

Gefördert durch:

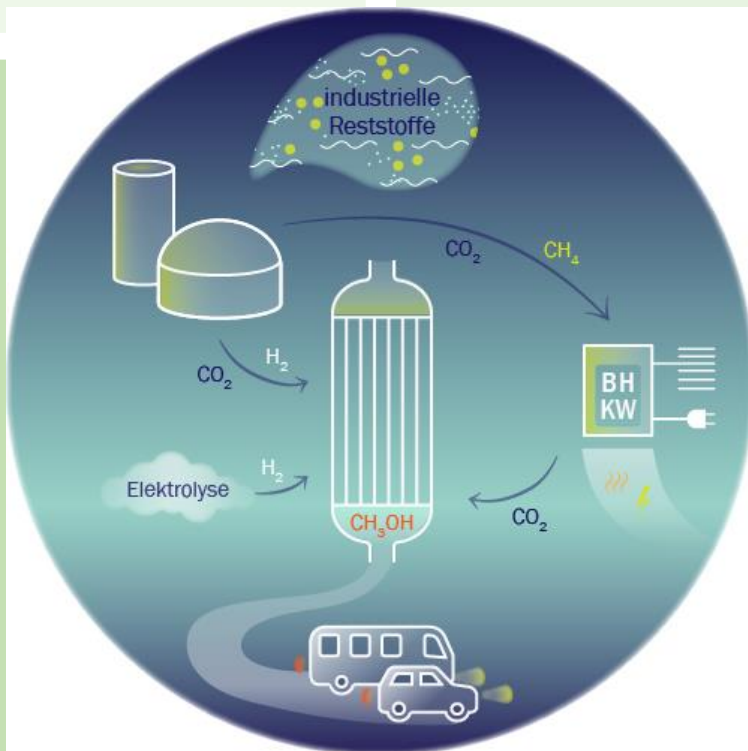


aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



BioMeth: Synthese von Biomethanol auf Basis biogenen Wasserstoffs für den Einsatz im Mobilitätssektor

Gemeinsamer Abschlussbericht – Eingehende Darstellung



Gemeinsamer Abschlussbericht

Synthese von Biomethanol auf Basis
biogenen Wasserstoffs für den Einsatz
im Mobilitätssektor (BioMeth)

Erstellt im Auftrag von

Projekträger Jülich
Forschungszentrum Jülich GmbH
Zimmerstraße 26-27
10969 Berlin

www.ptj.de

Laufzeit

01.08.2020 - 31.12.2023

Berichtszeitraum

01.08.2020 – 31.12.2023

Freiberg, d. 30.06.2024

Robert Manig
Fachgebietsleiter Energieversorgungssysteme/
Teamleiter Biogastechnologie

Projektleitung

DBI - Gastechnologisches Institut
gGmbH Freiberg
Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg

Dipl.-Ing. (FH) Robert Manig
robert.manig@dbi-gruppe.de
T.: +49 3731 4195-337
www.dbi-gruppe.de

FKZ: 03EI5423A

Projektpartner

Biowerk Sohland GmbH
Am Gewerbering 6
D-02689 Sohland/Spree

Dipl.-Ing. (FH) Corina Ziegler
c.ziegler@biowerk-sohland.de
T.: +49 35936 455 18
www.biowerk-sohland.de

FKZ: 03EI5423B

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 03EI5423AB gefördert.

Gefördert durch:

2	Eingehende Darstellung	4
2.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	4
2.1.1	AP 1: Analyse der Schnittstellen: Prozessintegration, Identifizierung von Prozesskennzahlen, Ableitung von verfahrenstechnischen Konsequenzen	4
2.1.2	AP 2: Zusammenstellung der Erfahrungen bei der kontinuierlichen biogenen Wasserstoffproduktion	5
2.1.3	AP 3: Versuche im Labormaßstab anhand der ermittelten Parameter mit relevanten Substraten	8
2.1.3.1	Charakterisierung der Substrate Glycerinphase und Seifenlauge	9
2.1.3.2	Vorversuche im einstufigen Verfahren (Batch und FedBatch)	10
2.1.3.3	Anwendung und Optimierung des zweistufigen Biogasprozesses	28
2.1.4	AP 4: Versuche im kleintechnischen Maßstab unter optimierten Bedingungen inkl. Anpassung der Versuchs- und Messtechnik	42
2.1.5	AP 5: Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzeptes zur technischen Umsetzung der Methanolsynthese	51
2.1.6	AP 6: Qualifizierung von Katalysatoren für die Methanolsynthese	53
2.1.7	AP 7: Entwicklung eines Methanolreaktors mit dem Fokus Prozessrobustheit	59
2.1.8	AP 8: Erprobung des Reaktors im Technikum	64
2.1.9	AP 9: Methanolsynthese aus biogenen Wasserstoff-Kohlenstoffdioxidgemischen	68
2.1.10	AP 10: Ingenieurtechnische Begleitung der Technikumsarbeiten zur biogenen Wasserstoffproduktion und Methanolsynthese	73
2.1.11	AP 11: Erstellung eines technischen Konzeptes zur Umsetzung des Verfahrens am Standort Sohlund und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	75
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	75
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	75
2.4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	76
2.5	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	77
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	77

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

2.1.1 AP 1: Analyse der Schnittstellen: Prozessintegration, Identifizierung von Prozesskennzahlen, Ableitung von verfahrenstechnischen Konsequenzen

In **Abbildung 1** ist das Prinzipschema des zu entwickelnden Verfahrens „BioMeth“ abgebildet. Forschungsgegenstand ist die biogene Wasserstoffherzeugung aus Glycerinphase und Seifenlauge (Reststoffe aus der Biodieselproduktion) und die Entwicklung eines Methanolreaktors zur Synthese von Methanol auf Basis des biogenen Wasserstoff-Kohlenstoffdioxidgemischs und weiterer regenerativer Eduktgasquellen (Elektrolyse-Wasserstoff, biogenes Kohlenstoffdioxid).

Die konzeptionelle Prozessintegration von „BioMeth“ in den Standort „Biowerk Sohlund“ als Biodieselproduzent und Biogasanlagenbetreiber kombiniert die Quelle von Glycerinphase und Seifenlauge mit der Nutzung des biogenen Methanols an einem Ort.

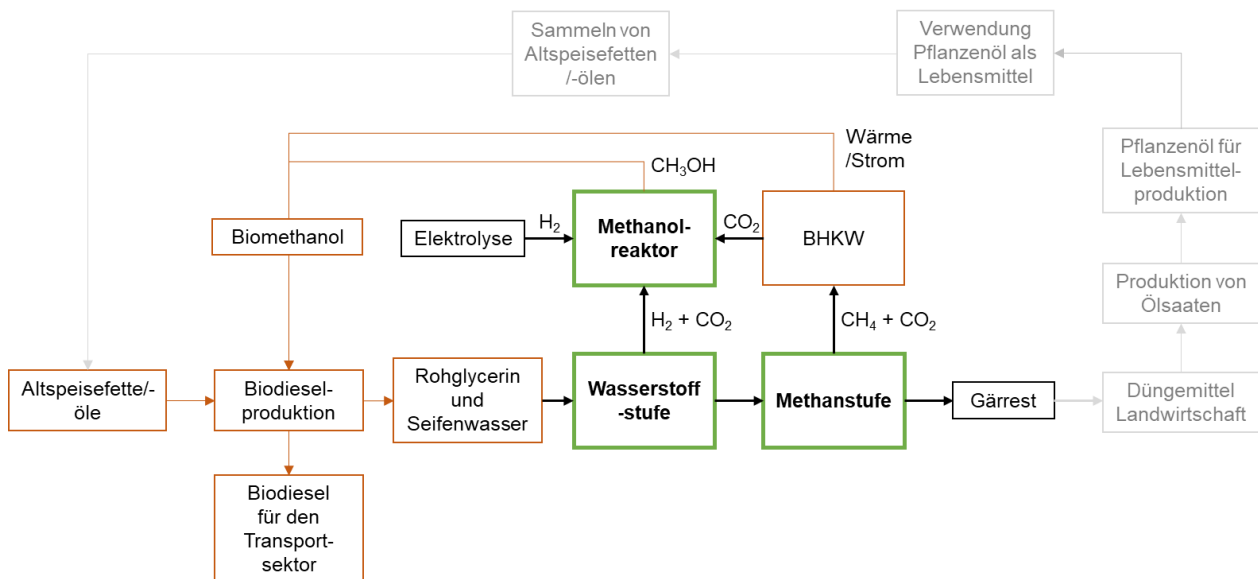


Abbildung 1: Prinzipschema „BioMeth“

Aus dem Prinzipschema in **Abbildung 1** ergeben sich folgende grundsätzlichen Stoffströme und Schnittstellen für die Prozessintegration:

Prozessbiologischer Aspekt: Ziel Biowasserstoffproduktion

- Input Glycerinphase/ Seifenlauge
- Output Wasserstoff-Kohlenstoffdioxid-Gemisch
- Output Methan-Kohlenstoffdioxid-Gemisch
- Output Gärrest

Gasverfahrenstechnischer Aspekt: Ziel Biomethanolproduktion

- Input Wasserstoff-Kohlenstoffdioxid-Gemisch

- Input biogenem Kohlenstoffdioxid
- Input Elektrolysewasserstoff
- Output Biomethanol

Anwender Aspekt: Ziel Verwendung Biomethanol

- Input Biomethanol
- Input an Methan-Kohlenstoffdioxid-Gemisch
- Output Biodiesel
- Output Glycerinphase/ Seifenlauge
- Output Strom (Nutzung Methan im BHKW)

Auf Basis dieser Analyse ergeben sich folgende grundlegende prozesstechnische Kennzahlen:

- Bedarf Biomethanol: → Gesamtbedarf Biowerk ca. 12.000 t/a
- Angebot Glycerinphase: → erzeugte Menge Biowerk: ca. 18.000 t/a
- Angebot Seifenlauge: → erzeugte Menge Biowerk: ca. 12.000 t/a
- Ausbeute, Bildungsrate, Gaszusammensetzung: Biowasserstoff aus Glycerinphase
- Ausbeute, Bildungsrate, Gaszusammensetzung: Biowasserstoff aus Seifenlaugelauge
- Methanolausbeute aus Biowasserstoff
- Bedarf Elektrolyse-Wasserstoff
- Bedarf biogenes Kohlenstoffdioxid
- Methanolausbeute aus zusätzlichen biogenen Gasen
- Klärung der Methanolqualität für Einsatzzweck Biodieselprozess und ggf. verfahrenstechnische Konsequenzen (Reinigung)

Die Klärung der offenen Punkte ist Bestandteil der Forschungsbemühungen bzw. resultiert aus den experimentellen Ergebnissen der folgenden Arbeitspakete und wird fortlaufend ergänzt. Auf Basis dieser prozesstechnischen Kennzahlen kann die anlagentechnische Auslegung (Reaktorgrößen und Anpassung Infrastruktur) und konzeptionelle Prozessintegration am Standort Biowerk Sohland erfolgen.

2.1.2 AP 2: Zusammenstellung der Erfahrungen bei der kontinuierlichen biogenen Wasserstoffproduktion

Das Prinzip der biogenen Wasserstofferzeugung am DBI basiert auf einem zweistufigen, kontinuierlichen Verfahren (siehe Abbildung 2). Durch die ständige Zu- und Abfuhr der Rezirkulate, Biogase und Substrate, sind im Gleichgewicht makroskopisch kleine Zustandsänderungen beobachtbar. Dieser Zustand wird auch als Fließgleichgewicht, quasistationärer Zustand bzw. steady state bezeichnet. Durch eine vorgegebene Raumbelastung stellen sich eine bestimmte Biomassekonzentration und nachgelagert eine zugehörige Biogasproduktion ein (Chemostat). Hauptbestandteile der Anlage sind zwei Fermenter (Wasserstoff- und Methanstufe). Bei der Umwälzung des Gärmediums von der Methan- zur Wasserstoffstufe ist zusätzlich eine optionale Denaturierungseinheit verbaut. Die Substratzugabe erfolgt kontinuierlich in den vorgeschalteten Fermenter, die Wasserstoffstufe. Versuchsbegleitend erfolgt die Überwachung der Gas- und Flüssigphase.

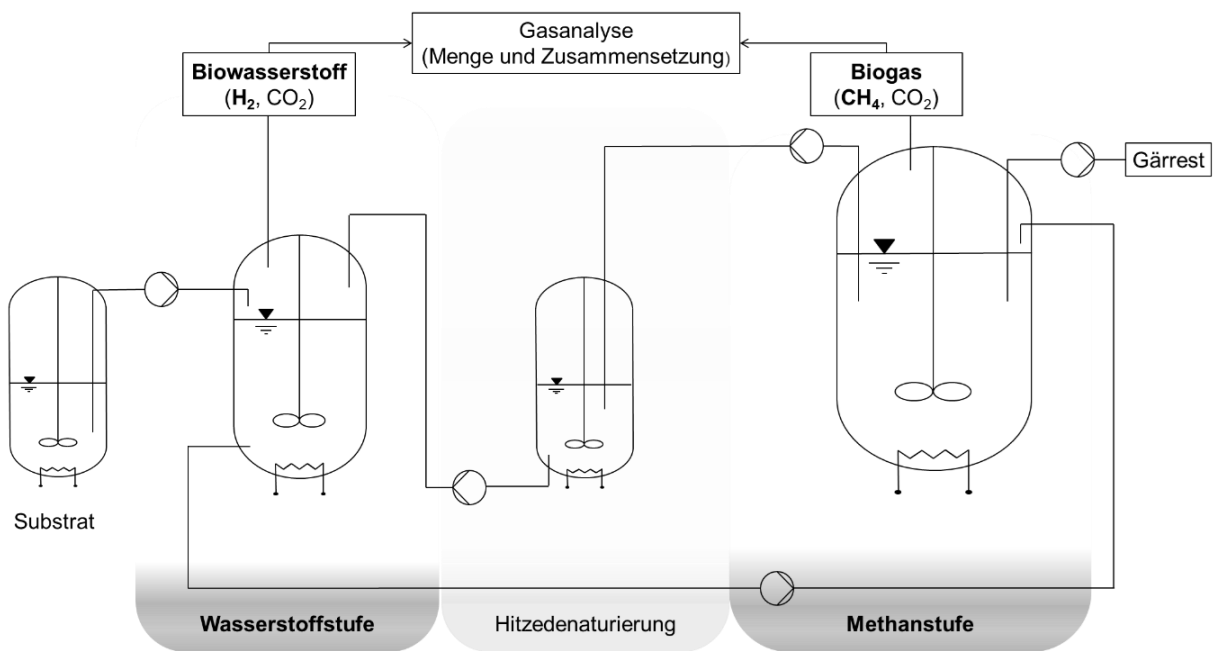


Abbildung 2: Verfahrensfliessbild der kontinuierlichen Laborbiogasanlage

Die Erfahrungen bei der kontinuierlichen biogenen Wasserstoffproduktion am DBI aus Vorgängerprojekten, dienen der Erarbeitung eines Grundsetups für das zweistufige Verfahren zur Biowasserstoff- und Biogaserzeugung aus Glycerinphase und Seifenlauge. Der Fokus der F&E-Arbeiten liegt dabei auf der Wasserstoffstufe, da vor allem hier mit Prozessinstabilitäten gerechnet werden muss und erwartungsgemäß der größte Forschungsbedarf bezüglich der Betriebsweise besteht. Als Inokulum (Startbiologie) wird Faulschlamm aufgrund der Heterogenität innerhalb der Mikrobiologie und der positiven Erfahrungen hinsichtlich dessen Adaptionsfähigkeit gewählt. Zunächst wird Reinglycerin als Modellsubstrat eingesetzt, um ein funktionierendes Grundsetup zu erarbeiten. Dieses Setup wird in nachgelagerten Versuchen an Glycerinphase und Seifenlauge angepasst.

Als Startwerte für die Experimente im Labormaßstab werden die Betriebsparameter als Parametermatrix aus Tabelle 1 festgelegt. Aufgrund des zweistufigen Versuchsaufbaus ist die Raumbelastung als auch die hydraulische Verweilzeit immer auf die Wasserstoffstufe bezogen. Die Wasserstoffstufe wird mittels einer relativ hohen Raumbelastung in Kombination mit kurzer Verweilzeit gezielt zum Übersäuern gebracht, um die biogene Wasserstoffbildung zu induzieren. Die Methanstufe hat um Faktor zehn größeres Reaktorvolumen als die Wasserstoffstufe und dient über die Rezirkulierung der Systemstabilisierung. Zunächst ist angestrebt, durch Anpassung der Betriebsparameter Raumbelastung und Verweilzeit die Leistungsparameter Biogasausbeute, -bildungsrate und Gasqualität zu optimieren. Mittels begleitender Analysen wie Säurespektrum und Nährstoffgehalte, werden Rückschlüsse auf die ablaufenden biologischen Prozesse gezogen, um im Nachgang die Betriebsparameter wissenschaftsbasiert zu optimieren.

Tabelle 1: Prinzipielle Parametermatrix „BioMeth“: Konstante Betriebsparameter für die Experimente im Labormaßstab, Phase Start

Betriebsparameter	Wasserstoffstufe	Methanstufe
Substrat	Reinglycerin (Modell)	Hydrolysat/ org. Säuren aus Wasserstoffstufe

Inokulum	Faulschlamm	Faulschlamm
Temperatur [°C]	80 / 40	40
Fermentervolumen [L]	0,85	9,2
hydr. Verweilzeit [d] (HRT)	variabel	abhängig von Wasserstoffstufe
Raumbelastung in $\left[\frac{g(oTS)}{L(FV) \cdot d} \right]$ (BR)	variabel	abhängig von Wasserstoffstufe
Temperatur Denaturierung [°C]	90	

Zur Abschätzung der Potentiale zur biogenen Wasserstoffbildung mit Glycerin wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Bei der Glycerinvergärung ist laut Literatur mit verstärkter Bildung von Propion- und Buttersäure zu rechnen¹. Des Weiteren wurden vermehrt Stoffe aus der Klasse der Alkohole, wie 1,3-Propanediol und Ethanol, beim Einsatz von Glycerin beobachtet². All diesen Metaboliten bzw. deren Stoffwechselwegen ist gemein, dass sie vermindern auf die Wasserstoffausbeute wirken. Eine zusätzliche Herausforderung stellt der hohe Reduktionsgrad des Glycerins dar, was hemmend auf das Zellwachstum wirken soll und damit die biologische Aktivität bzw. die Abbaurate einschränkt³.

In Tabelle 2 ist der aktuelle Forschungsstand zur fermentativen Wasserstoffbildung aus Glycerin zusammengestellt. Die Spannweite der ermittelten Ausbeuten schwankt stark zwischen 0,17 bis 2,44 mol/mol. Die höchste Ausbeute wurde mittels Faulschlamm als Prozessbiologie erreicht. Sowohl Reinglycerin als auch salzbelastete Glycerinphase sind laut den Rechercheergebnissen grundsätzlich anaerob umsetzbar.

¹ J. Bartel, Zum Einsatz von Glycerin in der Fütterung, DLG-Arbeitskreises Futter und Fütterung, Frankfurt am Main, 2009.

² Y. Akutsu, International Journal of Hydrogen Energy: Effects of temperature and substrate concentration on biological hydrogen production from starch, 5365-5372, 13th ed., 2009.

³ Z. Wang, Process Development and Metabolic Engineering for Enhanced Propionic Acid Production by *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *shermanii*, Dissertation, The Ohio State University, Columbus, 2013.

Tabelle 2: Literaturrecherche zu Wasserstoffausbeuten aus Glycerin mittels Dunkelfermentation, Ausbeute in [mol(H₂)/mol(Glycerin)]

Substrat	Inokulum/ Biologie	Aus- beute [mol/mol]	Quelle
Reinglyce- rin	<i>Thermoanaerobac- terium thermosaccharo- lyticum</i>	0,17	D. Rechtenbach, Fermentative Erzeugung von Bio- wasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen, Dissertation, Technische Hochschule Hamburg-Har- burg, Hamburg, 2009.
Reinglyce- rin	Faulschlamm	1,45	M. Faber, Optimization of biohydrogen yield pro- duced by bacterial consortia using residual glycerin from biodiesel production, 2016.
Reinglyce- rin	<i>C. pasteurianum</i> CH4	1,11	Y. Lo, Dark fermentative hydrogen production with crude glycerol from biodiesel industry using indige- nous hydrogen-producing bacteria, 2013.
Roh- glycerin	halophile Bakterien	1,60	A. Kivistö, Bioessource Technology: Hydrogen pro- duction from glycerol using halophilic fermentative bacteria, 2011.
Roh- glycerin	Ziegenpansenflüssig- keit	0,21	M.B. Viana, The Source of Inoculum and the Method of Methanogenesis Inhibition Can Affect Biological Hydrogen Production from Crude Glycerol, 2019.
Roh- glycerin	Faulschlamm	2,44	M. Faber, Optimization of biohydrogen yield pro- duced by bacterial consortia using residual glycerin from biodiesel production, 2016.
Roh- glycerin	<i>E. aerogenes</i> KKU-S1	0.12	A. Reungsang, Simultaneous production of hydro- gen and ethanol from waste glycerol by Enterobac- ter aerogenes KKU-S1, 2013.
Roh- glycerin	<i>E. aerogenes</i> NRRL B- 407 <i>C. butyricum</i> NRRL B- 41122	1,50	V. Pachapur, Evidence of metabolic shift on hydro- gen, ethanol and 1, 3-propanediol production from crude glycerol by nitrogen sparging under micro-aer- obic conditions using co-culture of Enterobacter aer- ogenes and Clostridium butyricum, 2015.
Roh- glycerin	Mischkultur aus isolier- ten Faulschlamm	1,42	R. Mangayil, Improved bioconversion of crude glyce- rol to hydrogen by statistical optimization of media components, 2015.
Roh- glycerin	organischer Boden	0,75	B. Liu, Optimizing the production of hydrogen and 1, 3-propanediol in anaerobic fermentation of biodiesel glycerol, 2013.
Roh- glycerin	<i>E. aerogenes</i> HU-101	1,12	T. Ito, Hydrogen and ethanol production from glyce- rol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing proces, 2005.
Roh- glycerin, Apfelt rester	<i>E. Aerogenen</i> <i>C. butyricum</i>	1,70	V. Pachapur, Biohydrogen production by co-fermen- tation of crude glycerol and apple pomace hydroly- sate using co-culture of Enterobacter aerogenes and Clostridium butyricum, 2015.

Aus prozessbiologischer Sicht wird grundsätzlich eine möglichst dominierende Essigsäuregärung in der Wasserstoffstufe angestrebt, da hier die Wasserstoffausbeute mit theoretischen 3 mol H₂ pro 1 mol Glycerin am höchsten ist. Diese Mol-Verteilung ergibt einen theoretischen Wasserstoffgehalt von 75 Vol.-%, der Rest ist CO₂. Die entstehende Essigsäure dient der Methanstufe als Substrat und wird hier zu Methan und Kohlenstoffdioxid (Biogas) umgewandelt.

2.1.3 AP 3: Versuche im Labormaßstab anhand der ermittelten Parameter mit relevanten Substraten

2.1.3.1 Charakterisierung der Substrate Glycerinphase und Seifenlauge

Die Zielsubstrate Glycerinphase und Seifenlauge wurden zunächst hinsichtlich des pH-Wertes als kritische Parameter für die bioverfahrenstechnische Prozessentwicklung untersucht (vgl.

Tabelle 4). Seifenlauge weist einen pH-Wert im neutralen Bereich auf. Der pH-Wert der Glycerinphase liegt im basischen Bereich, was durch die mikrobiell induzierte Einsäuerung kompensiert werden muss. Biowerk hat die Zielsubstrate Glycerinphase und Seifenlauge parallel analytisch

Methode	Seifenlauge	Glycerinphase
pH-Teststreifen	7,5	10,0
Titratoren	7,40	9,69
Manuelle pH-Sonde	7,59	9,92

charakterisiert. Die folgende Tabelle 5 gibt einen Überblick über ausgewählte Parameter. Die Daten beziehen sich auf die Nebenprodukte direkt aus der Produktion, ohne weitere Vorbehandlung. Zusätzlich wurde das Temperaturverhalten von Glycerinphase mittels eines Wasserbades analysiert (siehe Tabelle 3). Hintergrund ist die Pumpfähigkeit und das Einmischen in die wässrige Prozessbiologie. Nach

diesen Ergebnissen wird die Wasserstoffstufe bei min. 40 °C betrieben werden müssen. Diese Beobachtungen decken sich mit den Praxiserfahrungen bei Biowerk Sohland. Die Glycerinphase verlässt mit 45 °C den Produktionsprozess und wird in isolierten und beheizbaren Tanks gelagert. Durch die geplante Integration des BioMeth-Prozesses am Standort Sohland wird das Problem der Verfestigung des Substrates bei geringeren Temperaturen verfahrenstechnisch kein Problem darstellen.

Tabelle 3: Temperaturverhalten von Glycerinphase

Temperatur [°C]	Zustand Glycerinphase
13,5 – 30,0	stichfest
31,0 – 33,5	fließen beginnt
35,0	50 % zähflüssig / 50 % feste Anteile
38,0	100 % zähflüssig
40,0	honigartige Konsistenz
45,0	keine weiteren Veränderungen

Tabelle 5: Charakterisierung von Glycerinphase und Seifenlauge

Parameter [Einheit]	Glycerinphase	Seifenlauge Charge 1 2 3
Glyceringehalt [%m/m]	58,2	- - < 10
Seifengehalt [%m/m]	12,7	2,2 3,62 -
Wassergehalt [%m/m]	1,58	75 78 74
MONG [%m/m]	36,1	- - -
Aschegehalt [%m/m]	4,1	- - -
CSB [g/kg bzw. g/L]	1612	320 440 470
Natrium [mg/kg]	9578	1010 - -
Eisen [mg/kg]	179	<5 - -
Schwefel [mg/kg]	44	<50 - -
Phosphor [mg/kg]	77	28 - -

Tabelle 4: pH-Werte von Seifenlauge und Glycerinphase

Methode	Seifenlauge	Glycerinphase
pH-Teststreifen	7,5	10,0
Titratoren	7,40	9,69
Manuelle pH-Sonde	7,59	9,92

Da für Glycerinphase bereits konkurrierende Verwertungswege vorliegen, wird der Fokus in BioMeth zunächst auf der Nutzbarmachung der Seifenlaugen liegen. Die anfallenden Seifenlaugen zeigen prozessbedingte Schwankungen innerhalb ihrer Zusammensetzungen bzw. chemischen Eigenschaften (vgl. Tabelle 5). Diese Schwankungen der Substrateigenschaften bergen ein Störpotenzial

gegenüber der biologischen Wasserstofferzeugung. Der Fokus der folgenden Entwicklungsarbeiten wird daher grundsätzlich auf eine hohe Prozessstabilität gelegt, um die prozessbedingten Schwankungen der Zielsubstrate auszugleichen.

Die Standardmethodik der TS/oTS-Bestimmung ist aufgrund der Zusammensetzung der Substrate Seifenlauge und Glycerinphase nicht möglich und wird lediglich zur Prozessüberwachung verwendet. Die Berechnung der Raumbelastung, einer der wichtigsten Betriebsparameter für die biogene Wasserstofferzeugung, erfolgt anhand der Frischmassen (FM). Für eine grobe Abschätzung des stofflichen Wirkungsgrades bzw. Ausbeute wird der CSB genutzt. Dabei dienen Kennwerte für Klärschlamm als Grundlage⁴: 1,4 g CSB entsprechen ca. 1 g oTS und 1 g CSB entsprechen 0,35 L CH₄.

Die Zusammensetzung der verwendeten Substrate ist Tabelle 5 zu entnehmen. Auf Basis der Methanol- und Glycerinhalte der Seifenlauge und der Glycerinphase können theoretische Erwartungshaltungen über die maximal zu erreichenden Leistungsparameter des Prozesses (Gasqualität, Bildungsrate, Ausbeute) gebildet werden. Hierfür wurden die theoretische Biogasqualitäten und -ausbeuten der Vergärung von reinem Glycerin bzw. Methanol berechnet (Methode nach Buswell & Müller, Tabelle 6).

Tabelle 6: Berechnung theoretische Kennwerte – Reinsubstrate Methanol bzw. Glycerin nach Buswell & Müller

Parameter	Methanol	Glycerin
Gasqualität – CH ₄ / CO ₂ [% (v/v)]	75 / 25	58,3 / 41,6
Ausbeute – Biogas. / Methan. [L/kg]	702 / 525	730 / 426

Da die Substrate neben Glycerin und Methanol andere Inhaltsstoffe enthalten, dienen diese Kennwerte in Zusammenhang mit den Literaturdaten (vgl. Tabelle 2) lediglich zur Orientierung. Zusätzlich wird als Ziel vorwiegend die Wasserstoffbildung forciert, sodass die Methanausbeuten entsprechend geringer ausfallen sollten.

2.1.3.2 Vorversuche im einstufigen Verfahren (Batch und FedBatch)

Zur Abschätzung erster Prozessparameter wurden mit Saccharose und Reinglycerin zunächst Batchexperimente durchgeführt. In Abbildung 3 ist beispielhaft der Versuchsaufbau und in Tabelle 7 sind die zugehörigen konstanten Betriebsparameter dargestellt.

⁴ http://www.kan.at/medialibrary/nowak_-_berschusschlamanfall6491.pdf



Tabelle 7: Konstante Betriebsparameter der Batchversuche mit Reinglycerin und Saccharose in Monofermentation

Substratzugabe [g]	3
Reaktorvolumen [L]	10
Fermentertemperatur [°C]	40
Drehzahl Rührwerk [rpm]	350
Inokulum	Faulschlamm

Abbildung 3: Aufbau des Batchexperimentes

In Tabelle 8 sind die ermittelten Leistungsparameter der Batchversuche vergleichend gegenübergestellt. Neben den ermittelten experimentellen Werten sind die energetischen Wirkungsgrade als Vergleichsgröße für die zukünftigen zweistufigen Versuche angegeben. Auffällig ist der höhere Wirkungsgrad des Glycerinversuches aufgrund der höheren Ausbeute innerhalb dieser Versuchsreihe.

Tabelle 8: Vergleich der Leistungsparameter der Batchversuche

	Saccharose	Glycerin
Methanausbeute [L/kg]	299	363
Methananteil [%]	45	51
energetischer Wirkungsgrad [%] CH ₄ : 35,9 MJ/m ³ Sac, Gly: 16,8 MJ/kg	63,9	77,6

In Abbildung 4 sind Ausschnitte aus den Verläufen der Säurekonzentrationen der Batchversuche dargestellt. Die Gesamtsäurekonzentration in beiden Versuchen ist auf relativ niedrigem Niveau und das Säureprofil ähnelt sich. Den Hauptteil stellt in beiden Versuchen Ethanol dar. Des Weiteren sind geringe Anteile von Buttersäure, Capronsäure und Essigsäure vorhanden. Das Säureprofil der Saccharose verläuft etwas harmonischer. Grundsätzlich ist aus dem Säureprofil des Glycerinversuches keine metabolische Hemmung ableitbar.

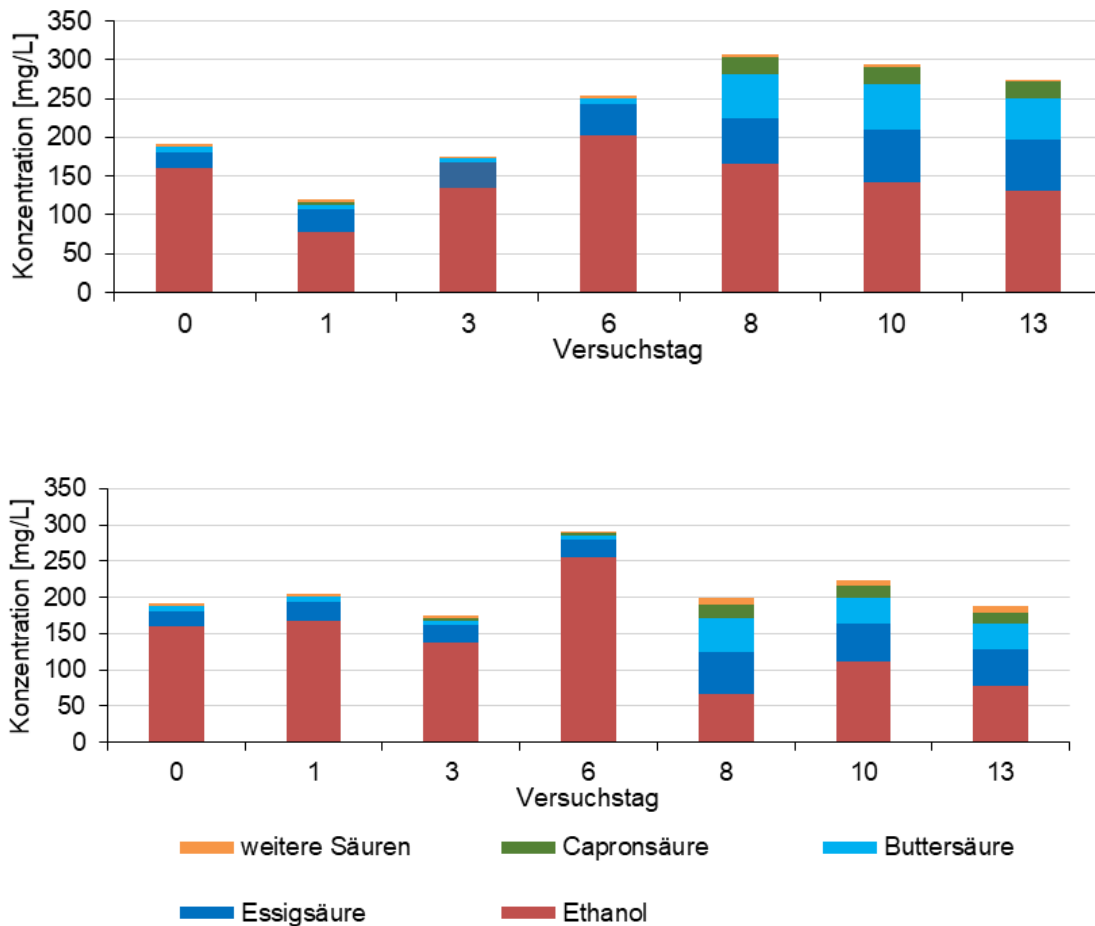


Abbildung 4: Säurespektrum Batchversuche Saccharose (o.) und Glycerin (u.)

Hinsichtlich der avisierten Praxisnähe des Verfahrens „BioMeth“ wurde für die folgend dargestellten Versuche Realsubstrate aus dem Prozess der Biodieselherstellung der Biowerk Sohlend GmbH verwendet (zwei Seifenlaugeproben SW 1/ SW 2 sowie eine Glycerinphase -Probe RGly). Mittels geeigneter Batch- und Fed-Batch-Gärversuche sollten für die angestrebte kontinuierliche biogene Wasserstoffherzeugung initiale Betriebsparameter abgeleitet werden. Das allgemeine Vorgehen ist in Abbildung 5 aufgeschlüsselt.

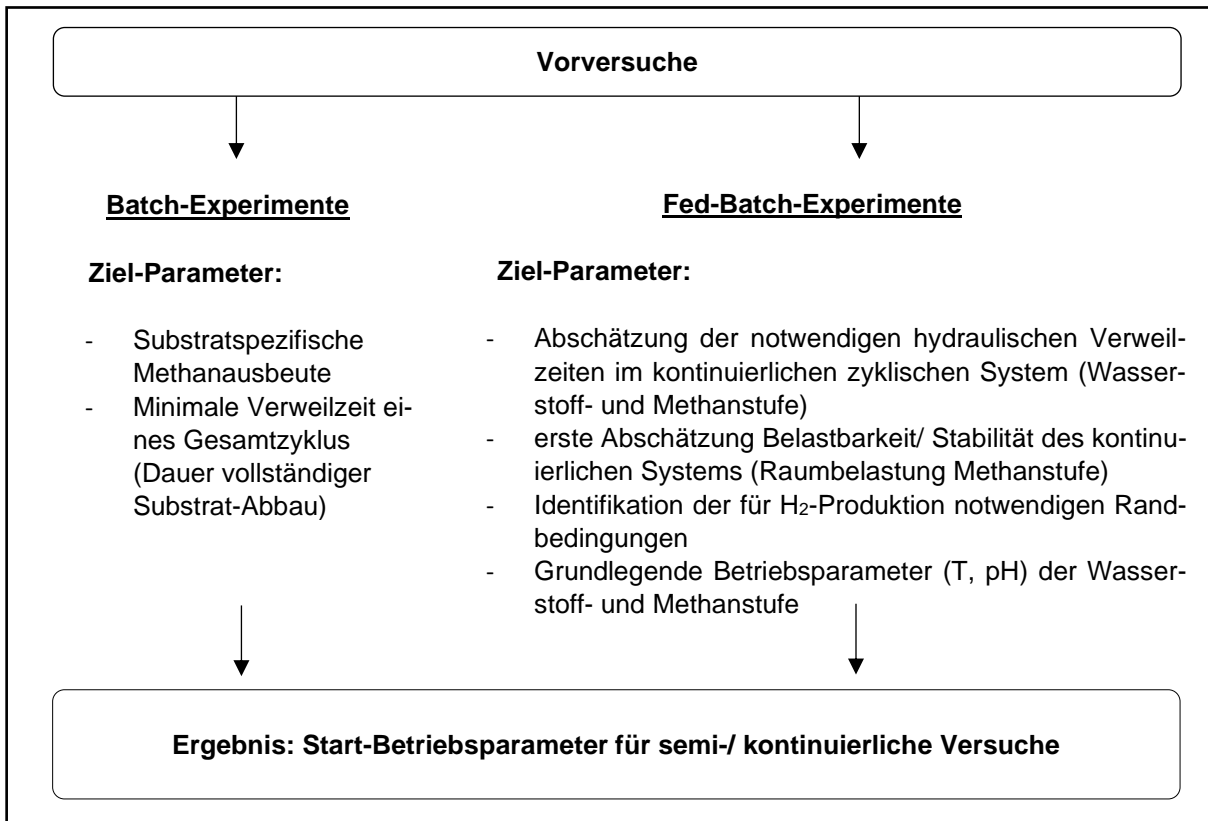


Abbildung 5: Ablaufplan der Vorversuche zur Etablierung eines grundlegenden Start-Betriebsparameter-Sets für biologische Wasserstoffherzeugung aus Seifenlauge und Glycerinphase

Ziel der durchgeführten Batch-Versuche lag zunächst in der Ermittlung des grundlegenden Gärverhaltens der untersuchten Substrate (insbesondere Methanausbeute und Dauer des vollständigen fermentativen Abbaus). Die Wahl der genutzten Betriebsparameter wurden adaptiv auf Basis vorliegender Prozess Erfahrung am DBI gewählt (siehe Tabelle 9). Die Versuche erfolgten in Doppelbestimmung. Abbruchkriterium der Versuche stellte die ausbleibende Biogasbildung über mindestens 10 Versuchstage dar. Parallel dazu wurde die über den CSB ermittelte theoretische Ausbeute zur Prozessüberwachung genutzt.

