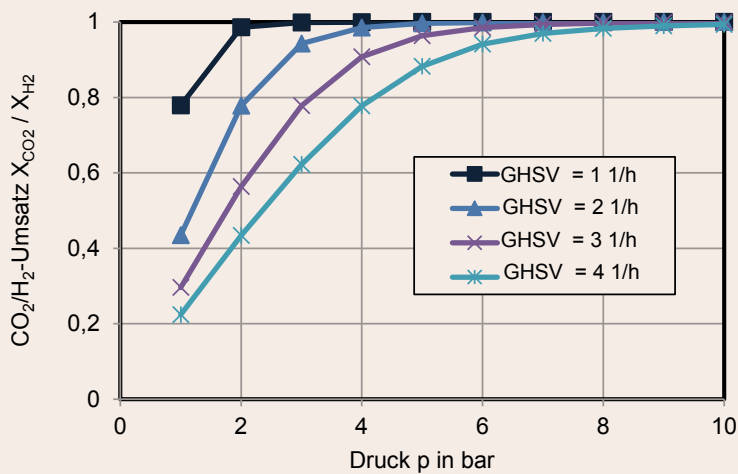


Bild 4: Änderung des Umsatzes in einem Gleichstromrieselbettreaktor in Abhängigkeit des Drucks p für unterschiedliche Gasvolumenströme \dot{V} und $T = 37^\circ\text{C}$, $h_{\text{Reaktor}} = 1\text{ m}$, $A_{\text{Reaktor}} = 1\text{ m}^2$, $u_L = 10\text{ m/h}$

In **Bild 3** sind drei gängige Reaktortypen dargestellt. Der **Rührkesselreaktor** ähnelt heutigen Fermentern in Biogasanlagen und steht somit für die **in-situ BM**. Der Wasserstoff wird über einen Gasverteiler, z. B. eine Sinterplatte am Boden des Reaktors eingebracht. Der Rührer zerteilt die Blasen und verbessert mit steigender Rührerdrehzahl den Stofftransport der Gase in die Flüssigkeit. Gleichzeitig steigt aber mit erhöhter Rührerdrehzahl der Stromverbrauch, sodass bis zu 16 % der eingesetzten Energie (bezogen auf $H_{i,\text{Eduktgase}}$) zum Rühren verwendet werden muss [29, 30]. Eine weitere Verbesserung könnte theoretisch durch die Erhöhung des Reaktordrucks erreicht werden. Bei konventionellen Biogasanlagen ist eine Erhöhung des Drucks auf Grund der Beschaffenheit des Fermenters allerdings nicht möglich. Ein wesentlicher Nachteil des kontinuierlichen Rührkesselreaktors ist die starke Rückvermischung der Gas- und Flüssigphase. Hierdurch entspricht die Zusammensetzung der Gasphase im gesamten Reaktor der Produktgaszusammensetzung am Austritt des Reaktors. Dies hat zur Folge, dass die H_2 -Konzentration in der Gasphase sehr gering und somit auch das für den Stofftransport notwendige treibende Konzentrationsgefälle klein ist.

Um den Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase zu erhöhen, muss die effektive mittlere Konzentrationsdifferenz im Reaktor erhöht werden. Hierzu ist die Rückvermischung der Gasphase im Reaktor zu vermeiden. Insbesondere Rieselbettreaktoren oder Blasensäulenreaktoren zeichnen sich durch eine höhere mittlere Konzentrationsdifferenz und somit eine Intensivierung des Stofftransports innerhalb des Reaktors aus. In diese tritt das Eduktgas bei stöchiometrischer Zusammensetzung

von CO_2 und H_2 mit einem H_2 -Gehalt von 80 Vol.-% ein. Die H_2 -Konzentration sinkt mit steigender Reaktorhöhe auf Grund der Reaktion bis zur Austrittskonzentration ab. Gleichzeitig können diese Reaktoren als Druckreaktoren ausgelegt werden, sodass der Methangehalt im Produktgas und die Methanbildungsrate (MFR) bei gleichbleibender GHSV erhöht wird. Bei Erhöhung des Reaktordrucks steigt der Wasserstoffpartialdruck und dadurch auch die Konzentration von H_2 an der Phasengrenzfläche. Hierdurch ergibt sich ein größeres Konzentrationsgefälle im Flüssigkeitsfilm und somit ein schnellerer Transport von H_2 in die Flüssigkeit.

