

Az: 38373/01-32

Abschlussbericht

zum Projekt

Biologische Methanisierung in der Gegenstromblasensäule (BioMeth 2)

vorgelegt vom Bewilligungsempfänger

Hochschule Offenburg
Fakultät Maschinenbau + Verfahrenstechnik
Badstraße 24
77652 Offenburg

Projektlaufzeit: 01.08.2023 – 31.08.2025

Offenburg, den 14.01.2026

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einführung / Motivation.....	2
3	Methodik/Vorgehensweise/Projektablauf	3
4	Projektergebnisse.....	6
4.1	Ermittlung der Menge des gelösten Methans (AP1).....	6
4.2	Ermittlung des Stoffübergangs von Wasserstoff und Optimierung (AP2).....	9
4.2.1	Entwicklung einer Methode zur einfachen Bestimmung von gelöstem Wasserstoff (AP2.1.)	9
4.2.2	Untersuchung des Stoffübergangs von Wasserstoff (AP2.2.)	11
4.3	Optimierung des Entgasungssystems (AP3)	33
4.4	Umbau an der Gegenstromblasensäule	41
4.5	Zusammenstellung der technischen und ökonomischen Aspekte verschiedener derzeit verfolgten Ansätze zur (biologischen) Methanisierung (AP 4).	42
4.5.1	Ökonomische Aspekte – allgemeine Betrachtung unter Berücksichtigung bestehender Biogasanlagen	42
4.5.2	Vergleichende Darstellung biologischer Methanisierungsverfahren	45
5	Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge	49
6	Fazit / Ausblick	50
7	Literaturverzeichnis.....	51
8	Abbildungsverzeichnis.....	52
9	Tabellenverzeichnis.....	55

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des DBU-Vorhabens Az: 3417/01 „Biologische Methanisierung mit Membranbegasung in einer Molke-Pilotbiogasanlage“¹ wurde ein Verfahren zur biologischen Methanisierung entwickelt, das vielversprechend ist, die biologische Methanisierung in einer speziell konzipierten und patentierten Gegenstromblasensäule. In diesem Vorhaben konnten jedoch die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens nicht ermittelt werden, da die Idee zum Verfahren erst gegen Ende des Vorhabens aufkam. Zudem bedarf das Verfahren eine Anlage von mindestens 10 m Höhe, die noch an die Anforderungen für den Betrieb der biologischen ex-situ Methanisierung angepasst werden musste.

In dem hier betrachteten Anschlussvorhaben sollten nun das Potenzial des Verfahrens bewertet und das Verfahren verbessert werden. Wissenschaftliche Grundlagen wie der Stoffübergang in einer speziell konzipierten Blasensäule bei kleinsten Leerrohrgeschwindigkeiten und Messmethoden zur Messung von Methankonzentrationen auch in übersättigten Lösungen waren nicht vorhanden. Auch wurden die wirtschaftlichen Nutzungsmöglichkeiten des Verfahrens aufgezeigt. Die Erhöhung des Stoffübergangs von Wasserstoff in die flüssige Phase ist von besonderer Bedeutung („Enhancementfaktor“: niedrige Wasserstoffkonzentrationen in der Grenzschicht um die Blase erhöhen den Stoffübergang, die entsprechende dimensionslose Kennzahl ist die Hatta-Zahl Ha).

Es wurde eine Methode entwickelt zur Messung des in der Flüssigkeit gelösten Methans. In Verbindung mit der Messung von Gelöstwasserstoff konnte ein tieferes Verständnis der Vorgänge erarbeitet werden. Zur Optimierung des Entgasungssystems wurde ein Versuchsstand aufgebaut und verschiedene Entgasungssysteme vergleichend gemessen und bewertet. Die Pilotanlage wurde umgebaut, da die Kavitation in der Zirkulationspumpe in Folge der hohen Konzentration des gelösten Methans für den Wasserstoffeintrag limitierend war.

Ergänzend erfolgte ein vergleichender Überblick über drei Verfahren der biologischen Methanisierung: die Methanisierung im Rieselbett bzw. Trickle-Bed-Reaktoren (TBR), im gerührten Druckkesselreaktor (CSTR) sowie in der speziell konzipierten Gegenstromblasensäule. Die Verfahren im Rieselbett und im gerührten Druckkesselreaktor stellen extern entwickelte, derzeit verfolgte Ansätze dar und befinden sich in der Erprobung bei potenziellen Anwendern. Das im vorliegenden Vorhaben untersuchte Verfahren der Gegenstromblasensäule wurde hingegen im Rahmen dieses Projekts weiterentwickelt und wird derzeit für eine Anwendungserprobung bei einem Anwender vorbereitet.

¹ Abschlussbericht Projekt „BioMeth (2022) Biologische Methanisierung mit Membranbegasung in einer Molke-Pilotbiogasanlage“ (https://opac.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-34179_01-Hauptbericht.pdf - letzter Zugriff 12.01.2026, 12:30 Uhr)

2 Einführung / Motivation

Die Transformation des Energiesystems hin zur Klimaneutralität erfordert neben dem massiven Ausbau erneuerbarer Stromerzeugung auch lösungsrobuste Optionen zur Speicherung, zum Transport und zur sektorübergreifenden Nutzung erneuerbarer Energie. Insbesondere mit zunehmendem Anteil fluktuierender erneuerbarer Energien gewinnt die Frage nach chemischen Energieträgern an Bedeutung, die eine zeitliche und räumliche Entkopplung von Erzeugung und Nutzung ermöglichen.

Wasserstoff wird in zahlreichen Energiesystemstudien als zentraler Baustein für Langzeitspeicherung und industrielle Anwendungen identifiziert². Gleichzeitig zeigen diese Studien, dass der flächendeckende Aufbau einer Wasserstoffverteilinfrastruktur, insbesondere im ländlichen Raum, mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist und zeitlich voraussichtlich deutlich über die 2030er-Jahre hinausreicht. Vor diesem Hintergrund bleibt die bestehende Gasinfrastruktur – insbesondere die Gasverteilnetze – ein relevanter Bestandteil der energiepolitischen Diskussion, zumindest als Übergangs- und Resilienzoption unter Nutzung klimaneutraler Gase.

Vor diesem systemischen Kontext stellt die biologische Methanisierung einen technologischen Ansatz dar, der mehrere Herausforderungen gleichzeitig adressiert: Sie ermöglicht die stoffliche Nutzung von CO₂, insbesondere aus biogenen oder unvermeidbaren Quellen, die Umwandlung von erneuerbarem Wasserstoff in einen speicher- und transportfähigen Energieträger sowie die Nutzung bestehender Gasinfrastruktur ohne tiefgreifende technische Umrüstungen. Im Gegensatz zur thermokatalytischen Methanisierung zeichnet sich die biologische Methanisierung durch milde Prozessbedingungen, eine hohe Toleranz gegenüber Gasverunreinigungen und eine besondere Eignung für dezentrale, modulare Anwendungen aus.