Tabelle 9: Betriebsparameter der Batch-Versuche

Betriebsparameter	Batch - Glycerinphase / Seifenlauge 1
Inokulum	Faulschlamm - kommunale Kläranlage
Substrat	Glycerinphase / Seifenlauge 1
Temperatur [°C]	40
Fermentervolumen [L]	10
Substratkonzentration, Bezug Frischmasse S(t=0) [g/L]	2 (RGly)/ 20 (SW1)

In Abbildung 6 und Abbildung 7 sind die ermittelten Biogasbildungsraten und Gasqualitäten für den fermentativen Abbau von Seifenlauge 1 (SW1) und Glycerinphase (RGly) über den gesamten Versuchszeitraum abgebildet. Beim anaeroben Abbau beider Substrate stellen sich charakteristische, prozesszeitabhängige Bandenmuster der Gasbildung ein. Grundsätzlich bildet sich bei beiden untersuchten Substraten ein 3-phasiger Abbauprozess ab. Die ersten 10 – 15 Prozesstage (Phase 1) wurden geprägt von geringer Biogasbildung und Methangehalte von maximal 30 Vol.-%. In der sich

anschließenden Phase 2 (Prozesszeit: 15 – 25 Tage) erfolgte die maximale Biogasbildung unter Methangehalten von rund 50 – 70 Vol.-%. In Phase 3 (Prozesszeit 25 bis zum vollständigen Erliegen der Biogasproduktion) wurden maximale Methankonzentrationen von 70 – 80 Vol.-% beobachtet. Das gebildete Biogasvolumen lag unter dem aus Phase 2. Ab Tag 50 (SW1) bzw. 40 (RGly) konnte keine Biogasbildung mehr nachgewiesen werden. Das beobachtete Gärverhalten wird auf die inhomogene Zusammensetzung der Rohsubstrate (Seifen-, Methanol-, Glycerin-Anteile) zurückgeführt.

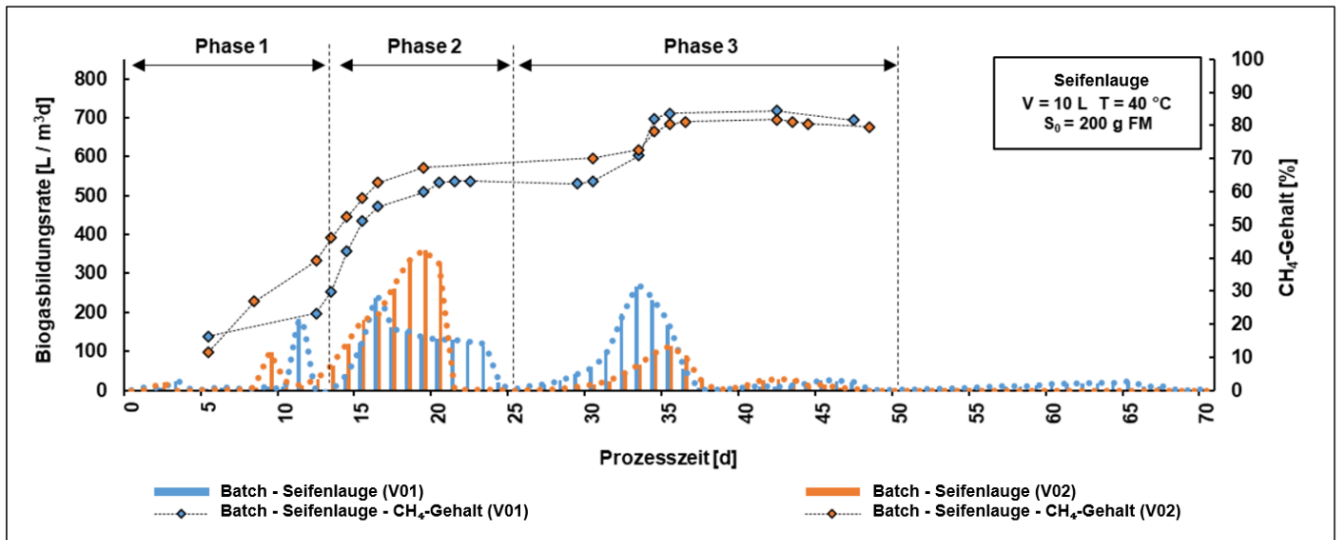


Abbildung 6: Biogasbildungsrate und Gasqualität - Batch - Seifenlauge 1

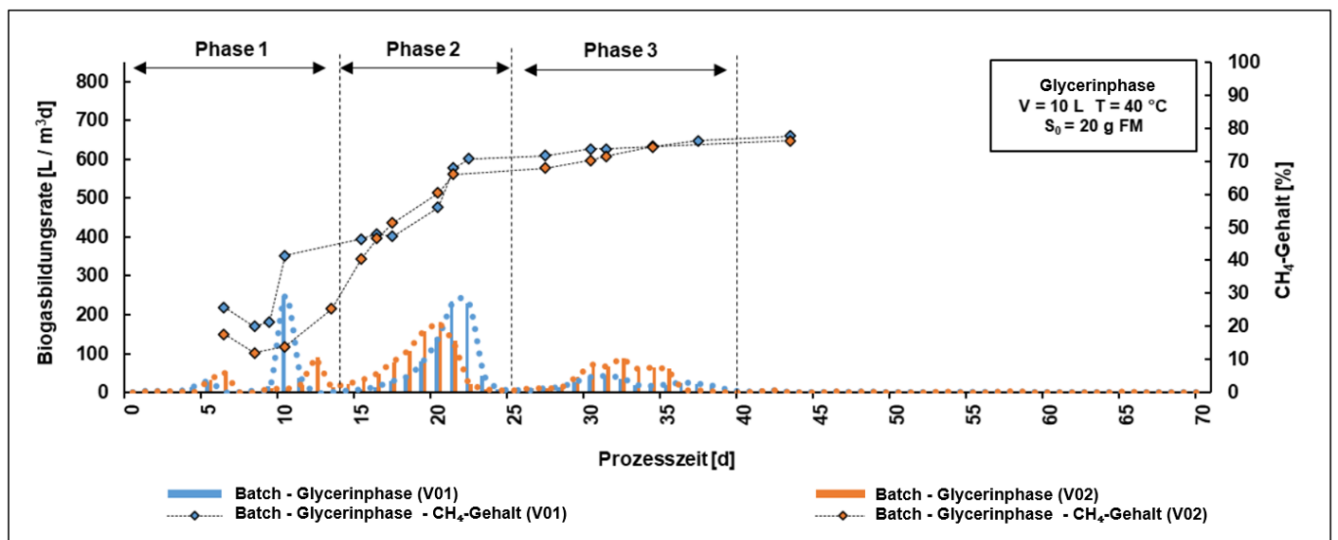


Abbildung 7: Biogasbildungsrate und Gasqualität - Batch - Glycerinphase

In **Tabelle 10** sind die ermittelten Leistungsparameter der durchgeführten Batch-Versuche (Doppelbestimmung) zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 10: Leistungsparameter der Batch-Versuche Seifenlauge 1 / Glycerinphase

Leistungsparameter	Batch – Seifenlauge 1 (V01/V02)	Batch – Glycerinphase (V01/V02)
Biogasausbeute [L/kg] (Bezug Frischmasse)	146 ± 12,0	768 ± 28,0
Methanausbeute [L/kg] (Bezug Frischmasse)	91 ± 5,5	411 ± 14,5
Wirkungsgrad [%] (CSB basiert)	81 ± 4,9	73 ± 2,6

Innerhalb der durchgeführten Batch-Versuche wurden nach einmaliger Zugabe Substrat-Abbauzeiten von rund 40 – 50 Tagen ermittelt (siehe **Abbildung 6** und **Abbildung 7**). Im kontinuierlichen Betrieb muss deshalb von einer langen Reaktionszeit auf substratbedingte Prozessstörungen ausgegangen werden (insbesondere Überlast).

Ziel der weiteren Fed-Batch-Versuche lag deshalb in einer ersten Abschätzung der Systemstabilität unter kontinuierlicher Substratzuführung. Die genutzten Betriebsparameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Als Substrate wurden Seifenlauge 1 (SW1) und Glycerinphase (RGly) eingesetzt. Aufgrund der Raumbelastungsdefinition über den Frischmasseanteil der Substrate wurde für SW1 eine Raumbelastung von 1 g/Ld (Wasseranteil: 75 (w/w %), für Glycerinphase 0,1 g/Ld (Wasseranteil: 1,58 (w/w %) gewählt.

Tabelle 11: Betriebsparameter der Fed-Batch-Versuche

Betriebsparameter	Fed-Batch - Glycerinphase / Seifenlauge 1
Inokulum	Faulschlamm - kommunale Kläranlage
Substrat	Glycerinphase (RGly) / Seifenlauge 1 (SW1)
Temperatur [°C]	40
Fermentervolumen [L]	5
Raumbelastung [g/Ld] (Bezug Frischmasse)	0,1 (RGly) / 1,0 (SW1)

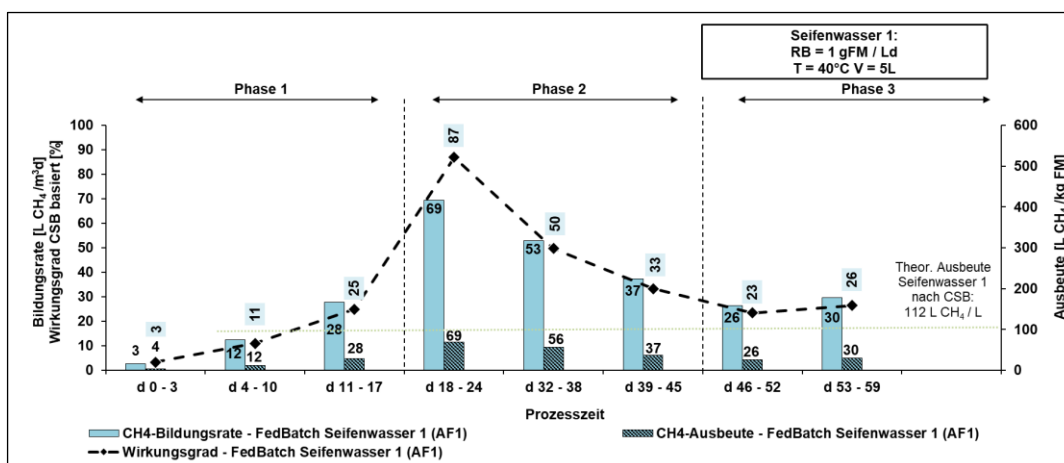


Abbildung 8: Methanbildungsrate/-ausbeute, Wirkungsgrad (CSB) – Fed-Batch – Seifenlauge 1

In **Abbildung 8** und **Abbildung 9** sind neben dem CSB-basierten Wirkungsgrad die wöchentlichen Methanbildungsraten und -ausbeuten der Substrate Seifenlauge 1 und Glycerinphase dargestellt. Auch hier konnte ein 3-phases Gärverhalten beobachtet werden. Phase 1 (Prozesstag 0 – 17) war

sowohl beim Einsatz von Seifenlauge 1 als auch Glycerinphase geprägt von geringer Biogasbildungsrate und Methanqualitäten von ca. 30 Vol.-%. Zwischen Prozesstag 18 bis 45 (SW1; RGly Phase 2) wurden maximale Methanbildungsraten und -ausbeuten erzielt. Der mittlere Methangehalt betrug 58,6 (SW1) bzw. 55,2 Vol.-% (RGly). Ab Prozesstag 46 konnte in beiden Gärversuchen ein Gleichgewichtszustand beobachtet werden. Sowohl Methanausbeute als auch -bildungsrate stabilisierten sich auf niedrigem Niveau. Die Methanqualitäten betrugen 65,67 (SW 1) bzw. 58,8 Vol.-% (RGly).

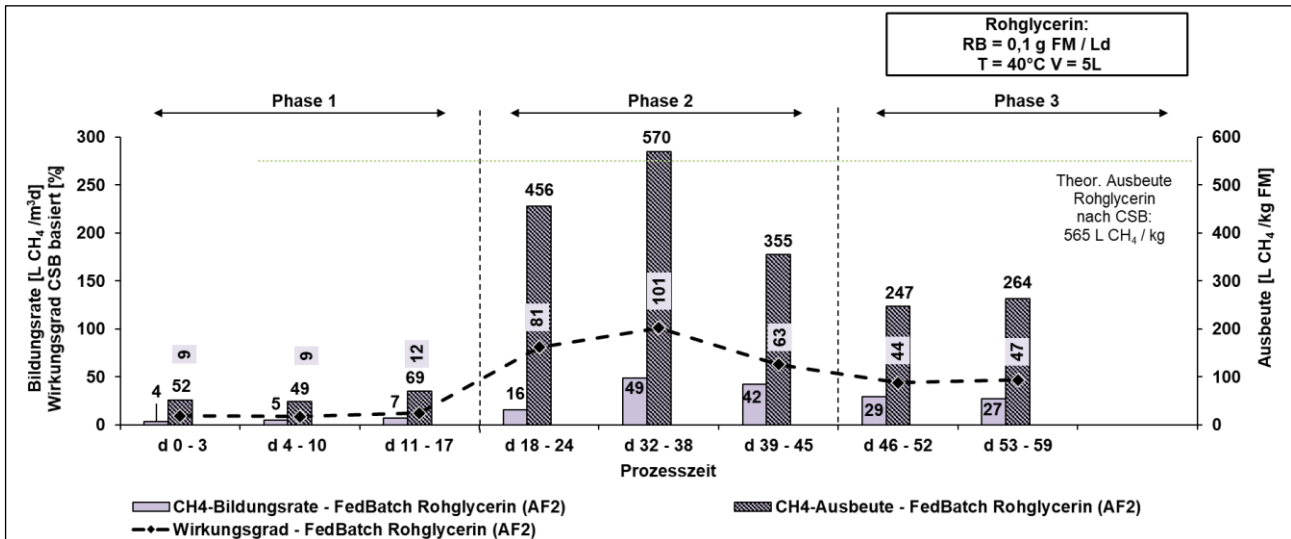


Abbildung 9: Methanbildungsrate/-ausbeute, Wirkungsgrad (CSB) – Fed-Batch – Glycerinphase

Die innerhalb der Fed-Batch-Versuche ermittelten Leistungsparameter im Gleichgewichtszustand (Phase 3) sind in **Tabelle 12** zusammengefasst. Der geringe Wirkungsgrad von 25 % (SW 1) bzw. 45 % (RGly) in der Phase 3 kann durch die auffällige Schaumbildung und dem damit verbundenem Aufschwimmen der Substrate im Verlauf der Fermentationen begründet werden (siehe **Abbildung 10**). Mit silikonbasierten Entschäumern kann dem entgegengewirkt werden.

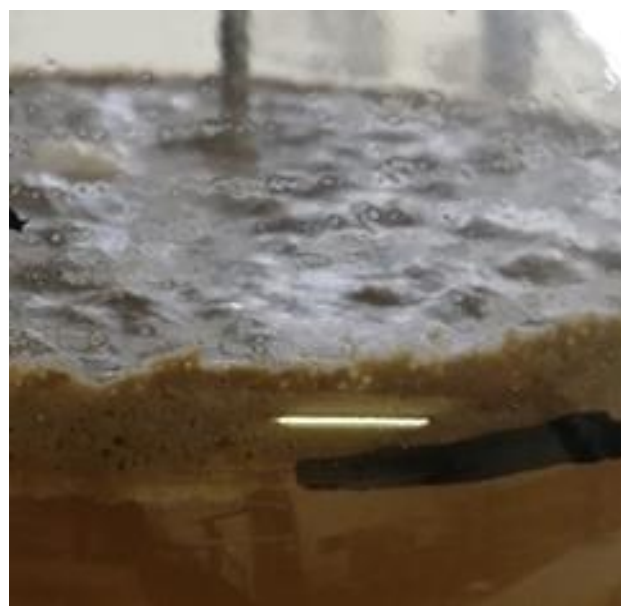


Abbildung 10: Schaumbildung – Fed-Batch (links: Glycerinphase; rechts: Seifenlauge 1)

Tabelle 12: Leistungsparameter Fed-Batch-Versuche Seifenlauge 1 / Glycerinphase

Leistungsparameter (steady state / Phase 3)	Fed-Batch – Seifenlauge 1	Fed-Batch – Glycerinphase
Methanbildungsrate [L/m ³ d]	28 ± 1,71	28 ± 1,24
Methanausbeute [L/kg] (Bezug Frischmasse)	28 ± 1,69	255 ± 8,3
Wirkungsgrad [%] (CSB basiert)	25 ± 1,51	45,2 ± 1,5

Im Vergleich zum bestehenden einstufigen Biogasprozess am Standort „Biowerk Sohland“ bietet die besonders die aktuell ermittelte Biogasbildungsrate aus den Laborversuchen noch Optimierungspotenzial. Die hierfür nötige Prozessrobustheit könnte z.B. über Zugabe von Makro- und Mikrospurenelementen verbessert werden. Mögliche Anpassungen des Prozessregimes unter Berücksichtigung der Besonderheiten bei der biogenen Wasserstoffherzeugung ist Inhalt der nächsten Arbeiten.

Die Systemstabilität wird anhand der durchgeführten Flüssigphasenanalytik beurteilt (siehe Tabelle 13). Der Glycerinphasenversuch zeigte unter den gewählten Betriebsparametern ein stabiles Prozessverhalten. Sowohl pH-Wert, FOS/TAC-Verhältnis als auch Ammonium-Stickstoff- und ortho-Phosphatkonzentrationen der Flüssigphase zeigten keine Auffälligkeiten.

Während der Vergärung von Seifenlauge 1 konnten hingegen in den Prozesstagen 52 bis 59 Anzeichen eines gestörten Biogasbildungsprozesses beobachtet werden. Die Flüssigphasenanalytik deutete auf eine beginnende Versäuerung (Störung der Methanogenese) hin. Sowohl pH-Wert als auch FOS/TAC-Verhältnis lagen signifikant außerhalb des optimalen Bereichs (pH 7; F/T 0,3 – 0,7). Somit kann von einer Überlast des Prozesses unter kontinuierlicher Substratzugabe von 1 g/Ld ausgegangen werden.

Tabelle 13: Flüssigphasenanalytik Fed-Batch Seifenlauge 1 / Glycerinphase

Flüssigphasenanalytik (steady state/ Phase 3)	Fed-Batch – Seifenlauge 1	Fed-Batch – Glycerinphase
pH-Wert [-]	5,91 ± 0,05 (instabil / fallend)	7,1 ± 0,03 (7,14 / 7,07)
FOS/TAC [-]	3,61 ± 0,15 (instabil / steigend)	0,54 ± 0,03 (0,51 / 0,57)
PO ₄ -P [mg/L]	166	140
NH ₄ -N [mg/L]	733	794

Für die aktive Wasserstoffanreicherung im Biogas ist eine erfolgreiche Inhibierung der Methanbildung essenziell. Diese kann u.a. durch Vermeidung der Fermentationstemperatur oder des im Digestat vorliegendem pH-Wertes aus dem für die Methanbildung optimalen Bereiches erfolgen (pH 7; T ≈ 40°C). Der pH-Wert wurde hier passiv über die Substratzuführung angepasst. Die hierfür angestrebte Prozessüberlastung führt zu Säureakkumulation und somit langfristig zu einer pH-Wert-Senkung. Aufgrund der ermittelten Ergebnisse unter Nutzung von Seifenlauge der Charge 1 (SW 1; siehe ZB 2) wurden für den initialen Versuch zur Wasserstoffstufenauslegung die Raumbelastung von 1 g SW1/Ld auf 2 g SW3/Ld verdoppelt und die Fermentertemperatur um 10 K auf 30 °C gesenkt. Alle sonstigen Parameter wurden unverändert übernommen (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: initiale Betriebsparameter zur Wasserstoffstufenauslegung - FedBatch

Parameter	Wert
Inokulum	Faulschlamm – kommunale Kläranlage
Substrat	Seifenlauge Charge 3 (19.07.21; BioWerk Sohlund GmbH)
Fermentervolumen [L]	5
Raumbelastung [g SW3/Ld]	2,0
Fermentertemperatur [°C]	30
Maximale Bildungsrate [L/m ³ d]	219,6 / 325,8 (CH ₄ / Biogas)

Die aufgenommenen Leistungsparameter des initialen Versuches zur Wasserstoffstufenauslegung sind in Abbildung 11 zusammengefasst. Das ermittelte Leistungsparameterprofil zeigt deutliche Übereinstimmungen zu den ermittelten Daten aus ZB 2. Lediglich die Methanbildungsrate erhöht sich um den Faktor 2 auf 152 L/m³d, was auf die Raumbelastungssteigerung von 1 g SW1/Ld (ZB 2) auf 2 g SW3/Ld rückgeführt wird. Der maximale Wirkungsgrad wird zwischen Prozesstag 12 und 19 erreicht (78 %). Die deutliche Reduktion um 9 % im Vergleich zum durchgeführten Vorversuch aus ZB 2 wird auf die Herabsenkung der Fermentationstemperatur um 10 K rückgeführt und wäre somit kinetisch bedingt.

Das gebildete Biogas weist ab Prozesstag 28 konstante Zusammensetzung von 68 % CH₄ und 32 % CO₂ auf (Abbildung 12). Auch diese Beobachtung entspricht dem bereits durchgeführten Vorversuch mit Seifenlauge der Charge 1 unter geringerer Raumbelastung (66 % CH₄; 34 % CO₂). Somit konnten im Zuge der Erhöhung der Raumbelastung und der Reduktion der Fermentertemperatur keinerlei Effekte auf die Biogasqualität nachgewiesen werden. Zu keinem Versuchszeitpunkt konnte Wasserstoff im Produktgas detektiert werden.

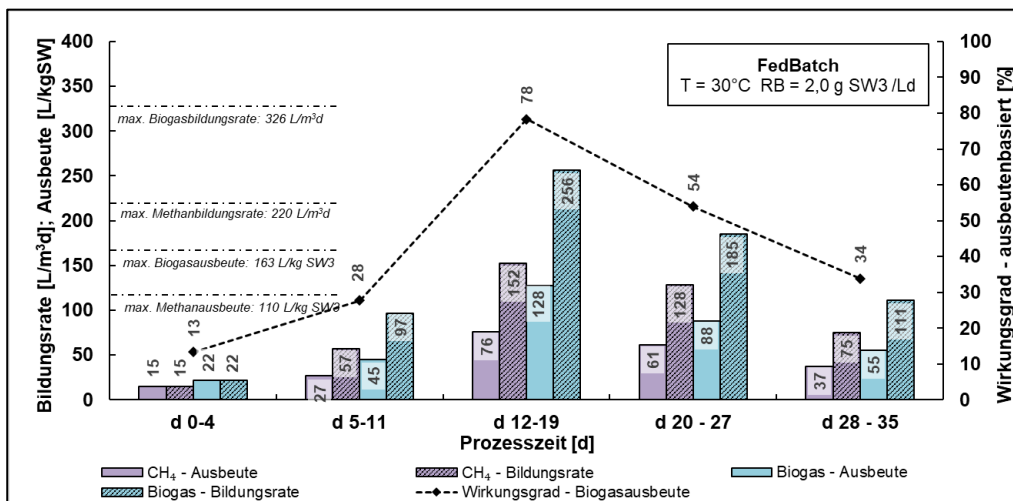


Abbildung 11: Leistungsparameter, initialer Versuch zur Wasserstoffstufenauslegung

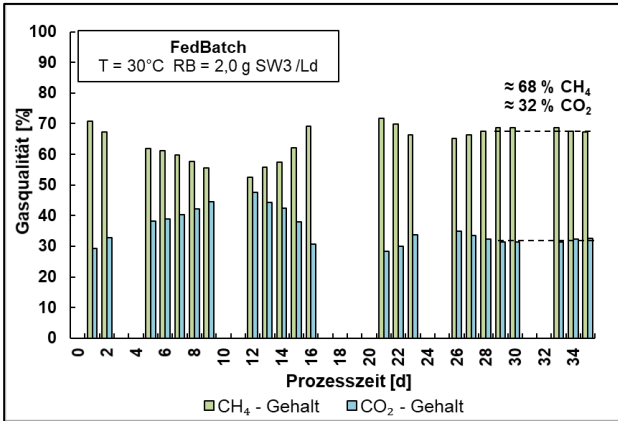


Abbildung 12: Gasqualität über Prozesszeit, initiale Betriebsparameter zur Wasserstoffstufenauslegung

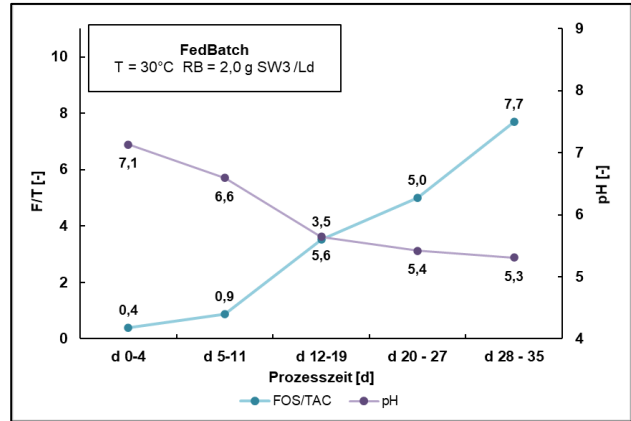


Abbildung 13: pH-/ FOS/TAC-Verlauf, initiale Betriebsparameter zur Wasserstoffstufenauslegung

Ursachen für die unzureichende Inhibierung der Methanbildung können durch Interpretation der Ergebnisse der Flüssigphasenanalytik gefunden werden. In Abbildung 13 sind die wöchentlich gemittelten pH- und FOS/TAC-Verläufe über der Prozesszeit dargestellt. Über den gesamten Zeitraum erfolgt eine stetige Versäuerung des Digestates (Versuchsstart: pH 7,1; Versuchsende: pH 5,3). Die FOS/TAC-Entwicklung deutet ab Prozesstag 12 auf einen zunehmend gestörten Biogasbildungsprozess hin (Tag 12-19: FOS/TAC 3,5; Prozessende: FOS/TAC 7,7). Sowohl die pH-Wert-Entwicklung als auch der Verlauf des FOS/TAC-Verhältnisses zeigen deutliche Versäuerung innerhalb der Flüssigphase auf, was zunächst gegen die beobachteten hohen Methanqualitäten von 66 % spricht.

Um einen tieferen Einblick in das vorliegende Gärverhalten zu erhalten, wurden weiterhin VOA-Spektren aufgenommen (Abbildung 14). Die Gesamtsäurekonzentration steigt über die Versuchsdauer kontinuierlich von ≈ 20 auf 880 mg/L an und spiegelt somit den ermittelten pH-Wertverlauf wieder.

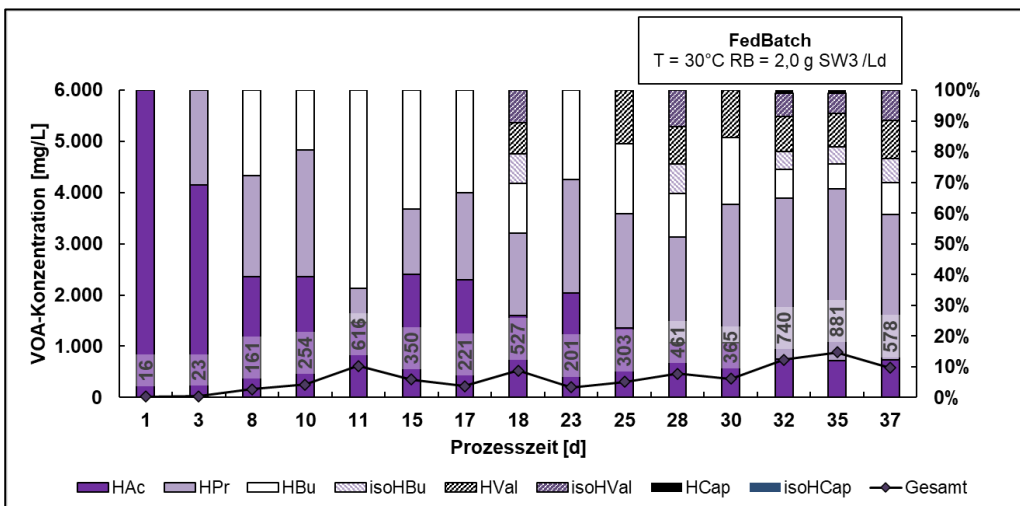


Abbildung 14: VOA-Spektrum über Prozesszeit, initiale Betriebsparameter zur Wasserstoffstufenauslegung

Innerhalb der ersten 17 Prozesstage stellen Essig-, Butter- und Propionsäure die Hauptkomponenten im Säurespektrum dar. Mit steigender Prozessdauer reduziert sich der Anteil an Essigsäure zunehmend und eine Verschiebung zu kohlenstoffreicheren VOAs konnte nachgewiesen werden. Den

Hauptanteil nimmt hierbei Propionsäure ein. Die glycerinbasierte anaerobe Propion-säurebiosynthese läuft unter Wasserstoffverbrauch ab und ist kein direkt verwertbares Edukt der Methanbildung. Das vermehrte Auftreten der Propionsäuregärung stellt somit einen sowohl für den Methan- als auch den Wasserstoffbildungsprozess (energetisch) ungeeigneten Abbauweg dar. Die ansteigende Propionsäurekonzentration im Digestat ist demzufolge eine der Ursachen der mit steigender Prozessdauer auftretenden Wirkungsgradreduktion (Vergleich Abbildung 11 und Abbildung 14).

Um einen Zusammenhang zwischen Prozessverhalten und Substratumsatz herstellen zu können, wurden der Methanol- und Glycerinrückhalt in der Flüssigphase untersucht (Abbildung 15). Es zeigt sich eine deutliche, linear ansteigende Akkumulation an Methanol im Fermenter (Konzentration zu Versuchsende: ≈ 9 g/L). Der unverdaute Glycerinrestgehalt bewegt sich auf weit geringerem Niveau (2,4 g/L). Aufgrund der Schaumbildung über die gesamte Versuchsdauer (Abbildung 16) muss jedoch davon ausgegangen werden, dass insbesondere unter niedrigen Fermentationstemperaturen (hier: 30 °C) ein Glycerinrückhalt im Schaum erfolgte. Weiterhin wurde mit Prozesstag 11 beginnend die Bildung von 1,3-Propandiol beobachtet (≈ 900 mg/L). Die Biosynthese von 1,3-Propandiol ist ausschließlich auf den Glycerinabbau zurückzuführen. Die 1,3-Propandiolsynthese erfolgt unter Wasserstoffverbrauch und stellt eine Kohlenstoffsenke dar, was sich negativ auf Gasqualität und Wirkungsgrad der Wasserstoffstufe auswirkt.

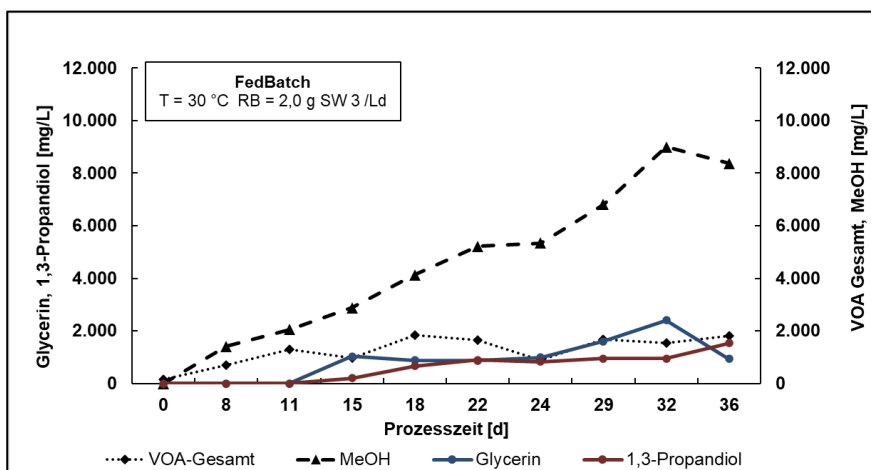


Abbildung 16: Schaumbildung

Abbildung 15: Methanol-, Glycerin-, 1,3-Propandiol-, VOA-Gesamtkonzentration, initiale Betriebsparameter für Wasserstoffstufenauslegung

Zusammenfassend konnte unter Anwendung des initialen Betriebsparametersets keine Wasserstoffbildung induziert werden. Auf Basis der ermittelten Versuchsergebnisse (insbesondere der Gasqualitäten) muss somit sowohl von mangelnder Inhibierung der Methanbildung als auch von für die Wasserstoffbildung unvorteilhaften Gärungsarten ausgegangen werden. Um diese Effekte abzuschwächen, wurde im nachfolgenden Versuch „Betriebsparameteranpassung 01“ die Raumbelastung erneut verdoppelt. Das zugehörige, angepasste Betriebsparameterset ist Tabelle 15 zu entnehmen.

In Abb. 8 sind die ermittelten Leistungsparameter in Folge der Betriebsparameteranpassung 01 abgebildet. Die grundlegenden Verläufe entsprechen den Ergebnissen des initialen Vorversuchs zur Wasserstoffstufenauslegung. Die maximale Methanausbeute und -bildungsrate werden zwischen Prozesstag 20 und 27 erreicht (74 L/kg SW3 / 295 L/m³d). Die Steigerung der Methanbildungsrate im Vergleich zum initialen Versuch kann auch hier auf die Verdoppelung der Raumbelastung von 2,0 auf 4,0 g SW3/Ld zurückgeführt (Vergleich: 152 L/m³d zu 295 L/m³d; \approx Faktor 2).

Der maximale Wirkungsgrad beträgt 68 %. Übereinstimmungen zum initialen Versuch zur Wasserstoffstufenauslegung zeigten sich auch in den ermittelten Gasqualitäten (siehe Abbildung 17). Ab Prozesstag 32 wurden konstante Methanqualitäten von 69 % (CO₂: 31 %) beobachtet. Es wurde zu keinem Zeitpunkt Wasserstoff im Biogas detektiert.

Tabelle 15: Betriebsparameteranpassung 01 zur Wasserstoffstufenauslegung - FedBatch

Parameter	Wert
Inokulum	Faulschlamm – kommunale Kläranlage
Substrat	Seifenlauge Charge 3 (19.07.21; BioWerk Sohland GmbH)
Fermentervolumen [L]	5
Raumbelastung [g SW3/Ld]	4,0
Fermentertemperatur [°C]	30
Maximale Bildungsrate [L/m ³ d]	439,2 / 651,6 (CH ₄ / Biogas)

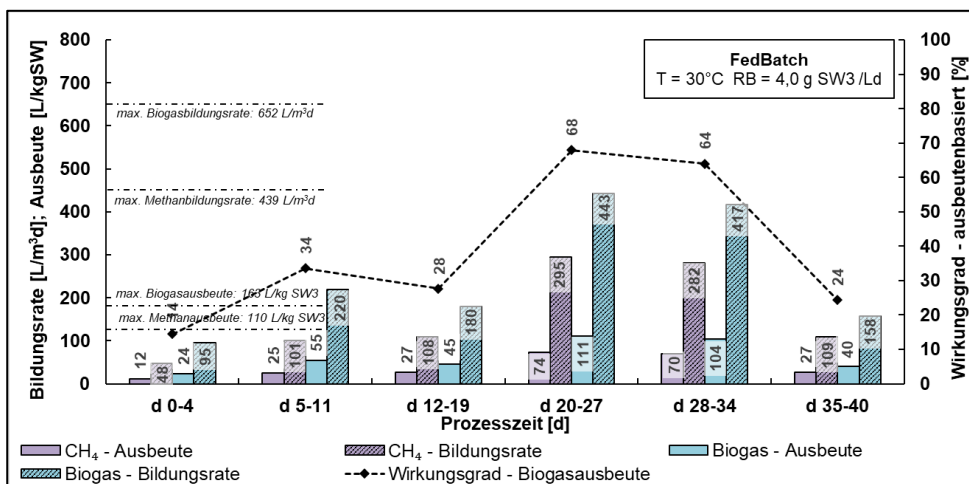


Abbildung 17: Leistungsparameter, Betriebsparameteranpassung 01 zur Wasserstoffstufenauslegung

Die Ursachen für die fehlende Wasserstoffbildung wurden auch hier mittels Flüssigphasenanalytik untersucht. In Abbildung 19 sind die pH-Wert- und FOS/TAC-Verläufe über die gesamte Prozesszeit zusammengefasst dargestellt. Es kann ein deutlicher pH-Wert-Abfall über die Versuchszeit nachgewiesen werden (Versuchsstart: 7,0; Versuchsende: 5,0). Das FOS/TAC-Verhältnis steigt von 0,7 auf 29,6 an. Die Verdoppelung der Raumbelastung zeigt jedoch keinen Einfluss auf die grundlegenden Verläufe der beiden Parameter (Vergleich Abbildung 13 und Abbildung 19).