In **Bild 4** ist der Einfluss des Drucks auf den CO_2 - bzw. H_2 -Umsatz bei konstanter Flüssigkeitsbelastung für unterschiedliche Gasgeschwindigkeiten im Gleichstromrieselbett dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Druck einen deutlichen Einfluss auf den Umsatz hat. Je höher der Druck ist, desto höher ist der Umsatz, da die Verweilzeit des Gases im Reaktor steigt und der Stofftransport verbessert wird. Bei 8 bar kann die MFR (GHSV = 4, $X_{\text{CO}_2}/X_{\text{H}_2} = 0,98$) um den Faktor 4 im Vergleich zu 2 bar (GHSV = 1, $X_{\text{CO}_2}/X_{\text{H}_2} = 0,99$) erhöht werden.

3. Stand der Technik und technologische Bewertung der biologischen Methanisierung

Die Pilot- und Demonstrationsanlagen, die in den letzten Jahren in Betrieb genommen wurden, waren meist Mischformen der zuvor diskutierten Reaktortypen (**Tabelle 1**). Die Electrochaea GmbH betreibt in Kopenhagen einen Blasensäulenreaktor, der durch ein zusätzliches Rührwerk einen schnelleren Stofftransport ermöglicht. Dadurch können 19 -58 m^3/h (NTP) Biomethan produziert werden [31]. Bei der Viessmann GmbH wird ein Rührkesselreaktor mit einem Flüssigkeitsvolumen von $V_R = 3\text{ m}^3$ betrieben. Die Anlage ist für die Einspeisung ins Erdgasnetz konzipiert und liefert 15-55 m^3/h (NTP) Biomethan [32, 33]. Das PFI Deutschland betreibt zwei Rieselbettreaktoren mit je 40 m^3 Reaktorvolumen und erfüllt mit dem Produktgas die Kriterien für die Einspeisung ins Gasnetz [34]. Im Rahmen des EU-Projekts STORE&GO wurde ebenfalls von Electrochaea eine gerührte Blasensäule als Demonstrationsanlage gebaut (siehe **Bild 5**). Während des Betriebs wurden bis zu 30 m^3/h Methan produziert [35] und die dynamische Fahrweise erprobt.

Im Gegensatz zu den meisten chemischen Anlagen, die kontinuierlich gefahren werden, müssen einzelne Anlagen innerhalb der PtG-Prozesse dynamisch betrieben oder Zwischengasspeicher integriert werden. Da Gasspeicher zusätzliche Investitionen bedeuten, kann ein **dynamischer Betrieb** einzelner Prozesse der PtG-Kette die Wirtschaftlichkeit erhöhen. Bei der biologischen Methanisierung weisen die verschiedenen Reaktorkonzepte

Tabelle 1: Kurzübersicht über Pilotanlagen zur biologischen Methanisierung [31, 36-38] [32, 39]

Institut/Firma	Verfahrenskonzept	Land	Kennzahlen
Electrochaea GmbH	Ex-situ in gerührter Blasensäule	Dänemark	CO ₂ -Quelle: Biogas AEL-Elektrolyse: 1 MW SNG: 19 - 58 m ³ /h (NTP)
Electrochaea GmbH	Ex-situ in gerührter Blasensäule	Schweiz	CO ₂ -Quelle: Abwasseranlage PEM-Elektrolyse: 557 kW SNG: 30 m ³ /h (NTP)
Viessmann GmbH	Ex-situ in Rührkessel	Deutschland	CO ₂ -Quelle: Biogas PEM-Elektrolyse: 300 kW SNG: 15 - 55 m ³ /h (NTP)
MicroPyros GmbH	Ex-situ, k. a.	Deutschland	CO ₂ aus Bioabfallvergärung Leistung: bis 250 kW
PFI	Ex-situ in Rieselbettreaktor	Deutschland	CO ₂ -Quelle: Biogas SNG: bis zu 50 m ³ /h (NTP)

nach ersten Untersuchungen unterschiedlich gute Optionen für einen dynamischen Betrieb auf.

Bei Versuchen im Labormaßstab zur biologischen Methanisierung berichtet die Krajete GmbH, dass nach 560 h Standby ein Wiederanfahren des Prozesses möglich war [29]. Neuere Arbeiten von Electrochaea zeigen, dass ein Warmstart innerhalb von 15 min möglich ist [35].