Obwohl e-Methan in vielen kostenoptimalen Energiesystemmodellen nicht als dominanter Energieträger ausgewiesen wird, weisen zahlreiche Studien darauf hin, dass solche Modelle primär auf Effizienz- und Kostenminimierung unter idealisierten Infrastrukturannahmen fokussieren. Aspekte wie regionale Unterschiede im Infrastrukturausbau, Resilienz gegenüber Versorgungsrisiken, die Integration biogener CO₂-Ströme sowie Übergangslösungen in der Transformationsphase werden dabei nur eingeschränkt abgebildet. Gerade in diesen Dimensionen kann die biologische Methanisierung einen ergänzenden systemischen Beitrag leisten.

Vor diesem Hintergrund besteht ein begründeter Forschungsbedarf, die biologische Methanisierung technologisch weiterzuentwickeln, ihre Systemwirkungen differenziert zu bewerten und ihre potenzielle Rolle im zukünftigen Energiesystem evidenzbasiert zu untersuchen. Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens ist es daher, die biologische Methanisierung unter realistischen Randbedingungen weiter zu erforschen, ihre Einbindung in bestehende Energie- und Infrastruktursysteme zu analysieren und ihre Stärken, Grenzen sowie Anwendungsfelder fundiert zu bewerten.

In den folgenden Abschnitten werden die im Vorhaben gewonnenen Ergebnisse dargestellt. Der Fokus liegt dabei auf den verfahrenstechnischen Untersuchungen, der Weiterentwicklung des Reaktorkonzepts sowie einer orientierenden wirtschaftlichen Einordnung im Vergleich zu anderen biologischen Methanisierungsansätzen.

² Fortschreibung der Nationalen Wasserstoffstrategie Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK), www.bmfr.bund.de/SharedDocs/Downloads/DE/20/230726-fortschreibung-nws.pdf?blob=publicationFile&v=4, letzter Zugriff 13.1.2026, 12:30 Uhr)

3 Methodik/Vorgehensweise/Projektablauf

Die im vorangegangenen Vorhaben „BioMeth“¹ aufgebaute Pilotanlage zur biologischen Methanisierung in einer Gegenstromblasensäule wurde zunächst kontinuierlich betrieben und sukzessive an gewonnene Erkenntnisse angepasst. Sie war insgesamt 11 Monate – abgesehen von stundenweisen Unterbrechungen wegen versuchsdingten Änderungen und bei apparativen Störungen – kontinuierlich in Betrieb.

Versuchsbedingte Änderungen waren insbesondere:

- Umprogrammierung des Automatisierungssystems zur Verbesserung des unbeaufsichtigten Betriebs
- Installation eines IDM und Leitfähigkeitsmessgeräts zur Überwachung der Zirkulationssystems
- Ergänzung der Begleitheizungssystems zur Ermöglichung eines Betriebs auch bei Umgebungstemperaturen unter -5°C
- Installation eines Radar-Füllstandsmessgeräts zur zuverlässigen Bestimmung des Volumens im Kopf der Begasungskolonne
- Testweise Installation einer Exzentrerschneckenpumpe an Stelle der Kreislaufpumpe
- Vergrößerung der Eintragsorgane / Messgeräte für Wasserstoff und Sauerstoff,

Daneben wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt

- Simulationen zum besseren Verständnis der Vorgänge im Elektrolytssystem des Substrats
- Analyse verschiedener Möglichkeiten zur Bestimmung des Wasserstoff- und Methangehalts im Substrat

Im kontinuierlichen Betrieb über ca. 325 Tage wurden die Parameter der Messstellen aufgezeichnet und manuell die Gaskonzentrationen in Kopfräumen der Begasungs- und Entgasungskolonne gemessen. Proben zur späteren Metagenomanalyse wurden eingefroren.

Variiert wurden folgende Parameter:

- Eintragsmenge des Wasserstoffs
- Eintragsmenge des Kohlenstoffdioxids
- Zirkulationsmenge
- Systemtemperatur (unbeabsichtigt, infolge von Störungen der Substratheizung)

Es wurde außerdem Methoden zur schnellen Bestimmung der Gelöstwasserstoffkonzentration mit Hilfe einer speziell dafür beschafften Messelektrode evaluiert, die durch eine zusätzliche Methode auf Basis gaschromatografischer Messungen zur Bestimmung anderer gelöster Gase wie Methan, Sauerstoff und Stickstoff ergänzt wurde.

Die notwendigen Umbauarbeiten am Kolonnensystem zum Anschluss der Messgeräte wurden durchgeführt. Um die überraschenden Ergebnisse bei der Variation der Umlaufmenge untersuchen zu können, wurde eine spezielle, selbstansaugende Pumpe getestet.

Der aktuelle Versuchsstand ist in Abbildung 1 dargestellt, das Übersichtsbild des Visualisierungssystems in Abbildung 2. Die Anlage läuft vollständig automatisiert und deren technische Umsetzung im Pilotmaßstab mit einem Reaktionsvolumen von etwa $1,1\text{ m}^3$ ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Probenahme erfolgte manuell, die Proben werden mit Ausnahme der Metagenomsequenzierung in Laboren der Hochschule analysiert. Die online-pH-Messung ist redundant ausgeführt, da der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Mikroorganismen hat, ebenso wie auf das Carbonatgleichgewicht, das nicht nur die Aktivität der Mikroorganismen beeinflusst, sondern direkt die Restkonzentration von Kohlenstoffdioxid im Produktgas bestimmt.