In Abbildung 20 ist das Spektrum und die Gesamtkonzentration der gebildeten organischen Säuren (VOA) in Abhängigkeit der Prozesszeit dargestellt. Die Gesamtsäurekonzentration steigt von Prozessbeginn (44 mg/L) kontinuierlich auf 5,9 g/L an. Über den gesamten Versuchszeitraum konnten hauptsächlich Essig- und Propionsäure im Digestat nachgewiesen werden. Innerhalb der ersten 22 Prozesstage beträgt das Verhältnis zwischen Propionsäure und Essigsäure ≈ 2:1. Im weiteren Verlauf des Versuches reduziert sich der Essigsäureanteil stetig (d42: Propionsäure zu Essigsäure 20:1). Im Vergleich zum initialen Versuch zur Wasserstoffstufenauslegung wurde die Gesamtkonzentration an VOA signifikant erhöht (initiale Betriebsparameter: 880 mg/L; Anpassung 01: 5.900 mg/L). Der hohe Propionsäureanteil bewirkt auch hier (neben weiteren Ursachen) eine Wirkungsgradreduktion mit steigender Versuchsdauer. Grundlegend wird die signifikante Erhöhung der VOA-Gesamtkonzentration für den Wasserstoffbildungsprozess als positiv bewertet. Aufgrund des hohen Propionsäureanteils und der daran gebundenen Wasserstoffreduktion muss erneut eine Verschiebung der Gärungsart (bevorzugt Essigsäuregärung) über eine Parameteranpassung erfolgen.

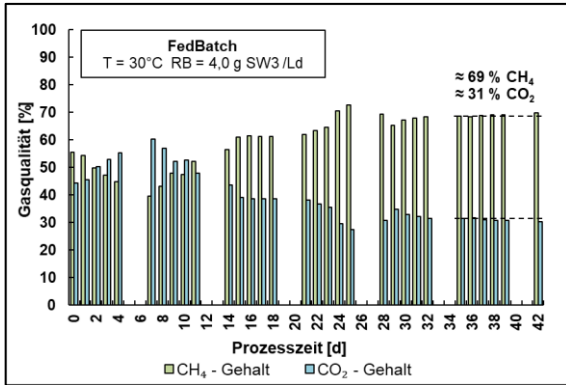


Abbildung 18: Gasqualität über Prozesszeit, Betriebsparameteranpassung 01 zur Wasserstoffstufenauslegung

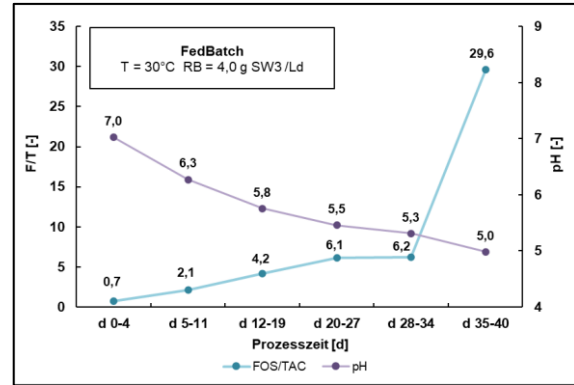


Abbildung 19: pH-/FOS/TAC-Verlauf, Betriebsparameteranpassung 01 zur Wasserstoffstufenauslegung

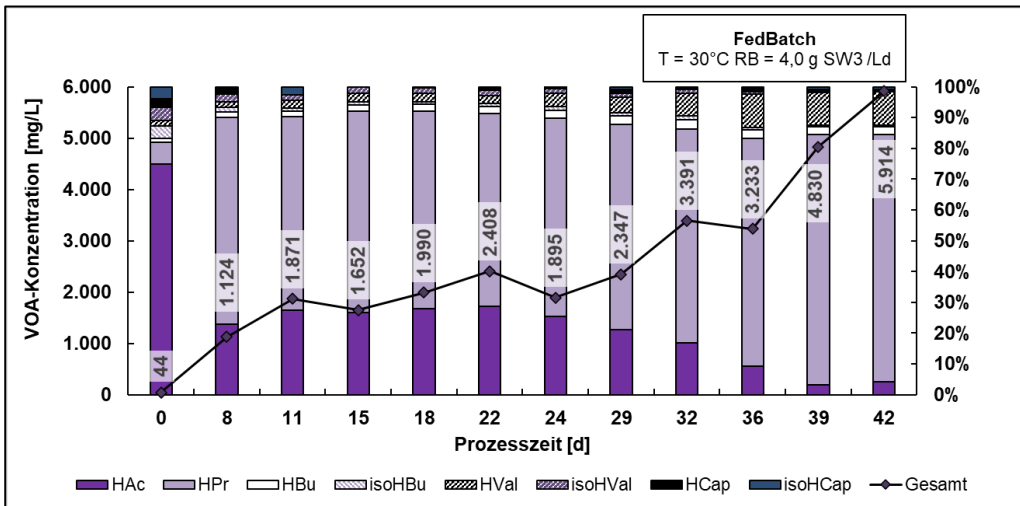


Abbildung 20: VOA-Spektrum über Prozesszeit, Betriebsparameteranpassung 01 zur Wasserstoffstufenauslegung

Weiterhin wurden zur Charakterisierung des Substratabbaus die Methanol-, Glycerin-, 1,3-Propandiol- und VOA-Gesamtkonzentration im Digestat bestimmt (Abbildung 21). Auffällig gegenüber der steigenden Methanolakkumulation des initialen Fed-Batchversuches zur Wasserstoffstufenauslegung wurde hier unter erhöhter Raumbelastung eine konstante Methanolkonzentration im Digestat beobachtet (≈ 4 g/L MeOH). Ab Prozesstag 8 wird der Hauptanteil des über das Substrat eingespeisten Methanols vollständig verstoffwechselt. Auch die ermittelte Glycerinkonzentration wies Konstanz auf (≈ 900 mg/L), bewegt sich jedoch gegenüber dem Initialversuch auf geringerem Niveau (Init.: $\approx 2,4$ g/L). Die 1,3-Propandiolkonzentration erhöht sich gegenüber dem Vorversuch von 900 mg/L auf 1,5 g/L. Die Gesamtsäurekonzentration wurde gesteigert (880 mg/L auf 5,9 g/L). Die Ergebnisse weisen auf einen, mit erhöhter Raumbelastung gesteigerten Substratumsatz hin. Insbesondere die Erhöhung der residualen 1,3-Propandiolkonzentration wird auf einen verstärkten Glycerinabbau zurückgeführt. 1,3-Propandiol stellt sowohl eine Wasserstoff- als auch Kohlenstoffsenke im Abbauprozess dar, weshalb innerhalb der folgenden Parameteranpassung eine Senkung der 1,3-Propandiolkonzentration als Ziel festgelegt wurde. Aufgrund der starken Schaumbildung im Fermenter muss von einer geminderten Substratverfügbarkeit innerhalb der Flüssigphase ausgegangen werden (Abbildung 22).

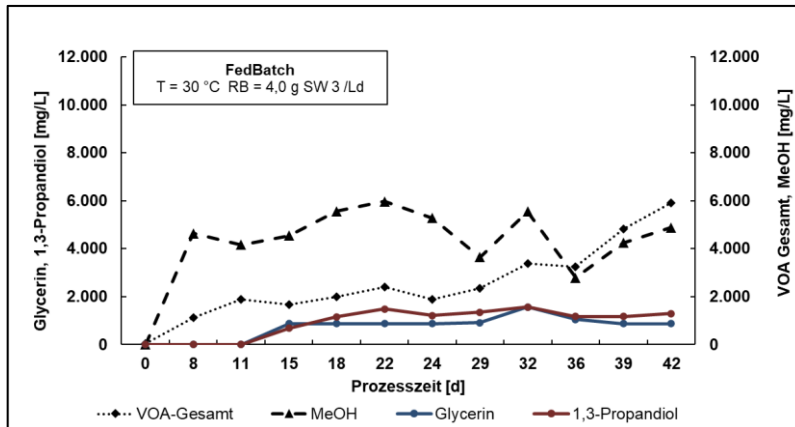


Abbildung 21: Methanol-, Glycerin-, 1,3-Propanediol-, VOA-Gesamtkonzentration, Betriebsparameteranpassung 01 zur Wasserstoffstufenauslegung



Abbildung 22: Schaumbildung

Die Versuchsergebnisse unter Betriebsparameter-Set 01 zeigen, dass mit Erhöhung der Raumbelastung von 2,0 auf 4,0 g SW3/Ld sowohl der pH-Wert gesenkt, die VOA-Gesamtkonzentration und der Substratumsatz gesteigert werden kann. Im erzeugten Biogas wurde erneut kein Wasserstoff nachgewiesen. Die Ursache wird in der vorwiegend ablaufenden Propionsäuregärung und 1,3-Propanediolbildung gesehen. Aufgrund dessen wurde im Folgeversuch zusätzlich zur Erhöhung der Raumbelastung auf 5,5 g SW3/Ld die Fermentertemperatur von 30 °C auf 80 °C angehoben. Ziel war die Reduktion der Propionsäure- und 1,3-Propanediol-Synthese idealerweise unter Induktion einer Essigsäuregärung. Weiterhin sollte die Schaumbildung im Fermenter reduziert werden. Die zugehörigen Betriebsparameter der Anpassung 02 sind in Tabelle 16 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 16: Betriebsparameteranpassung 02 zur Wasserstoffstufenauslegung – FedBatch

Parameter	Wert
Inokulum	Faulschlamm – kommunale Kläranlage
Substrat	Seifenlauge Charge 3 (19.07.21; BioWerk Sohland GmbH)
Fermentervolumen [L]	5
Raumbelastung [g SW3/Ld]	5,5
Fermentertemperatur [°C]	80
Maximale Bildungsrate [L/m ³ d]	603,9 / 895,95 (CH ₄ / Biogas)

Die ermittelten Leistungsparameter des durchgeführten FedBatch-Versuches „Betriebsparameteranpassung 02“ sind Abbildung 23 zu entnehmen. Auffällig sind die gegenüber den Vorversuchen unter 30 °C signifikant geringeren Biogasausbeuten und -bildungsraten. Gekoppelt daran konnte eine drastische Reduktion des Wirkungsgrades beobachtet werden (von 78 % bzw. 68 % auf 12 %; Vergleich Abbildung 11, Abb. 8 und Abb. 14). Ursache könnte in einer beginnenden thermischen Inhibition der biologischen Aktivität und/oder dem Austrag vom Methanolanteil des Substrats aus dem Fermenter liegen (Siedetemperatur 65 °C).

Der Verlauf der Biogasqualität ist Abbildung 24 zu entnehmen. Es konnte unten den getesteten Bedingungen erstmals eine Wasserstoffproduktion nachgewiesen werden. Die Gaszusammensetzung variiert jedoch im Zuge der Versuchsdauer. Die maximale Wasserstoffkonzentration wird zu Prozessstag 9 erreicht (4 % H₂ / 15,5 % CH₄ / 80,5 % CO₂). Mit steigender Prozessdauer nimmt der Wasserstoffanteil im Biogas erneut ab, weshalb der Versuch nach 22 Tagen vorzeitig beendet

wurde. Die Methankonzentration konnte signifikant reduziert werden (von 68 bis 69 % auf 15,5 %).

Die Analyse der Flüssigphase zeigte ebenfalls Abweichungen zu den Versuchen unter 30 °C Fermentertemperatur. Der pH-Wertverlauf bewegt sich stabil im Bereich von 7,8 bis 7,9 (Versuche unter 30 °C: pH stark fallend, Tag 12 – 19: 5,6 bzw. 5,8; Vergleich Abbildung 13, Abbildung 19, Abbildung 25). Der FOS/TAC-Wert steigt kontinuierlich von 0,6 auf 1,4 an, bewegt sich aber im Vergleich zu den Vorversuchen auf signifikant geringerem Level. Die Ursache wird hauptsächlich in der fehlenden Schaumbildung im Fermenter gesehen (Abbildung 27). Aufgrund der hohen Fermentertemperatur konnte insbesondere der Glycerinanteil der Seifenlauge vollständig in der Flüssigphase gelöst werden. Die basischen Eigenschaften der Seifenlauge (SW3: pH 10,5) bewirkten in Folge der hohen Raumbelastung von 5,5 g/Ld eine, dem Säureaufbau entgegengerichtete und stabilisierende Wirkung auf pH-Wert und FOS/TAC.

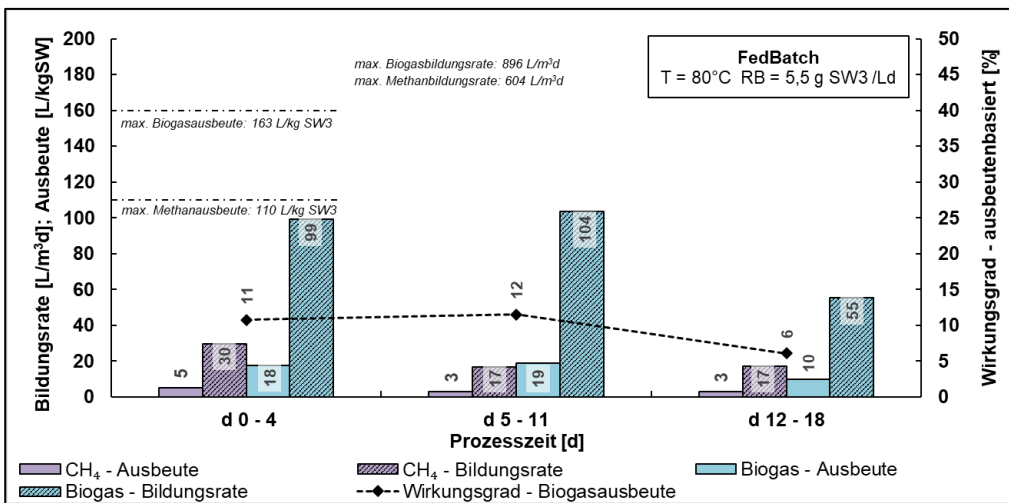


Abbildung 23: Leistungparameter, Betriebsparameteranpassung 02 zur Wasserstoffstufenauslegung

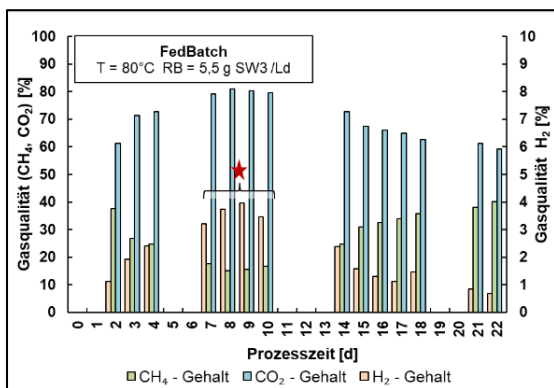


Abbildung 24: Gasqualität über Prozesszeit, Betriebsparameteranpassung 02 zur Wasserstoffstufenauslegung

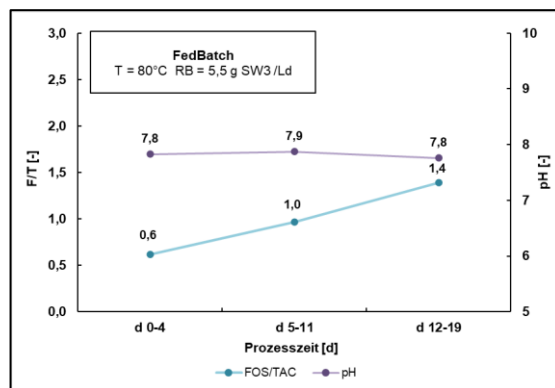


Abbildung 25: pH-/FOS/TAC-Verlauf, Betriebsparameteranpassung 02 zur Wasserstoffstufenauslegung

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der VOA-Analytik zusammengefasst abgebildet. Aufgrund der Vortemperierung des Inokulums auf 80 °C beträgt die Gesamtkonzentration an organischen Säuren vor Versuchsbeginn bereits 240 mg/L. Im Zuge der Substratzugabe wird eine kontinuierliche Zunahme bis zum Prozesstag 8 erreicht (≈ 1,8 g/L). Im weiteren Verlauf sinkt der Gesamtsäuregehalt im Digestat wieder auf ≈ 1,25 g/L. Hauptkomponenten im Säurespektrum stellen Essigsäure und Propionsäure dar. Innerhalb der ersten 10 Prozesstage beträgt das Verhältnis von Essig- zu

Propionsäure ca. 1:1. Mit fortschreitender Versuchsdauer nimmt der Essigsäureanteil zu (Tag 22: HAc zu HPr 5:1). Im Vergleich dazu wurde unter 30 °C Fermentertemperatur mit steigender Prozessdauer eine stetige Essigsäurereduktion unter Bildung von Propionsäure beobachtet. Auffällig ist die Korrelation zwischen maximaler Wasserstoffkonzentration im Biogas und maximaler VOA-Konzentration in der Flüssigphase zu Prozesstag 8/9.

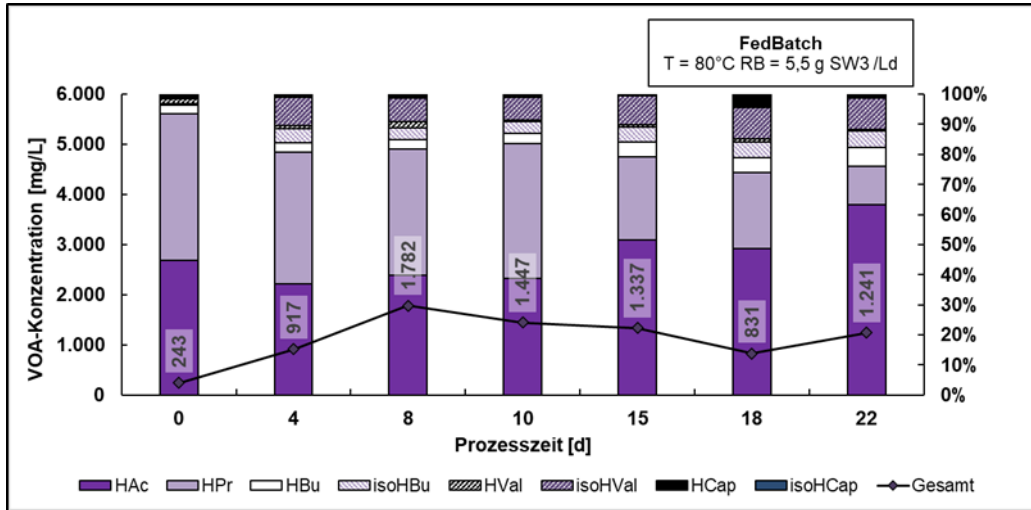


Abbildung 26: VOA-Spektrum über Prozesszeit, Betriebsparameteranpassung 02 zur Wasserstoffstufenauslegung

Die im Digestat verbliebenen Konzentrationen an Methanol und Glycerin sowie die Konzentrationen der Fermentationsprodukte (flüchtige organischen Säuren (VOA), 1,3-Propandiol) sind in Abbildung 27 dargestellt.

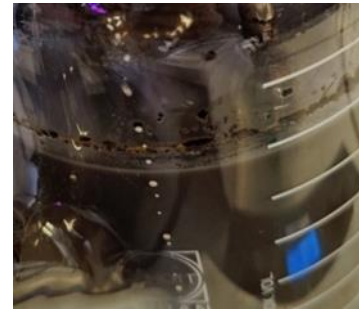
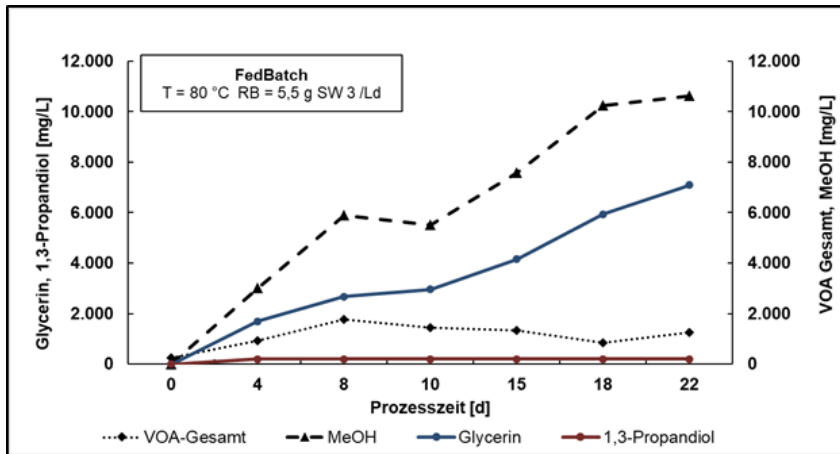


Abbildung 28: Schaumbildung (keine)

Abbildung 27: Methanol-, Glycerin-, 1,3-Propandiol-, VOA-Gesamt-konzentration, Betriebsparameteranpassung 02 zur Wasserstoffstufenauslegung

Über den gesamten Versuchszeitraum akkumulieren Methanol (max. 10,6 g/L) und Glycerin (max. 7,1 g/L) in der Flüssigphase. Gekoppelt an den beobachteten geringen Wirkungsgrad von maximal 10 % weist dies auf einen gehemmten Substratabbau hin. Die Konzentration der flüchtigen organischen Säuren (VOA) steigt bis zum Prozesstag 8 auf ca. 1,8 g/L an, reduziert sich jedoch mit steigender Versuchsdauer wieder. Es konnte zu keinem Zeitpunkt 1,3-Propandiol im Digestat

nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine ausschließliche Bildung von organischen Säuren in Folge des Abbaus von Glycerin.

Zwischenfazit zur Auslegung der Wasserstoff- und Methanstufe mittels FedBatch-Verfahren

Aus den durchgeführten Batch- und Fed-Batch-Versuchen können folgende prozessrelevante Erkenntnisse für das zweistufige Verfahren zur Biowasserstoffherzeugung aus Nebenprodukten der Biodieselproduktion (Seifenlauge, Glycerinphase) gewonnen werden:

1. Die stoffliche Zusammensetzung der Zielsubstrate Seifenlauge und Glycerinphase unterliegt prozessbedingten Schwankungen. Aufgrund des angestrebten Funktionsprinzips der biogenen Wasserstoffherzeugung (Anlagenbetrieb im biologischen Grenzbereich) muss die weitere Entwicklung des Verfahrens „BioMeth“ auf Prozessstabilität fokussiert sein.
2. Der anaerobe Abbau von Glycerinphase als auch Seifenlauge bildet ein 3-phasiges Gärprofil aus. Phase 1 ist gekennzeichnet durch geringe Biogasbildungsrate-, Ausbeuten und Methangehalte. In Phase 2 erreichen Methanbildungsrate und -ausbeuten ihr Maximum. Der Gleichgewichtszustand wird in Phase 3 erreicht. Die Gesamtdauer des Abbaus der eingesetzten Substrate beträgt zwischen 40 und 50 Tage.
3. Durch den 3-phasigen Verlauf der Fermentation (insbesondere Phase 1) muss mit einer verzögerten Prozessantwort (Dauer Phase 1: 10 – 15 Tage) auf Störungen (insbesondere Überlast) gerechnet werden.
4. Zur Sicherstellung der Stabilität des zyklischen zweistufigen Systems ist es notwendig innerhalb eines Zyklus, also ein Durchlauf von Wasserstoffstufe und Methanstufe, den vollständigen Substratabbau zu gewährleisten. Auf Basis der gewonnenen Daten wird eine Dauer von 50 Tagen als minimal notwendige hydraulische Verweilzeit des Gesamtprozesses definiert.
5. Eine maximale Methanbildungsrate ist ca. 30 Tage nach Substratzugabe zu erwarten (siehe Ergebnisse oben). Die Methan- und Wasserstoffbildungsrate stehen in direktem Zusammenhang. Demzufolge ist nach geeigneter Anpassung von Betriebs- und Prozessparametern, insbesondere pH-Wert und Fermentertemperatur, eine initiale hydraulische Wasserstoffstufen-Verweilzeit von 30 Tagen anzustreben.
6. Aufgrund der ermittelten Instabilität des mit Seifenlauge 1 geführten Fed-Batch-Versuches sollte eine Äquivalenzraumbelastung der Methanstufe bei Nutzung dieses Substrates unter 1 g/Ld liegen.

Es konnten im Zuge der FedBatch-Versuche zur Wasserstoffstufenauslegung folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- (1) 30 °C Fermentationstemperatur ist zur biologischen Wasserstoffsynthese aus Seifenlauge ungeeignet

Als Ursache werden der Anteil der Propionsäuregärung, die 1,3-Propandiolbildung und die unzureichende Inhibierung der Methansynthese vermutet. Weitere Beobachtungen aus den niedrigtemperierten Versuchen (30 °C) sind im folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- Schaumbildung im Fermenter mit Substratbindung in der Schaumphase (insb. Glycerin)
- Gasqualität: 68 – 69 % CH₄ und 31 – 32 % CO₂
- Prozesstag 15 – 20: maximaler Wirkungsgrad von 60 – 70 %, danach beginnende Prozesshemmung (vermutlich bedingt durch Propionsäureakkumulation)
- Substratabbau unter bevorzugter Bildung von Propionsäure
- Glycerinabbau unter der Bildung von 1,3-Propanediol

Aufgrund der erzielten Gasqualitäten ($\approx 70\%$ CH₄, Rest CO₂) wurde der niedrigtemperierterer Ansatz zur Methanstufendefinition ausgewählt. Aus den ermittelten Versuchsergebnissen konnten somit die folgenden Randbedingungen für die Methanstufenauslegung unter der Nutzung von Seifenlauge als Substrat ermittelt werden:

- ✓ Fermentertemperatur: 30 – 40 °C
- ✓ Raumbelastung < 1 g SW /Ld
- ✓ Optimale Verweilzeit > 30 Tage
- ✓ pH_{CH4-Stufe} < pH_{H₂-Stufe}

Die optimale Verweilzeit orientiert sich hierbei am Zeitpunkt des ermittelten maximalen Wirkungsgrades der Versuchsreihen unter 30 °C Fermentationstemperatur (siehe Abbildung 11 und Abb 8). Weiterhin lässt sich auf Grund der Variation der untersuchten Raumbelastungen von einer hohen Stabilität der Methanstufe im angestrebten zweistufigen Verfahren unter den oben genannten Bedingungen ausgehen.

- (2) 80 °C Fermentationstemperatur ist zur biologischen Wasserstoffsynthese aus Seifenlauge grundlegend geeignet

Hauptursachen dafür werden in der vorwiegend ablaufenden Essigsäuregärung unter starker Reduktion der Propionsäurebildung und der thermischen Inhibition der Methanogenese gesehen. Weitere Schlussfolgerungen aus dem durchgeführten FedBatch-Versuch unter 80 °C sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- keine Schaumbildung im Fermenter (vollständiger Substrateintrag in Flüssigphase)
- Gasqualität: 4 % H₂, 15,5 % CH₄, 80,5 % CO₂ (Prozesstag 9)
- Prozesstag 7 – 10: maximaler Wirkungsgrad 10 % (allgemein vermutlich thermische Hemmung der biologischen Aktivität)
- Substratabbau unter bevorzugter Bildung von Essigsäure
- keine 1,3-Propanediolbildung bei Glycerinabbau
- Methanolakkumulation im Fermenter
- Glycerinakkumulation im Fermenter

Aus den ermittelten Versuchsergebnissen konnten die folgenden Randbedingungen zur Auslegung der Wasserstoffstufe unter Nutzung von Seifenlauge als Substrat ermittelt werden:

- ✓ Fermentertemperatur: 80 °C
- ✓ Raumbelastung $\geq 5,5$ g SW/Ld
- ✓ Initiale Verweilzeit 10 d
- ✓ pH ≈ 7

Der Methananteil im Biogas konnte durch die Erhöhung der Fermentertemperatur signifikant reduziert werden (von ≈ 70 auf 15,5 %). Zur vollständigen Inhibierung der Methanogenese wird in

den semikontinuierlichen Folgeversuchen die Integration einer thermischen Denaturierungsstufe angestrebt.

2.1.3.3 Anwendung und Optimierung des zweistufigen Biogasprozesses

Untersuchung von Modelsubstraten

Abbildung 29 zeigt die zweistufige Laborbiogasanlage mit kontinuierlicher Umwälzung und Substratzugabe. Zunächst wurde sie mit dem Standardsubstrat Saccharose angefahren und anschließend mit Reinglycerin (ReGly.) als Co-Substrat zur Saccharose. Später wurde sie ausschließlich mit Reinglycerin beschickt, um ein Grundsetup für die nachfolgenden Versuche zu erarbeiten. Hierfür wurden auf Basis von Erfahrungen am DBI zur biogenen Wasserstoffherzeugung verschiedene Betriebsparameter in einem Screening getestet (siehe Tabelle 17). In Tabelle 18 werden die durchgeführten Versuche hinsichtlich der erreichten Leistungsparameter verglichen.

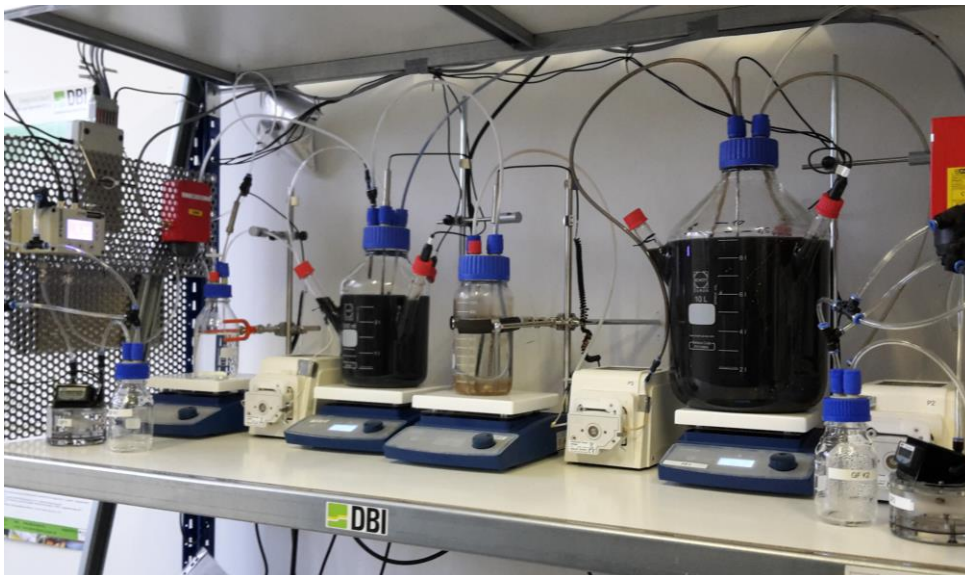


Abbildung 29: Kontinuierliches Experiment zur biogenen Wasserstoffherzeugung mit Saccharose

Tabelle 17: Variierte Betriebsparameter zur Erarbeitung eines Grundsetups

Versuch	1	2	3	4
Substrat	Sacch.	ReGly. / Sacch. (50/50)	ReGly.	ReGly.
BR [g/L·d]	3,5	3,5	3,5	10
HRT [d]	2,5	2,5	-	2,5
Fahrweise	Konti.	Konti. + Fed-Batch	Fed-Batch	Konti.
Temperatur Wasserstoffstufe [°C]	80	80	40	40

Nach dem erfolgreichen Anfahren der zweistufigen Anlage mit Saccharose (Versuch 1) konnte in Versuch 2 mit dem Co-Substrat Reinglycerin eine kontinuierliche Wasserstoffproduktion eingestellt werden. Aufgrund der zunächst niedrigen Wasserstoffausbeuten erfolgte ein Fed-Batchbetrieb zur gezielten Einsäuerung der Wasserstoffstufe mit dem Effekt einer deutlich höheren H₂-Ausbeute. Bei Versuch 3 wurde die Temperatur in der Wasserstoffstufe auf 40 °C gesenkt und diese mit neuem

Faulschlamm beimpft. Im anschließenden Fed-Batchbetrieb wurde eine kurzzeitige starke Wasserstoffproduktion festgestellt. Anschließend wurden in Versuch 4 die Betriebsparameter für den kontinuierlichen Betrieb mit Reinglycerin angepasst. Bisher war es nicht möglich die Wasserstoffproduktion während des Fed-Batch-Versuches auf den kontinuierlichen Betrieb zu übertragen. Der Versuch 3 in Fed-Batch-Fahrweise zeigt, dass aus Glycerin prinzipiell fermentativ Wasserstoff mit hohen Gehalten von bis zu 44 Vol.-% gebildet werden kann. Damit ist grundsätzlich ein hohes Potential der fermentativen Umsetzung von Glycerin zu biogenem Wasserstoff gegeben. Die weiteren Arbeiten zielen auf die Anpassung der Betriebsparameter zur Etablierung eines stabilen Prozessregimes zur kontinuierlichen Produktion von Biowasserstoff und zur Verbesserung der Leistungsparameter.

Tabelle 18: Vergleich der Leistungsparameter

Versuch		1	2	3	4
Substrat		Sacch.	ReGly. /Sacch.50/50 (Tag 80-83)	ReGly. (Tag 93-95)	ReGly. (Tag 102)
Fahrweise		Konti.	Konti.	Fed-Batch	Konti.
Wasserstoffanteil [%]	H2-Stufe	31	24	44	0
Methananteil [%]	H2-Stufe	9	10	0	7
	CH4-Stufe	72	67	-	55
Ausbeute [L/kg]	H2	153	84	51	0
	CH4 *)	45 + 238	38 + 349	-	5 + 217
Bildungsrate [L/m ³ ·d]	H2	542	288	814	0
	CH4 *)	161 + 78	120 + 110	-	50 + 205
Molare Ausbeute [mol/mol]	H2	2,24	0,81	0,21	0
	CH4 *)	0,70 + 3,67	0,37 + 3,40	-	0,02 + 0,90

*) zuerst Werte für Wasserstoffstufe, dann für die Methanstufe

Die gebildeten Metaboliten im kontinuierlichen Versuch haben gezeigt, dass im Wasserstofffermenter aus Glycerin hauptsächlich höherwertige Säuren wie Capronsäure, Propionsäure und Buttersäure gebildet wurden. Erst in der Methanstufe konnten diese teilweise abgebaut werden. Die festgestellte Säurebildung im Wasserstofffermenter und der deutliche Abfall des pH-Wertes (pH < 5) zeigen, dass die Voraussetzungen für eine Wasserstoffbildung prinzipiell gegeben sind. Die Wasserstoffstufe wurde unter den getesteten Bedingungen aber grundsätzlich substratbedingt überlastet. Hinsichtlich der Nähr- und Spurenstoffkonzentrationen wurde bisher keine substratbedingte Auffälligkeit festgestellt.

Aus den Erkenntnissen der dargestellten Experimente wird für weitere Versuche die prozesstechnische Entlastung der Wasserstoffstufe angestrebt, um einer zu starken Einsäuerung entgegenzuwirken. Weiterhin soll die Methanstufe durch diesen Schritt stabilisiert werden. Das Fermentervolumenverhältnis wird vorerst nicht angepasst. Die Fed-Batch-Fahrweise der Wasserstoffstufe zur Etablierung einer wasserstoffbildenden Biologie zum Prozessstart ist ein weiterer Entwicklungsansatz.

Untersuchung von Realsubstraten

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der zweistufigen, semikontinuierlichen Vergärung von Seifenlauge zur Erzeugung von Biowasserstoff vorgestellt. Das Prozess-Schema und der Versuchsaufbau im Labormaßstab sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt.