Das dynamische Betriebsverhalten der biologischen Methanisierung wurde auch im STORE&GO-Projekt untersucht. Es zeigte sich, dass das erstmalige Anfahren des Reaktors nicht innerhalb weniger Tage möglich ist, da die Mikroorganismen Zeit benötigen, um sich an die Umgebungsbedingungen anzupassen und zu vermehren. Nach der Anfahrphase wurde für die im Projekt betriebene biologische Methanisierung ein breiter Lastbereich nachgewiesen. So kann die gerührte Blasensäule ohne Verschlechterung der Produktgasqualität, vom Stand-by-Betrieb bis zu 60 % der maximalen Last bei einer Lastwechselrate von 5,5 %/min betrieben werden [35].

Die Mikroorganismen reagieren im Vergleich zur Gesamtanlage schnell auf Laständerungen. Allerdings ist in vielen technischen Reaktoren eine Mindestlast notwendig [29, 40-42]. Für die biologische Methanisierung sind bisher noch keine Grenzwerte bezüglich Mindestlast vorhanden. Um die Mikroorganismen bei gerührten Systemen in Schwebe zu halten, wird die Mindestlast vermutlich durch den Energiebedarf des Rührers und der Heizung definiert.

Innerhalb der PtG-Kette kann die Methanisierung entweder katalytisch oder die biologisch erfolgen. Beim Vergleich der beiden Methanisierungsverfahren wird deutlich, dass die katalytische Methanisierung eine deutlich größere **GHSV** aufweist. Um den gleichen Eingangsvolumenstrom

**Bild 5:** Demoanlage in Solothurn

© Regio Energie Solothurn

umsetzen zu können, sind bei der biologischen Methanisierung im Vergleich zur katalytischen 10-100 mal größere Reaktoren nötig, was wiederum die Investitionskosten erhöht. Da die in-situ biologische Methanisierung bei niedrigen Temperaturen und nur parallel zur Methanogenese (Methanbildung aus Säuren) abläuft, werden hier Methanbildungsraten von weniger als 0,1 m³/(m³ h) bei gleichzeitig niedriger GHSV, realisiert [29, 43-45]. Mit der STORE&GO-Demonstrationsanlage (ex-situ) konnte bei voller Last eine GHSV von 40 h⁻¹ realisiert werden. Die Versuchsergebnisse haben außerdem gezeigt, dass die Demoanlage bei Vollast mehr Leistung erzeugen kann, wie eigentlich bei der Auslegung vorgesehen war. Somit kann die GHSV auf bis zu 80 h⁻¹ verdoppelt werden [35].

Tabelle 2: Annahmen für die betrachtete Prozessketten und Szenarien „Groß“, „Mittel“ und „klein“ mit Biogas als CO₂-Quelle und SNG als Produkt

		Szenario Klein	Szenario Mittel	Szenario Groß
$\dot{V}_{\text{SNG, BGA}}$ (8.000 h/a)	Mio. m ³ /a	1	2	4
	m ³ /h	125	250	500
$\dot{V}_{\text{SNG, BM}}$ (4.000 h/a)	Mio. m ³ /a	0,5	1	2
	m ³ /h	125	250	500
$\dot{V}_{\text{SNG, gesamt}}$	Mio. m ³ /a	1,5	3	6

Tabelle 3: Anlagenkosten eines Rieselbettreaktors zur biol. Methanisierung für verschiedene Reaktorgrößen

		Szenario Klein	Szenario Mittel	Szenario Groß
Eingangstrom (H ₂ /CO ₂ /CH ₄)=(4/1/1)	m ³ /h (NTP)	750	1.500	3.000
Anlagenkosten Biologische Methanisierung	Mio. €	1,9	2,7	3,8
Spez. Anlagenkosten	€/kW (H ₂ , CH ₄)	1.360	964	685

Wie bereits in Kapitel 2.3 diskutiert, ist der spezifische **Energiebedarf** stark vom verwendeten Reaktor konzept abhängig. Durch eine Optimierung der Wasserstoffeinbringung durch Vergrößerung der gas- zu flüssigseitigen Austauschfläche (z. B. Rieselbettreaktor, Blasensäule), kann der spezifische Energiebedarf der biologischen Methanisierung gesenkt werden. Zudem läuft der biologisch-katalysierte Prozess bei moderaten Temperaturen ab. Dadurch kann, anders als bei der katalytischen Methanisierung, kaum **Energierückgewinnung** betrieben werden. An einigen Standorten bieten Wärmepumpen eine wirtschaftliche Möglichkeit, das Temperaturniveau anzuheben und die entstehende Wärme somit im Nah- bzw. Fernwärmenetz zu nutzen [35].