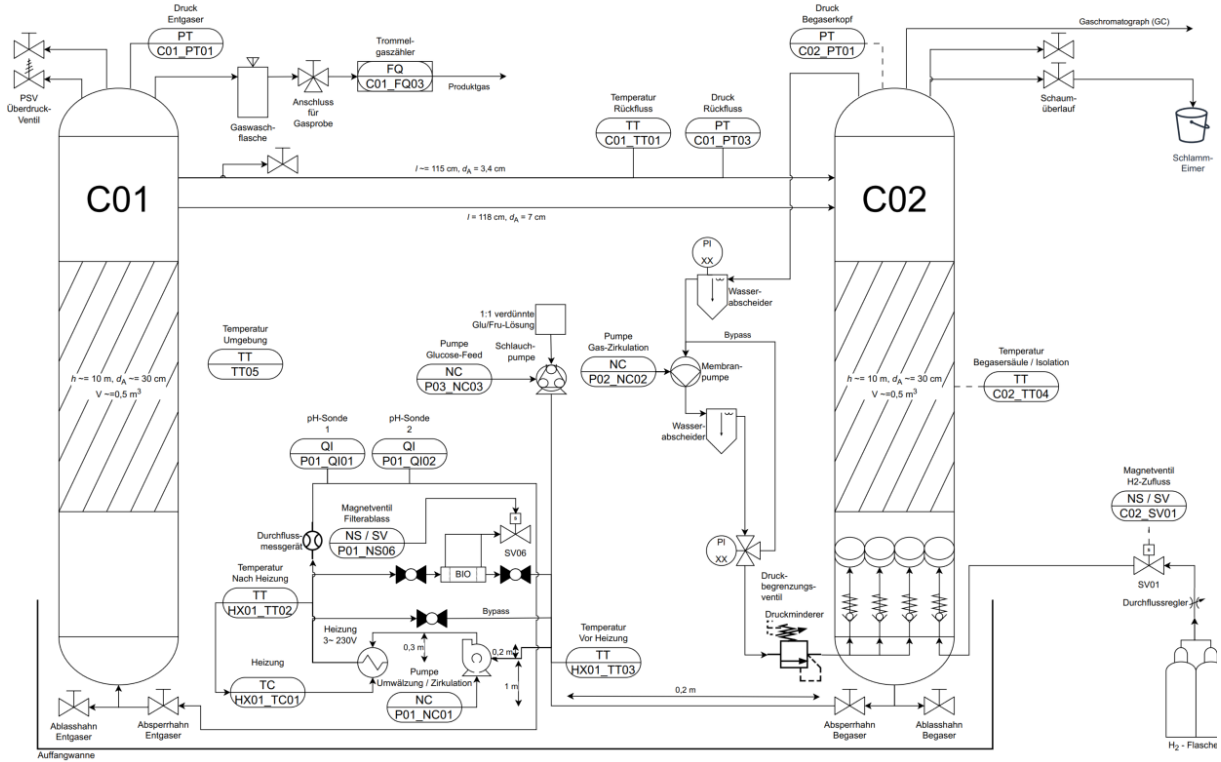


Abbildung 1: R&I-Skizze des Versuchstandes (ohne CO₂-Eintragsystem)

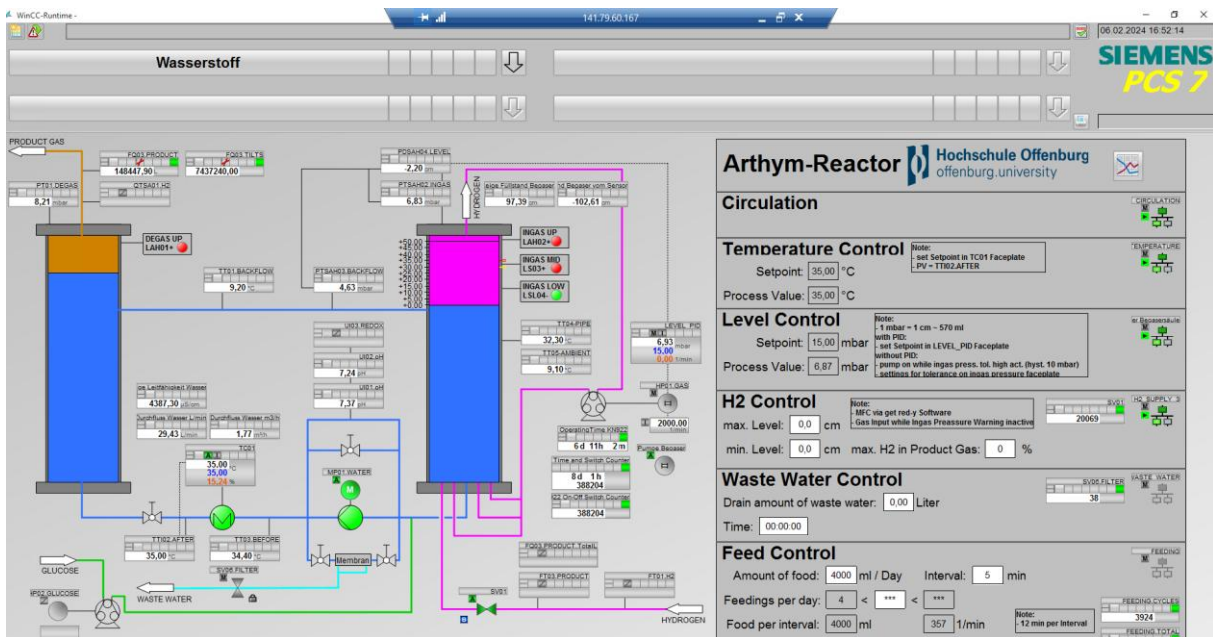


Abbildung 2: Übersichtsbild des aktuellen Visualisierungssystems.



Abbildung 3: Technische Umsetzung des Verfahrenskonzeptes mit einem Reaktionsvolumen von ungefähr $1,1 \text{ m}^3$.

Als begrenzender, nicht vorhergesehener Faktor hat sich die Kavitation in der Kreiselpumpe gezeigt. Die Flüssigkeit im Fuß der Begasungssäule ist mit Methan übersättigt, das bei der Beschleunigung zum Pumpenlaufrad ausgast und die Förderung beeinträchtigt. Daher wurde ergänzend zu den spezifizierten Arbeitspaketen die Anlage umgebaut.

4 Projektergebnisse

In den nachfolgenden Abschnitten werden die erzielten Ergebnisse zu den einzelnen Arbeitspaketen dargestellt. Es wurden folgende wissenschaftliche Aufgabenstellungen untersucht:

- AP1: Ermittlung der Menge des gelösten Methans (vgl. Abschnitt 4.1)
- AP2: Ermittlung des Stoffübergangs von Wasserstoff und Optimierung (vgl. Abschnitt 4.2)
- AP3: Optimierung des Entgasungssystems (vgl. Abschnitt 4.3)
- AP4: Zusammenstellung und Bewertung der technischen und ökonomischen Aspekte der verschiedenen derzeit verfolgten Ansätze zur biologischen Methanisierung (vgl. Abschnitt 4.5)

4.1 Ermittlung der Menge des gelösten Methans (AP1)

Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Übersättigung von Methan in einer wässrigen Lösung (AP1.1.)

Ziel war es, eine Messmethode zur Bestimmung des gelösten Methans in einer flüssigen Probe zu entwickeln. Das in der Flüssigkeit gelöste Methan soll durch Schütteln in einem mit Stickstoff überlagerten Gassack ausgasen und dessen Konzentration in der Gasphase mittels Gaschromatographie (GC) bestimmt werden. Mithilfe des Gasvolumens und der Volumenkonzentration wird die Masse an Methan in der Gasphase bestimmt. Zudem kann über den Gleichgewichtszustand das restliche, noch gelöste Methan berechnet werden und so die ursprüngliche Masse an Methan zur Bestimmung der ursprünglichen Methankonzentration in der Lösung ermittelt werden. Die entwickelte Methode sollte sich in gleichem Maße auch zur Bestimmung anderer Gasbestandteile wie Wasserstoff oder Sauerstoff einsetzen lassen. Die Methodendurchführung wird nachfolgend kurz beschrieben.

In einem leer gewogenen und evakuierten Gassack werden 100 mL einer 1 M NaOH vorgelegt und anschließend eine flüssige Probe mit einer Zielmenge von ~200 g aus einem geschlossenen System zugefügt, deren Masse bestimmt wird. Die Zugabe der NaOH dient dazu, die Biologie zu inaktivieren, um so eine weitere Reaktion der gelösten Gase zu unterbinden.