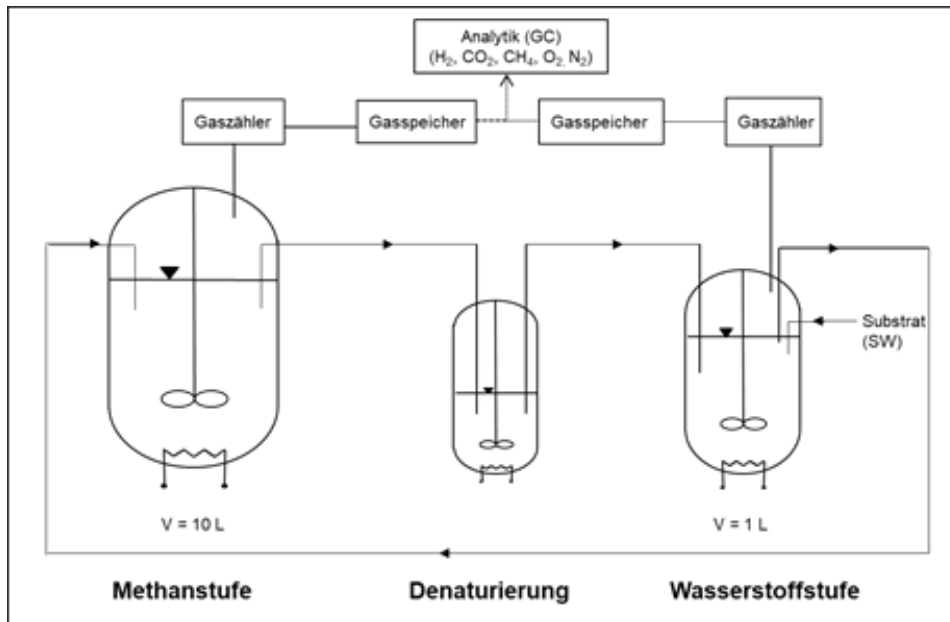


Abbildung 30: semikontinuierliches Prozess-Schema im Labormaßstab

Das grundlegende Prozessprinzip beruht auf einer überlastbedingten Destabilisierung des Biogasbildungsprozesses innerhalb der Wasserstoffstufe (Abbildung 30 und Abbildung 31, Fermenter rechts). Infolge dieser Instabilisierung reichern sich im Digestat kurzkettige organische Säuren (VOA) an. Der Säureaufbau erfolgt unter Bildung von CO_2 und H_2 . Die biologische Umwandlung von Wasserstoff und Essigsäure in Methan (hydrogenotrophe/ acetoklastische Methanogenese) wird durch gezielt angepasste Betriebsparameter unterbunden. Das wasserstoffreiche Biogas wird aus dem Prozess entfernt. Das säurereiche Digestat wird in Abhängigkeit der angestrebten Verweilzeit in die Methanstufe überführt. Die dort eingestellten Betriebsparameter unterstützen die Methanogenese, wodurch der Abbau der eingebrachten organischen Säuren unter Bildung von methanhaltigem Biogas induziert wird. Zur Stabilisierung des Gesamtprozesses wird (hitzenedenaturiertes) Digestat der Methan- in die Wasserstoffstufe rückgeführt.

Auf Basis der mittels der FedBatch-Versuche etablierten Anforderungen an die Fahrweise der Methan- und Wasserstoffstufe wurde das in Tabelle 19 zusammengefasste initiale Betriebsparameter-Set für den semikontinuierlichen Betrieb entwickelt. Die Raumbelastung der Wasserstoffstufe wurde auf $8 \text{ g SW } 3/\text{Ld}$ erhöht. Die innerhalb der Vorversuche definierte Verweilzeit der Wasserstoffstufe (10 Tage) bedingt aufgrund der gewählten Volumenverhältnisse ($V_{\text{WS}} : V_{\text{MS}} = 1:10$) die Methanstufen-Verweilzeit von 100 Tagen.



Abbildung 31: semikontinuierlicher Versuchsaufbau - Labormaßstab

Tabelle 19: initiale Betriebsparameter – Semikontinuierlicher Prozess

Parameter	Wasserstoffstufe	Denaturierung	Methanstufe
Inokulum	Faulschlamm – kommunale Kläranlage	-	Faulschlamm – kommunale Kläranlage
Substrat	SW3 +Digestat Denaturierung	Digestat Methanstufe	Digestat Wasserstoffstufe
Fermentervolumen [L]	1	(0,1)	10
Raumbelastung [gSW3/Ld]	8	-	(0,8)
Fermentertemperatur [°C]	80	≈ 90	40
Verweilzeit [d]	10	-	100

In Abbildung 32 und Abbildung 33 sind die ermittelten Gasqualitäten im Biogas der Wasserstoffstufe (22) und Methanstufe (23) unter semikontinuierlichen Prozessbedingungen dargestellt. Aufgrund der geringen Ausbeuten und Bildungsraten der Wasserstoffstufe erfolgte die Gasanalyse einmal wöchentlich. Es konnte über die gesamte Versuchszeit Wasserstoff im Biogas der H₂-Stufe nachgewiesen werden. Der maximale Wasserstoffgehalt von 23 % H₂ wird zu Versuchstag 28 erreicht. Der maximale Methanrestgehalt beträgt 4 % (Tag 7), reduziert sich jedoch im weiteren Versuchsverlauf auf 2 %. Die im Vergleich zum Fed-Batch-Versuch (80°C, 5,5 g SW3/Ld) signifikante Verringerung der Methankonzentration von 15,5 % auf 2 % CH₄ wird mit der Integration der Denaturierungsstufe in Zusammenhang gebracht.

Die Methanstufe zeigt ab Versuchstag 21 konstante Gaskonzentrationen von 67 % CH₄ und 33 % CO₂. Der Verlauf der Biogasqualitäten lässt auf eine grundlegende Stabilität des Gesamtprozesses schließen.

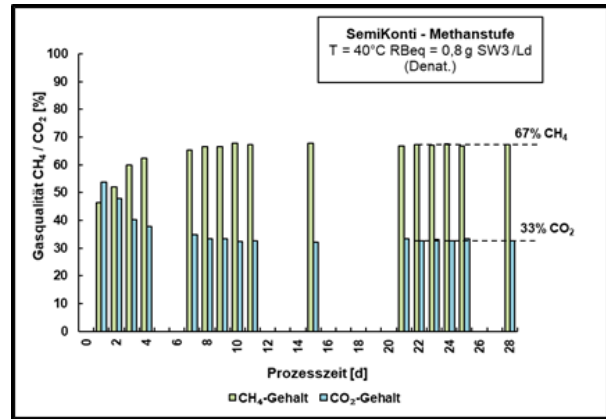
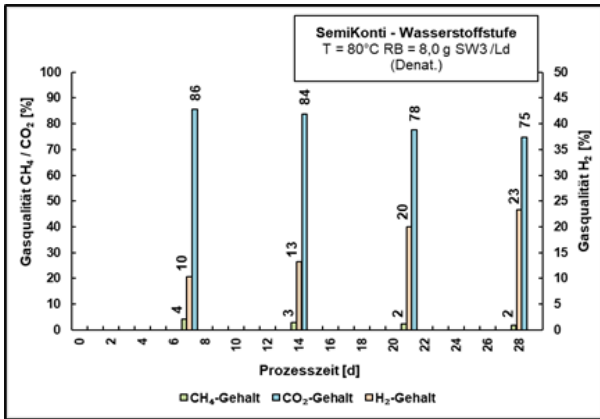


Abbildung 32: Gasqualität über Prozesszeit, initiale Betriebsparameter, semikontinuierlicher Prozess, Wasserstoffstufe

Abbildung 33: Gasqualität über Prozesszeit, initiale Betriebsparameter, semikontinuierlicher Prozess, Methanstufe

Zur weiteren Prozessanalyse wurden FOS/TAC- und pH-Wertverläufe beider Stufen aufgenommen (Abbildung 34). Es zeigt sich (analog zu den FedBatch-Ergebnissen) ein im Vergleich zur Methanstufe höheres pH-Wertniveau der Wasserstoffstufe (WS: 8,1; MS: 7,4). Diese Beobachtung widerspricht grundsätzlich dem vorgesehen Säureaufbau innerhalb der Wasserstoffstufe, wird jedoch auf die Eigenschaften der eingesetzten Seifenlauge (pH 10,5) zurückgeführt. Infolge der hohen Raumbelastung von 8,0 g SW3/Ld bedingte die Substratzugabe die pH-Werterhöhung im Fermenter.

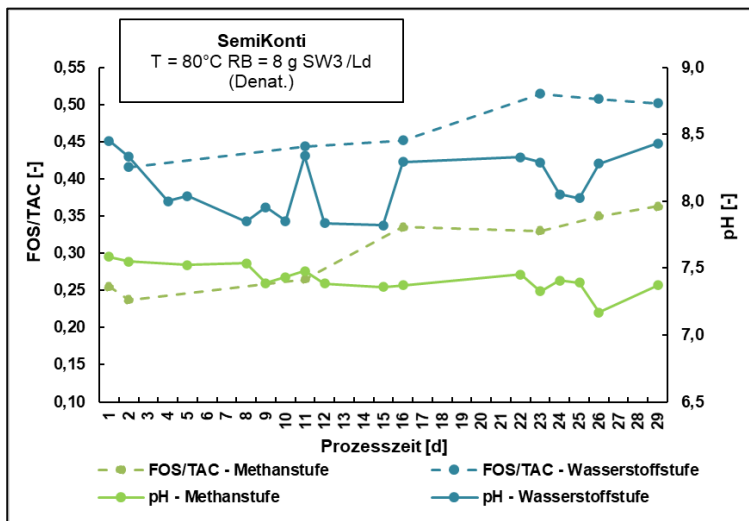


Abbildung 34: FOS/TAC-Verlauf - Wasserstoff- und Methanstufe, initiale Betriebsparameter des semikontinuierlichen Prozesses

Die FOS/TAC-Verläufe von sowohl Wasserstoff- als auch Methanstufe zeigen grundlegend gleiche Tendenzen. Innerhalb der Wasserstoffstufe steigt der FOS/TAC mit fortschreitender Versuchslaufzeit von 0,42 auf 0,5 an. In der Methanstufe stellen sich Werte zwischen 0,24 bis 0,36 ein. Allgemein auffällig sind die signifikant geringeren FOS/TAC-Werte der semikontinuierlich geführten Wasserstoffstufe gegenüber den FedBatch-Versuchen. Dies deutet auf einen gehemmten Substratabbau infolge zu starker thermischer Inhibition der säureaufbauenden biologischen Prozesse hin. Diese Annahme wird durch die ermittelten VOA-Spektren unterstützt.

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die ermittelten VOA-Konzentrationen beider Stufen

dargestellt. Sowohl in der Methan- als auch der Wasserstoffstufe konnten Essig-, Propion- und (iso-)Buttersäure als Hauptkomponenten im VOA-Spektrum ermittelt werden. Ab Prozesstag 5 erfolgt vorrangig die Bildung von Essigsäure (WS: 60 % HAc; MS: 80 % HAc). Die VOA-Verteilung der Wasserstoffstufe entspricht im Wesentlichen dem unter „Betriebsparameteranpassung 02“ (Fed-Batch, 5,5 gSW3/Ld; 80 °C; siehe Abbildung 26) beobachteten Spektrum. Es wurden jeweils $\approx 60\%$ Essigsäure, $\approx 13\%$ Propionsäure und $\approx 10\%$ Butter- bzw. Iso-Buttersäure detektiert. Die auffällige Differenz zwischen den ermittelten VOA-Gesamtkonzentrationen der Versuchsreihen (Semikonti: ≈ 280 mg/L; FedBatch: ≈ 1.200 mg/L) wird auf die Denaturierungsstufe zurückgeführt. Die dadurch resultierende Prozesshemmung (insbesondere der Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese) führt zu einem gehemmten Substratabbau und dem folgend niedrigem Säureaufbau. Die geringe Stoffumwandlung bedingt weiterhin die niedrigen Gasbildungsraten und Ausbeuten.

Die VOA-Gesamtkonzentration der Methanstufe (siehe Abbildung 36) erreicht zu Prozesstag 15 das Maximum von 150 mg/L und reduziert sich im folgenden Verlauf stetig. Es konnten keine Akkumulationseffekte nachgewiesen werden. Die hauptsächlich vorliegende Säure stellt Essigsäure dar ($\approx 80\%$). Aufgrund der niedrigen Gesamtkonzentration an VOA und der ablaufenden Essigsäurefermentation (\rightarrow acetoklastische Methanogenese) wird Methanstufenstabilität angenommen. Weiterhin kann eine Überlast des Gesamtprozesses zum Versuchszeitpunkt ausgeschlossen werden.

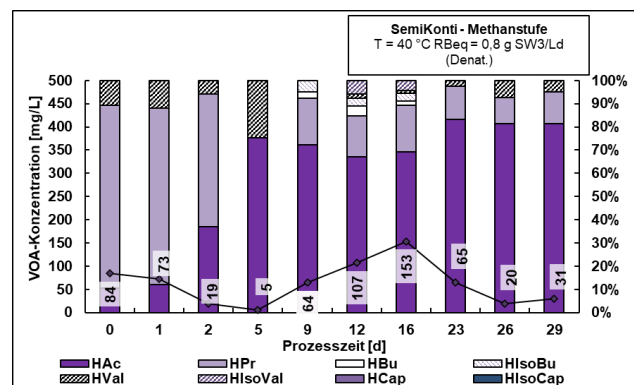
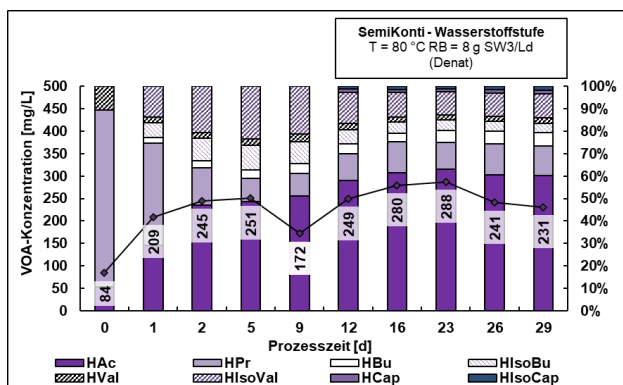


Abbildung 35: VOA-Spektrum über Prozesszeit, initiale Betriebsparameter, semi-kontinuierlicher Prozess, Wasserstoffstufe

Abbildung 36: VOA-Spektrum über Prozesszeit, initiale Betriebsparameter, semi-kontinuierlicher Prozess, Methanstufe

Zur verbesserten Beurteilung der Prozessstabilität wurde der Substratabbau anhand der Glycerin- und Methanol-Konzentrationen in den Flüssigphasen der Wasserstoff- und Methanstufe analysiert (Abbildung 37). Unter den gewählten initialen Betriebsparametern konnte sowohl die Anreicherung von Methanol (≈ 7 g/L, konstant) als auch Glycerin ($\approx 5,7$ g/L, konstant) in der Wasserstoffstufe nachgewiesen werden (Abbildung 37, linke Spalte, grüne bzw. blaue Kurve). In der Flüssigphase der Methanstufe wurde weder Methanol noch Glycerin detektiert, was einem vollständigen Substratabbau entspricht. Daraus lassen sich für die initialen Betriebsparameter die folgenden Aussagen ableiten:

1. Das veranschlagte Volumenverhältnis von 1:10 zwischen Wasserstoff- und Methanstufe ermöglicht eine stabile Prozessführung.
2. Die Verweilzeit des Gesamtprozesses (110 d) wird für den vollständigen Substratabbau als ausreichend erachtet (Grundlage für stabilen zweistufigen Prozess).

Es konnte im semikontinuierlich geführten Prozess zu keinem Zeitpunkt 1,3-Propandiol nachgewiesen werden. Dies ist ein wichtiger Zwischenschritt bei der hier angestrebten Prozessentwicklung, da wie oben beschrieben, 1,3-Propandiol kein „sinnvolles“ Intermediat für die biogene Wasserstoff- oder Methanbildung darstellt.

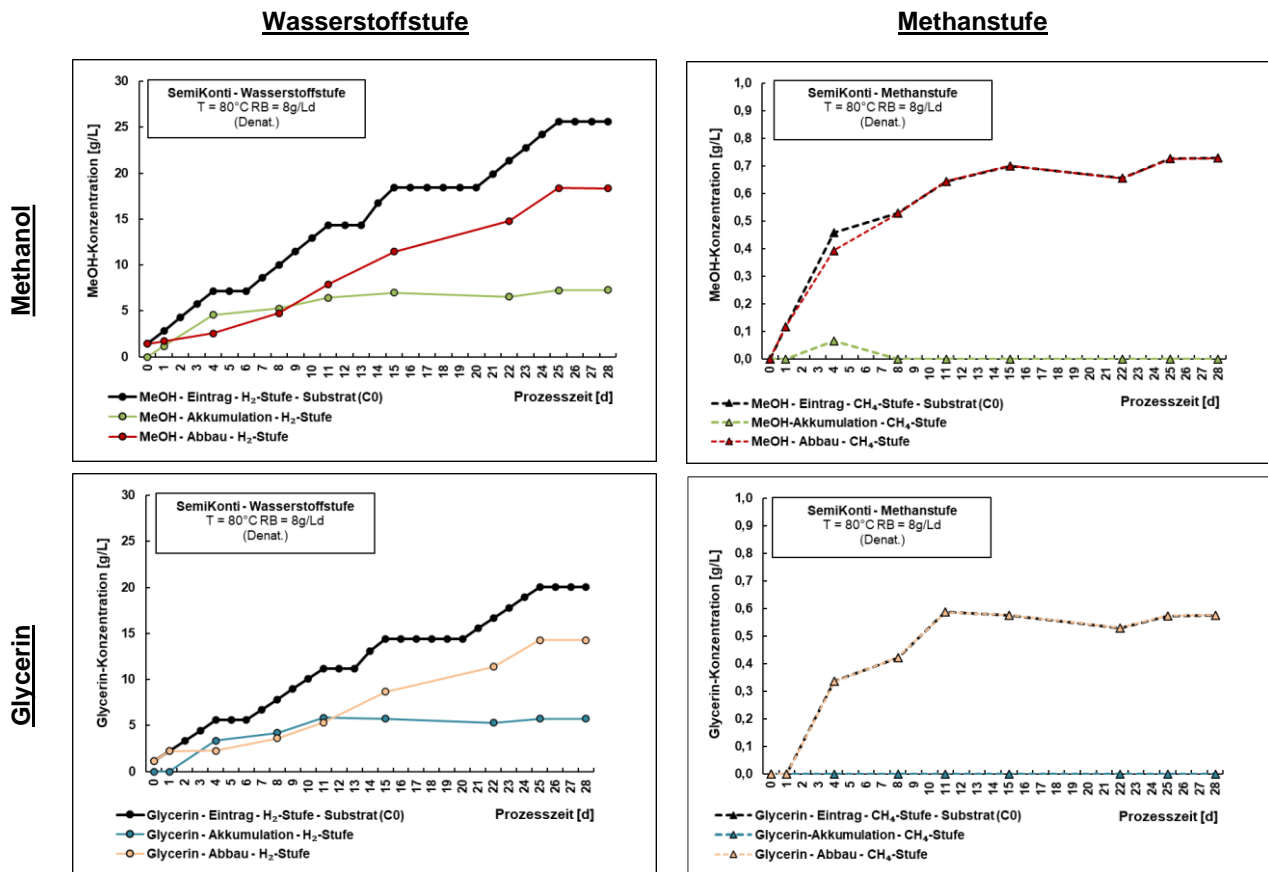


Abbildung 37: Substratabbau im semikontinuierlichen Prozess, initiale Betriebsparameter (oben: Methanol; unten: Glycerin; links: Wasserstoffstufe; rechts: Methanstufe)

Fazit zum aktuellen Stand der biogenen Wasserstoff- und Methanerzeugung „BioMeth“

I. Wasserstoffstufe

- kontinuierliche Wasserstoffproduktion unter den gewählten Betriebsparametern
- Gasqualität (maximaler Wasserstoffanteil: 23 % H₂, 2 % CH₄, 75 % CO₂)
- signifikante Reduktion Methangehalt von 15,5 auf 2 % (aufgrund Denaturierung)
- pH_{Mittel} = 8,1
- Substratabbau unter bevorzugter Bildung von Essigsäure (≈ 60 %; 140 mg/L)
- Keine 1,3-Propandiolbildung bei Glycerinabbau
- keine Schaumbildung im Fermenter (vollständige Substratlösung in Flüssigphase)
- Geringe Biogasausbeute und -bildungsrate

II. Methanstufe

- Kontinuierliche Biomethanproduktion unter gewählten Betriebsparametern
- Gasqualität: 67 % CH₄ und 33 % CO₂
- pH_{Mittel} = 7,4
- Substratabbau unter bevorzugter Bildung von Essigsäure (≈ 80 %; 20 mg/L)
- keine 1,3-Propandiolbildung bei Glycerinabbau
- vollständiger Methanolabbau
- vollständiger Glycerinabbau
- Keine Schaumbildung im Fermenter
- Stabilität trotz hoher Prozesslast

Eine semikontinuierliche Seifenlaugenvergärung zur Biowasserstoffsynthese ist unter den gewählten Betriebsparametern grundsätzlich möglich. Über die gesamten 26 Tage Versuchslaufzeit wurde Biowasserstoff im Biogas der Wasserstoffstufe nachgewiesen. Es wurde keine Schaumbildung beobachtet. Aufgrund der thermischen Inhibierung durch Denaturierung und 80 °C Fermentationstemperatur wurden Biogasausbeute und -bildungsrate der Wasserstoffstufe signifikant reduziert. Der Gesamtprozess wird aufgrund der ermittelten Flüssigphasenparameter (insbes. VOA-Gesamtkonzentration) und dem vollständigen Abbau von Glycerin und Methanol innerhalb der Methanstufe als stabil bewertet. Um sowohl hohe Wasserstoffanteile und geringe Methankonzentrationen im Biogas der Wasserstoffstufe als auch angemessene Bildungsraten/ Ausbeuten zu erzielen, wird im weiteren Vorgehen die Fermentertemperatur reduziert. Die Denaturierung wird beibehalten. Sowohl die Verweilzeiten als auch die gewählte Raumbelastung sollen in den Folgeversuchen konstant gehalten werden. Auf Basis der letzten Erkenntnisse wurde der mesophile Ansatz zur Steigerung der Wasserstoffanteile als auch -raten in der Wasserstoffstufe gewählt, wobei hier Prozesstemperaturen von 40 bis 60 °C über Monate systematisch getestet wurden.

Tabelle 20: Betriebsparameter „mesophil“ – Semikontinuierlicher Prozess

Parameter	Wasserstoffstufe	Denaturierung	Methanstufe
Inokulum	Faulschlamm – kommunale Kläranlage	-	Faulschlamm – kommunale Kläranlage
Substrat	SW3 + Digestat Denaturierung	Digestat Methanstufe	Digestat Wasserstoffstufe
Fermentervolumen [L]	1	(0,1)	10
Raumbelastung [gSW3/Ld]	8, 6, 10	-	(0,8)
Fermentertemperatur [°C]	40, 50, 60	≈ 90	40
Verweilzeit [d]	8, 10	-	80, 100

In

Tabelle 21 sind die Resultate der durchgeführten Versuche im Überblick dargestellt. Die höchste Methanausbeute wurde bei Versuch 5 mit 114,74 L/kg SW erreicht, die maximale Wasserstoffausbeute bei Versuch 3 mit 0,426 L/kg SW. Die Wasserstoffgehalte lagen im niedrigen einstelligen Prozentbereich und waren auch nicht stabil. Die Methangehalte in der Wasserstoffstufe stabilisierten sich bei ca. 60 Vol.-% und in der Methanstufe bei 70 Vol.-%.

Tabelle 21: Überblick der Gasausbeuten im Versuchsprogramm „mesophil“ mit Betriebsparametern, Methanstufe (MS) und Wasserstoffstufe (WS), Y in L/kg(SW3)

Parameter	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Substrat	SW3	SW3	SW3	SW3	SW3
T _{WS} [°C]	40	50	60	60	60
Raumbelastung [g/Ld]	8	8	8	6	8
Verweilzeit [d]	10	10	10	10	8
Y _{H₂}	0,029	0,100	0,426	0,025	0,001
Y _{CH₄ WS}	37,53	31,72	4,14	52,07	5,29
Y _{CH₄ MS}	33,98	49,90	98,45	45,93	114,74

Für die verwendete Seifenlauge ist ein mesophiles Prozessregime hinsichtlich der biogenen Wasserstoffbildung nicht geeignet. Im untersuchten Temperaturbereich von 40 bis 60 °C korreliert die Methanausbeute mit der Temperatur. Ebenso konnte qualitativ in der Gasanalyse Wasserstoff unterhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden, wobei die Menge mit steigender Temperatur zunahm. Ein Absenken der Raumbelastung hat zu einem verstärkten Abbau des Methanols in der Wasserstoffstufe geführt. Als Folge kam es in dem Reaktor zu einer verstärkten Methanbildung, welche möglicherweise mit einem Verbrauch von Wasserstoff einherging. Die Verweilzeit hat zu einem verringerten Methanolabbau in der Wasserstoffstufe geführt, ohne dass hierbei signifikante Mengen an Methan entstanden sind. Weiterführende Analysen der Flüssigphase zeigen die Notwendigkeit der Stickstoffzugabe bei der Durchführung von Langzeitversuchen. In verschiedenen Versuchen sind für die Wasserstoffproduktion potenziell ungeeignete Säuren wie bspw. Capronsäure oder Valeriansäure entstanden (Beispiel siehe Abbildung 38). Zielführend für die biogene Wasserstoffproduktion wäre ein essigsäure- oder buttersäuredominiertes VOA-Spektrum.

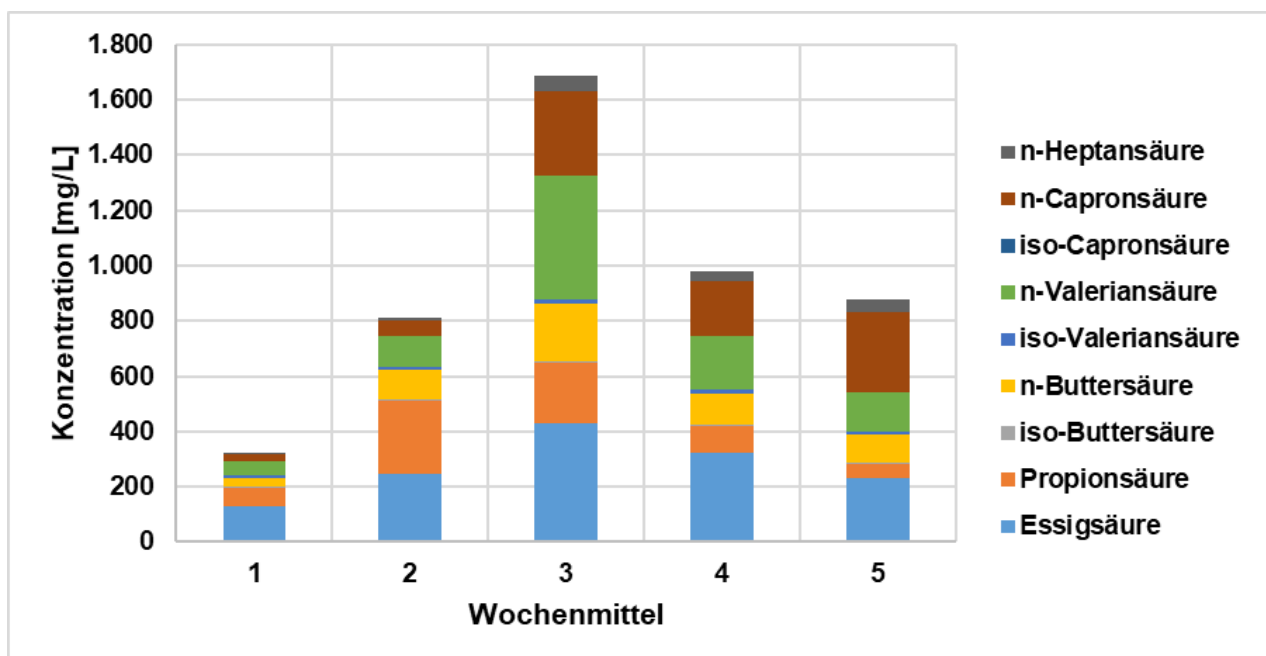


Abbildung 38: VOA-Spektrum des Versuchs 3, Wasserstoffstufe

Zwischenfazit:

Im „mesophilen Versuchsprogramm“ konnte mit der verwendeten Seifenlauge SW3 keine kontinuierliche Wasserstoffproduktion erreicht werden. Geringe Mengen Wasserstoff (Maximum 5 Vol.-%) wurde vereinzelt nachgewiesen. Verbunden mit steigenden Methananteilen in der Wasserstoffstufe ist die Wasserstoffproduktion ausnahmslos über alle Versuche immer wieder eingebrochen. Der „mesophile“ Ansatz scheint nicht geeignet zu sein.

Demgegenüber wurde ein starkes Methanbildungspotential mit sehr guten Biogasqualitäten (Methangehalte) bzgl. des Substrates SW3 in Zusammenhang mit dem zweistufigen Verfahrensansatzes gefunden. Es wurden stabile Methangehalte im Biogas von ca. 70 Vol.-% erreicht. Im Vergleich zu üblichen Biogasqualitäten, die i.d.R. zwischen 50 und 60 % liegen, liegt somit ein Einsparpotential bei der Aufbereitung des Biogases für die Einspeisung des Biogases in das Erdgasnetz vor.

In den bisherigen Experimenten hat wahrscheinlich die Akkumulation oder der Abbau von Methanol hohe Wasserstoffausbeuten verhindert. Methanol wirkt hemmend auf die mikrobiologische Aktivität. Bei Senkung von Raumbelastung und Verweilzeit wird Methanol unter Verbrauch von Wasserstoff zu Methan umgesetzt (siehe Gleichung (1)).



Im folgenden Versuchsprogramm ist die Zugabe von Glycerinphase geplant, um die biogene Wasserstoffproduktion anzuregen. Alternativ kann der Ansatz aus dem letzten Berichtszeitraum weiterverfolgt werden. Hier wurde mit thermophiler Fahrweise (80 °C) in der Wasserstoffstufe Wasserstoffgehalte von 23 Vol.-% erreicht. Ergebnisse der Untersuchungen mit Mischsubstrat (MSu) sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Überblick der Gasausbeuten mit Betriebsparametern bei Verwendung von Mischsubstrat, Methanstufe (MS) und Wasserstoffstufe (WS), Y in L/kg MSu

Parameter	Versuch 3	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8	
Mischsubstrat	SW3	SW3/ CG	SW3/ CG	SW3/ CG	
T _{WS} [°C]	60	60	60	60	
Raumbelastung	[g SW/Ld]	8	6	5	5
	[g CG/Ld]	-	2	1	2
Verweilzeit [d]	10	7	10	10	
Y _{H₂}	0,426	0,013	2,63	0,01	
Y _{CH₄} WS	4,14	3,56	6,83	9,82	
Y _{CH₄} MS	98,45	108,63	170,84	191,42	
Denaturierung	100 °C (kurz)		100 °C (10 min) bis Tag 21; danach keine Denaturierung		

Bisher wurden geringe Wasserstoffausbeuten von bis zu 2,63 L/kg MSu erzielt und es konnte keine kontinuierliche Wasserstoffproduktion erzielt werden (im Vergleich: Modellsubstrate wie Saccharose > 100 L/kg). Der Grund für die Instabilität der Wasserstoffstufen ist noch nicht abschließend geklärt. Die Parameter des Versuchs 6 erscheinen grundsätzlich geeignet für eine Wasserstoffproduktion. Diese Einschätzung basiert auf der Entwicklung eines essigsäuredominierten Säurespektrums in der Flüssigphase der Wasserstoffstufe (vgl. Abbildung 39) sowie einer geringen, aber konstanten Biogasproduktion in der Wasserstoffstufe und einer steigenden Biogasproduktion in der Methanstufe

(siehe Abbildung 40).

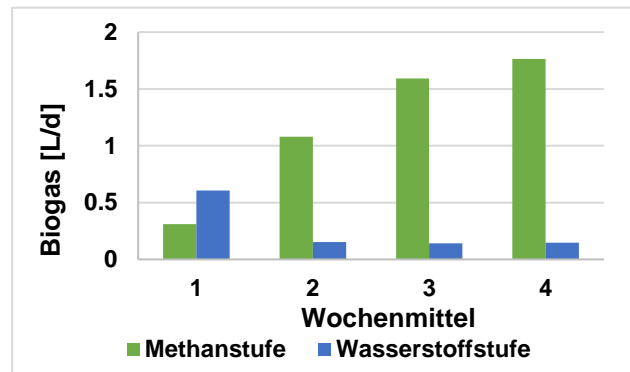
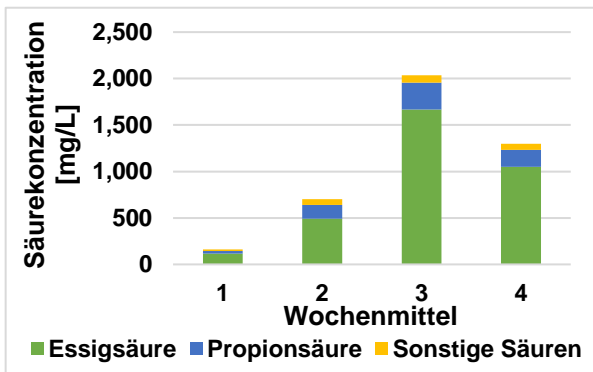


Abbildung 39: VOA-Spektrum des Versuchs 6, Wasserstoffstufe

Abbildung 40: Biogasbildung bei Versuch 6, Wasserstoff- und Methanstufe

Die Variation von Raumbelastung und Verweilzeit der Mischsubstrate und die Modifikation der Denaturierungsstufe führte zum Erliegen der Biogasproduktion in der Wasserstoffstufe der Versuche 7 und 8. Die intensivere Denaturierung (10 min Sieden statt einmaligem Aufkochen) im Rahmen der Rezirkulation im Vergleich zum Versuch 6 hat einen negativen Einfluss auf die Mikroorganismen, sodass diese am Prozesstag 22 von Versuch 7 und 8 entfernt wurde. Daraus resultierte in Versuch 7 eine Biogasproduktion in der Wasserstoffstufe, wobei dieses durch Methan dominiert wurde (Gaszusammensetzung: 46 % CH₄/ 36 % CO₂/ 18 % H₂). Die Methanstufe zeigte sich bei der Verwendung der Mischsubstrate stabil, es wurde kontinuierlich Biogas mit Methangehalten von ca. 73 Vol.-% produziert.

Da die Gewinnung von Wasserstoff aus der zweistufigen Vergärung von Mischsubstraten aus Seifenlauge SW3 und Glycerinphase nicht stabil möglich war, wurde im Weiteren mit Glycerinphase als Einzelsubstrat gearbeitet. Dadurch soll der Einfluss des Methanols verringert werden, der in Glycerinphase zu geringen Anteilen bzgl. der Gesamtorganik enthalten ist (vgl. Tabelle 5). Da die Denaturierungsstufe einen hohen Einfluss auf die Gasproduktion ausübte (s.o.), wurde dieser Parameter parallel untersucht. Die verwendeten Parameter und resultierenden Gasausbeuten sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Überblick der Gasausbeuten mit Betriebsparametern bei Verwendung von Glycerinphase, Methanstufe (MS) und Wasserstoffstufe (WS), Y in L/kg MSu

Parameter	Versuch 9	Versuch 10
Mischsubstrat(MSu)	Glycerinphase	Glycerinphase
T _{WS} [°C]	60	60
Raumbelastung [g/Ld]	3	3
Verweilzeit [d]	10 ab Tag 7: 5	10
Y _{H₂}	1,03	1,05
Y _{CH₄} WS	3,34	24,44
Y _{CH₄} MS	525,16	353,84
Denaturierung	100°C (10 min) ab Tag 7: -	-

Durch die Verwendung von Glycerinphase als Monosubstrat konnte in Kombination mit

Denaturierung des Rezirkulats keine kontinuierliche Wasserstoffproduktion erreicht werden. Da in der Wasserstoffstufe mit diesen Parametern (vgl. Tabelle 23, Versuch 9) keine Gasproduktion erzielt wurde, wurde das Rezirkulat ab Prozesstag 8 nicht denaturiert und die Verweilzeit auf 5 d reduziert. Diese geringere Belastung des Prozesses hat zu einer Biogasbildung in der Wasserstoffstufe geführt, wobei dieses durch Methan dominiert wurde (Vgl. Abbildung 41). Deutlich zu erkennen ist der wöchentliche Rhythmus der Biogasproduktion, der aus der semikontinuierlichen Prozessführung resultiert. Außerdem ist erkennbar, dass die Wasserstoffausbeute wöchentlich zunimmt.

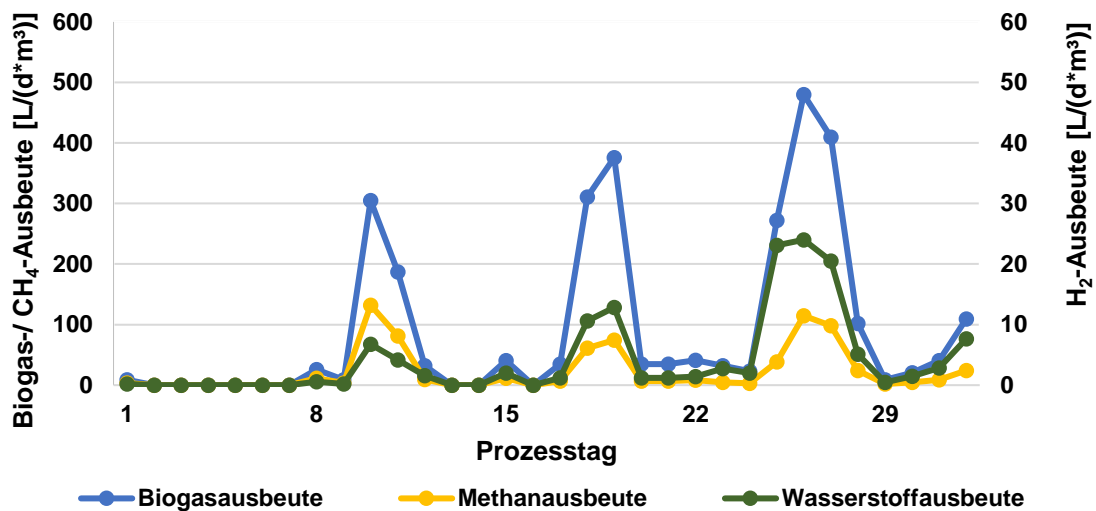


Abbildung 41: Biogas-, Methan- und Wasserstoffausbeuten in L/d m³RV der Wasserstoffstufe von Versuch 9

Versuch 10 (siehe Tabelle 23) hat nicht zu einer kontinuierlichen Wasserstoffproduktion geführt. Die Methanbildung wurde in der Wasserstoffstufe von Versuch 9 besser unterdrückt ($Y_{CH_4} WS = 3,34$ L/kg MSu) im Vergleich zu Versuch 10 ($Y_{CH_4} WS = 24,44$ L/kg MSu). Dies ist auf die geringere Verweilzeit von 5 d aus Versuch 9 zurückzuführen. Beide Ansätze bildeten stabile Methanstufen mit kontinuierlicher Biogasproduktion (68 – 73 Vol.-% Methan) aus.