4. Technoökonomische Bewertung

Im folgenden Abschnitt wird das zuvor beschriebene Betriebskonzept, bei der das Rohbiogas einer Bestandsbiogasanlage methanisiert wird, techno-ökonomisch bewertet. Um verschiedene Größen von Biogasanlagen zu berücksichtigen, werden drei Szenarien betrachtet (siehe **Tabelle 2**). Dabei läuft die BGA als CO₂-Quelle 8.000 Betriebsstunden pro Jahr, die Elektrolyse wird mit einer Laufzeit von 4.000 h/a angenommen. Bei niedrigem Strompreis (Annahme 3 Cent/kWh) wird die Elektrolyse betrieben und alle anderen Stromverbraucher innerhalb der PtG-Kette beziehen den Strom während der Betriebszeit der Elektrolyse zum günstigen Preis. Ist die Elektrolyse nicht in Betrieb, beträgt der Strompreis 8 Cent/kWh. Die Strompreise sind Durchschnittspreise für die verschiede-

nen Betriebsstunden, die an der Strombörse (ohne Steuern und Abgaben) gehandelt werden. Wenn kein EE-Strom zur Verfügung steht, wird das produzierte Biogas in einem BHKW direkt an der Biogasanlage verstromt.

Die technische Auslegung der **ex-situ biologischen Methanisierung im Druckrieselbettreaktor** erfolgt unter der Annahme, dass der H₂-Umsatz größer als 99,5 % ist. Anlagenkosten für die biologische Methanisierung, die anschließende Feinreinigung, Verdichter und Pumpen werden nach der Methode von Chilton berechnet [46]. Die Hauptapparate werden technisch ausgelegt und daraus die direkten Anlagenkosten berechnet. Diese werden im Anschluss mit Faktoren beaufschlagt, um die weiteren Kosten für Rohrleitungen, Mess- und Regelungstechnik, Engineering und Bau zu berücksichtigen.

Wie in **Tabelle 3** gezeigt, können durch den Effekt der Kostendegression für eine Anlagengröße von 5,5 MW spezifische Anlagenkosten von ca. 700 €/kW SNG erreicht werden.

Auch in anderen Arbeiten wurden Investitionskosten von biologischen Methanisierungsverfahren quantifiziert, die sehr gut mit den selbst erhobenen Daten übereinstimmen. In einer techno-ökonomischen Studie des DVGW zur biologischen Methanisierung wurden ebenfalls ex-situ Konzepte betrachtet [47]. Es wurden spezifische Investitionskosten von 600 bis 1.200 €/kW für Anlagengrößen von 1-5 MW Erzeugungsleistung ermittelt. Der Bundesverband Energiespeicher gibt in einem „Fact Sheet Speichertechnologien“ einen Bereich von 700-1.500 €/kW für die biologische Methanisierung nach heutigem Stand an [48]. Budney et al. kommen für eine