Die Flüssigkeit im Gassack wird anschließend mit 200 mL Stickstoff mittels Kolbenprober überlagert. Die Überlagerung mit Stickstoff begünstigt ein Ausgasen der in der Flüssigkeit gelösten Gase und erzeugt ein ausreichend großes Gasvolumen für eine anschließende mehrfache Messung der Gaszusammensetzung an einem Gaschromatographen (GC). Der Gassack wird nach Überlagerung mit Stickstoff für mindestens zwei Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Raumtemperatur wird dokumentiert. Durch das Schütteln des Gassacks gehen Methan und andere gelöste Gase (außer CO₂ aufgrund des hohen pH-Wertes) aus der Flüssigkeit in die Gasphase über, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Flüssigphase einstellt.

Der Gaschromatograph misst die Volumenkonzentration (in %) des Methans und anderer Gase in der Gasphase. Es wird angenommen, dass das ausgegaste Methan das Volumen der Gasphase nicht signifikant erhöht, weil das ausgegaste Volumen gegenüber dem Gesamtvolumen vernachlässigbar ist. Somit kann man anhand des zuvor eingefüllten Volumens an Stickstoff auf eine quantitative Menge Methan in der Gasphase schließen.

Die Menge des noch gelösten Methans kann über den Gleichgewichtszustand mittels Henry-Gesetz berechnet werden. Hierbei ist wichtig, auch die zugegebene Menge NaOH mit einzubeziehen, da durch die Zugabe die Probe verdünnt wird.

Tabelle 1: Formelzeichen, Bedeutung und verwendete Einheiten zur Berechnung der Gelöstgaskonzentration.

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
m_{Probe}	Einwaage/Masse Probe	g
$m_{Methan, Gas}$	Masse Methan in Gasphase	g
$m_{Methan, Flüssig}$	Masse Methan in Flüssigkeit	g
$m_{Methan, Gesamt}$	Masse Methan Gesamt	g
V_{Probe}	Volumen der Probe (Dichte ca. 1)	L
V_{NaOH}	Volumen NaOH	L
V_{Gas}	Eingefülltes Volumen Atm. Gas	L
p_u	Umgebungsdruck	bar
y_{Methan}	Molenbruch Methan in Gas (Gasanteil in Vol.%/100)	(-)
$M(CH_4) = 16$	Molare Masse Methan	g/mol
$R = 8,314$	Ideale Gaskonstante	J/(mol*K)
T_u	Umgebungstemperatur	K
p_i	Partialdruck	bar
$H_{CH_4 20^\circ C}$	Henry-Konstante Methan 20°C	mol/(L*bar)
$\beta_{CH_4, Ges}$	Massenkonz. Methan in Probe	mg/kg bzw. mg/L bei Annahme von $\rho = 1000$ g/L

Nachfolgend werden die Berechnungen aufgeführt:

a) Menge von Methan in der Gasphase (Menge die aus der Probe ausgegast ist)

Mit dem idealen Gasgesetz kann die Masse von Methan in der Luft berechnet werden.

$$m_{Methan, Gas} = \frac{p_u * 10^5 * V_{Gas} * 10^{-3} * y_{Methan} * M(CH_4)}{R * T_u}$$

b) Konzentration von Methan in der Flüssigphase(c_L)

Der Partialdruck in der Gasphase kann näherungsweise über die Volumenprozent dargestellt werden.

$$\frac{p_{Methan}}{p_{ges}} = \frac{V_i}{V_{ges}} = y_{Methan}$$

Die Konzentration des gelösten Methans in der Flüssigkeit ist proportional zum Partialdruck. Dieser Zusammenhang kann über das Henry-Gesetz beschrieben werden.

Tabelle 2: Henry-Koeffizienten bei 25 °C (Goedecke, Ralf, 2006, Fluidverfahrenstechnik)³.

	Henry-Koeffizient bei 25 °C	
	in bar*mol/mol	in mol/(l*bar)
Wasserstoff	71600	7,74E-04
Methan	41800	1,33E-03
CO ₂	1650	3,36E-02
O ₂	44400	1,25E-03

$$H_{CH_4} = \frac{c_L}{p_{ges} * y_{Methan}}$$

$$c_L = H_{CH_4} * p_{ges} * y_{Methan}$$

$$m_{Methan,Flüssig} = c_L * (V_{Probe} + V_{NaOH}) * 10^{-3} * M(CH_4)$$

c) Zusammenrechnen

Aus der Menge von Methan in der Gasphase kann eine Konzentration bezüglich der Probe berechnet werden, sowie aus der restlichen Menge von Methan in der Flüssigkeit. Zusammen ergibt sich die ursprüngliche Gesamtkonzentration von Methan in der Probe.

$$m_{Methan,Gas} + m_{Methan,Flüssig} = m_{Methan,Gesamt}$$

$$\beta_{CH_4,Ges} = \frac{m_{Methan,Ges}}{m_{Probe}} * 10^6$$

Zur Evaluierung der Messmethode wurde die beschriebene Durchführung ohne Zugabe von NaOH mit anschließender Berechnung gemäß den oben dargestellten Formeln in einem 7-fachen technischen Replikat mit Methan-gesättigter wässriger Lösung durchgeführt. Die Messergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Berechnete mittlere Methankonzentration in der Flüssigkeit in mg/L ausgehend von der Bestimmung der Gaszusammensetzung in der Gasphase. Es wurden sieben unabhängige Messungen durchgeführt.

β(CH ₄ ,mittel berechnet) (n = 7)	20,8	mg/L
Stabw.	0,9	mg/L
Var.koeff.	4,3	%
Bei 20°C: maximale Löslichkeit: 24,4 mg/l		
Wiederfindung	85	%

³ Goedecke, Ralf, 2006, Fluidverfahrenstechnik, Band 2, WILEY-VCH Verlag, S.805

4.2 Ermittlung des Stoffübergangs von Wasserstoff und Optimierung (AP2)

Das Arbeitspaket 2 umfasst einerseits die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von gelöstem Wasserstoff (vgl. Abschnitt 4.2.1) und andererseits die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten für Wasserstoff in der Gegenstromblasensäule (vgl. Abschnitt 4.2.2). Zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten wurden Untersuchungen am Modellsystem mit Wasser und Eintragung von reinem Wasserstoff (vgl. Abschnitt 4.2.2.1) und Abschätzungen während der eigentlichen biologischen ex-situ Methanisierung durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.2.2.2).

4.2.1 Entwicklung einer Methode zur einfachen Bestimmung von gelöstem Wasserstoff (AP2.1.)

Zur Untersuchung des Stoffübergangs von Wasserstoff und der Optimierung des Wasserstoffeintrags sollte eine einfache und möglichst schnelle Methode entwickelt werden. Die unter Abschnitt 4.1 am Beispiel von Methan beschriebene Methode aus Ausgasen in Verbindung mit einer gaschromatographischen Bestimmung der Gaszusammensetzung sollte für die Bestimmung von gelöstem Wasserstoff ebenfalls einsetzbar sein. Diese Methode ist zeitaufwendig und erfordert die Verfügbarkeit eines Gaschromatographen.

Ergänzend zur Methode mit Gaschromatographie wurde daher eine Messelektrode der Firma AMT Analysenmesstechnik GmbH (Typ Multi-sensor Measuring Instrument MS 08 for H₂S/H₂O₂/O₂/O₃/H₂/pH/temperature)⁴ zur direkten Bestimmung des gelösten Wasserstoffs in flüssiger Lösung beschafft.