Anhand der Versuche 11 und 12 wurde mit dem vielversprechenden Parameterset von Versuch 9 () der Einfluss des in der Glycerinphase enthaltenen Methanols als Störgröße für die Vergärung untersucht. Der Methanolgehalt der Glycerinphase wurde dazu destillativ bei 70 °C von 9,6 auf 4,8 % verringert. Die Prozessparameter und Gasausbeuten sind Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 24: Betriebsparameter und Ausbeuten der Vergärung von Glycerin, Glycerinphase (CG) und destilliertem CG im Labormaßstab (semikontinuierlich), Y in L/kg Substrat

Parameter	Versuch 9	Versuch 11	Versuch 12
Substrat	CG	dest. CG	Glycerin, 99,5 %
Methanolgehalt [Ma.-%]	9,6	4,8	0,0
T _{WS} [°C]	60	60	60
T _{MS} [°C]	40	40	40
Raumbelastung [g/L*d]	3	3	3
Verweilzeit [d]	10, ab Tag 7: 5	5	5
Denaturierung	100 °C (10 min), ab Tag 7: -	-	-

Y _{H₂}	1,03	2,00	10,42
Y _{CH₄} WS	3,34	44,39	5,91
Y _{CH₄} MS	525,16	388,83	264,72

Die Vermutung, dass vorrangig das in der Glycerinphase enthaltene Methanol die Wasserstoffproduktion behindert, wurde nicht bestätigt. Durch die Verringerung des Methanolgehaltes um 50 % konnte die Wasserstoffproduktion zwar gesteigert werden, allerdings nicht auf ein mit Reinglycerin als Substrat erreichbares Maß. Das CG enthält neben Methanol weitere Komponenten, die sich potenziell negativ auf die Wasserstoffproduktion auswirken (vgl. Tabelle 25). Unter der Annahme, dass sich die Destillation nicht auf diese ausgewirkt hat, sind sie auch im destillierten CG enthalten. Um näher zu ergründen, welche dieser Komponenten den Biogasbildungsprozess hemmen, könnten weitere Detailuntersuchungen erfolgen. Da eine Aufreinigung des CG einen hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwand erfordert und die Vergärung des CG eine alternative, kostengünstige Verwertung darstellen soll, wird hier von weiteren Experimenten abgesehen.

Tabelle 25: Zusammensetzung des verwendeten Glycerins, Glycerinphase (CG) und destilliertem CG

Parameter	CG, unbehandelt	CG, destilliert	Reinglycerin
Methanol [Ma.-%]	9,6	4,8	0,0
Glycerin [Ma.-%]	58,2	61,1	99,5
Wasser [Ma.-%]	1,6	1,7	-
Seifen [Ma.-%]	12,7	13,3	-
Weitere Bestandteile	freie Fettsäuren, NaOH, Fettsäuremethylester, Monoglyceride, etc.	freie Fettsäuren, NaOH, Fettsäuremethylester, Monoglyceride, etc.	k. A.

Durch umfangreiche Experimente im semikontinuierlichen, zweistufigen Betrieb wurden die Betriebsparameter an das Substrat Glycerinphase angepasst. Die kontinuierliche Versuchsanlage wurde mit den Parametern des Versuchs 9 in Betrieb genommen. Aufbauend auf den Erkenntnissen dieses initialen Versuchs (siehe Tabelle 24, K1) wurden die Prozessparameter variiert und optimiert. Diese sowie die Gasausbeuten sind in Tabelle 26 aufgeführt. Da geringere Verweilzeiten sich bei den zweistufigen, semikontinuierlichen Experimenten im Labormaßstab tendenziell positiv auf die Wasserstoffbildung ausgewirkt haben, wurde zunächst die Verringerung der Verweilzeit von 5 auf 4 d untersucht.

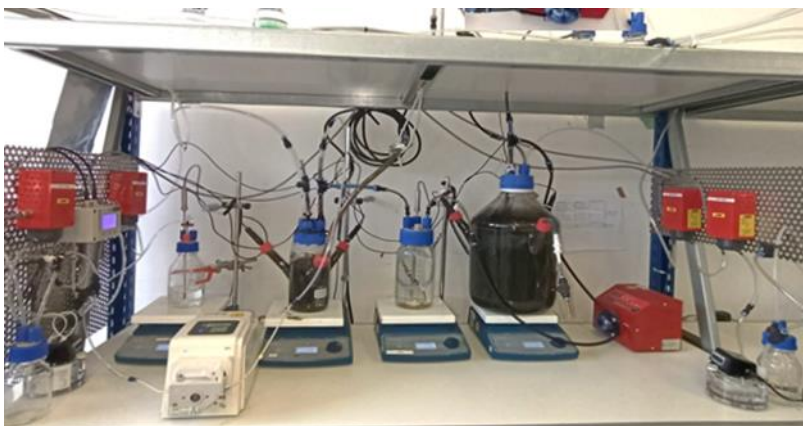


Abbildung 42: kontinuierlicher, zweistufiger Versuchsaufbau**Tabelle 26: Betriebsparameter und Ausbeuten der Vergärung von Glycerinphase (CG) im Labormaßstab (kontinuierlich), Y in L/kg Substrat – Variation der Verweilzeit**

Parameter	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
Substrat	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG
T _{WS} [°C]	60	60	60	60	60	60	60
T _{MS} [°C]	40	40	40	40	40	40	40
Raumbelastung [g/L*d]	2,70	2,70	2,70	3,42	3,42	2,00	4,50
Verweilzeit [d]	5	4	3	3	4	4	2
Denaturierung	10 min	10 min	10 min	10 min	10 min	10 min	10 min
Y _{H₂}	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y _{CH₄} WS	10,52	10,41	34,73	40,99	22,94	42,66	28,60
Y _{CH₄} MS	213,15	234,64	254,48	214,38	222,07	339,88	205,30

Bei der Vergärung von Glycerinphase in der kontinuierlichen Versuchsanlage im Labormaßstab wurde in der Methanstufe Biogas mit einer Gasqualität von ca. 70 Vol.-% Methan gebildet. Die Verringerung der Verweilzeit hat zu einer Verbesserung der Ausbeuten an Wasserstoff und Methan geführt (siehe Tabelle 26), wobei Wasserstoff nur an wenigen Versuchstagen detektiert werden konnte. Insgesamt hat die kontinuierliche Substratzugabe und Umwälzung zu einer Stabilisierung des Prozesses geführt, dies ist nicht förderlich für die Wasserstoffbildung. Mit dem Fokus auf eine stabile Biogasbildung mit hohem Methanertrag kann die kontinuierliche Prozessführung empfohlen werden. Im Folgenden wird allerdings weiter die Wasserstoffbildung forciert, sodass im kleintechnischen Maßstab zunächst der semikontinuierliche Ansatz verfolgt wird.

2.1.4 AP 4: Versuche im kleintechnischen Maßstab unter optimierten Bedingungen inkl. Anpassung der Versuchs- und Messtechnik

Die bestehende kleintechnische Anlage zur zweistufigen, kontinuierlichen und simultanen Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan (Abbildung 43 und Abbildung 44) wurde an die Erfordernisse der Seifenlaugen- und Glycerinphasenvergärung angepasst. Insbesondere die innerhalb der initialen semikontinuierlichen Laborversuche als notwendig erkannte Denaturierungsstufe musste neu dimensioniert werden. Die für Verweilzeiten von 5 bis 15 Tagen ausgelegte Stufe wird über ein stufenlos regelbares Rührwerk vollständig durchmischt. Die Temperierung des Denaturates erfolgt ebenfalls stufenlos über eine regelbare Heizpatrone (Abbildung 46). Neben der Denaturierung wurden weiterhin die Anlagensteuerung und die Gasleitungsstrecken angepasst. Es erfolgt eine strikte Trennung zwischen wasserstoffreichem Biogas der Wasserstoffstufen und methanhaltigem Biogas der Methanstufen. An allen Fermentern wurde eine online-Gasanalytik installiert. Das wasserstoffreiche Abgas der Wasserstoffstufen wird im Gasspeicher (Abbildung 43, rechts) bis zur weiteren Nutzung (katalytische Methanolsynthese) zwischengespeichert. Das Abgas der Methanstufen wird innerhalb des angestrebten Pilotversuches direkt einer Brennkammer zugeführt. Die weiteren anlagenspezifischen Parameter sind in Abbildung 45 zusammengefasst.



Abbildung 43: kleintechnische Anlage mit angepasster Gasführung und -speicherung (max. 10 m³)

Abbildung 44: kleintechnische Anlage (doppelte Ausführung)

Wasserstoffstufen:	Methanstufen:
V = 210 L (Arbeitsvolumen: 165 -185 L)	V = 2000 L / 2400 L (Arbeitsvolumen: 1650 – 1850 L)
p _{nenn} = 5 mbar	p _{nenn} = 5 mbar
T = RT ... 95 °C	T = 40 °C
Stufenlose Regelung: Temperatur, Rührwerk	Stufenlose Regelung: Temperatur, Rührwerk
Online:	Online:
<ul style="list-style-type: none"> T, pH, Redoxpotential CH₄-, CO₂-, H₂-Qualität, Gasquantität 	<ul style="list-style-type: none"> T, pH, Redoxpotential CH₄-, CO₂-, H₂-, H₂S, O₂-Qualität, Gasquantität
Vollautomatisierte Substratzugabe über Peristaltikpumpen	

Abbildung 45: Anlagenspezifikation der zweistufigen kleintechnische Anlage

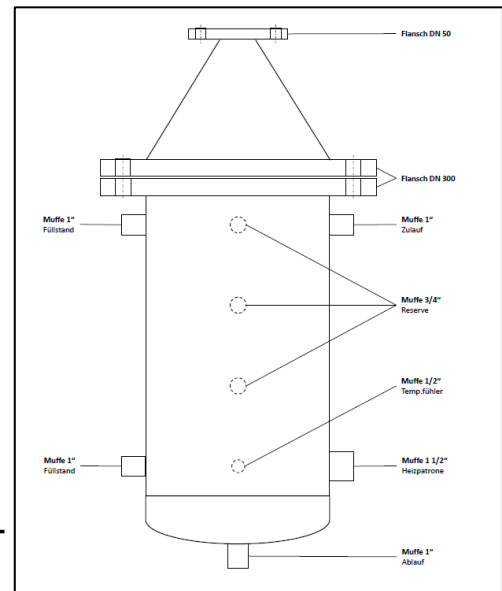


Abbildung 46: Grundkonstruktion der neudimensionierten Denaturierung

Bei der Inbetriebnahme der kleintechnischen Versuchsanlage zur zweistufigen, kontinuierlichen und simultanen Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan kam es im Berichtszeitraum zu mehreren technischen Schwierigkeiten (Temperaturkontrolle, Dichtheit und Messtechnik). Diese Probleme wurden behoben. Zunächst wurde die Anlage mit Saccharoselösung als Modellsubstrat betrieben, dabei konnte ihre Funktionsfähigkeit bestätigt werden. Die Eignung von Glycerin (Reinheit 99,5 %) als Substrat wurde in einem Vorversuch geprüft, die Parameter sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: Parameter des Vorversuchs zur Glycerinvergärung

Parameter	Versuch 9
Substrat	Glycerin, 99,5 %

T_{ws} [°C]	55
T_{ms} [°C]	40
Raumbelastung [g/Ld]	3
Verweilzeit [d]	9,8
Denaturierung	80°C (kurz)

Die gebildete Biogassumme ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Ergebnisse der *online*-Analyse der Gaszusammensetzung sind in Abbildung 48 dargestellt. Eine kontinuierliche Wasserstoffproduktion im Rahmen der Glycerinvergärung ist demnach durch die kleintechnische Anlage realisierbar.

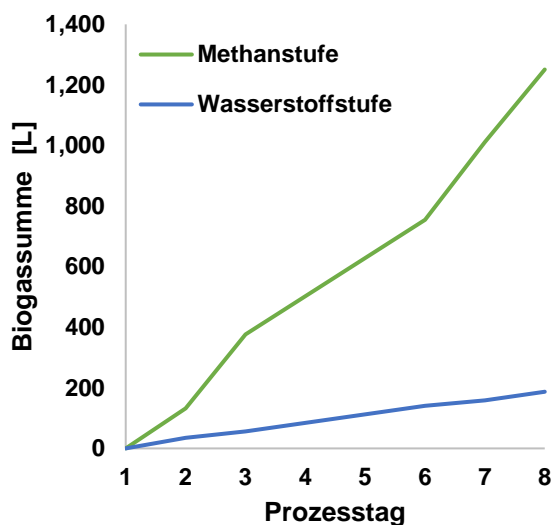


Abbildung 47: Biogassumme in [L] bei Vergärung von Glycerin (99,5 %), aufgeteilt in Wasserstoff- und Methanstufe

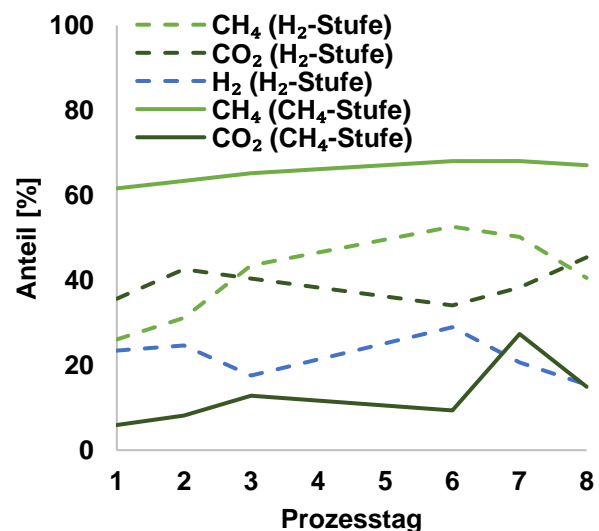


Abbildung 48: Prozentuale Anteile von Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff im Biogas aus Methan- und Wasserstoffstufe

Aufbauend auf den Ergebnissen der Versuche im Labormaßstab (AP 3) wird im kleintechnischen Maßstab ausschließlich Glycerinphase als Substrat untersucht. Dazu wurde die technische Umsetzbarkeit der Verwendung von Glycerinphase geprüft, wobei die besonderen Anforderungen des kontinuierlichen Betriebs im Fokus stehen. Aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung weist das Substrat einen Stockpunkt von ca. 20°C auf. Um eine kontrollierte Substratzugabe im Technikumsmaßstab ohne beheizbare Zuleitungen zu realisieren, wurden verschiedene Verdünnungen mit Wasser vorgenommen. Zunächst wurden verschiedene Verdünnungen (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) angesetzt und ihre Fließfähigkeit beurteilt. Bereits bei einer Verdünnung von 1:1 wurde die Glycerinphase hinreichend flüssig, um bei Erwärmung auf 35 °C mit einer Peristaltikpumpe gefördert zu werden (vgl. Abbildung 49 und Abbildung 50).



Abbildung 49: Foto von Glycerinphase, 1:1 (m/m) mit Wasser verdünnt, T = 35 °C



Abbildung 50: Foto der beheizten Substratzugabe der kleintechnischen Anlage

Die Umwälzung von Gärmedium zwischen Wasserstoff- und Methanstufe erfolgte arbeitstäglich, wobei die angegebene Verweilzeit den Wochenmittelwert bezogen auf die Wasserstoffstufe darstellt. Die verwendeten Parameter und erzielten Gasausbeuten sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Versuchsparameter und Gasausbeuten der Vergärung von Glycerinphase in der kleintechnischen Versuchsanlage – Variation der Raumbelastung, Y in L/kg CG

Parameter	Versuch T1	Versuch T2	Versuch T3
Versuchstag	1-12	18-38	39-59
Substrat	CG	CG	CG
T _{WS} [°C]	55	55	55
T _{MS} [°C]	40	40	40
Raumbelastung [g/Ld]	3	2	2,5
Verweilzeit [d]	9,8	9,8	9,8
Denaturierung	80°C (kurz)	80°C (kurz)	80°C (kurz)
Y _{H2}	0,16	0,30	0,61
Y _{CH4} WS	29,40	120,44	95,43
Y _{CH4} MS	157,25	286,15	220,72
Y _{CH4} WS+MS	186,65	406,59	316,15

Der Verlauf der Gasbildung sowie von pH-Wert und FOS/TAC-Verhältnis sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt. Die Substratzugabe mit einer Raumbelastung von 3 g/L*d hat zu einer starken Einsäuerung der Wasserstoffstufe (siehe Abbildung 51, Tag 1-12) und einem Rückgang der Gasbildung geführt (siehe Abbildung 52, Tag 1-12).

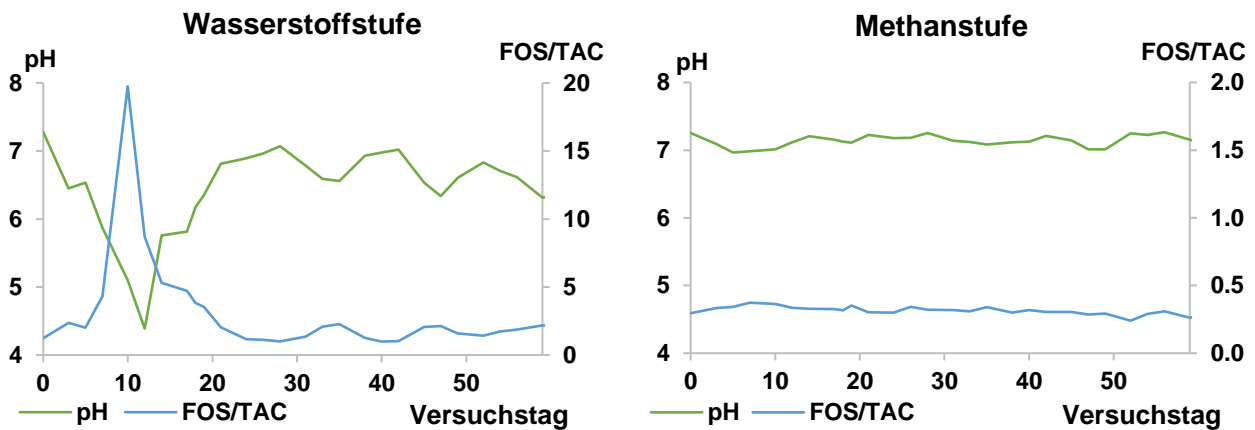


Abbildung 51: Verlauf von pH-Wert und FOS/TAC-Verhältnis in der Wasserstoff- und Methanstufe der zweistufigen Technikumsanlage, Prozessparameter siehe Tabelle 28

Da im Vorversuch mit Reinglycerin als Modellsubstrat keine vergleichbare Einsäuerung auftrat ($pH_{\min} = 5,1$) und das verwendete Glycerinphase mit 58,2 % Glycerin einen wesentlich geringeren Glycerin Gehalt aufweist als das Reinglycerin (99,5 %), ist diese Einsäuerung nicht auf eine Überlast durch Glycerin zurückzuführen. Die Substratzugabe wurde zunächst unterbrochen, um das System zu entlasten, woraufhin sich der pH-Wert und das FOS/TAC-Verhältnis in der Wasserstoffstufe stabilisiert haben (siehe Abbildung 51, Tag 12-18). Die Substratzugabe wurde mit einer geringeren Raumbelastung von 2 g/L*d eingesetzt, woraufhin die Biogasbildungsrate erwartungsgemäß in der Wasserstoffstufe anstieg (siehe Abbildung 52, Tag 18). Nach 20 Versuchstagen wurde die Raumbelastung auf 2,5 g/L*d erhöht, da sowohl der pH-Wert als auch das FOS/TAC-Verhältnis und die Gasbildung ein stabiles Niveau erreicht haben und keine Wasserstoffbildung nachweisbar war (vgl. Abbildung 51 und Abbildung 52).

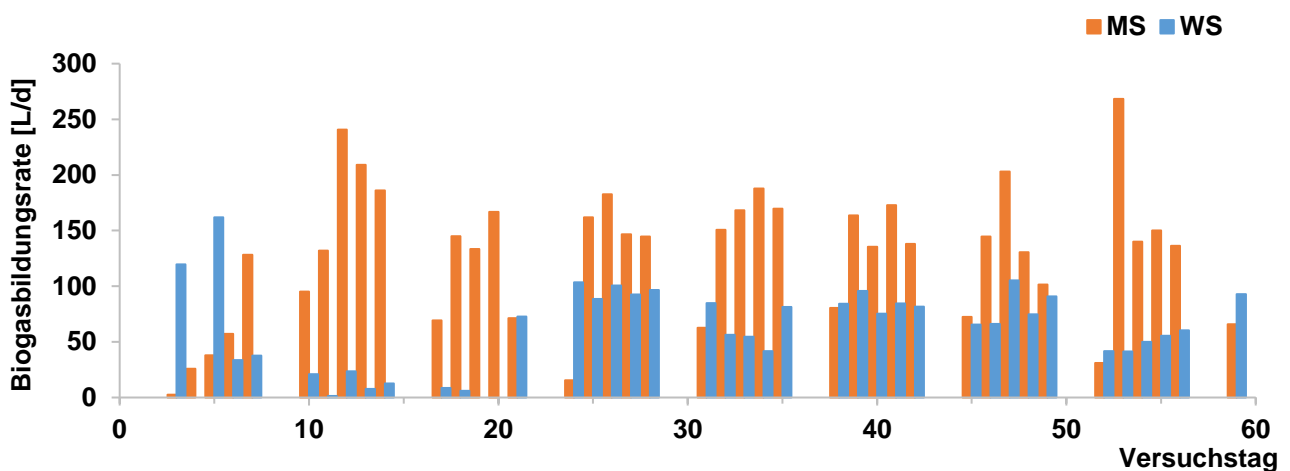


Abbildung 52: Verlauf der Biogasbildungsrate in der Wasserstoff- und Methanstufe der zweistufigen Technikumsanlage, Prozessparameter, siehe Tabelle 28

Anhand dieser Versuchsreihe wird die Stabilität des Prozesses deutlich. Schwankungen bzw. Instabilitäten in der Wasserstoffstufe werden von der Methanstufe aufgefangen, sodass das Gesamtsystem sehr widerstandsfähig ist. Diese Erkenntnisse wurden bereits bei Fermentationsexperimenten im Labormaßstab beobachtet und liegen in der Dimensionierung der Methanstufe begründet.

Der Verlauf der Biogasbildungsrate (siehe Abbildung 52) lässt analog zu den Experimenten im Labormaßstab einen Wochenrhythmus erkennen. Dieser resultiert aus der semikontinuierlichen Umwälzung von Gärsubstrat zwischen Methan- und Wasserstoffstufe, die jeweils arbeitstägig erfolgt. Die Substratzugabe erfolgt kontinuierlich, wodurch es an Wochenenden zu einer Akkumulation von Substrat in der Wasserstoffstufe kommt. Die Biogasbildung ist in der Folge montags geringer und stabilisiert sich im Laufe der Woche auf einem höheren Niveau. Auch die starke Einsäuerung der Wasserstoffstufe in Versuch T1 (pH 4,3; vgl. Abbildung 51) hätte durch eine gleichmäßigere Substratzugabe möglicherweise vermieden werden können. Die Experimente mit einer Raumbelastung von 3 g Glycerinphase /L*d im Labormaßstab waren vielversprechend (vgl. Versuch 9, Zwischenbericht 5), hier erfolgte die Substratzugabe ebenfalls arbeitstägig, also semikontinuierlich, analog zur Umwälzung. Um eine Überdosierung des Substrats im kleintechnischen Maßstab an Wochenenden zu vermeiden, wurde die Substratzugabe in einem weiteren Versuch an die Umwälzung angepasst (siehe Tabelle 29, Versuch T4). An Wochenenden wurde die Raumbelastung verringert, um die Substratmenge, die zwischen jeder Umwälzung zugesetzt wird, konstant zu halten. Die Raumbelastung von 3 g Glycerinphase /L*d im wöchentlichen Durchschnitt wurde zur besseren Vergleichbarkeit und aufgrund der guten Erfahrungen im Labormaßstab beibehalten.

Tabelle 29: Versuchsparameter und Gasausbeuten der Vergärung von Glycerinphase in der kleintechnischen Technikumsanlage – Optimieren des semikontinuierlichen Betriebs, Y in L/kg CG

Parameter	Versuch T1	Versuch T4	Versuch T4b	Versuch T4c
Substrat	CG	CG	CG	CG
T _{WS} [°C]	55	55	55	50
T _{MS} [°C]	40	40	40	40
Raumbelastung [g/Ld]	Ø 3 Mo-Fr: 3,0 Fr-Mo: 3,0	Ø 3 Mo-Fr: 4,2 Fr-Mo: 1,4	Ø 3 Mo-Fr: 4,2 Fr-Mo: 1,4	Ø 3 Mo-Fr: 4,2 Fr-Mo: 1,4
Verweilzeit [d]	9,8	9,8	9,8	9,8
Denaturierung	80°C (kurz)	80°C (kurz)	80°C (kurz)	80°C (kurz)
Y _{H₂}	0,16	8,38	0,00	0,00
Y _{CH₄} WS	29,40	20,26	224,83	272,58
Y _{CH₄} MS	157,25	298,01	38,54	97,92
Laufzeit [d]	12 Tage	26 Tage	3 Monate	3 Monate

Die Anpassung der Substratzugabe an den Rhythmus der Umwälzung hat zu einer Verbesserung der Wasserstoffausbeute geführt. Es wurde mit dem Substrat Glycerinphase erstmals in der Technikumsanlage im kleintechnischen Maßstab kontinuierlich Wasserstoff gebildet, die Biogaszusammensetzung über den Versuchsverlauf ist in Abbildung 53 abgebildet. Nach einer Stabilisierungsphase von etwa zehn Versuchstagen wurde kontinuierlich Wasserstoff mit Gehalten von bis zu 25 Vol.-% im Biogas in der Wasserstoffstufe nachgewiesen. Auffällig ist, dass ein höherer Wasserstoffgehalt nicht mit einem geringeren Methangehalt korreliert. Da die Methanbildung hydrogenotroph (wasserstoffzehrend) und acetotroph (ausgehend von Acetat) ablaufen kann, wird der Schwerpunkt im Folgenden in der Aufklärung und Unterdrückung der Methanbildung liegen.

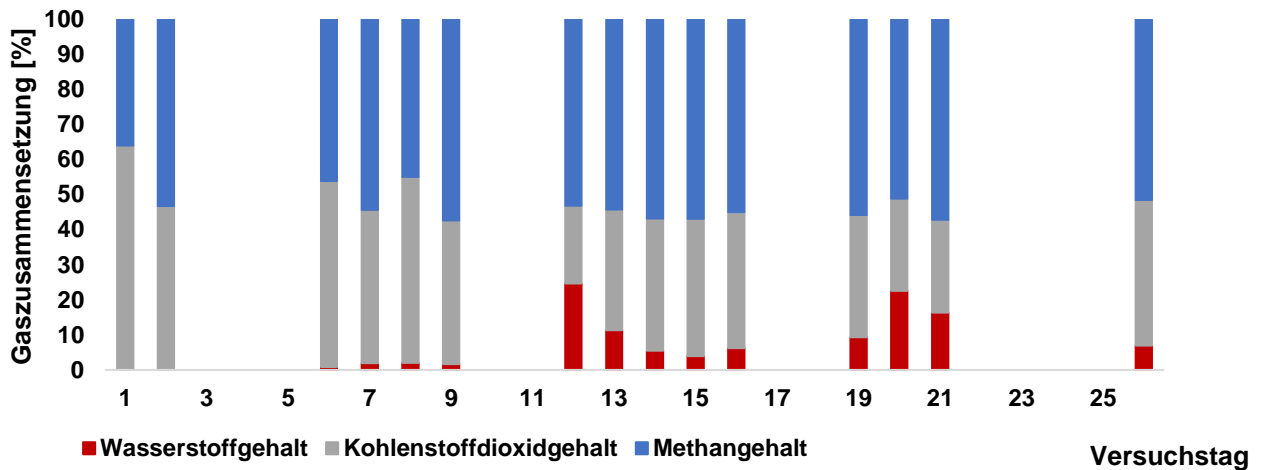


Abbildung 53: Biogaszusammensetzung der Wasserstoffstufe im Versuchsverlauf (Versuch T4, Parameter siehe Tabelle 29)

Anhand der Verläufe (vgl. Abbildung 54) von pH-Wert (ca. 5,6) und FOS/TAC-Verhältnis (ca. 4,8) der Wasserstoffstufe wird deutlich, dass der Prozess sich noch nicht vollständig stabilisiert hat.

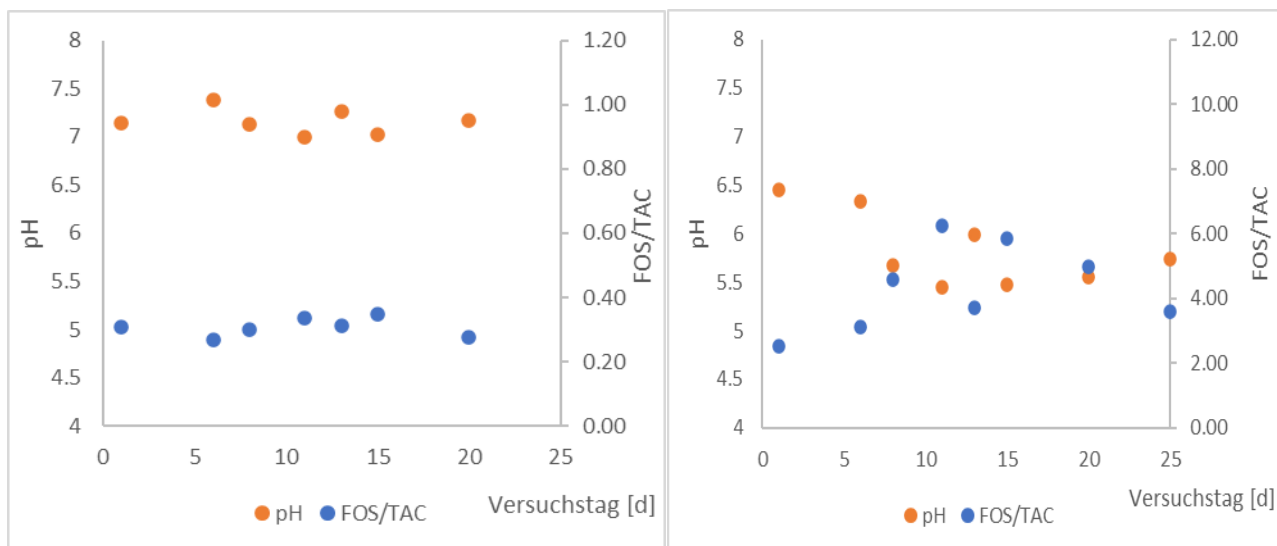


Abbildung 54: Verlauf von pH-Wert und FOS/TAC-Verhältnis in der Methanstufe (links) und der Wasserstoffstufe (rechts) im Versuchsverlauf (Versuch T4, Parameter siehe Tabelle 29)

In der Methanstufe wurden, wie auch schon bei vergangenen Experimenten, vergleichbar hohe Biogasbildung beobachtet, wobei die Gasqualität durchschnittlich bei 66,9 Vol.-% Methan lag. Das gewählte Parametersetting ist insgesamt sehr vielversprechend. Zur Validierung der Parameter wurde der Versuch T4 wiederholt und auf 3 Monate ausgedehnt (Versuch T4b), um zudem die Langzeitstabilität zu untersuchen. Parallel wurde im Versuch T4c die Temperatur der Wasserstoffstufe auf 50 °C verringert, um einen wirtschaftlicheren Ansatz zu untersuchen, bei dem die Vergärung zu methanreichem Biogas im Vordergrund steht. Die Ausbeuten sind in Tabelle 29 aufgeführt. Anhand des Versuchs T4b wird deutlich, dass die in Versuch T4 beobachtete Wasserstoffbildung nicht reproduzierbar ist (vgl. Tabelle 29). Stattdessen wird auch in der Wasserstoffstufe vorwiegend methanreiches Biogas gebildet. Wie erwartet wurde die Methanausbeute des Prozesses durch die Verringerung der Temperatur im Versuch T4c gesteigert (vgl. Tabelle 29).

Die Ergebnisse von FOS/TAC und pH-Werten weisen auf eine sehr geringe Last hin, die allerdings für die Wasserstoffbildung nötig ist. Daher wurde in den folgenden Experimenten die Raumbelastung auf 3,5 bzw. 5,5 g/l*d erhöht. Aufbauend auf den Erkenntnissen zur Abstimmung von Substratzugabe und Umwälzung aufeinander wurde die Technikumsanlage außerdem für den kontinuierlichen Betrieb ertüchtigt. Dies schließt die Automatisierung des Umwälzungsschrittes über Peristaltikpumpen ein. Wieder erwarten wurde durch diesen Angleich der Durchführung an Wochenenden an die an Werktagen kein stabilerer Prozess erreicht, stattdessen brach die Wasserstoffproduktion gänzlich ein. Zudem kam es wiederholt zu technischen Problemen und fehlenden Messdaten, sodass dieser Ansatz verworfen wurde. Dabei wurde zunächst lediglich die Substratzugabe arbeitstäglich durchgeführt (Versuch T8 und T9) und später auch die Umwälzung nicht mehr automatisiert (Versuch T10 und T11). Prinzipiell zeigte sich die Erhöhung der Raumbelastung auf 3,5 g/l*d und 5,5 g/l*d als vielversprechend, sodass sie hier analog erprobt wurde. Die Parameter und Ergebnisse sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Versuchsparameter und Gasausbeuten der Vergärung von Glycerinphase in der kleintechnischen Technikumsanlage – Semikontinuierliche Substratzugabe, Y in L/kg CG

Parameter	Versuch T8	Versuch T9	Versuch T10	Versuch T11
Prozessführung der Umwälzung	Kontinuierlich	Kontinuierlich	semikontinuierlich	semikontinuierlich
T _{WS} [°C]	60	60	60	60
T _{MS} [°C]	40	40	40	40
Raumbelastung [g/Ld]	3,5	5,5	5,5	5,5
Verweilzeit [d]	3	3	3	5
Denaturierung	80°C (10 min)	80°C (10 min)	80°C (kurz)	80°C (kurz)
Y _{H₂}	0,00	19,80	1,94	23,05
Y _{CH₄} WS	39,11	43,93	36,34	7,81
Y _{CH₄} MS	414,33	362,42	415,12	249,33

Die Abbildung 55 zeigt den Verlauf der Biogasbildungsrate (Wasserstoff und Methanstufe) sowie die Gaszusammensetzung des Biogases der Wasserstoffstufe im Versuchsverlauf von Versuch T11. Nach einer kurzen Stabilisierungsphase in den ersten Versuchstagen stellt sich ein Wochenrhythmus ein. Auffällig ist hier der geringe Wasserstoffanteil zu Wochenbeginn, der durch die verringerte Substratzugabe an Wochenenden bedingt wird. Unter der Annahme einer täglichen Substratzugabe ließe sich dies wahrscheinlich vermeiden. An den folgenden Tagen werden Wasserstoffgehalte von bis zu 50 Vol.-% erreicht. Dabei werden durchschnittlich 23,05 L H₂/kg Glycerinphase erzeugt. Die Methanstufe bildet kontinuierlich Biogas mit einer Gasqualität von durchschnittlich 72,5 Vol.-% Methan. Der in Abbildung 56 dargestellte Verlauf von pH-Werten und FOS/TAC-Verhältnissen macht deutlich, dass sich die Methanstufe wie erwartet bei durchschnittlich pH = 7,13 und FOS/TAC = 0,22 stabilisiert hat. Erstmals zeigt auch die Wasserstoffstufe bei durchschnittlich pH = 5,61 und

FOS/TAC = 4,83 eine Stabilisierung.