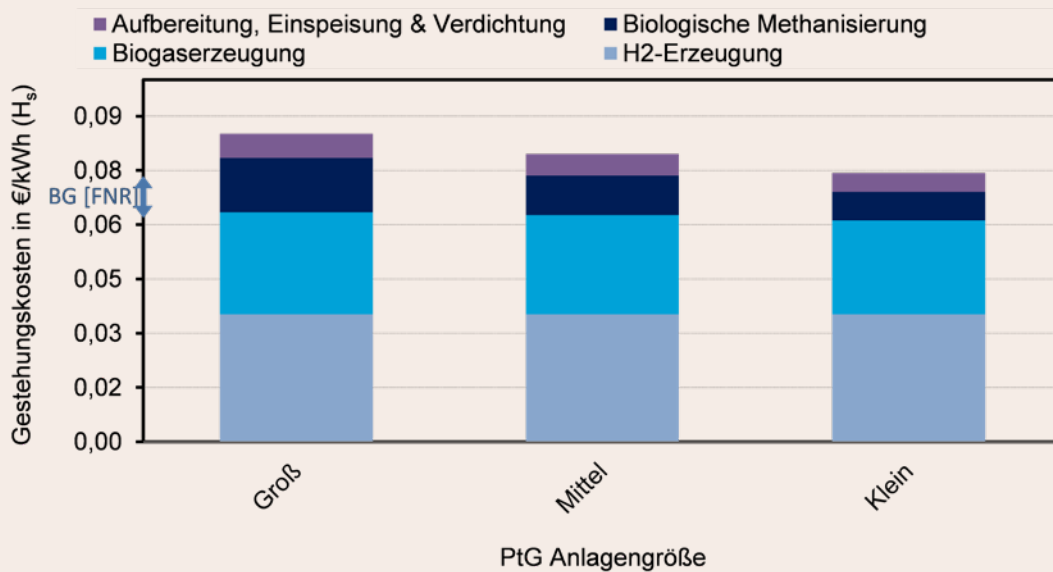


Bild 6: Heutige Gestehungskosten für eine ex-situ BM an einer Bestandsbiogasanlage. Annahmen: kalk. Zins = 6,865 %, Abschreibungszeitraum = 15 a, Betriebsstunden: Elektrolyse: 4000 h/a; BGA: 8000 h/a, Strombezugskosten ohne Umlagen/ Steuern: 0,03 (Überschuss)/0,08 €/kWh, spez. Investitionskosten Elektrolyse = 800 €/kW (elektr.), Maissilage 30 €/t

5-MW-Anlage auf 490 €/kW [49]. Bei der gerührten Bläsensäule von Electrochaea, die im abgeschlossenen EU-Projekt STORE&GO betrieben wurde, weist die Demonstrationsanlage mit 325 kW spezifische Investitionskosten von 4.000 €/kW auf. Ein Scale-up auf eine Anlagenleistung von 5 MW anhand der eingesetzten Anlagenkomponenten, ergab spez. Investitionskosten von 980 €/kW. Während der Versuchszeit konnte u. a. die MFR deutlich gesteigert werden, was eine weitere Verringerung der spez. Investitionskosten auf 870 €/kW zu Folge hat [35]. Unter Berücksichtigung von Skalen- und Lerneffekten bei der Produktion und breiter Markteinführung können die Investitionskosten für eine 5-MW-Anlage bis 2050 bis auf 240 €/kW gesenkt werden [50].

Aufbauend auf den Anlagenkosten werden die Methan-Gestehungskosten berechnet (**Bild 6**). Hierbei handelt es sich um eine Mischkalkulation aus reiner Biogaserzeugung und PtG-Kopplung. Diese berücksichtigen die Investitionskosten (800 €/kW) und Betriebskosten einer PEM-Elektrolyse sowie einer ex-situ biologische Methanisierung (**Tabelle 3**). Weiterhin werden die Kosten für die Gasaufbereitung und die Einspeisung ins Erdgasnetz (Druckstufe 16 bar) einbezogen. Für die Bestandsbiogasanlage werden lediglich Reparaturmaßnahmen (2 % der Investition pro Jahr) und Substratkosten berücksichtigt, d. h. Investitionskosten für die Biogasanlage wurden nicht berücksichtigt.

Wie **Bild 6** zeigt, sinken die spezifischen **Gestehungskosten** mit der Größe der PtG-Anlage. Da bei den betrachteten Anlagengrößen keine Kostendegression beim Elektrolyseur angenommen werden, bleiben diese Kos-

ten konstant. Die spezifischen Gestehungskosten der biologischen Methanisierung liegen, abhängig von der Anlagengröße, zwischen 0,8 und 1,5 Cent/kWh. Für eine große PtG-Anlage an einer Bestandsbiogasanlage sind die Gestehungskosten im Bereich von Biomethan (siehe **Bild 6**, BG [FNR]) [1]. Unter Berücksichtigung von Skalen- und Lerneffekten bei der Elektrolyse und der biologischen Methanisierung können die Gestehungskosten um 30 % (2030) bis 55 % (2050) im Vergleich zu den heutigen Kosten gesenkt werden [35].

5. Fazit und Ausblick

Mithilfe der biologischen Methanisierung können Bestandsbiogasanlagen zu PtG-Anlagen erweitert werden. Die größten technischen Herausforderungen sind die Wasserstoffeinbringung in die Flüssigphase sowie ausreichend hohe Umsatzraten zur Erzeugung von einspeisefähigen Gasen. Ex-situ Verfahrenskonzepte, die eine geringe Rückvermischung der Gasphase im Reaktor ermöglichen, sind hierfür am besten geeignet. Durch technologische Weiterentwicklungen und Kostensenkungen aufgrund von Lern- und Skaleneffekten sind zukünftig Gestehungskosten zu erwarten, die im Bereich von Biomethan liegen.