In einem ersten Schritt sollten dann die mittels GC und H₂-Elektrode gemessenen H₂-Konzentrationen in einem Laborstand verglichen werden. Dazu wurde der in Abbildung 4 dargestellte Messaufbau genutzt. In die rechte Flasche wurde mittels Massendurchflussregler (MFC) ein Wasserstoffvolumenstrom von 0,1 LN/min kontinuierlich eingebracht. Der Kopfraum der rechten Flasche wurde anschließend mit einer Begasereinheit in der linken Flasche verbunden, in der die H₂-Messelektrode platziert wurde. Die H₂-Begasung erfolgte so lange bis sich das Messsignal an der H₂-Elektrode konstant eingestellt hat und von einem gesättigten Zustand auszugehen war. Die H₂-gesättigte Flüssigkeit aus der rechten Flasche wurde dann gemäß der unter Kapitel 4.1. beschriebenen Methode zur Bestimmung der gelösten H₂-Konzentration mittels GC weiterverwendet.

⁴ <https://www.amt-gmbh.com/deutsch/index.html> (letzter Zugriff 13.01.2026, 09:15 Uhr)

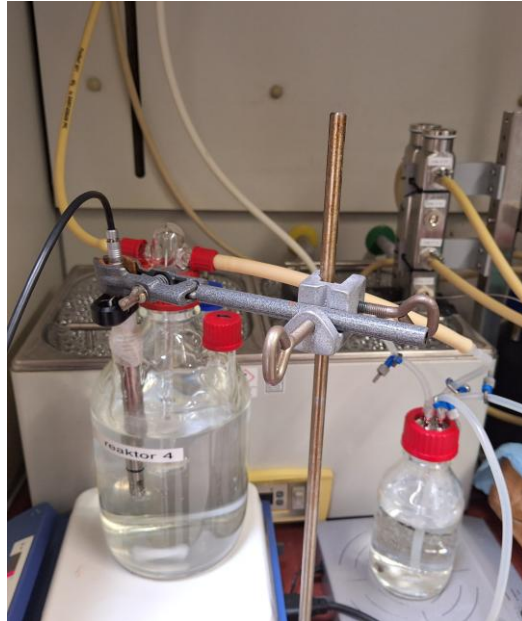


Abbildung 4: Messaufbau zum Vergleich der mittels GC (rechte Flasche) und H₂-Elektrode (linke Flasche) gemessenen H₂-Konzentrationen in wässriger Lösung.

Der Vergleich der Ergebnisse zwischen GC und H₂-Elektrode ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Vergleich zwischen gemessenen H₂-Konzentrationen mittels GC und H₂-Elektrode.

c(H ₂ , H ₂ -Elektrode) (n = 1)	1,84	mg/L
c(H ₂ , GC-Methode) (n = 1)	1,35	mg/L
Bei 20°C: maximale Löslichkeit für H ₂ : 1,61 mg/L (20 °C, p _{atm})		
Wiederfindung (H ₂ -Elektrode)	114	%
Wiederfindung (GC-Methode)	84	%

Die mittels H₂-Elektrode gemessene H₂-Konzentration lag etwa 14 % über der mittels Henry-Gesetz berechneten H₂-Sättigungskonzentration während mittels der GC-Methode vergleichbar zur zuvor beschriebenen Messung für Methan eine Wiederfindung von 84 % erreicht wurde. Die etwas höhere Konzentration bei der H₂-Elektrode lässt sich vermutlich mit der Anlagerung feiner Wasserstoffbläschen am Sensorkopf der Elektrode begründen (vgl. Abbildung 5).

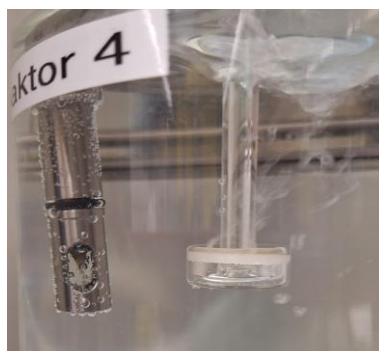


Abbildung 5: Anlagerung feiner Wasserstoffbläschen am Sensorkopf der H₂-Elektrode.

4.2.2 Untersuchung des Stoffübergangs von Wasserstoff (AP2.2.)

Die Untersuchung des Stoffübergangs für Wasserstoff wurde im Rahmen des Projektes BioMeth2 zunächst am Referenzsystem mit Wasser als flüssigem Medium und reinem Wasserstoff im Gaseintrag betrachtet. Die Ergebnisse zur Untersuchung am wässrigen System sind in Kapitel 4.2.2.1 dargestellt. Im nächsten Schritt wurde der Stoffübergang für Wasserstoff während der biologischen ex-situ Methanisierung in er Gegenstromblasensäule bewertet und in Abschnitt 4.2.2.2 aufgeführt.

4.2.2.1 Untersuchung des Stoffübergangs von Wasserstoff im Modellsystem mit Wasser in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Flüssigkeits- und Wasserstoffvolumenstrom

Dem Stoffübergang von Wasserstoff spielt während der biologischen Methanisierung eine wesentliche Rolle^{5,6,7}. Daher wurden Untersuchungen zum volumetrischen Stoffübergangskoeffizient für Wasserstoff (k_{LaH_2}) an der Gegenstromblasensäule durchgeführt.

Methodik

Als Einflussgrößen wurden der Flüssigkeitsvolumenstrom (F_{Liq}) und der Gasvolumenstrom für Wasserstoff (F_G) gewählt. Zur Untersuchung des Einflusses dieser beiden Faktoren auf den k_{LaH_2} wurden ein vollfaktorieller Versuchsplan mit zwei Stufen für F_{Liq} (50 und 85 L/min, entsprechen im Muster der Versuchsplattabelle in Abbildung 6 A den Niveaus „-“ und „+“) und drei Stufen für F_G (1, 5 und 20 LN/min, entsprechen im Muster der Versuchsplattabelle in Abbildung 6 A den Niveaus „1“, „2“ und „3“) mit zusätzlichem Zentralpunkt (F_{Liq} 67,5 L/min + F_G 10,5 LN/min, n=3, entspricht in der Versuchsplattabelle in Abbildung 6 A dem Muster „00“ für die mittlere Einstellung beider Einflussgrößen) eingesetzt. Der Versuchsplan ermöglicht damit die Anpassung eines empirischen Regressionsmodells mit linearen Termen für F_{Liq} sowie einem quadratischen Modellterm für F_G . Die Versuchsplattabelle und die räumliche Verteilung der Versuchspunkte sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Temperatur wurde auf 35 °C geregelt.