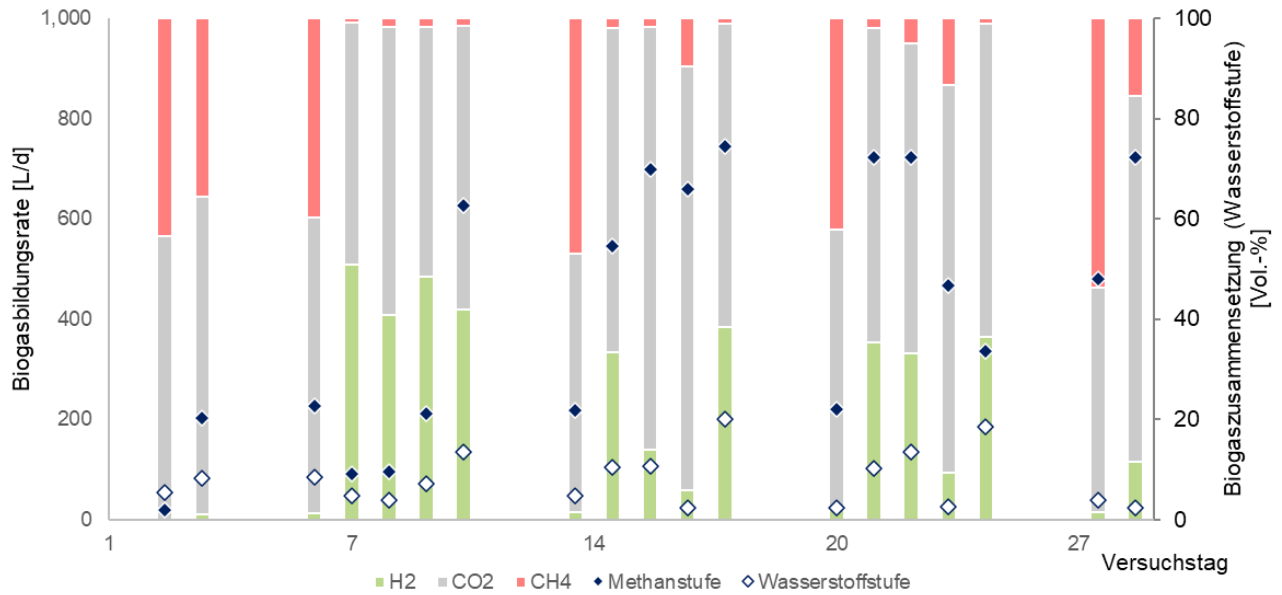


Abbildung 55: Verlauf der Biogasbildungsrate in der Methan- und Wasserstoffstufe sowie der Biogaszusammensetzung der Wasserstoffstufe im Versuchsverlauf (Versuch T11, Parameter siehe Tabelle 30)

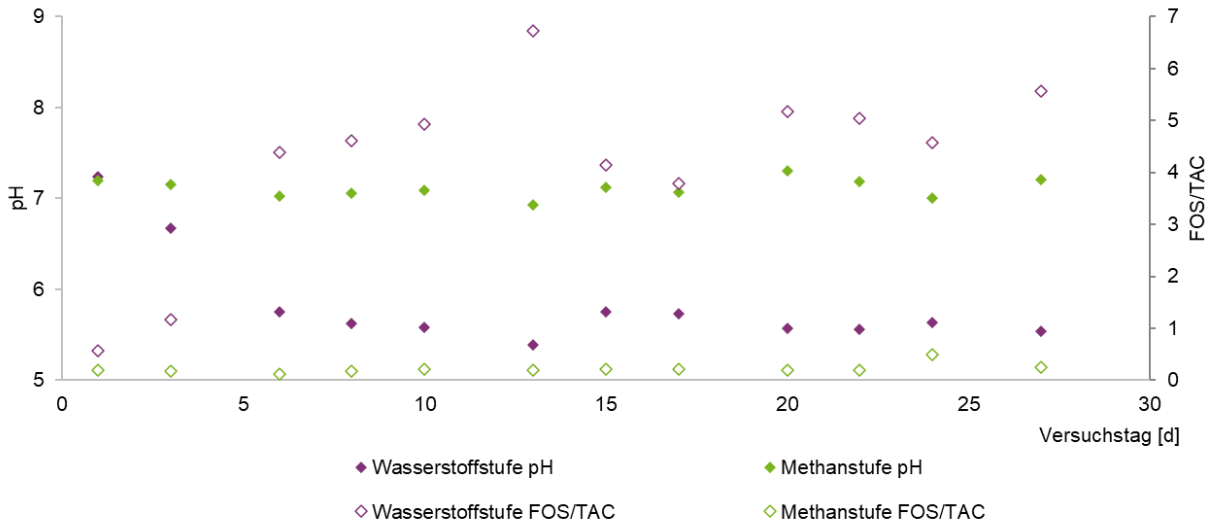


Abbildung 56: Verlauf von pH-Werten und FOS/TAC-Verhältnissen in der Methan- und Wasserstoffstufe im Versuchsverlauf (Versuch T11, Parameter siehe Tabelle 30)

Fazit:

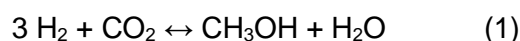
Die umfangreichen Experimente zur Vergärung von Glycerinphase im Technikumsmaßstab haben die Erkenntnisse des AP 3 ergänzt. Im Labormaßstab beobachtete Phänomene konnten auch im Upscaling des Prozesses beobachtet werden, sodass sich Rückschlüsse auf eine Übertragung des Verfahrens in den Pilotmaßstab ableiten lassen. Mit dem Ziel der biogenen Wasserstoffbildung wurden die folgenden wesentlichen Erkenntnisse erarbeitet:

- Die semikontinuierliche Prozessführung mit arbeitstägiger Substratzugabe und Umwälzung hat sich als zielführend erwiesen. Die Menge des zugesetzten Substrates muss dabei an Wochenenden entsprechend verringert werden, um eine Übersäuerung über das gewünschte Maß hinaus in der Wasserstoffstufe zu vermeiden.
- Die Temperatur von 60 °C stellt einen guten Kompromiss zwischen Energieaufwand zur Beheizung der Wasserstoffstufe und dem Ertrag dieser dar. Wie in AP3 dargestellt kann auch der thermophile Ansatz mit einer Temperatur von 80 °C zielführend sein, dieser Ansatz wurde im Technikumsmaßstab nicht untersucht.
- Die Einstellung der Prozessparameter ist sehr exakt und substratspezifisch vorzunehmen, um eine kontinuierliche Wasserstoffbildung zu erreichen. Durch das Volumenverhältnis der Wasserstoffstufe zu dem der Methanstufe zeigte sich der Gesamtprozess ausnahmslos stabil. Ziel weiterer Untersuchungen könnte sein, dieses Volumen zu verringern bzw. die Methanstufe parallel mit Substrat zu beschicken. Eine kontinuierliche Prozessüberwachung und Anpassung der Parameter an neue Chargen der Substrate wird jedoch empfohlen.
- Zu jedem Zeitpunkt und parameterunabhängig konnte das Substrat Glycerinphase im zweistufigen Verfahren zu Biogas vergoren werden. Ein weiterer Forschungsansatz neben der Gewinnung von biogenem Wasserstoff für die Methanolsynthese könnte sein, möglichst hohe Biogas- bzw. Methanausbeuten zu erhalten. Dieser Ansatz wird durch die auffallend hohen Gasqualitäten des Biogases der Methanstufen unterstützt.

Für die weiteren Untersuchungen dient der Versuch T11 als Grundlage. Die kontinuierliche Wasserstoffherzeugung aus Glycerinphase ließ sich mit den Parametern des Versuchs T11 (siehe Tabelle 30) realisieren, sodass aufbauend auf diesen Ergebnissen die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (siehe AP XI) durchgeführt wird.

2.1.5 AP 5: Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzeptes zur technischen Umsetzung der Methanolsynthese

Der Grundgedanke des Konzeptes „BioMeth“ ist die stoffliche Verwertung von Glycerin-Seifenlauge-Gemischen durch Synthese von grünem Methanol für die Kraftstoffherstellung aus biogenem Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. In der 1. biologischen Stufe (Wasserstoffstufe) wird ein wasserstoffreiches Gas mit bis zu 75 Vol.-% H₂ in CO₂ gebildet, allerdings können auch deutlich niedrigere Konzentrationen möglich sein. Die Zusammensetzung und die Menge des Gases können bei biologischen Prozessen prinzipiell schwanken. Die Methanolsynthese muss eine gewisse Flexibilität gegenüber der Gaszusammensetzung und Gasproduktion aufweisen. Neben dem biologisch erzeugten Wasserstoff kann für die Herstellung von grünem Methanol auch Elektrolysewasserstoff aus erneuerbarem Strom verwendet werden, welcher dem Prozess zugeführt wird. Abhängig von den Randbedingungen (Preis, Verfügbarkeit, Bedarf) kann zur Steigerung der Methanolproduktion zusätzlich Kohlenstoffdioxid aus der Methanisierung bzw. der Methanverbrennung (BHKW) genutzt werden. Die Herstellung von Methanol aus Wasserstoff und Kohlendioxid erfolgt nach folgender Gleichung.



Für die Bildung von Methanol sind neben der Eduktgaszusammensetzung auch die Prozessparameter Druck und Temperatur entscheidend. Für die Konzeptentwicklung wurden deshalb Sensitivitätsanalysen unter Variation der Parameter mit Hilfe des Simulationsprogrammes ChemCAD durchgeführt. Mit Hilfe der internen Datenbank und Minimierung der Gibbs-Energie wurde der Umsatz von CO₂ (thermodynamisch) unter isothermen Bedingungen berechnet. In den nachfolgenden

Abbildungen sind die Ergebnisse der Simulation für den Druck (1 bis 100 bar(a)), Temperatur (100 bis 300 °C) und H₂ in CO₂ (25/50/75 Vol.-%) dargestellt.

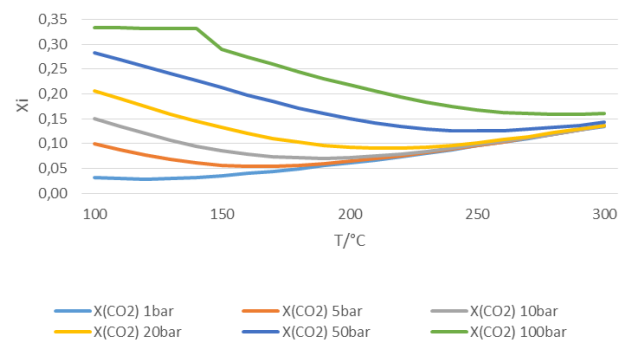
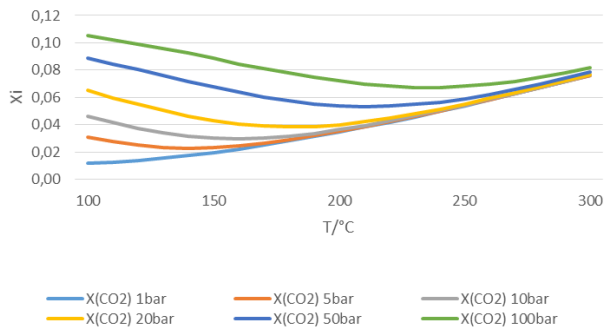


Abbildung 57: Umsatz bei 25 Vol.-% H₂

Abbildung 58: Umsatz bei 50 Vol.-% H₂

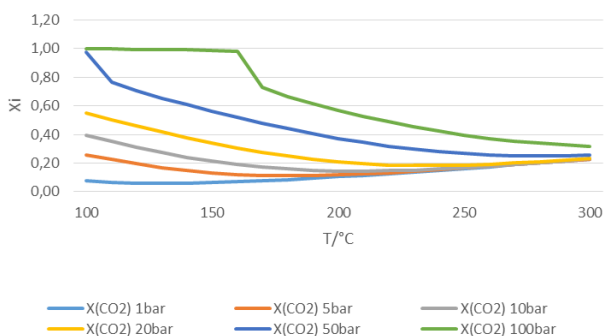


Abbildung 59: Umsatz bei 75 Vol.-% H₂

Laut Reaktionsgleichung ist das stöchiometrische Verhältnis 3:1 für H₂:CO₂. Die Simulationen zeigen ebenfalls den höchsten Umsatz von CO₂ bei diesem Verhältnis und die Abnahme des Umsatzes bei fallendem H₂-Anteil. Weiterhin wird aus den Simulationen ersichtlich, dass der Umsatz mit steigendem Druck zunimmt. Sowie bei niedriger Temperatur am höchsten ist. Damit folgt die exotherme Reaktion dem Prinzip von Le Chatelier, was aus der Reaktionsgleichung bereits hervorgeht. Die Reaktionen sind allerdings kinetisch gehemmt. Erst durch die Senkung der Aktivierungsenergie mithilfe moderner Katalysatoren kann bei einer Temperatur von ca. 230 °C der thermodynamisch mögliche Umsatz erreicht werden. Der Katalysator hat weiterhin die Aufgabe die Reaktion möglichst selektiv durchzuführen, damit die konkurrierende CO-Bildung aus CO₂ verhindert wird. Für die drei Fälle bedeutet dies, dass bei dem ungünstigen Verhältnis von 1:3 (H₂:CO₂) und 100 bar(a) ein maximaler Umsatz von ca. 7 % möglich ist. Bei einem Verhältnis von 1:1 ist der Umsatz bei ca. 18 % und bei einem Verhältnis von 3:1 kann ein maximaler Umsatz von 50 % erreicht werden.

Die Menge an gebildetem Methanol bezüglich den eingesetzten Edukten ist demnach stark unterschiedlich. Für die Bildung von 1 Liter Methanol werden im schlechtesten Fall bei 50 bar(a) 28 m³/h und im besten Fall ca. 2 m³/h CO₂ benötigt und ca. 6 m³/h H₂. Um den maximalen Umsatz zu erreichen, muss der Prozess unter möglichst hohem Druck, H₂-Anteil und unter Rückführung des nicht umgesetzten Gases erfolgen. Die Rückführung des unverbrauchten Gases ist allerdings nur zielführend, wenn sich noch ausreichend H₂ im Feed befindet.

In der nachfolgenden Abbildung ist das Konzept für die Methanolsynthese dargestellt.

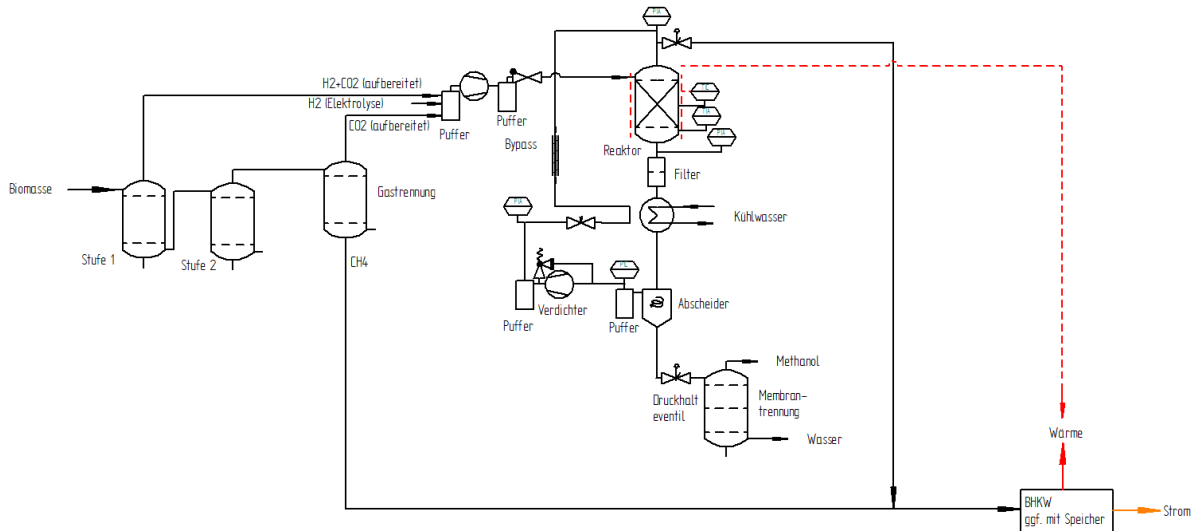


Abbildung 60: Konzept der Methanolsynthese

Das Konzept sieht folgende Betriebszustände vor:

Standby (Warmhalteprozess): Das wasserstoffreiche Gas aus der 1. Stufe wird dem Reaktor unter Druck zugeführt und hält den Reaktor durch die exotherme Reaktion warm. Bei hohem CO_2 -Gehalt wird das nicht umgesetzte Gas überwiegend dem BHKW zugeführt. Damit bleibt der Reaktor auf Temperatur und kann im Fall hoher Wasserstoffbereitstellung schnell mit der Bildung von Methanol beginnen.

Idealer Prozess: Bei dem idealen Prozess kann eine große Menge an Elektrowasserstoff zur Verfügung gestellt werden. Dabei kann zusätzliches CO_2 aus der 2. Stufe bzw. aus dem Abgas des BHKW gewonnen werden und steht der Reaktion zur Verfügung. In diesem Fall findet eine Kreislaufführung des nicht umgesetzten Gases und erneute Zuführung in den Reaktor statt. Die Abwärme des Reaktors kann dem Wärmeprozess des BHKW zur Verfügung gestellt werden. Das anfallende Produkt ist ein Gemisch aus Methanol und Wasser. Für die weitere Verarbeitung des Methanols erfolgt anschließend die Abtrennung des Reaktionswassers. Ideal könnte dabei die Aufbereitung durch Membranverfahren sein.

Für die detaillierte Konzeptentwicklung sind die in AP 1 erkannten Schnittstellen und Prozesskennzahlen in der weiteren Projektbearbeitung zu klären und Bilanzierungsrechnungen durchzuführen. Um die Flexibilität zu erhöhen sind Vorlagebehälter und Zwischenspeicher für die Prozessgase denkbar.

2.1.6 AP 6: Qualifizierung von Katalysatoren für die Methanolsynthese

In AP 6 wurden umfangreiche Literaturrecherchen zu geeigneten Katalysatorsystemen und die experimentellen Untersuchungen der Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 durchgeführt.

Die Methanolsynthese wird industriell mit Synthesegas durchgeführt, welches hauptsächlich aus fossilen Energieträgern gewonnen wird. Dabei kommen größtenteils Kupfer-basierte Katalysatoren zum Einsatz. Da die Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 bisher nicht kommerziell durchgeführt wird, sind keine typischen Katalysatormaterialien bekannt, die industriell eingesetzt werden können. Durch eine Literaturrecherche konnten mögliche Katalysatormaterialien größtenteils aus kleineren Forschungsarbeiten identifiziert werden. In Tabelle 7 wird ein Überblick über verschiedene Katalysatormaterialien und zugehörige katalytische Parameter gegeben.

Die typischen angegebene Gaszusammensetzungen für die Methanolsynthese sind im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 oder überstöchiometrisch bis 10:1 ($H_2:CO_2$). Die größtenteils niedrigen CO_2 -Umsätze von ca. 20 % machen eine Kreislaufführung der Produktgase notwendig, um möglichst vollständige Umsätze zu erreichen. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass häufig Nebenprodukte wie CO und Methan auftreten. Unterstöchiometrische H_2 -Zufuhr wird nur vereinzelt betrachtet, da dies mit einem geringeren CO_2 -Umsatz einhergeht. Zurbel et al.⁵ zeigten dabei, dass unterstöchiometrische Zufuhr und schwankende Zusammensetzungen des Eduktgases negative Auswirkungen auf die Langzeitstabilität haben, sowie Nebenreaktionen begünstigen.

Tabelle 31: Literaturrecherche zu geeigneten Katalysatormaterialien.

Quelle	Katalysator	Temperatur in °C	Druck in barg	$H_2:CO_2$	CO_2 Umsatz in %	MeOH Selektivität in %	Nebenprodukt
Allam ⁶	Cu, ZnO, Al_2O_3	240	1	9:1	14	86	CO, CH_4
Allam ²	Cu, ZnO, CeO_2	240	1	9:1	20	90	CO, CH_4
Gao ⁷	Cu, ZnO, ZrO_2	250	30	3:1	28	40	CO
Bansode ⁸	Cu, ZnO	260	330	10:1	95	98	
Angelo ⁹	Cu, ZnO, ZrO_2	280	50	3,98:1	23	33	CO
Diez-Ramirez ¹⁰	Pd, ZnO, C	275	1	9:1	3	12	
Jiang ¹¹	Pd, CeO_2	280	30	3:1	13	30	CO, CH_4
Rui ¹²	Pd, In_2O_3	300	50		20	80	
Dang ¹³	In_2O_3	300	50	3:1	10	90	
Kusama ¹⁴	Rh, Co	260	50	3:1	16	20	CO, CH_4
Li ¹⁵	Rh, In_2O_3	270	45	3:1	10	80	CO, CH_4
Wang ¹⁶	Co	320	20	3:1	8	70	CO, CH_4

⁵ A. Zurbel, M. Kraft, S. Kavurucu-Schubert, M. Bertau, Methanol Synthesis by CO_2 Hydrogenation over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts under Fluctuating Conditions, *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018) 721–724.

⁶ D. Allam, S. Bennici, L. Limousy, S. Hocine, Improved Cu- and Zn-based catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol, *Comptes Rendus Chimie* 22 (2019) 227–237.

⁷ W. Gao, G. Qu, M. Xu, S. Chang, W. Na, Effect of pH on Co-precipitated Cu-ZnO-ZrO₂ Catalysts Used in CO_2 Hydrogenation: the Role of Zn-malachite in the Precursors, *Fuel Cells* 21 (2021) 31–38.

⁸ A. Bansode, A. Urakawa, Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products, *Journal of Catalysis* 309 (2014) 66–70.

⁹ L. Angelo, K. Kobl, L.M.M. Tejada, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, A.-C. Roger, Study of CuZnMO_x oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO_2 into methanol, *Comptes Rendus Chimie* 18 (2015) 250–260.

¹⁰ J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, A. Rodríguez-Gómez, J.L. Valverde, F. Dorado, Carbon Nanofiber-Based Palladium/Zinc Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol at Atmospheric Pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3556–3567.

¹¹ F. Jiang, S. Wang, B. Liu, J. Liu, L. Wang, Y. Xiao, Y. Xu, X. Liu, Insights into the Influence of CeO₂ Crystal Facet on CO_2 Hydrogenation to Methanol over Pd/CeO₂ Catalysts, *ACS Catal.* 10 (2020) 11493–11509.

¹² N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, C. Liu, CO_2 hydrogenation to methanol over Pd/ In_2O_3 : effects of Pd and oxygen vacancy, *Applied Catalysis B: Environmental* 218 (2017) 488–497.

¹³ S. Dang, B. Qin, Y. Yang, H. Wang, J. Cai, Y. Han, S. Li, P. Gao, Y. Sun, Rationally designed indium oxide catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol with high activity and selectivity, *Science advances* 6 (2020) eaaz2060.

¹⁴ H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama, H. Arakawa, Alcohol synthesis by catalytic hydrogenation of CO_2 over Rh-Co/ SiO_2 , *Appl. Organometal. Chem.* 14 (2000) 836–840.

¹⁵ M.M.-J. Li, H. Zou, J. Zheng, T.-S. Wu, T.-S. Chan, Y.-L. Soo, X.-P. Wu, X.-Q. Gong, T. Chen, K. Roy, G. Held, S.C.E. Tsang, Methanol Synthesis at a Wide Range of H_2/CO_2 Ratios over a Rh-In Bimetallic Catalyst, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 59 (2020) 16039–16046.

¹⁶ J. Wang, K. Sun, X. Jia, C. Liu, CO_2 hydrogenation to methanol over Rh/ In_2O_3 catalyst, *Catalysis Today* (2020).

Quelle	Katalysator	Temperatur in °C	Druck in barg	H ₂ :CO ₂	CO ₂ Umsatz in %	MeOH Selektivität in %	Nebenprodukt
Wang ¹⁷	ZrO ₂ , ZnO	320	50	3:1 / 4:1	10	80	
Koh ¹⁸	Cu, Mn, ZnO	180	40	3:1	10	98	CO

Aufbauend auf oben genannter Literatur wurde ein kommerzieller Kupfer-Katalysator zur Untersuchung ausgewählt. Der Katalysator wurde entsprechend den Vorgaben aus der Biogassynthese mit unterstöchiometrischer H₂-Zufuhr und verschiedenen GHSV untersucht. Als Versuchsparameter wurden Temperaturen zwischen 160 und 240 °C und Drücke zwischen 0 bis 50 bar gewählt, da hier laut thermodynamischen Berechnungen hohe Umsätze sowie hohe Methanolausbeuten erwartet werden.

Die erhaltenen CO₂-Umsätze für verschiedene Eduktzusammensetzungen und einer GHSV von 10.000 h⁻¹ bei 50 barg sind in Abbildung 61 dargestellt. Die erzielten Umsätze liegen ab 200 °C im Bereich von über 10 % und erreichen bis 240 °C im stöchiometrischen Fall 20 %. Damit liegen die Ergebnisse im Bereich der Literaturwerte, sind aber teilweise deutlich unter den thermodynamisch möglichen Gleichgewichten. Dies kann auf die Verdünnung der Reaktivgase mit Stickstoff zurückgeführt werden, wodurch auch die Partialdrücke der Reaktivgase sinken und die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Je niedriger dabei der H₂-Gehalt im Eduktstrom ist, desto geringere Umsätze werden erhalten.

Gleiches zeigt sich bei den erhaltenen Methanelselektivitäten (vgl. Abbildung 62), wobei diese bis ca. 200 °C sinken und bei höheren Temperaturen annähernd konstant bleiben. Bezüglich der Literatur werden typische Selektivitäten von 80 bis 90 % schon bei 200 °C erreicht und nicht wie laut Literatur bei 300 °C. Damit liegt die Literatur allerdings auch oberhalb des hier berechneten thermodynamischen Gleichgewichts. Was durch die Selektivität der Katalysatoren erreicht wird.

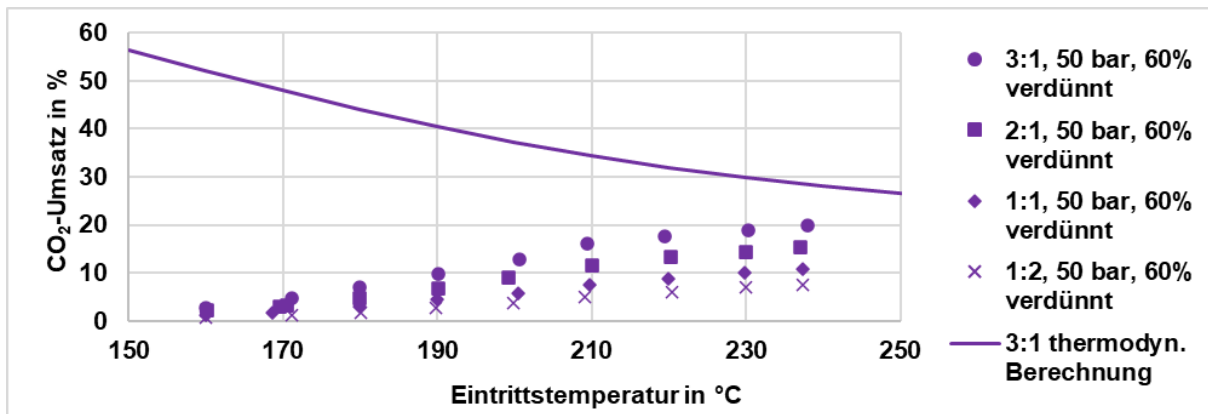


Abbildung 61: Darstellung des erhaltenen CO₂-Umsatzes abhängig von der Temperatur und angegebenen Gaszusammensetzungen bei 50 bar. Die Analyse wurde anhand einer Kaltgasprobe durchgeführt. Verdünnung bezieht sich auf die Verdünnung der Reaktivgase mit Stickstoff.

¹⁷ J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, Science advances 3 (2017) e1701290.

¹⁸ M.K. Koh, M.M. Zain, A.R. Mohamed, Exploring transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) promoted copper-catalyst for carbon dioxide hydrogenation to methanol, in: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENT: Empowering Environment and Sustainable Engineering Nexus Through Green Technology, AIP Publishing, 2019, p. 20006.

Als Nebenreaktion tritt über den gesamten Temperaturbereich die Bildung von CO auf, was laut Thermodynamik mit höherer Temperatur verstärkt wird. Mit unterstöchiometrischer H₂-Zufuhr und höheren Temperaturen ist die Bildung von Kohlenmonoxid (CO) als Nebenprodukt besonders begünstigt und spiegelt die fehlenden Anteile der Methanolsekktivität wider. Um die erhöhte CO-Bildung bei unterstöchiometrischer H₂-Zufuhr zu vermeiden, sollte die Reaktion bei Temperaturen unter 200 °C betrieben werden. Damit verbunden ist ein geringerer CO₂-Umsatz, welcher durch flexible Zuführung von z. B. Elektrolysewasserstoff wieder erhöht werden kann.

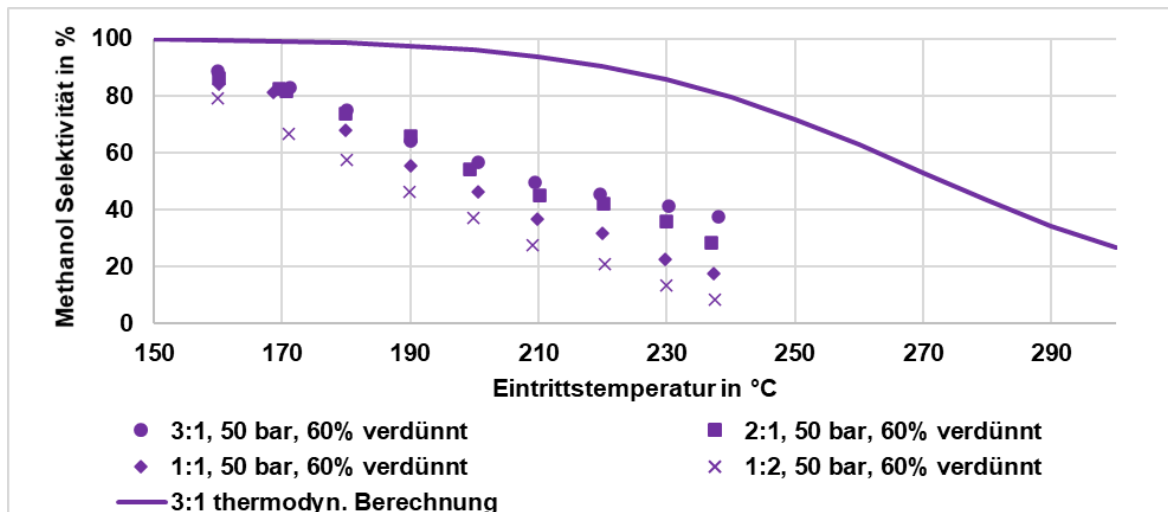


Abbildung 62: Darstellung der Methanolsektivität abhängig von der Temperatur und angegebenen Gaszusammensetzungen bei 50 bar. Die Analyse wurde anhand einer Kaltgasprobe durchgeführt. Verdünnung bezieht sich auf die Verdünnung der Reaktivgase mit Stickstoff.

Der Einfluss der GHSV wurde derzeit nur für die stöchiometrische H₂-Zufuhr mit 3:1 untersucht, wobei sich kein deutlicher Einfluss auf die Umsätze und Ausbeuten zeigte (vgl. Abbildung 63). Entsprechend könnte dieser Katalysator für die Kopplung an Biogasreaktoren und schwankende Gasflüsse geeignet sein.

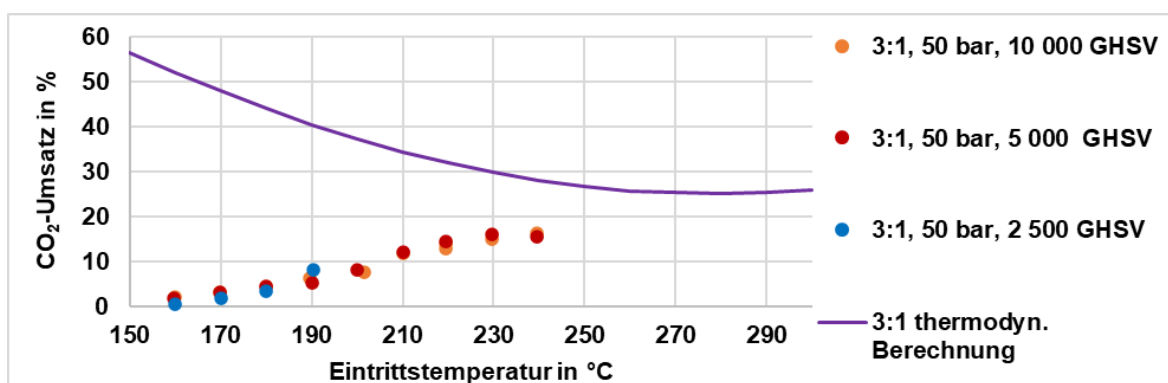


Abbildung 63: Darstellung des erhaltenen CO₂-Umsatzes abhängig von der Temperatur und angegebenen GHSV bei 50 bar. Die Analyse wurde anhand einer Heißgasprobe durchgeführt.

Der bisher untersuchte Kupferkatalysator zeichnet sich durch Robustheit und Flexibilität aus, da er unabhängig von der GHSV Methanol produziert und auch mit unterstöchiometrischer H₂-Zufuhr betrieben werden kann. Dabei erfolgt wahrscheinlich keine Verkokung oder Desaktivierung des Katalysators.

Die Untersuchung des Einflusses von Kreislaufgasströmen als Eduktstrom steht noch aus. Detailuntersuchungen der Katalysatoren sind Bestandteil weiterer Experimente.

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen wurden zwei weitere Katalysatoren für Detailuntersuchungen ausgewählt (Tabelle 32). Entsprechend wird die Methanolsynthese zur Vermeidung von Nebenprodukten (CO) bei möglichst geringen Temperaturen ($< 200\text{ °C}$) und hohen Drücken (50 barg) durchgeführt. Da die bisher erzielten CO_2 -Umsätze eher gering waren, wurde die Raumgeschwindigkeit für weitere Versuche verringert (1.000 h^{-1}), um höhere Umsätze zu erzielen. Außerdem wurden sowohl die ideale stöchiometrische Eduktzusammensetzung als Beispiel für eine zusätzliche Zufuhr von Elektrolysewasserstoff untersucht, als auch ein unterstöchiometrisches Verhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}_2$ 1:1 - als realistisches Verhältnis aus der Produktion des biogenen Wasserstoffs.

Tabelle 32: Übersicht der gewählten Parameter für die detaillierte Katalysatoruntersuchung

Parameter	Variation
Katalysator	Kat 1 (edelmetallbasiert) Kat 2 (kupferbasiert) Kat 3 (kupferbasiert)
Temperatur	160 bis 200 °C
Druck	50 barg
Eduktzusammensetzung $\text{H}_2:\text{CO}_2$	3:1 und 1:1
Raumgeschwindigkeit	1.000 h^{-1}

Die resultierenden CO_2 -Umsätze der Katalysatoren sind in Abbildung 64 dargestellt. Während der edelmetallbasierte Katalysator keine nennenswerten Umsätze erreicht, ist das Verhalten der beiden kupferbasierten Katalysatoren ähnlich gut. Hierbei werden im stöchiometrischen Eduktverhältnis (3:1) höhere Umsätze und Ausbeuten erreicht, als im unterstöchiometrischen Verhältnis (1:1). Die beiden kupferhaltigen Katalysatoren erreichen bei $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ (stöchiometrisch) ab 190 °C CO_2 -Umsätze von über 20 % und mit ca. 18 bis 20 % auch hohe Methanolausbeuten. Analog zu den unterschiedlichen Umsätzen und Ausbeuten bei verschiedenen Eduktverhältnissen ist ein ähnlicher Trend beim Vergleich der Methanolsekktivität zu erkennen (vgl. Abbildung 66). Für $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ liegt die Methanolsekktivität im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei ca. 80 % und weist somit keine deutliche Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur auf. Mit $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ sinkt die Selektivität mit steigender Temperatur bis auf 65 % bei 180 °C und bleibt bei höheren Temperaturen in etwa konstant. Entsprechend wird hier ein höherer Anteil des Nebenproduktes CO erhalten im Vergleich zur Methanolsynthese mit $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$.

Der Edelmetallkatalysator (Kat 1) ist dagegen für die Methanolsynthese ungeeignet, weshalb weitere Untersuchungen diesbezüglich eingestellt wurden.