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Kunst (MWK) des Landes Baden-Württemberg für die Förderung der dieser Veröffentlichung zu Grunde liegenden Untersuchungen (Einsatz der biologischen Methanisierung für PtG-Konzepte – Teilprojekt 4: Prozess und Systemanalyse, Fkz.: 7533-10-5-106).

Symbole und Abkürzungen

BGA	Biogasanlage	
BM	Biologische Methanisierung	
c_{iL}	Konzentration des Gases i in der Flüssigkeit	mol/m ³
c_{iL}^*	Gleichgewichtskonzentration des Gases i in der Flüssigkeit	mol/m ³
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (Gl. (3))	1/h
H_{iL}	Henry-Koeffizient ()	bar kg/mol
k_{La}	Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient	1/s
	Methanbildungsrate (Gl. (5))	1/h
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/h
p	Druck	bar
PtG	Power-to-Gas	
T	Temperatur	K
V_R	Reaktorvolumen	m ³
\dot{V}_g	Gasvolumenstrom am Eintritt zum Reaktor	m ³ /h
y_i	Stoffmengenanteil in der Gasphase	-
ρ	Dichte	kg/m ³

Literatur

[1] Fachverband Biogas e. V., Ed., „Branchenzahlen 2018 und Prognose der Branchenentwicklung 2019,“ Jul. 2019. Accessed: Mar. 12/2020

[2] *Erlor R.* et al.: Ermittlung des Gesamtpotentials erneuerbarer Gase zur Einspeisung ins deutsche Erdgasnetz (Gesamtpotenzial EE-Gase): Abschlussbericht, Bonn, Nov. 2019

[3] *Thauer, R. K.; Kaster, A.-K.; Seedorf, H.; Buckel, W. und Hedderich, R.:* Methanogenic archaea: Ecologically relevant differences in energy conservation, *Nature reviews. Microbiology*, vol. 6, no. 8, pp. 579–591, 2008, doi: 10.1038/nrmicro1931

[4] *Seifert, A. H.; Rittmann, S.; Bernacchi, S. und Herwig, C.:* Method for assessing the impact of emission gasses on physiology and productivity in biological methanogenesis, *Bioresource Technology*, vol. 136, pp. 747–751, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.119.

[5] *Nishimura, N.; Kitauro, S.; Mimura, A. und Takahara, Y.:* Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, vol. 73, no. 6, pp. 477–480, 1992, doi: 10.1016/0922-338X(92)90141-G

[6] *Jee, H. S.; Yano, T.; Nishio, N. und Nagai, S.:* Biomethanation of H₂ and CO₂ by *Methanobacterium thermoautotrophicum* in membrane and ceramic bioreactors, *Journal of Fermentation Technology*, vol. 65, no. 4, pp. 413–418, 1987, doi: 10.1016/0385-6380(87)90137-3

[7] *Martin, M. R.; Fornero, J. J.; Stark, R.; Mets, L. und Angenent, L. T.:* A Single-Culture Bioprocess of *Methanothermobacter thermoautotrophicus* to Upgrade Digester Biogas by CO₂-to-CH₄ Conversion with H₂, *Archaea*, vol. 2013, no. 7, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1155/2013/157529

[8] *Burkhardt, M. und Busch, G.:* Methanation of hydrogen and carbon dioxide, *Applied Energy*, vol. 111, pp. 74–79, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.080

[9] *Takai, K.* et al.: Cell proliferation at 122 degrees C and isotopically heavy CH₄ production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation, *Proceedings of the National*

Academy of Sciences of the United States of America, vol. 105, no. 31, pp. 10949–10954, 2008, doi: 10.1073/pnas.0712334105

[10] *Bartlett, D. H.:* Pressure effects on in vivo microbial processes, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, vol. 1595, 1-2, pp. 367–381, 2002, doi: 10.1016/S0167-4838(01)00357-0

[11] *Koster, I. W.; Rinzema, A.; de Vegt, A. L. und Littinga, G.:* Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels, *Water Research*, Vol. 20, No. 12, pp. 1561–1567, 1986