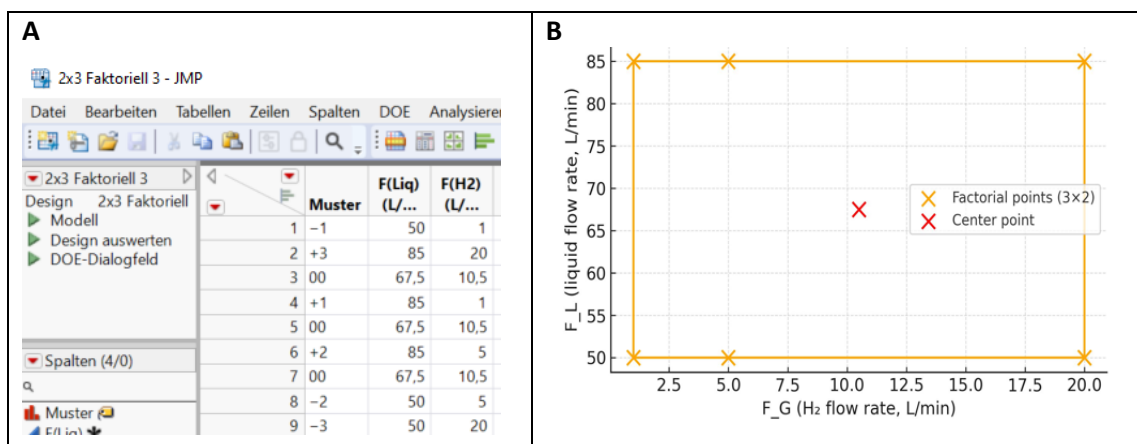


Abbildung 6: Statistischer Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses von Flüssigkeits- (F_L) und Wasserstoffvolumenstrom (F_G) auf den Stoffübergang in der Gegenstromblasensäule. (A) Screenshot der vollfaktorielle Versuchsplattabelle (2x3) für zwei Stufen im Flüssigkeitsvolumenstrom (50 und 85 L min⁻¹) und drei Stufen im Wasserstoffvolumenstrom (1, 5 und 20 LN min⁻¹) mit zusätzlichem Zentralpunkt (n=3). (B) Visualisierung der Verteilung der experimentellen Versuchspunkte.

⁵ Bassani, I. et al. (2016). In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: key factors affecting the hydrogen mass transfer rate. *Bioresour. Technol.* (<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.083>)

⁶ Angelidaki, I. et al. (2018). Biogas Upgrading and Utilization: Current Status and Perspectives. *Biotechnol. Adv.* (<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>)

⁷ Ngu, V. et al. (2023). H₂ Mass Transfer—A Key Factor for Efficient Biological Methanation: Comparison between Pilot-Scale Experimental Data, 1D and CFD Models. *Chem. Eng. Sci.* (<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118382>)



Abbildung 8: Messaufbau zur Bestimmung der H_2 -Konzentration mittels H_2 -Elektrode in einer kontinuierlich vom Boden aufwärts durchströmten Messzelle (links) und der Flüssigkeitsprobenahme aus dem geschlossenen System gemäß Methode in Abschnitt 0 (rechts).

Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Stoffübergang von Wasserstoff an der Gegenstromblasensäule für das wässrige System beschrieben. In Abbildung 9 A, Abbildung 10 A und Abbildung 11 A werden zunächst die gemessenen H_2 -Konzentrationsverläufe am Fuß des Begasungs-Reaktors (vgl. Messposition 1 gemäß Abbildung 7) für die drei untersuchten Flüssigkeitsvolumenströme bei 50, 67,5 und 85 $L\ min^{-1}$ und unterschiedliche H_2 -Volumenströmen dargestellt. Dabei werden jeweils die mittels H_2 -Elektrode in einer höheren zeitlichen Auflösung und GC-Methode zu einzelnen Zeitpunkten gemessenen H_2 -Konzentrationen verglichen. Aus der anfänglichen Steigung der H_2 -Konzentration für einzelnen Versuchsbedingungen wurde mittels logarithmischer Auftragung der jeweilige k_{La} für Wasserstoff als Steigung der Regressionsgerade ermittelt. Die zugehörigen Diagramme sind in Abbildung 9 B, Abbildung 10 B und Abbildung 11 B.

In Abbildung 9 A ist für einen Flüssigkeitsvolumenstrom von 50 $L\ min^{-1}$ zu erkennen, dass die H_2 -Konzentration in der Flüssigkeit mit zunehmendem H_2 -Volumenstrom erwartungsgemäß schneller ansteigt. Dementsprechend ergab sich gemäß Abbildung 9 B bei 20 $LN\ min^{-1}$ H_2 -Volumenstrom ein k_{La} von 0,108 min^{-1} und bei einem H_2 -Volumenstrom von 1 $LN\ min^{-1}$ noch ein k_{La} von 0,041 min^{-1} , wobei jeweils zur Ermittlung des k_{La} eine geringe Anzahl an Messpunkten zur Verfügung stand. Die mittels GC-Methode ermittelten H_2 -Konzentrationen lagen zu den jeweiligen Messzeitpunkten nahe an den mit Hilfe der H_2 -Elektrode gemessenen Konzentrationen und stützen so die gemessenen Konzentrationsverläufe. Bei den höheren H_2 -Volumenströmen war nach etwa 30 min ein näherungsweise stationärer Zustand in der H_2 -Konzentration zu beobachten, der sich zwischen 1,5 und 2 $mg\ L^{-1}$ befand. Bei einem H_2 -Volumenstrom von 1 $LN\ min^{-1}$ dauerte die Gleichgewichtseinstellung länger. Damit lag die gemessene Gleichgewichtskonzentration unterhalb der am Säulenfuß bei einem Absolutdruck von 1,95 bar berechneten Sättigungskonzentration von ungefähr 2,87 $mg\ L^{-1}$. Als Ursachen dafür sind einerseits das Entgasen von Wasserstoff gegen Luftatmosphäre am Kopf des Entgasungs-Reaktors und andererseits ein mäßiger k_{La} -Wert im Begasungs-Reaktor zu sehen. Messungen der H_2 -Konzentration am Messposition 3 (vgl. Abbildung 7) haben unter jeweils stationären Bedingungen ergeben, dass die Konzentration im Mittel etwa 35% unterhalb der zuvor an Messposition 1 gemessenen H_2 -Konzentration lag und demnach etwa 35% gegen Luft ausgegast haben.