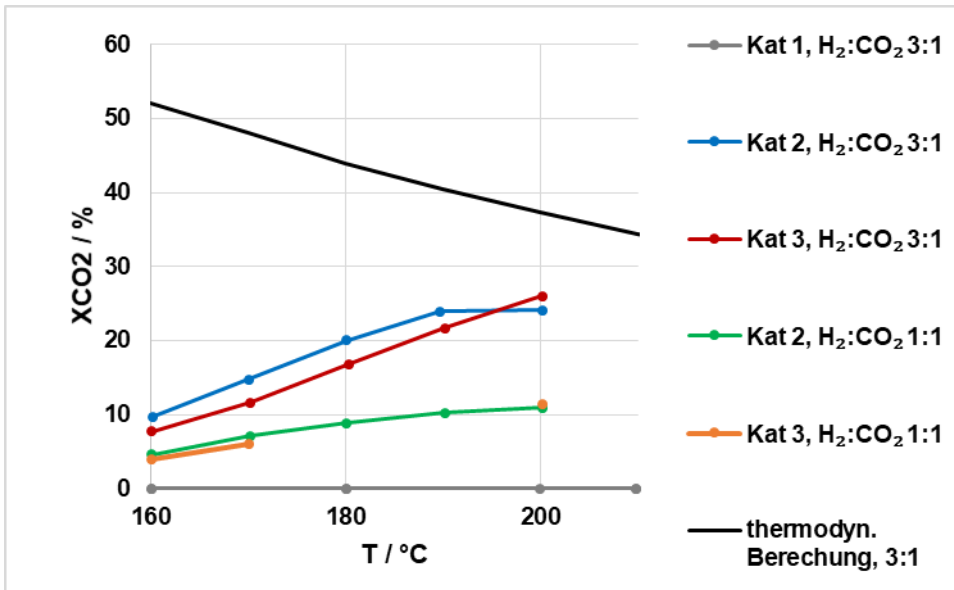


Abbildung 64: Darstellung des CO₂-Umsatzes der untersuchten Katalysatoren bei 50 barg, GHSV=1.000 h⁻¹, im Vergleich zur Thermodynamik (schwarz)

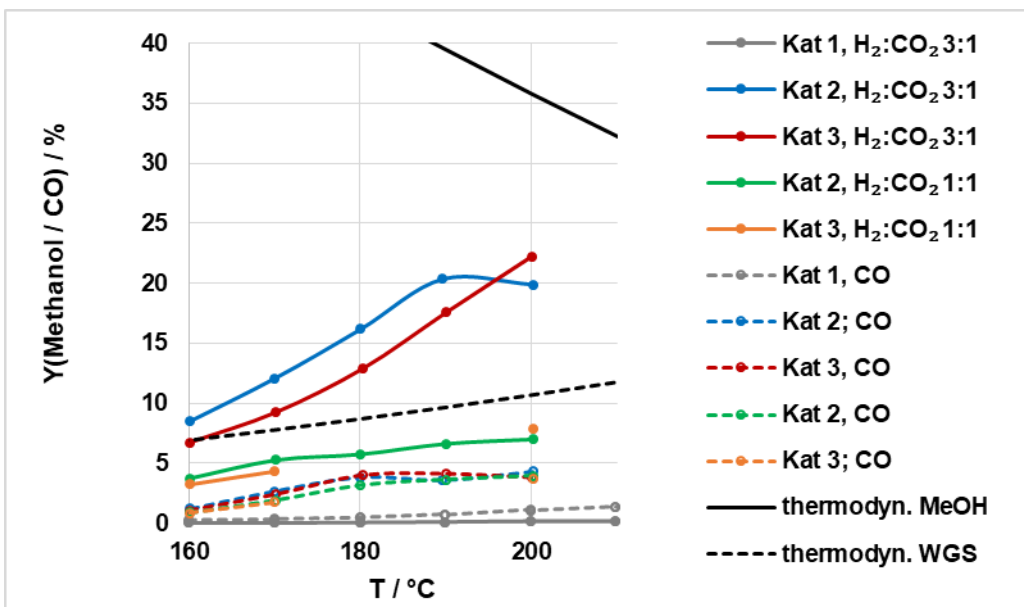


Abbildung 65: Darstellung der Ausbeuten von Methanol (durchgezogene Linie) und CO (gestrichelte Linie), der untersuchten Katalysatoren bei 50 barg, GHSV=1.000 h⁻¹, im Vergleich zur thermodynamischen Berechnung (MeOH, schwarz, durchgezogen) und der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) zur CO-Bildung (schwarz, gestrichelt)

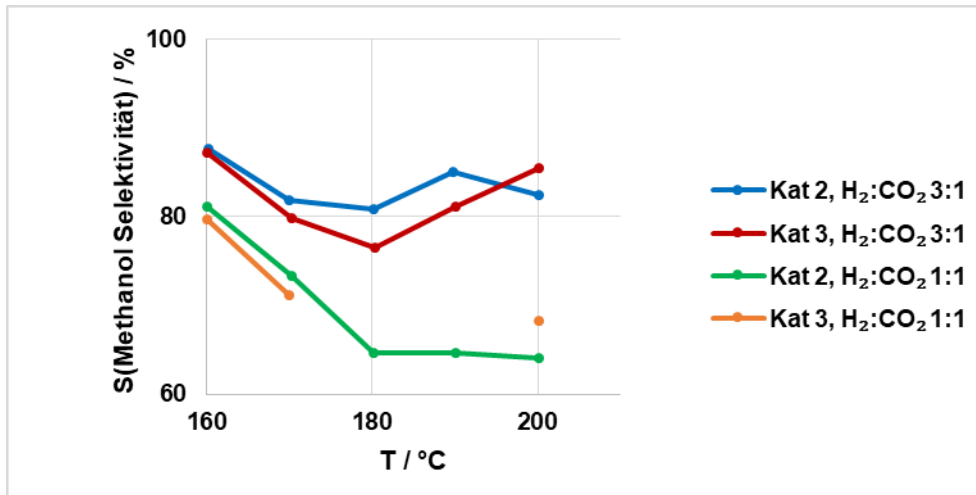


Abbildung 66: Darstellung Methanolselektivität der untersuchten Kupferkatalysatoren bei 50 barg, GHSV=1.000 h⁻¹, bei unterschiedlichen Eduktzusammensetzungen H₂:CO₂ 3:1 und 1:1.

Zwischenfazit zur Qualifizierung von Katalysatoren für die Methanolsynthese

Von den untersuchten Katalysatoren sind die kupferhaltigen Katalysatoren am besten für die Methanolsynthese geeignet. Der Umsatz bleibt stöchiometrisch und unterstöchiometrisch konstant. Bei unterstöchiometrischem Verhältnis ist der CO₂-Umsatz und die Methanolausbeute geringer als, bei stöchiometrischem Verhältnis. Bei einer Reaktionstemperatur von 190 bis 200 °C und einer GHSV von 1.000 h⁻¹ konnten bei den Untersuchungen die größten Methanolausbeuten bei einem Durchgang erreicht werden. Umsatz und Ausbeute nehmen mit steigendem Druck zu, allerdings steigen mit höherem Druckniveau die Invest- und Betriebskosten, weshalb bei den Versuchen ein maximaler Druck von 50 barg definiert wurde.

2.1.7 AP 7: Entwicklung eines Methanolreaktors mit dem Fokus Prozessrobustheit

Die Entwicklung des für die Reaktion benötigten Reaktors konnte final abgeschlossen werden. Aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion wird ein doppelwandiges Reaktorkonzept mit äußerer Kühlung bevorzugt. Aufgrund des Wärme- und Stofftransportes wird der Reaktor ein Durchmesser zu Höhenverhältnis von ca. 10 bis 30 haben. Bei einem großen Reaktorvolumen kommt ein Rohrbündel in Betracht. Die Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen haben gezeigt, dass für die Technikumsanlage folgende Parameter zur Auslegung angenommen werden sollten (T < 200 °C, GHSV < 1000 h⁻¹, H₂:CO₂ ≥ 3 und Druck = 50 barg) um bei einem Durchlauf die größte Methanolausbeute zu erhalten. Die nicht umgesetzten Gase CO₂ und H₂ müssen nach Produktabtrennung im Kreislauf geführt werden. Durch eine hohe Kreislaufzahl kann die Schwankung der Eduktzusammensetzung und -menge stabilisiert werden und der Kohlenstoffnutzungsgrad maximiert werden.

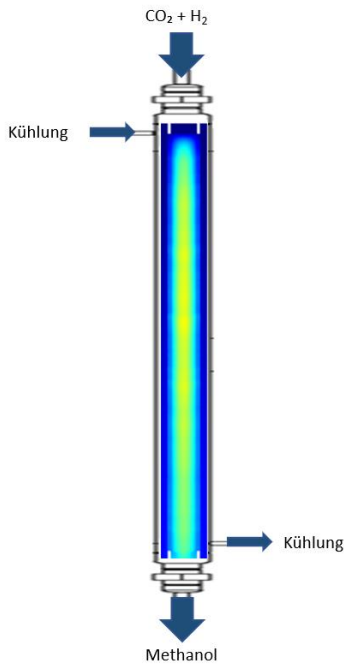


Abbildung 67: Prinzipskizze Wärmeverteilung bei einem von außen gekühltem Reaktor

Aufgrund der geringen Umsätze ist die Temperaturentwicklung bei einem Durchgang moderat und damit kann auf ein kompliziertes Reaktordesign verzichtet werden.

Ausgehend von den Ergebnissen der ersten Versuche im bestehenden Reaktorsystem sowie Ergebnissen aus AP 6 und AP 4 wurde das Reaktorkonzept detailliert. Aufgrund der Katalysatoreigenschaften und des angestrebten Betriebsfensters, können neben den ursprünglich geplanten Rohrbündelreaktoren auch Hordenreaktoren eingesetzt werden. In diesen wird der Reaktionsraum zwar nicht gekühlt, bei entsprechender verfahrenstechnischer Verschaltung ist aber ein Betrieb innerhalb der zulässigen Temperaturfenster möglich. Neben dem geringeren Fertigungsaufwand (Vollraumreaktor statt Rohrbündel, Verzicht auf Siedewasserkühlung) bestehen weitere Vorteile der Hordenreaktoren, z. B. bzgl. Katalysatorwechsel. Sollten durch Störungen in der Eduktaufbereitung Störstoffe in den Reaktor gelangen, schädigen diese vor allem den Katalysator der ersten Horde. Dementsprechend muss nur ein Teil des Katalysatormaterials ersetzt werden, womit bei Hordenreaktoren ein geringer Aufwand verbunden ist.

Um verschiedene Reaktorkonzepte zu bewerten, wurden die Prozessmodelle aus AP4 überarbeitet. Neben dem Rohrbündelreaktor wurden mehrere Optionen von Hordenreaktoren betrachtet, die sich hinsichtlich der Anzahl der Horden und der Einbindung von zusätzlichem H_2 und Recycleströmen unterscheiden. Konkret wurden folgende Konzepte betrachtet

- Horde 1: Reihenschaltung von 7 Reaktoren, wobei das biogene H_2 - CO_2 -Gemisch in Horde 1 zugegeben wird. In den folgenden 3 Horden wird zusätzlicher Wasserstoff zugeführt, der gleichzeitig zur Zwischenkühlung dient. Um die möglichen Umsätze zu erhöhen, werden nicht umgesetzte Edukte in die Horden 5-7 rückgeführt. Die Menge wird dabei stets so geregelt, dass durch die Mischung des heißen Zwischenproduktgases mit Recyclegas die angestrebte Eintrittstemperatur der nächsten Horde erreicht wird.
- Horde 2: Analog zu Horde 1, zusätzlicher H_2 wird allerdings nur in 2 Horden zugeführt, die Gesamtzahl verringert sich auf 6.

- Horde 3: zusätzlicher Wasserstoff wird gemeinsam mit den biogenen Gasen bereits in Horde 1 zugeführt, gefolgt von einer weiteren H₂-Zumischung und 3 Horden mit Zumischung von Recyclegas.
- Horde 4: Recyclegas wird bereits gemeinsam mit den biogenen Gasen in Horde 1 geleitet. Der zusätzliche H₂ wird vollständig vor Horde 2 beigemischt, gefolgt von 2 weiteren Horden mit Zumischung von Recyclegasen.

Entsprechend den Berechnungen ermöglichen die Hordenkonzepte Wirkungsgrade zwischen 69 und 70 % und übertreffen so das berechnete Rohrbündelkonzept hinsichtlich Wirkungsgrad und Methanolertrag leicht (Abbildung 68, Abbildung 69).

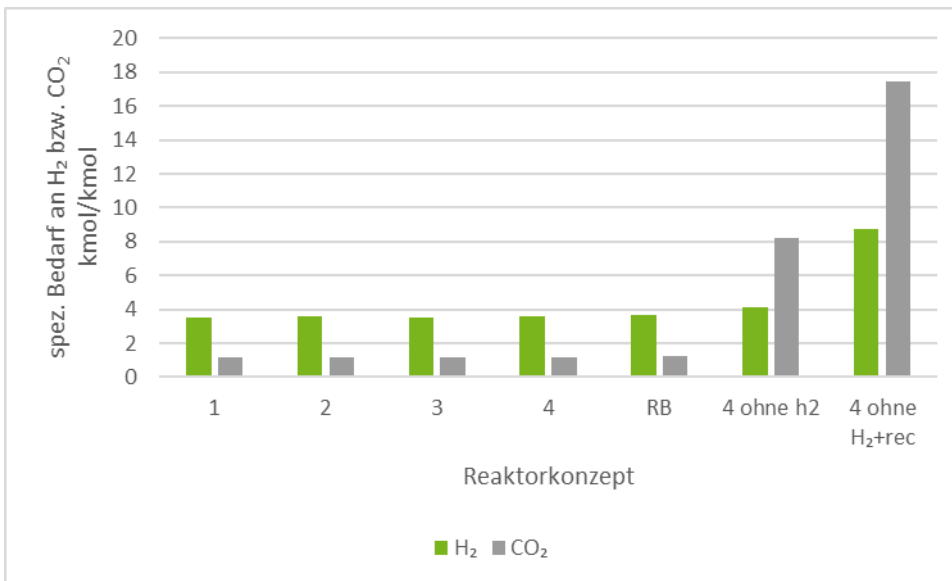


Abbildung 68: spezifischer Bedarf an H₂ und CO₂ der betrachteten Reaktorkonzepte

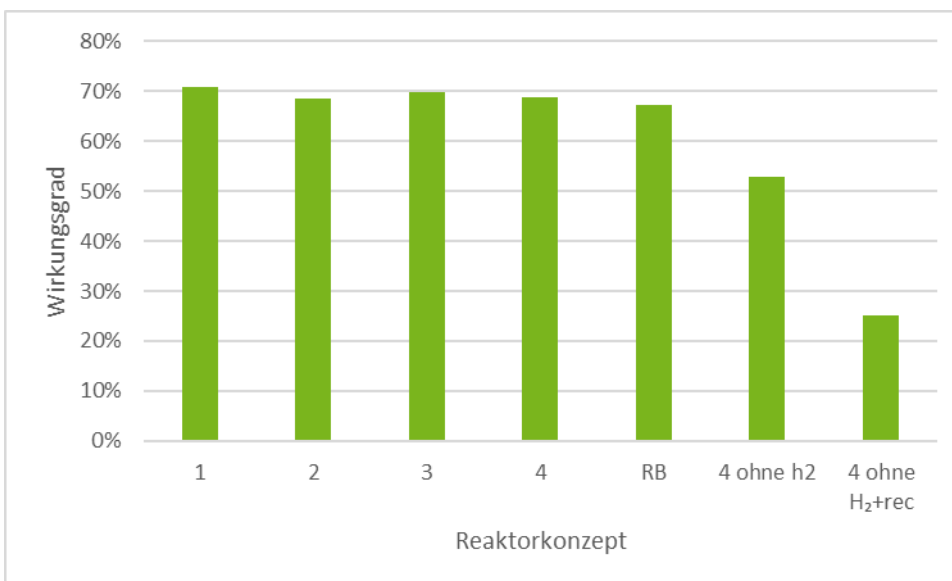


Abbildung 69: berechneter Wirkungsgrad der betrachteten Reaktorkonzepte

Angesichts der geringen Hordenanzahl ist Konzept 4 zu bevorzugen, zumal es einen flexiblen Betrieb ermöglicht, sowohl hinsichtlich des Volumenstroms als auch der H₂-Zumischung. Das

Reaktorsystem kann ohne Überhitzungsgefahr auch ausschließlich mit den biogenen Edukten, also ohne Recycleführung und/oder Zufuhr von zusätzlichem H_2 betrieben werden. Wird auf den Recycle verzichtet sinkt erwartungsgemäß der Methanolertrag, gleichbedeutend mit einem höheren spezifischen Bedarf an H_2 und CO_2 , und damit der Wirkungsgrad. Auch bei energetischer Nutzung des Restgases entsteht daraus ein Nachteil, da der zugemischte Wasserstoff nur in geringem Umfang stofflich genutzt wird. Das System sollte also auch bei geringer Last mit Recycle betrieben werden oder auch ohne H_2 -Zumischung, um einen reinen Warmhaltebetrieb zu gewährleisten. Welcher Betriebsmodus gewählt wird, kann aus Reaktorsicht abhängig von den konkreten Randbedingungen und wirtschaftlichen Faktoren frei gewählt werden. Eine schematische Darstellung der Verschaltung ist in nachfolgender Abbildung gegeben.

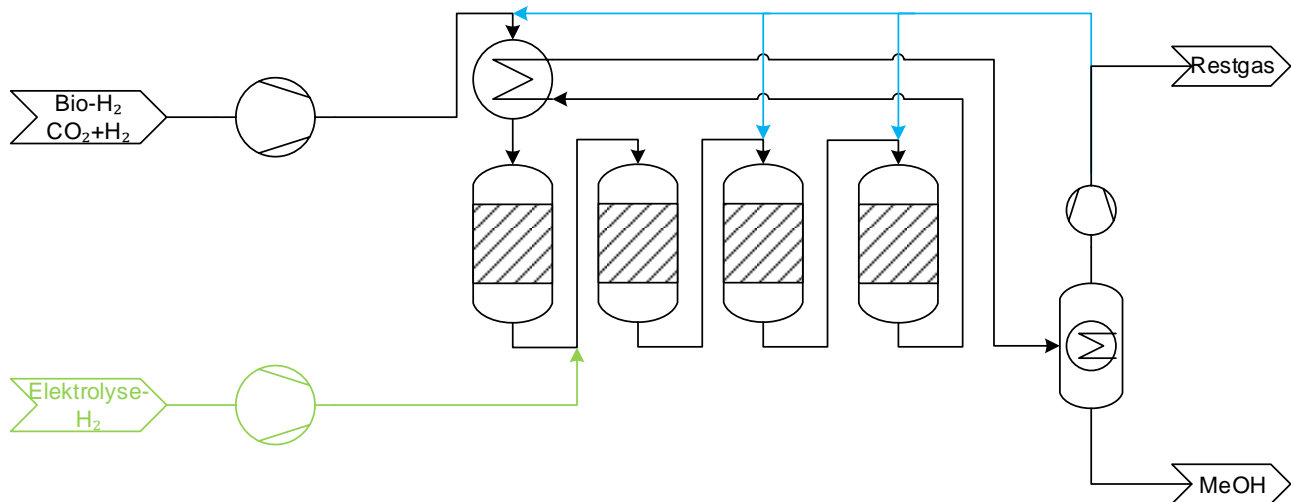


Abbildung 70: Verschaltung des bevorzugten Hordenreaktorkonzepts

Bedingt durch Thermodynamik und Gaszusammensetzung ist eine Überhitzung der einzelnen Horden in keinem der relevanten Betriebspunkte zu erwarten, sodass ein flexibler Betrieb möglich ist. Die Horden können unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse ausgelegt werden. Um dies zu unterstützen wurden auch orts aufgelöste mathematische Modelle des Hordenreaktors erstellt, beginnend mit der Definition von Geometrie, Stoffeigenschaften, Kinetiken und Randbedingungen. Die durchgeführten Berechnungen zeigen allerdings nur eine geringe Methanolbildung (Abbildung 71), die deutlich geringer ausfällt, als es anhand der Versuchsergebnisse im Labormaßstab zu erwarten wäre. Die Ursache dafür liegt in der verwendeten Kinetik des Katalysators, die in einem anderen Temperaturfenster bestimmt wurde. Optionen zur Verbesserung der Kinetik werden geprüft.

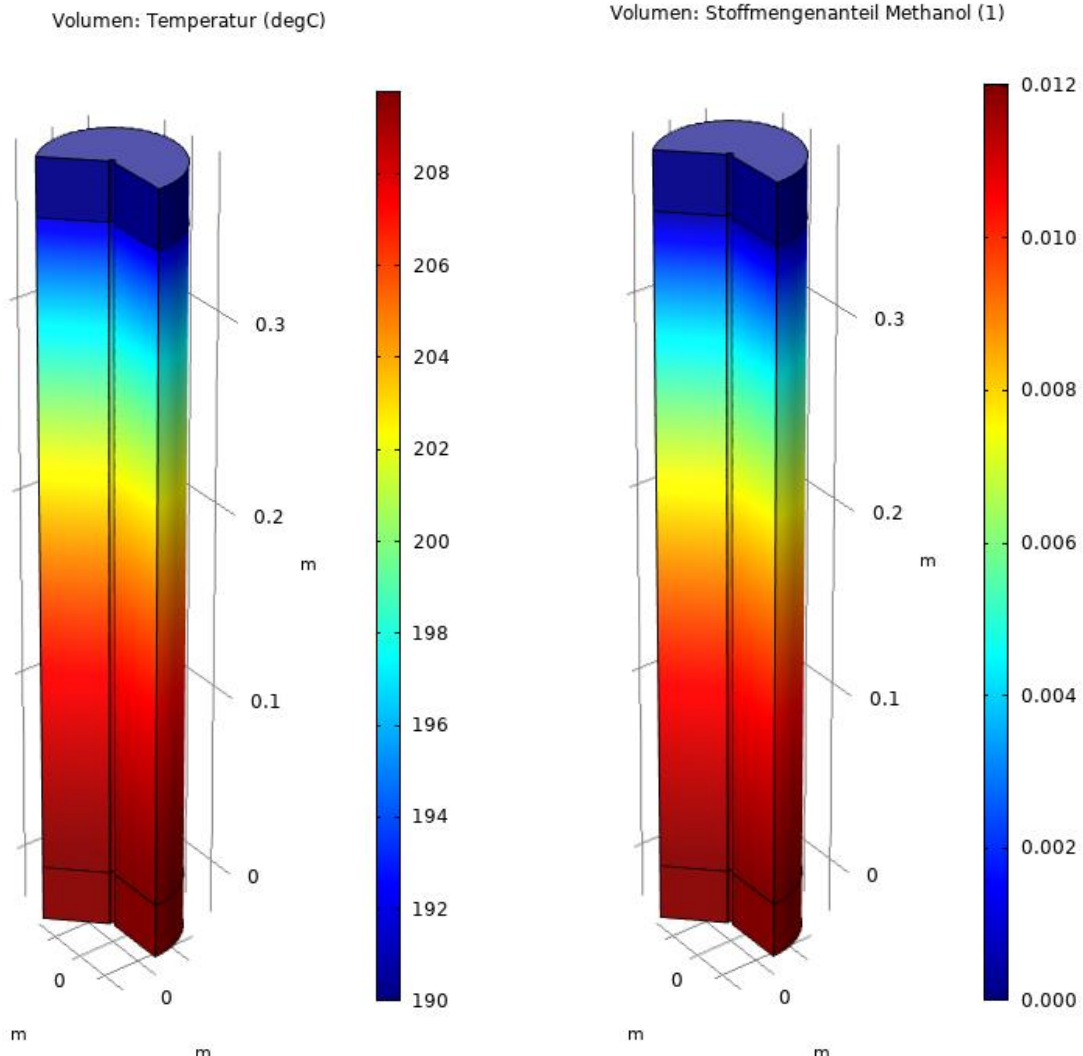


Abbildung 71: Verteilung von Temperatur und Molanteil Methanol in einer beispielhaften Horde

Unabhängig davon wurde das Reaktorsystem für die Erprobung im Technikum weiter betrachtet, orientiert an den Voruntersuchungen und den thermodynamischen Modellen. Ein entsprechender Reaktor wurde ausgelegt, wobei neben der Katalysatormenge auch strömungstechnische Aspekte zu berücksichtigen sind. Die Fertigung des Reaktors konnte angesichts von Verfügbarkeit/Lieferzeiten nicht umgesetzt werden, sodass auf ein bestehendes Reaktorsystem (Abbildung 72) zurückgegriffen wird. Mit diesem Reaktor können die beiden ersten Horden einschließlich Zwischenquench abgebildet werden. Diese sind auch im späteren System entscheidend, da hier die größten Anforderungen bestehen, einerseits durch ungünstige/schwankende Eduktstöchiometrie und andererseits durch eventuell mit den biogenen Gasen eingetragene Katalysatorgifte. Reaktor und Testumgebung wurden für weitere Versuche vorbereitet.

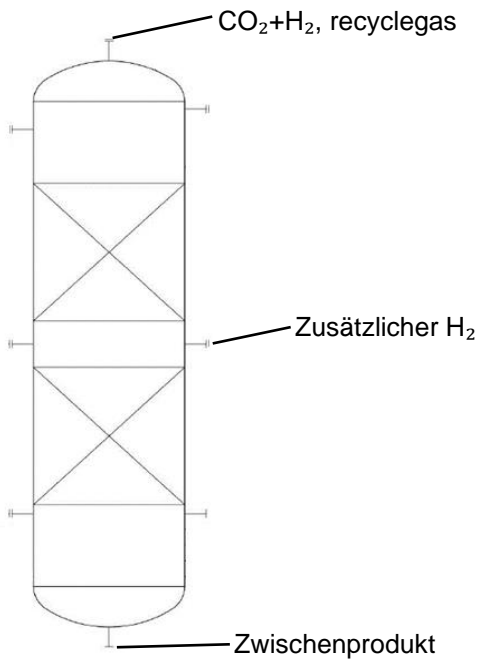


Abbildung 72: Schema Reaktor

Fazit

Ausgehend von Voruntersuchungen und Zwischenergebnissen wurde ein robustes Reaktorsystem entwickelt, das einen flexiblen Betrieb mit verschiedenen Betriebspunkten ermöglicht. Dieses Konzept kann in einem bestehenden Reaktorsystem abgebildet werden, das für entsprechende Versuche vorbereitet wurde.

2.1.8 AP 8: Erprobung des Reaktors im Technikum

Die Erprobung des Reaktors im Technikumsmaßstab mit überstöchiometrischen H_2 startete mit dem Anfahrprozess und Betrieb, welcher in Abbildung 73 dargestellt wird. Dabei wurde untersucht, ob bei geringerer Temperatur und GHSV/Druck eine nennenswerte Methanolausbeute erreicht werden kann und ob der Umsatz konstant bleibt. Beides konnte mit dem Versuch bestätigt werden.

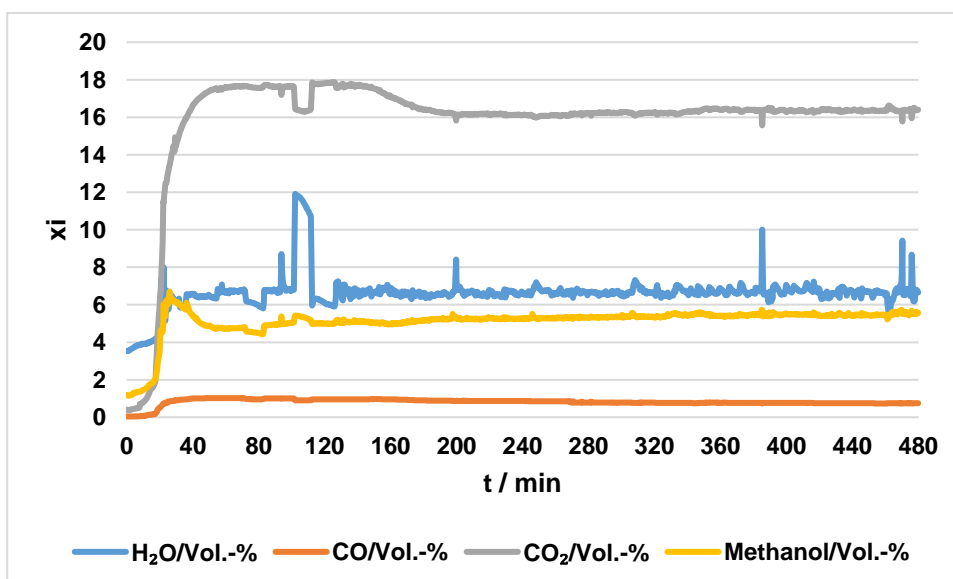


Abbildung 73: Anfahrprozess und Betrieb in einem Reaktor im Technikumsmaßstab ($T = 160\text{ °C}$, $p = 40\text{ barg}$, $GHSV = 40\text{ h}^{-1}$).

Es kann ein positives Fazit zu den Methanolversuchen gezogen werden. Sowohl in den kleinskaligen als auch in den großskaligen Versuchen konnte CO_2 und H_2 in einem Synthesedurchgang zu Methanol umgesetzt werden. Um einen hohen Kohlenstoffnutzungsgrad zu erhalten ist es perspektivisch notwendig, nicht umgesetztes Eduktgas im Kreislauf zu führen und Wasserstoff bis zum stöchiometrischen Verhältnis hinzuzugeben. Durch die angestrebte Kreislaufführung hat die Feed-Schwankung einen geringen Einfluss auf die Reaktion. Des Weiteren ist hierbei von Vorteil, dass sich aufgrund der exothermen Reaktion in Kombination mit der geringen Reaktionstemperatur die Wärme besser im Reaktor verteilt und sich dadurch das Reaktordesign vereinfacht mit entsprechenden technoökonomischen Vorteilen. Im nächsten Schritt wurden die Erkenntnisse bei der Anpassung eines bestehenden Versuchsstandes berücksichtigt und anschließend erfolgten weitere kontinuierliche Versuche mit Biogas aus der Wasserstoffstufe.

Im Vorfeld der Versuchsdurchführung zur Methanolsynthese erfolgten zusätzliche Gleichgewichts- und kinetische Berechnungen. Grundlage war das nachfolgende Schema. Dabei wird das erzeugte Biogas (H_2 und CO_2) verdichtet und dem Reaktor zugeführt. Zwischen zwei Horden kann Elektrolyse-Wasserstoff eingespeist werden. Anschließend erfolgen die Produktabtrennung und die Rückführung des nicht umgesetzten Gases.

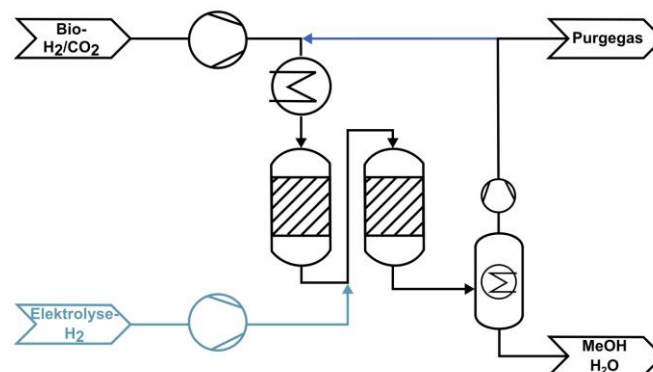


Abbildung 74: Grundfließschema der verwendeten Versuchsanlage

In der nachfolgenden Abbildung sind der Umsatz und die Methanol-Selektivität bezogen auf den CO_2 -Umsatz beim einfachen Reaktordurchlauf dargestellt (für eine $GHSV$ von 250/ 625/ 1.000 h^{-1} sowie für ein $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 1/ 3/ 5).

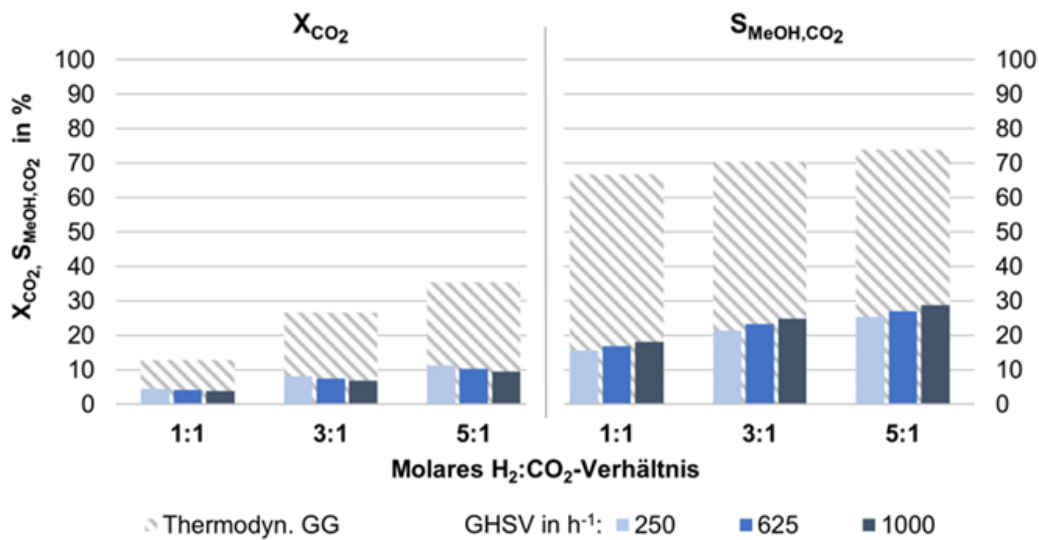


Abbildung 75: Umsatz und Selektivität bei einem Durchlauf ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei einem Durchlauf konnte eine Umsatzsteigerung von CO_2 von ca. 12 % auf 35 % (von 1:1 bis 5:1 ($H_2:CO_2$)) im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden. Kinetisch ist der Anstieg erkennbar, allerdings nur bis max. 10 %. Die Methanol-Selektivität nimmt geringfügig zu und ist bei max. 72 % und kinetisch bei max. 30 %.

In der nachfolgenden Abbildung sind der Umsatz und die Methanol-Selektivität bezogen auf den CO_2 -Umsatz in Abhängigkeit zur Eintrittstemperatur bei einem Reaktordurchlauf dargestellt (für eine GHSV von 250/ 625/ 1.000 h^{-1}).

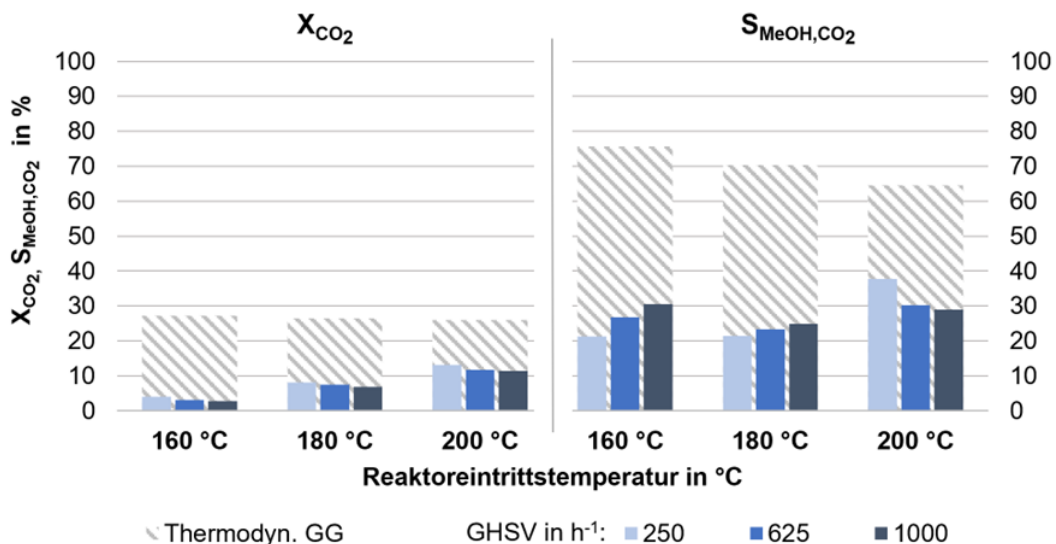


Abbildung 76: Umsatz und Selektivität bei einem Durchlauf ($H_2:CO_2=3$)

Dabei konnte rein thermodynamisch der höchste CO_2 -Umsatz bei 160 $^\circ\text{C}$ mit ca. 28 mol-% erreicht werden und kinetisch bei 200 $^\circ\text{C}$ und 250 h^{-1} mit ca. 13 mol-%. Die Selektivität ist ebenfalls rein thermodynamisch deutlich höher mit ca. 76 mol-% bei 160 $^\circ\text{C}$ und kinetisch mit ca. 38 mol-% bei 200 $^\circ\text{C}$ und 250 h^{-1} .

Weiterhin wurde eine gestufte Wasserstoffeinspeisung mit Quench untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur nur geringfügig geändert werden kann und bei einem Verhältnis von 3:1 ist keine Umsatzerhöhung zu erwarten. Bei gestufter Feeddosierung kann die maximale Temperatur in der Horde reduziert werden. Der CO₂-Umsatz wird dadurch rein thermodynamisch auch verringert.

Zwischenfazit: Bei dem einstufigen Durchlauf ist der höchste CO₂-Umsatz bei einem H₂:CO₂ Verhältnis 5:1 bei einer Temperatur von 200 °C und einer GHSV von 250 h⁻¹. Wobei die maximalen Umsätze kinetisch gesehen nur bei max. 10 % liegen, wobei laut Thermodynamik die CO₂-Umsätze bei 35 % liegen könnten.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse und anhand eines statistischen Versuchsplanes konnten die notwendigen Versuchspunkte bei gleicher Aussagekraft auf ein Minimum reduziert werden. Die durchgeführten Versuche mit Prozessparametern sind in dem Versuchsplan (Tabelle 33) dargestellt:

Tabelle 33: Versuchsplan ohne Rezirkulation

Nr.	T [°C]	GHSV [h ⁻¹]	Druck [barg]	H ₂ :CO ₂ -Verhältnis
1	200	250	50	3
2	160	250	50	3
3	180	375	50	3

Die experimentellen Ergebnisse des einstufigen Prozesses werden in Abbildung 77 dargestellt.

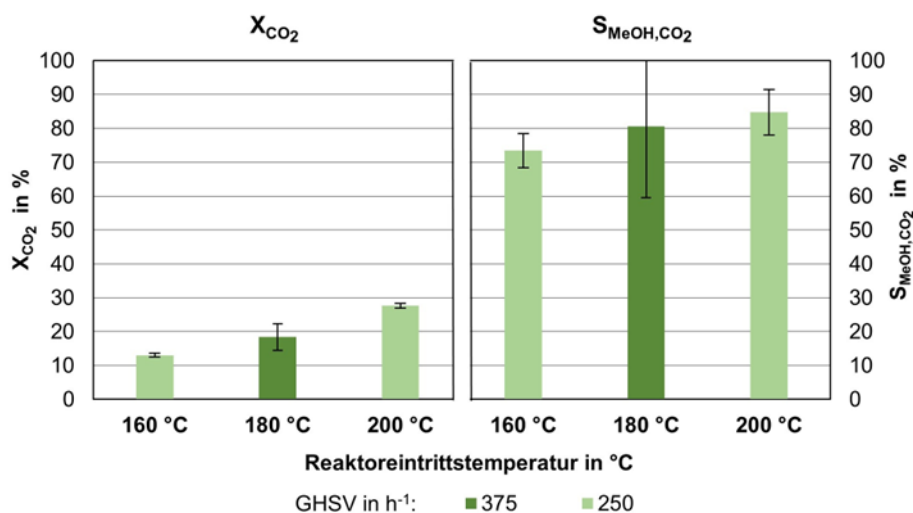


Abbildung 77: Ohne Rezirkulation, H₂:CO₂ = 3

Zum Vergleich der experimentellen Daten mit der Simulation, wurden die Simulationsparameter an den Parametern der Versuche angepasst und in Abbildung 78 miteinander verglichen.