[12] *Mountfort, D. und Asher, R.:* Effect of Inorganic Sulfide on the Growth and Metabolism of *Methanosarcina barkeri* Strain DM, *Applied and Environmental Microbiology*, no. 37, 1979

[13] *McCarthy, P. L.:* Anaerobic Waste Treatment Fundamentals: Part one: Chemistry and Microbiology. Part two: Environmental Requirements and control. Part three: Materials and their Control, *Public Works*, 1964

[14] *Götz, M.* et al.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066

[15] *Lewis, W. K. und Whitman, W. G.:* Principles of Gas Absorption, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 1215–1220, 1924, doi: 10.1021/ie50180a002

[16] *Seifert, A. H.; Rittmann, S. und Herwig, C.:* Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with *Methanothermobacter marburgensis*, *Applied Energy*, vol. 132, pp. 155–162, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.07.002

[17] *K.-M.R. Rittmann, S.; Seifert, A. H. und Bernacchi, S.:* Kinetics, multivariate statistical modelling, and physiology of CO₂-based biological methane production, *Applied Energy*, vol. 216, pp. 751–760, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.01.075

[18] DVGW-Arbeitsblatt G260: Gasbeschaffenheit: G260, 2013

[19] Technische Regel – Arbeitsblatt G 262 (A). Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung, G 262 (A), 2011

[20] *Madigan, M. T. und Martinko, J. M.:* Brock Mikrobiologie, 11th ed. München: Pearson Studium ein Imprint von Pearson Deutschland, 2013

[21] *Mosey, F.:* Mathematical modelling of the anaerobic digestion process regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose [acetic acid, butyric acid, propionic acid, methane, filter, expanded and fluidized beds, methane bacteria, waste water], 1982

[22] *Ruzicka, M.:* The effect of hydrogen on acidogenic glucose cleavage, *Water Research*, vol. 30, no. 10, pp. 2447–2451, 1996, doi: 10.1016/0043-1354(96)00112-1

[23] *Bensmann, A.* et al.: Biological methanation of hydrogen within biogas plants: A model-based feasibility study, *Applied Energy*, vol. 134, pp. 413–425, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.08.047

[24] *Neumann, L.; Stubbe, M. und Rilling, N.:* Biologische Methanisierung von fluktuierendem Wind- und Solarstrom, *gwf – Gas+Energie*, no. 155, pp. 156–160, 2014

[25] *Jee, H. S.; Nishio, N. und Nagai, S.:* CH₄ production from H₂ and CO₂ by *Methanobacterium thermoautotrophicum* cells fixed on hollow fibers, *Biotechnol Lett*, vol. 10, no. 4, pp. 243–248, 1988, doi: 10.1007/BF01024413