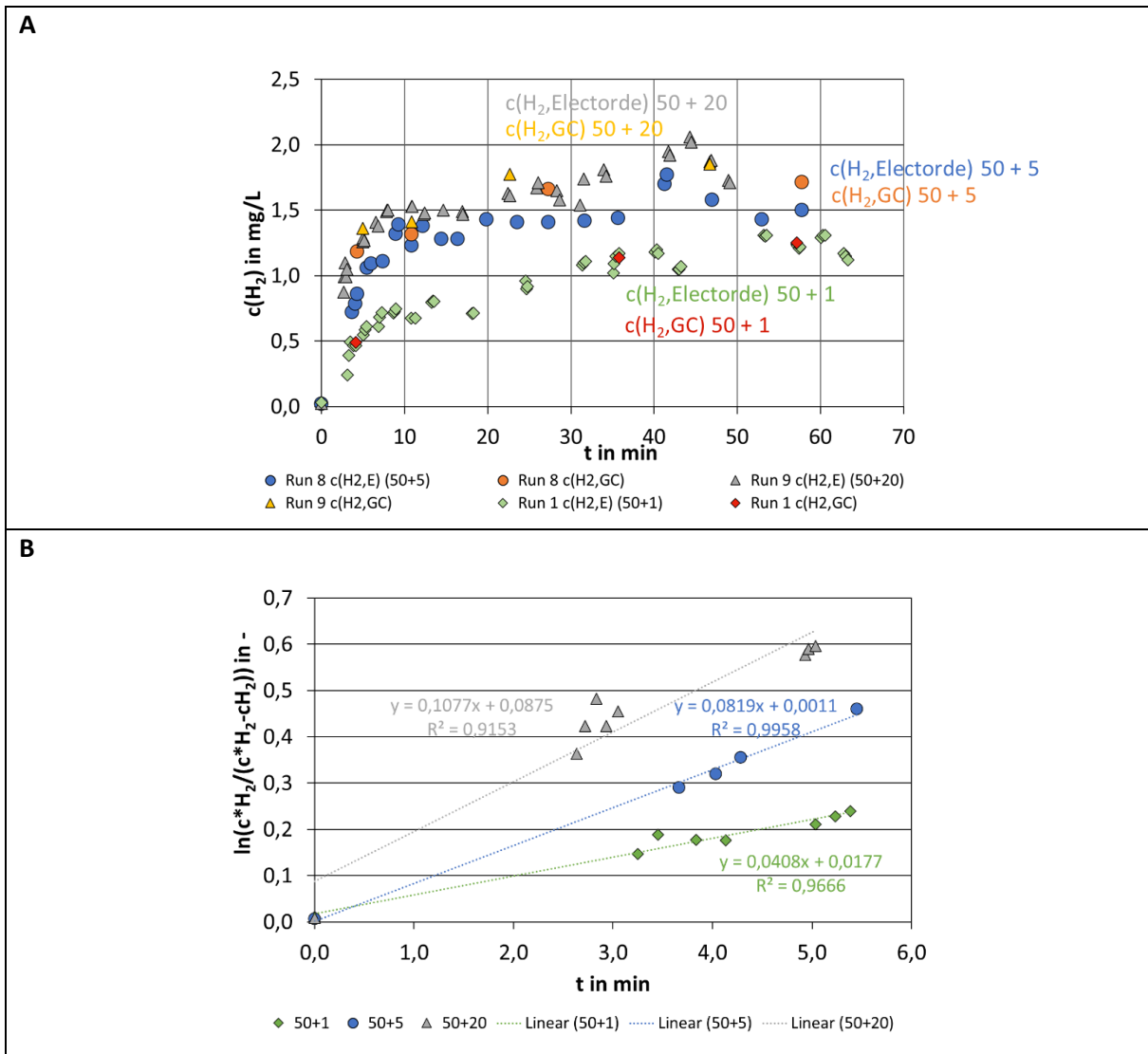


Abbildung 9: (A) Verlauf der gemessenen H_2 -Konzentration über die Zeit für verschiedene Wasserstoffvolumenströme bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 50 L min^{-1} (B) Ermittlung des $k_L a$ -Werts anhand der Auftragung der logarithmierten H_2 -Konzentration für den anfänglich näherungsweise linearen Anstiegsbereich. Grüne Rauten: $1 \text{ LN } H_2 \text{ min}^{-1}$; blaue Kreise: $5 \text{ LN } H_2 \text{ min}^{-1}$; graue Dreiecke: $20 \text{ LN } H_2 \text{ min}^{-1}$

Abbildung 10 zeigt die H_2 -Konzentrationsverläufe für drei zeitlich unabhängige Wiederholungen des zentralen Versuchspunktes mit einem Flüssigkeitsvolumenstrom von $67,5 \text{ L min}^{-1}$ und eine H_2 -Volumenstrom von $10,5 \text{ LN min}^{-1}$. Die H_2 -Konzentrationsverläufe für die drei Versuchsläufe sind vergleichbar und die mittels GC zu einzelnen Versuchszeitpunkten ermittelten H_2 -Konzentrationen im Bereich der mit Hilfe der H_2 -Elektrode gemessenen Werte. Im stationären Zustand wurden jeweils H_2 -Konzentration von im Mittel ungefähr $1,75\text{-}2,0 \text{ mg L}^{-1}$ gemessen. Der $k_L a$ lag im Mittel bei etwa $0,13 \text{ min}^{-1}$ (vgl. Abbildung 10 B), wobei zu Ermittlung wiederum nur wenige Messpunkte zur Verfügung standen.