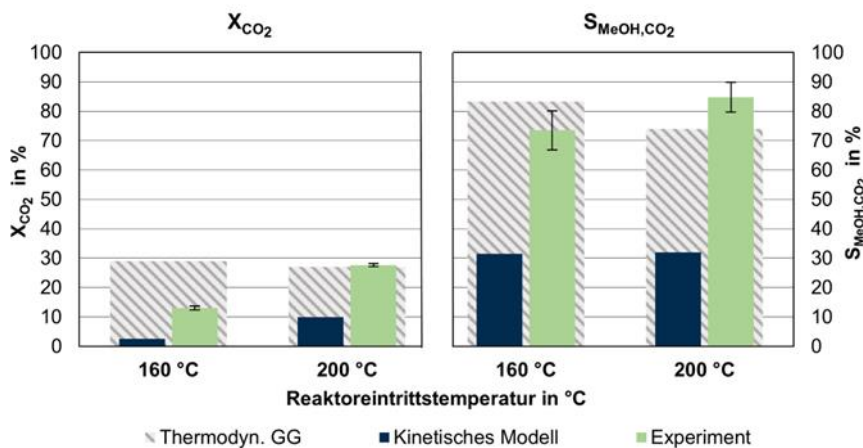


Abbildung 78: Ohne Rezirkulation, $H_2:CO_2 = 3$, GHSV = 250 h⁻¹

Der Vergleich der experimentellen Daten mit dem thermodynamischen Gleichgewicht und der Literaturkinetik zeigen ($H_2:CO_2 = 3$, GHSV = 250 h⁻¹), dass die experimentellen Ergebnisse (CO₂-Umsatz und Methanol-Selektivität) deutlich höher sind als die Berechnung auf Basis der Literaturkinetik. Der CO₂-Umsatz kann erst bei 200 °C das thermodynamische Gleichgewicht mit ca. 28 % erreichen, wobei die Methanol-Selektivität mit 85 % höher ist als die Thermodynamik es vorhersagt, was an der ausgezeichneten Selektivität des Katalysators liegen könnte. Bei 160 °C ist der CO₂-Umsatz nur bei ca. 12 % statt 30 % laut Thermodynamik.

Fazit:

Der CO₂-Umsatz beträgt bei einmaligem Durchlauf maximal 28 % bei 200 °C, entsprechend thermodynamischen Gleichgewicht. Die Selektivität übertrifft dabei die Thermodynamik, was für eine ausgezeichnete Selektivität des Katalysators spricht. Eine Temperaturerhöhung konnte experimentell nicht bestimmt werden. Damit zeigte das Reaktorkonzept die prinzipielle Eignung und durch die Erreichung der thermodynamisch möglichen CO₂-Umsätze auch die Validierung des thermodynamischen Modells. Die Abweichungen zum kinetischen Modell sind allerdings zu groß. Für das finale Konzept sind die Umsätze trotz der geringen GHSV (250 h⁻¹) und des optimalen H₂-Verhältnisses zu gering, weshalb in AP 9 die Methanolsynthese mit Recycle betrieben wird.

2.1.9 AP 9: Methanolsynthese aus biogenen Wasserstoff-Kohlenstoffdioxidgemischen

Die Simulationen und experimentellen Ergebnisse haben bei einem Reaktordurchlauf gezeigt, dass der CO₂-Umsatz sehr niedrig ist. Deshalb wurden Simulationen für einen kontinuierlichen Betrieb mit Recycle (mit nicht umgesetztem Gas) durchgeführt und ein Offgas von 10 % angenommen.

In der Abbildung 79 ist der Umsatz und die Methanol-Selektivität bezogen auf den CO₂-Umsatz bei kontinuierlichem Betrieb inkl. Recycle dargestellt (GHSV von 250/ 625/ 1.000 h⁻¹ sowie für ein H₂:CO₂-Verhältnis von 1/ 3/ 5).

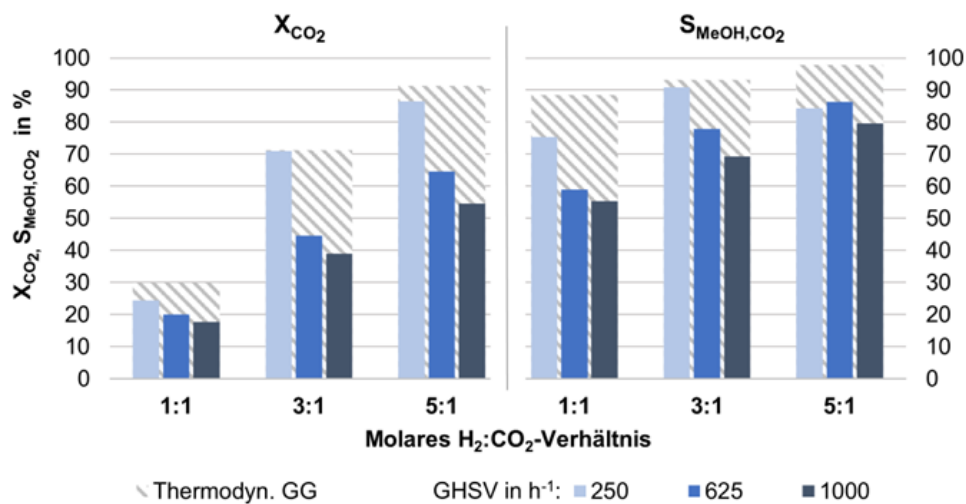


Abbildung 79: Umsatz und Selektivität bei kont. Betrieb (T = 180 °C)

Bei den Ergebnissen lässt sich ebenfalls eine Erhöhung des Umsatzes mit steigendem Wasserstoffgehalt feststellen (H₂:CO₂ von 1...5) von 30 auf 90 % rein thermodynamisch. Kinetisch kann fast der thermodynamische Umsatz bei langer Verweilzeit (GHSV 250 h⁻¹) erreicht werden. Die Methanol-Selektivität steigt ebenfalls mit dem Wasserstoffanteil und ist rein thermodynamisch bei 88...98 % (H₂:CO₂ von 1...5).

In der nachfolgenden Abbildung ist der Umsatz und die Methanol-Selektivität bezogen auf den CO₂ Umsatz bei kontinuierlichem Betrieb inkl. Recycle dargestellt (GHSV von 250/ 625/ 1.000 h⁻¹ sowie Temperatur von 160/ 180/ 200 °C bei einem H₂:CO₂-Verhältnis von 3).

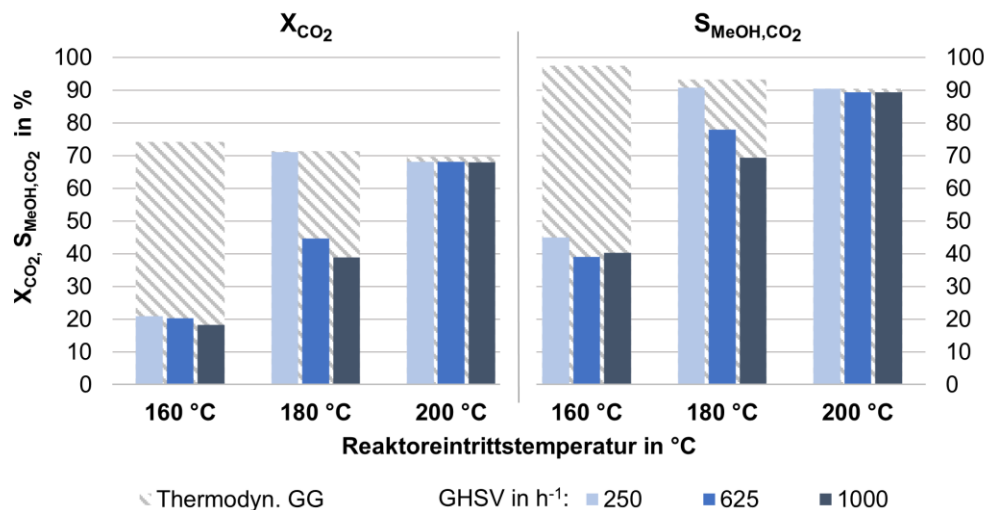


Abbildung 80: Umsatz und Selektivität bei kont. Betrieb (stöchiometrisch)

Die Ergebnisse der Simulation mit Recycle zeigen einen CO₂-Umsatz von ca. 70 % bei einer Selektivität von ca. 90 % thermodynamisch und kinetisch ab 180 °C bei einer GHSV von 250 h⁻¹. Bei 200 °C konnte für alle Verweilzeiten (kinetisch) der thermodynamische Umsatz und die Selektivität erreicht werden.

In der nachfolgenden Abbildung wurde die Reaktoraustrittstemperatur bei adiabatem Betrieb und Variation der Eintrittstemperatur von 180 und 200 °C sowohl thermodynamisch als auch kinetisch berechnet.

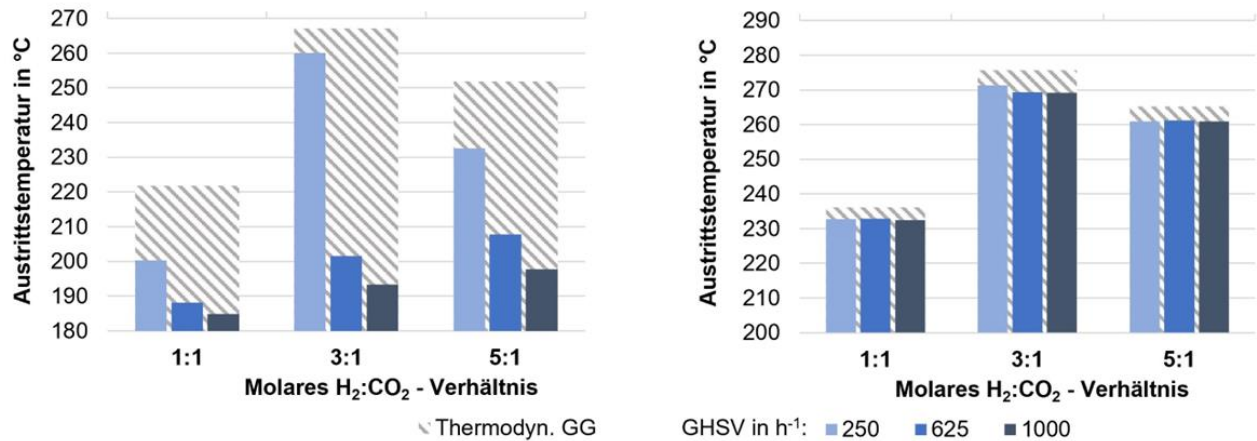


Abbildung 81: Reaktoraustrittstemperatur bei 180 °C (links) und 200 °C (rechts)

Dabei konnte festgestellt werden, dass die maximale Austrittstemperatur bei einem Verhältnis von 3:1 (H₂:CO₂) liegt. Die Temperaturen der kinetischen Berechnungen weichen stark von der thermodynamischen Berechnung bei 180 °C ab und steigen mit steigender Verweilzeit. Der Unterschied zwischen den Temperaturen am Reaktoraustritt (kinetische und thermodynamische Berechnung) sowie der Einfluss der Verweilzeit bei 200 °C Eintrittstemperatur ist sehr gering. Die adiabate Reaktoraustrittstemperatur ist bei 268 bzw. 276 °C (bei 180 bzw. 200 °C Eintritt), welche für den Katalysator als unkritisch eingestuft werden kann. Da im realen Prozess noch Wärmeverluste vorhanden sind, ist mit niedrigeren Austrittstemperaturen zu rechnen.

Aufgrund der Größe der Versuchsanlage und den zu erwartenden langen Versuchszeiten wurde eine statistische Versuchsplanung genutzt, um die notwendigen Versuchspunkte zu reduzieren. Anschließend ist der Versuchsplan nach BOX und BEHNKEN für die erste Versuchsreihe dargestellt. Mit Hilfe des kinetischen Modells können die Ergebnisse für ein Upscale verwendet werden.

Tabelle 34: Versuchsplan

Versuchsreihe	Versuchs-Nr.	H ₂ /CO ₂ mol/mol	T °C	GHSV h ⁻¹
I	1	3	160	250
	2		160	500
	3		200	500
	4		200	250

Die kontinuierlichen Versuche mit Recycle führen zu einem deutlichen Anstieg des CO₂-Umsatzes und der Methanol-Selektivität. Mit Erhöhung des H₂-Anteiles steigt der CO₂-Umsatz deutlich. Allerdings nimmt durch den Purge-Betrieb auch der Verbrauch an H₂ deutlich zu. Bei deutlich niedrigerem H₂ sinkt der CO₂-Umsatz deutlich. Ein Verhältnis von < 1:1 (H₂:CO₂) ist ineffizient, da der CO₂-Umsatz geringer ist als 30 % (thermodynamisch) und für die Reaktion noch Wärme benötigt wird.

Für einen effizienten Betrieb wird ein Verhältnis von ca. 3:1 (H₂:CO₂) angestrebt, bei einer Temperatur von max. 200 °C. Das Gas, welches aus der biogenen Wasserstoffherzeugung kommt, wird bis

auf ein Verhältnis von 1:1 ($H_2:CO_2$) konditioniert.

Die Versuchspunkte 1...5 erfolgten mit synthetisch gemischtem Gas mit Rezirkulation. Der Versuchspunkt 6 erfolgte mit realem wasserstoffreichem (entschwefeltem) Biogas, welches aus der kontinuierlich arbeitenden biologischen Wasserstoffstufe entstammt und zuvor für den Versuch gesammelt wurde. Das Wasserstoffverhältnis wurde für alle Versuchspunkte auf 3 angepasst ($H_2:CO_2$). Der statistische Versuchsplan mit den Prozessparametern ist in der nachfolgenden Tabelle 35 dargestellt:

Tabelle 35: Versuchsplan mit Rezirkulation (* mit Realgas)

Nr.	T [°C]	GHSV [h^{-1}]	Druck [barg]	$H_2:CO_2$ -Verhältnis
1	200	250	50	3
2	200	500	50	3
3	160	250	50	3
4	160	500	50	3
5	180	375	50	3
6*	180...200	250	50	3

In der Abbildung 82 sind die Ergebnisse mit Rezirkulation und in Abbildung 83 und Abbildung 84 im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht sowie der verwendeten Literaturkinetik dargestellt.

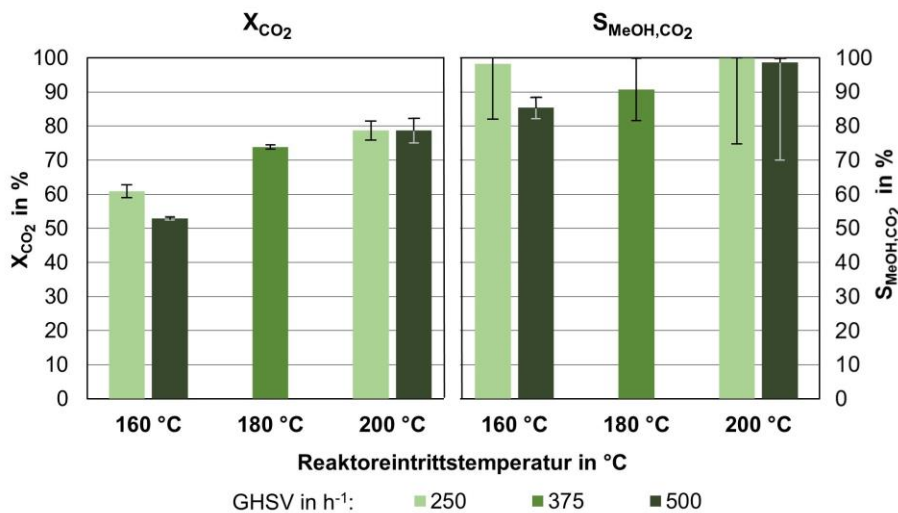


Abbildung 82: Mit Rezirkulation, $H_2:CO_2 = 3$

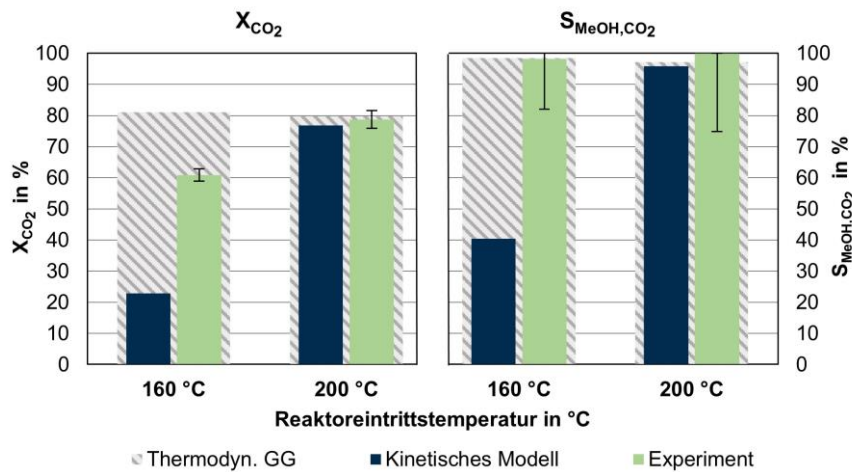


Abbildung 83: Mit Rezirkulation, $H_2:CO_2 = 3$, GHSV = 250 h⁻¹

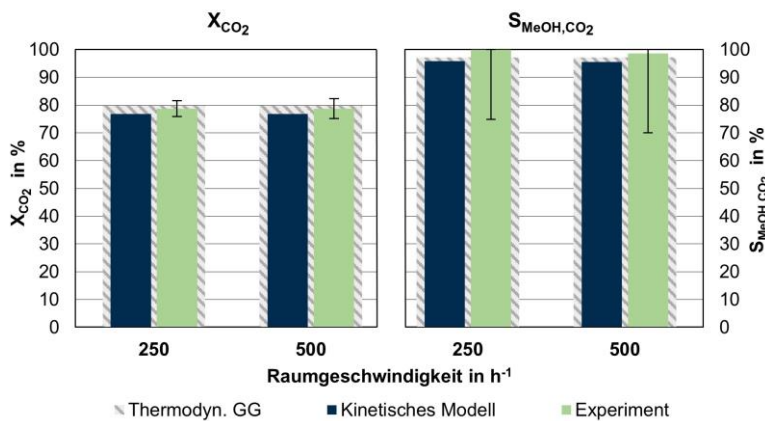


Abbildung 84: Mit Rezirkulation, $H_2:CO_2 = 3$, T = 200 °C

Der experimentelle CO_2 -Umsatz ist bei 160 °C deutlich höher als mit der Literaturkinetik und erreicht bei 200 °C das thermodynamische Gleichgewicht. Bei 200 °C konnte ein Umsatz von 80 % bei einer fast 100 %-tigen Methanolsekktivität erreicht werden, welche unabhängig von der Raumgeschwindigkeit ist. Was dafür spricht, dass die GHSV bei gleichem Ergebnis noch weiter erhöht werden könnte. Die Gaszusammensetzung mit Realgas sind in Abbildung 85 und die CO_2 -Umsätze und Methanol-Selektivitäten mit Realgas sowie der Vergleich mit synthetischem Gas sind in Abbildung 86 dargestellt.

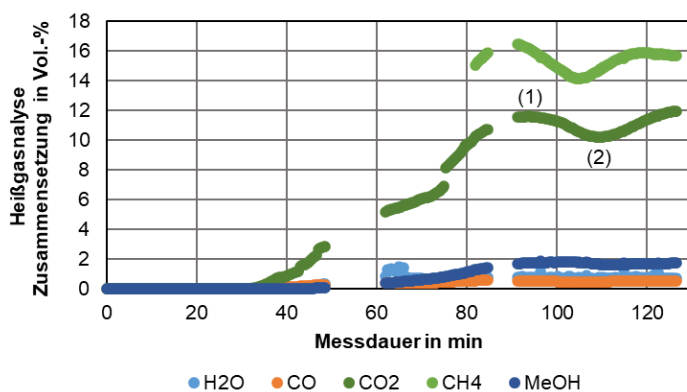
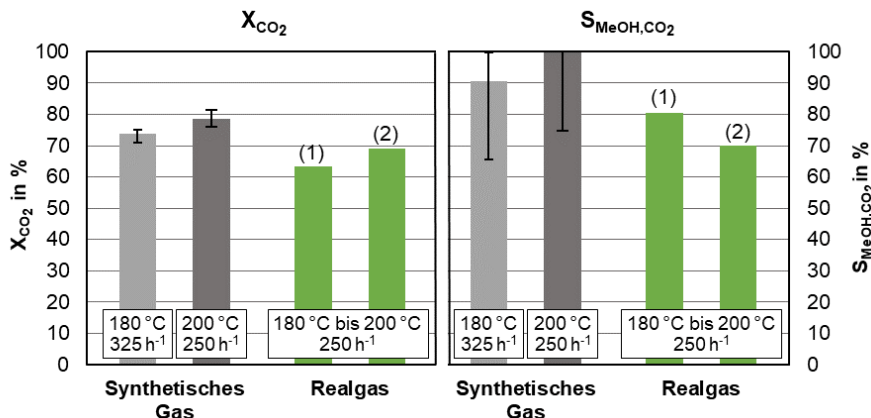


Abbildung 85: Mit Rezirkulation, $H_2:CO_2 = 3$, $T = 200\text{ °C}$ Abbildung 86: Mit Rezirkulation, $H_2:CO_2 = 3$, $T = 200\text{ °C}$

Über die Versuchsdauer von 120 min wurden regelmäßig Proben genommen und mit einem FT-IR gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur beim Experiment zwischen 180 und 200 °C variierte, was zu einer leichten Schwankung der Produktzusammensetzung führte. Für die Auswertung wurden deshalb zwei ausgewählte Punkte genommen und mit dem synthetischen Gasgemisch verglichen. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Umsätze mit Realgas für beide Punkte geringer waren als mit synthetisch gemischtem Gas. Aufgrund des begrenzten Realgasvolumens konnte der Versuch nur kurz durchgeführt werden.

Fazit:

Im kontinuierlichen Betrieb konnten hohe CO₂-Umsätze von ca. 80 % bei einer fast 100 %-tigen Methanolsekktivität ab 180 °C erreicht werden. Mit Realgas war der maximale Umsatz immerhin noch bei 70 % bei einer Selektivität von bis zu 80 %. Die Ergebnisse zeigten, dass das vorgeschlagene Konzept der Methanolsynthese funktioniert und bei der vergleichsweise geringen Eintrittstemperatur von 180...200 °C und Druck von 50 barg bei einem Verhältnis von 3:1 ($H_2:CO_2$) bis zu einer GHSV von 500 h⁻¹ die thermodynamisch möglichen CO₂-Umsätze erreicht und Methanol-Selektivitäten sogar übertroffen werden können. Erste Ergebnisse konnten bereits zeigen, dass auch mit Realgas hohe Umsätze und Ausbeuten möglich sind und die Raum-Zeit-Ausbeute noch erhöht werden kann (Eine Erhöhung der GHSV ist in der aktuellen Versuchsanlage nicht möglich). Allerdings sollte der H₂ mindestens stöchiometrisch vorliegen und um optimale Ergebnisse zu erzielen auf 3:1 ($H_2:CO_2$) erhöht werden. Eine Überlastung des Katalysators aufgrund zu hoher Temperatur konnte ausgeschlossen werden.

2.1.10 AP 10: Ingenieurtechnische Begleitung der Technikumsarbeiten zur biogenen Wasserstoffproduktion und Methanolsynthese

Die durchgeführten Laborversuche, wurden kontinuierlich durch den Projektpartner Biowerk begleitet und die jeweils gewählten Rand- und Rahmenbedingungen auf grundsätzliche technische Umsetzbarkeit bewertet. Die im Labormaßstab ermittelten Ergebnisse hinsichtlich der Produktivität des geplanten zweistufigen Biogasprozesses geben bereits wichtige Hinweise für das weitere Vorgehen bei der Planung der Technikumsarbeiten und das spätere Upscale.

Als besonders relevant werden die folgenden Punkte angesehen:

- Auswahl des am besten geeigneten Einzelsubstrats oder Mischsubstrats für den Biogasprozess
- Stabilisierung der Biogasbildung in der Wasserstoffstufe und Erzielung der maximal möglichen Wasserstoffausbeute
- Prüfung der optimalen Prozessparameter für die Methanolsynthese auf technische Machbarkeit

Nach Abschluss der Technikumsarbeiten zum Biogasprozess und der Methanolsynthese und dem Herausarbeiten der optimalen Prozessbedingungen, steht die Erstellung eines technischen Konzeptes und die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Rahmen von AP 11 im Vordergrund.

Die Erkenntnisse aus dem Labormaßstab haben gezeigt, dass der Einsatz von Seifenlauge als Einzelsubstrat wenig geeignet ist für die Wasserstoffproduktion. Aus Anwendersicht ist die Verwendung eines Mischsubstrates aus Seifenlauge und Glycerinphase von Vorteil. Diese Ausrichtung ist problemlos umsetzbar, da beide Produkte am Standort verfügbar sind. Auch eine mögliche weitere Konfektionierung (z.B. Reduktion des Methanolgehaltes), ist vorstellbar, sollte aber vorab im Rahmen von weiteren Laboruntersuchungen auf Konsistenz geprüft werden und anschließend bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung genauer bewertet werden. Die identifizierten Reaktionsbedingungen für den Biogasprozess sind realisierbar und anwendungsnah.

Die Stabilisierung der Biogasbildung und eine optimierte Ausbeute in der Wasserstoffstufe sind die entscheidenden Parameter für die Wirtschaftlichkeit des Konzeptes. Generell wird aber die alternative Erzeugung von Wasserstoff mittels Elektrolyse von Wasserstoff und dessen Einspeisung in den Prozess unumgänglich sein, um eine optimale Ausgangssituation für die Methanolsynthese zu schaffen.

Durch die Variation des Substrateinsatzes, konnte die Glycerinphase als bestes Substrat für die Wasserstofferzeugung identifiziert werden. Hier ist eine stabilerer Wasserstoffstufe darstellbar, die auf geringem Niveau die bestmögliche Methan-/ CO₂-Ausbeute für den Gesamt-Biogasprozess erzeugt.

Durch Simulation der thermodynamischen und kinetischen Daten der Methanolsynthese, wurden Rückschlüsse auf die nötigen Reaktionsbedingungen gezogen, die in den aufgestellten Versuchsplan eingeflossen sind. Mit den Ergebnissen aus den Versuchen, konnten zuverlässige und aussagekräftige Daten für eine Abschätzung zur Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gewonnen werden.

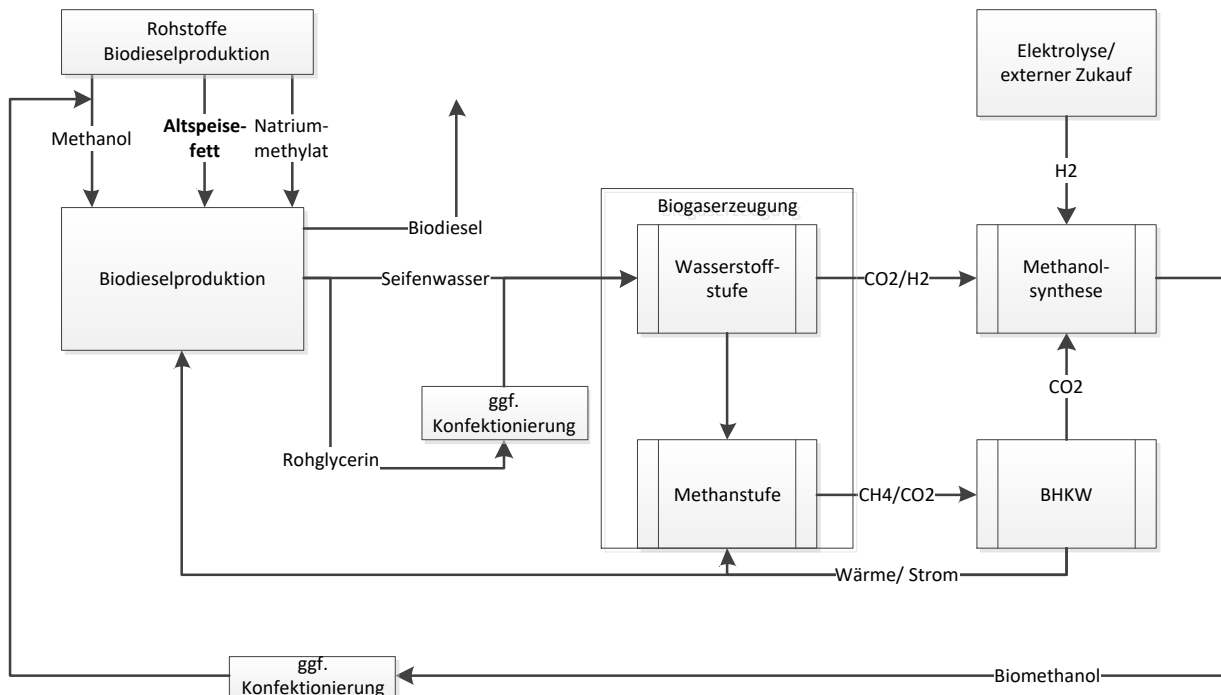


Abbildung 87 Grundkonzept zur Nutzung des Verfahrens am Standort Sohland

Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse, wurde ein Grundkonzept zur Nutzung des Verfahrens am Standort Sohland entwickelt. Dieses ist in Abbildung 87 dargestellt. Hierbei wurden alle bisher als relevant eingestuft Variationen berücksichtigt. Im Rahmen von Arbeitspaket 11 wurde das Grundkonzept detailliert und mit den tatsächlich notwendigen Prozessschritten festgeschrieben, um auf dieser Basis eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchzuführen.

2.1.11 AP 11: Erstellung eines technischen Konzeptes zur Umsetzung des Verfahrens am Standort Sohland und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Ergebnisse des AP 11 können aus Gründen vertraulicher Daten nicht veröffentlicht werden. Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Umsetzung des Verfahrens mit den in den Technikumsversuchen detektierten Prozessparametern, den aktuellen Marktbedingungen und den am Standort vorhanden Rahmenbedingungen, wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Insbesondere das aus den Versuchen resultierende Größenverhältnis zwischen Wasserstoff- und Methanstufe bei der Biogaserzeugung und die sehr geringe Raumbelastung zur stabilen Prozessführung in der biogenen Wasserstoffherzeugung schränken die Skalierbarkeit stark ein.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen sind Bestandteil des zahlenmäßigen Nachweises und werden in den partnerspezifischen Dokumenten dargestellt.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Innovationsgrad dieses Vorhabens ist die Überführung und Erschließung von bisher nicht oder kaum genutzten Abfallstoffen bzw. industriellen Reststoffen in den Mobilitätssektor. Die Integration der Biomethanolproduktion in den Kontext einer bestehenden Biodieselproduktion und Biogasanlage und damit die effektive Nutzung und Neuschaffung von Stoffkreisläufen bietet völlig neue Perspektiven. Durch die Kopplung der getrennten Erzeugung von Biowasserstoff und Kohlenstoffdioxid

aus dem Biogasprozess (zweistufiger Biogasprozess) mit der Methanolsynthese kann ein kontinuierlicher Betrieb der Synthese gewährleistet werden, die zusätzlich die flexible Einbindung von Elektrolysewasserstoff ermöglicht (power-to-X). Neben der Reduzierung der Treibhausgas-Emissionen beim Einsatz des Biomethanols im Mobilitätssektor können hierdurch ein Beitrag zur Stabilisierung der Stromnetze (Last-Leistungs-Ausgleich) geleistet und ökonomische Vorteile durch die Verwendung von industriellen Reststoffen und eine erhöhte Anlagenauslastung entstehen.

Das dargestellte Arbeitsziel – industrielle Reststoffe zu Kraftstoffen umzuwandeln – war anspruchsvoll. DBI-GTI verfügt über Expertise bei der zweistufigen Prozessführung von Biogasanlagen und der Methanolsynthese. Biowerk ist kompetent im Bereich der Biodieselproduktion, dem Anlagenbau und der Verwendung und dem Umgang mit Methanol. Hauptaufgabe dieses Projektes war die Weiterentwicklung und Verschaltung der einzelnen bestehenden Prozessschritte. Forschungsrisiken, wie technische Herausforderungen bei der Verschaltung der Technologien oder Ansprüche an die Beschaffenheit der Edukte und Produkte (Biowasserstoff, Biomethanol) ließen sich durch die langjährige Erfahrung beider Partner in ihrem jeweiligen Thema lösen.

Das Alleinstellungsmerkmal und letztlich die Originalität des angestrebten Verfahrens liegt damit in der Wandlung von industriellen Reststoffen (Seifenwässern und Glycerin) zu einem wertvollen Nutzgut für den Mobilitätssektor. Insbesondere durch die Neukonzeption zur Kopplung mit bestehenden Anlagen und dem damit verbundenen hohen Praxisbezug ergibt sich ein Alleinstellungsmerkmal des Projektes. Die Motivation der beiden antragstellenden Projektpartner zur Bearbeitung der anspruchsvollen FuE-Thematik bestand vor allem darin, dass eine Pilotlösung entwickelt wird, deren Umsetzung in die industrielle Praxis zügig erfolgen kann und ein hohes Wertschöpfungspotenzial insbesondere für Biowerk (und auch gesamtwirtschaftlich) auf lange Sicht verspricht. Hierfür sprachen der große potenzielle Markt (Mobilitätssektor) allein in Deutschland und die hohe Marktrelevanz des Projektergebnisses. Die gesteckten Ziele wurden systematisch bearbeitet, um einen möglichst großen Forschungserfolg zu erhalten. Die Erzeugung biogenen Wasserstoffs mit den gewählten Substraten konnte für Glycerinphase erfolgreich umgesetzt werden und auch die Kopplung mit der Methanolsynthese war erfolgreich. Leider musste festgestellt werden, dass die Umsetzung des Verfahrens mit den in den Technikumsversuchen detektierten Prozessparametern, den aktuellen Marktbedingungen und den am Standort vorhanden Rahmenbedingungen, wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Dieses Risiko war bei Antragstellung bekannt und das Ergebnis spricht nicht der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit entgegen.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Sehr positiv zu bewerten ist, dass im Rahmen der Forschungsarbeiten die grundsätzliche Machbarkeit der Herstellung von Biomethanol aus Nebenprodukten der Biodieselherstellung gezeigt werden konnte und damit die Perspektive für einen neuen geschlossenen Kreislauf einer Wertschöpfungskette gelegt wurde. Die technische Machbarkeit ist gegeben und die Reaktionsbedingungen liegen in einem akzeptablen Bereich, der einen energetisch nachhaltigen Prozess erwarten lässt. Für eine wirtschaftliche Nutzung des Verfahrens sind aber weitere Optimierungen und eine deutliche Steigerung der Effizienz des Prozesses zur Wasserstofferzeugung erforderlich. Eine bessere Skalierbarkeit des Prozesses, würde die Rentabilität schnell erhöhen. Perspektivisch kann davon ausgegangen werden, dass die Rohstoffpreise im fossilen Bereich weiter ansteigen und die Einsparung von Treibhausgasemissionen auch finanziell besser vergütet werden. Denkbar wäre auch die Prüfung, ob der anfallende Gärrest sich möglicherweise zum Einsatz als Düngemittel eignet und in diesem

Markt zulassungsfähig wäre. Dann könnte ein weiterer Mehrwert generiert werden, der die Wirtschaftlichkeit positiv voranbringt. Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass das Verfahren bisher noch nicht auf die Entwicklungsstufe gebracht werden konnte, die eine wirtschaftliche Verwertung zulassen würde.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Projektes wurden keine Ergebnisse bekannt, die den Bedarf bzw. Neuigkeitswert betreffen. Nach wie vor gibt es eine Vielzahl von F&E-Aktivitäten zur Wasserstoffherzeugung. Die Kernidee, Wasserstoff biogen zu erzeugen, hat das Potential in der zukünftigen Wasserstoffwirtschaft an Bedeutung zu gewinnen.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Projektergebnisse der Projektpartner werden im gemeinsamen Abschlussbericht der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt. Während der bisherigen Projektlaufzeit wurden durch Vorträge und Artikel Experten und Branchenakteuren die im Projekt generierten Ergebnisse vor- und zur Diskussion gestellt (siehe **Tabelle 36**).

Tabelle 36: Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes „BioMeth“

Maßnahme	Zeitraum	Status
Projektsteckbrief, Internetveröffentlichung https://www.dbi-gruppe.de/wp-content/uploads/2023/10/83_Projektsteckbrief_BioMeth_03E15423A.pdf	August 2020	erledigt
Projektsteckbrief, Internetveröffentlichung https://www.energetische-biomassenutzung.de/projekte-partner/details/project/show/Project/BioMeth-668	Dezember 2020	erledigt
Fachvortrag bei der 10. Statuskonferenz Bioenergie in Leipzig	November 2021	erledigt
Beitrag im Tagungsband der 10. Statuskonferenz Bioenergie in Leipzig	November 2021	erledigt
Postervorstellung bei der Statuskonferenz Bioenergie in Leipzig	September 2023	erledigt
Beitrag im Tagungsband der Statuskonferenz Bioenergie in Leipzig	September 2023	erledigt

Veröffentlichung von Zwischenergebnissen in der gwf Gas + Energie, Ausgabe 10/2023, S. 60-66	Oktober 2023	erledigt
Online-Veröffentlichung zum Projektabschluss auf DBI-Homepage	2024	in Planung
Artikel im Fokusheft 2024 des DBFZ	2024	in Planung
Veröffentlichung Abschlussbericht (TIB)	2024	in Planung