- [26] *Kimmel, K. T.; Klasson, K. T.; Clausen, E. C. and Gaddy, J. L.*: Performance of trickle-bed bioreactors for converting synthesis gas to methane, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 28-29, no. 1, pp. 457–469, 1991, doi: 10.1007/BF02922625
- [27] *Wise, D. L.; Cooney, C. L. and Augenstein, D. C.*: Biomethanation: Anaerobic fermentation of CO₂, H₂ and CO to methane, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 20, no. 8, pp. 1153–1172, 1978, doi: 10.1002/bit.260200804
- [28] *Edel, M; Horn, H. und Gescher, J.*: Biofilm systems as tools in biotechnological production, *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 103, no. 13, pp. 5095–5103, 2019, doi: 10.1007/s00253-019-09869-x
- [29] *Graf, F.; Krajete, A. und Schmack, U.*: Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten, Karlsruhe, Oct. 2014. Accessed: Dec. 3 2014
- [30] *Bär, K.; Mörs, F.; Götz, M. und Graf, F.*: „Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten,“ *gwf-Gas|Erdgas*, pp. 466–473, Jul. 2015
- [31] *Electrochaea*: “Power-to-Gas via Biological Catalysis (P2G-Biocat): Final Report,” 2017
- [32] *Heller, T.*: BioPower2Gas: Power-to-Gas with Biological Methanation, Viessmann; MicrobEnergy GmbH, 2016. Accessed: Dec. 27 2016
- [33] *BioPower2Gas, Ed.*: Vergleichende Simulation, Demonstration und Evaluation von optimalen leistungsregelbaren Biogastechnologien
- [34] *Boeckh, M.*: Auf der Suche nach einem sinnvollen Speicher führt kein Weg an Biogas vorbei: Mit Power zum Gas, vol. 5, 2019. [Online]. Available: <https://www.umweltwirtschaft.com/news/energiegewinnung-aus-abfallstoffen/biogasanlagen-vergaerung-komponenten/Auf-der-Suche-nach-einem-sinnvollen-Speicher-uehrt-kein-Weg-an-Biogas-vorbei-Mit-Power-zum-Gas-18668>
- [35] *Mörs, F.; Schlautmann, R.; Gorre, J. und Leonhard, R.*: Innovative large-scale energy storage technologies and power-to-gas concepts after optimisation (STORE&GO): Final report on evaluation of technologies and processes, Feb. 2020. [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/691797/results>
- [36] *BioCatProject*: Power-to-Gas via biological catalysis. [Online]. Available: <http://biocat-project.com/about-the-project/facts-figures/> (accessed: Jun. 10 2020)
- [37] *Lardon, L.*: Biocat – Power to Gas technology by Biological methanation: Integration to a resource treatment plant, 2017
- [38] *Lardon, L.*: Biocat – Upscaling of biological methanation, Grenoble, 05.12.16
- [39] *Kempkens, W.*: Deutsches Unternehmen baut größte Power-to-Gas-Anlage der Welt, *ingenieur.de – Jobbörse und Nachrichtenportal für Ingenieure*, 13 Dec., 2016. <https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/verfahrenstechnik/deutsches-unternehmen-baut-groesste-power-to-gas-anlage-welt/> (accessed: Jun. 10 2020.726Z)
- [40] *Götz, M.; Bajohr, S.; Graf, F.; Reimert, R. und Kolb, T.*: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 85, no. 7, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1002/cite.201200212
- [41] *Lefebvre, J.; Götz, M.; Bajohr, S.; Reimert, R. und Kolb, T.*: Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation, *Fuel Processing Technology*, vol. 132, no. 0, pp. 83–90, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.10.040
- [42] *Eilers, E.*: Flexibler Betrieb der Fischer-Tropsch-Synthese – Katalysator- und Reaktorverhalten mit Co in der 3-Phasen-Blasensäule, Dissertation, Engler-Bunte-Institut – ceb, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (Deutschland), 2018
- [43] *Luo, G. und Angelidaki, I.*: Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 109, no. 11, pp. 2729–2736, 2012, doi: 10.1002/bit.24557
- [44] *Luo, G.; Johansson, S.; Boe, K.; Xie, L.; Zhou, Q. und Angelidaki, I.*: Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 109, no. 4, pp. 1088–1094, 2012, doi: 10.1002/bit.24360
- [45] *Bassani, I.; Kougias, P. G. und Angelidaki, I.*: In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: Key factors affecting the hydrogen mass transfer rate, *Bioresource Technology*, vol. 221, pp. 485–491, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.083
- [46] *Mosberger, E.*: Chemical Plant Design and Construction, in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Accessed: Apr. 17 2014
- [47] *Graf, F.; Krajete, A. und Schmack, U.*: Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten
- [48] *Bundesverband Energiespeicher*, Fact Sheet Speichertechnologie. [Online]. Available: http://www.bves.de/wp-content/uploads/2017/04/FactSheet_chemisch_P2G_Methan.pdf (accessed: Jun. 15 2018)
- [49] *Budny, C.; Madlener, R. und Hilgers, C.*: Economic feasibility of pipe storage and underground reservoir storage options for power-to-gas load balancing, *Energy Conversion and Management*, vol. 102, pp. 258–266, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.04.070
- [50] *Böhm, H.; Zauner, A.; Goers, S.; Tichler, R. und Kroon, P.*: Innovative large-scale energy storage technologies Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization: D 7.5 Report on experience curves and economies of scale, Oct. 2018. Accessed: Jul. 31 2020

Autoren



Katharina Bär
 DVGW-Forschungsstelle am
 Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts
 für Technologie |
 Karlsruhe |
 Tel.: +49 721 608-42567 |
 baer@dvgw-ebi.de



Dr. Dipl.-Wirt.-Ing. **Frank Graf**
 DVGW-Forschungsstelle am
 Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts
 für Technologie |
 Karlsruhe |
 Te.: 49 721 608-41221 |
 graf@dvgw-ebi.de