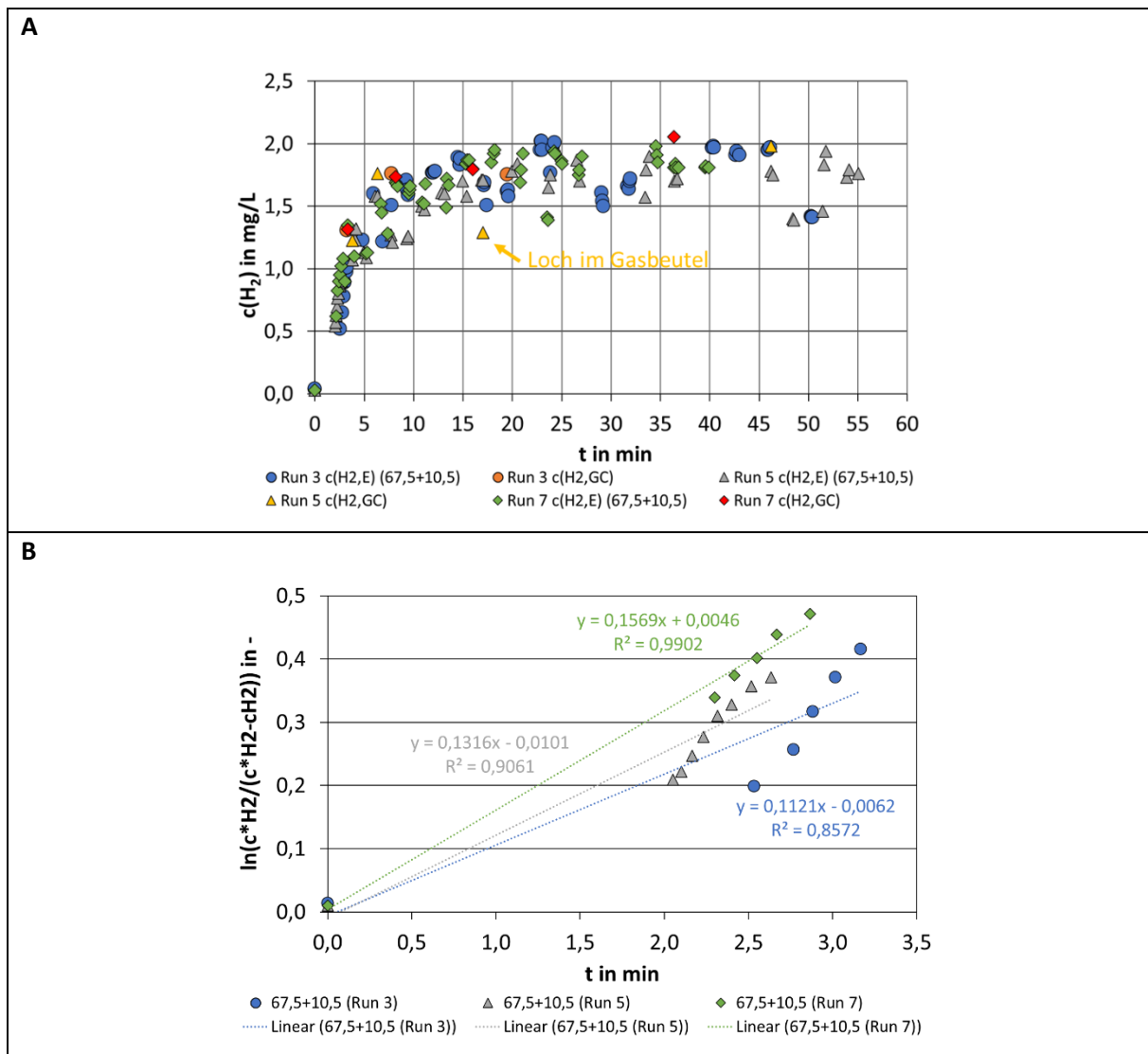


Abbildung 10: (A) Verlauf der gemessenen H_2 -Konzentration über die Zeit für die 3-fache Bestimmung des Zentralpunktes mit einem Wasserstoffvolumenstrom von $10,5 \text{ LN min}^{-1}$ bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von $67,5 \text{ L min}^{-1}$. (B) Ermittlung des k_{La} -Werts anhand der Auftragung der logarithmierten H_2 -Konzentration für den anfänglich näherungsweise linearen Anstiegsbereich.

Abbildung 11 zeigt die Konzentrationsverläufe für Wasserstoff bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 85 L min^{-1} und verschiedenen H_2 -Volumenströmen. Ähnlich wie bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 50 L min^{-1} war mit zunehmendem H_2 -Volumenstrom wieder ein schnellerer Anstieg der H_2 -Konzentration zu beobachten. Die Auswertung des anfänglichen Konzentrationsanstiegs zur Ermittlung der k_{La} -Werte deutet jedoch auf einen stärkeren Anstieg des k_{La} mit zunehmendem H_2 -Volumenstrom hin. Der k_{La} lag bei einem H_2 -Volumenstrom von 1 LN min^{-1} mit einem Wert von $0,025 \text{ min}^{-1}$ unter dem k_{La} bei 50 L min^{-1} während der k_{La} bei 20 LN min^{-1} H_2 -Volumenstrom mit einem Wert von $0,154 \text{ min}^{-1}$ über dem des entsprechenden Versuchs mit 50 L min^{-1} Flüssigkeitsvolumenstrom lag.

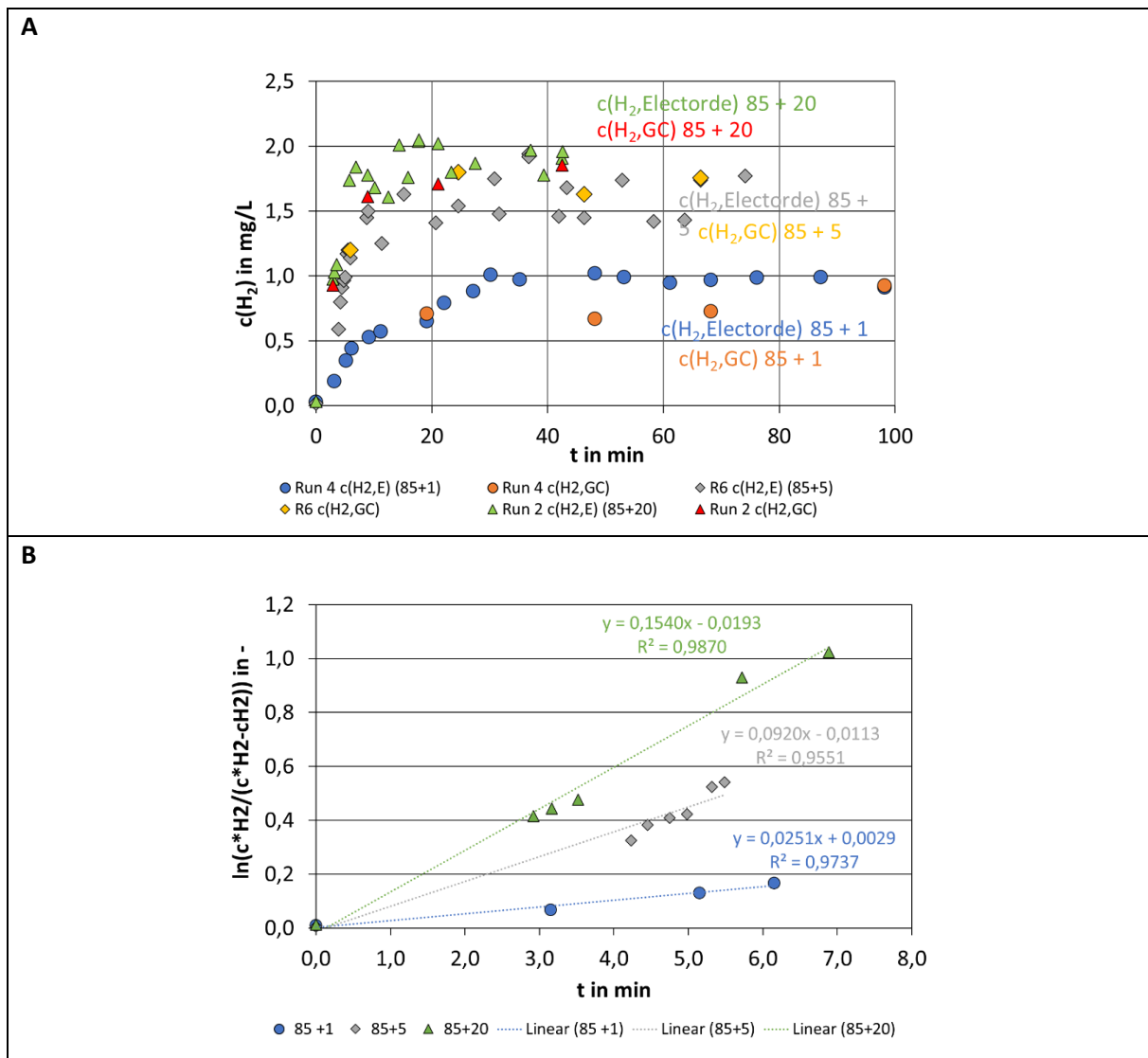


Abbildung 11: (A) Verlauf der gemessenen H_2 -Konzentration über die Zeit für verschiedene Wasserstoffvolumenströme bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 85 L min^{-1} . (B) Ermittlung des $k_L a$ -Werts anhand der Auftragung der logarithmierten H_2 -Konzentration für den anfänglich näherungsweise linearen Anstiegsbereich. Blaue Kreise: $1 \text{ LN } H_2 \text{ min}^{-1}$; graue Rauten: $5 \text{ LN } H_2 \text{ min}^{-1}$; grüne Dreiecke: $20 \text{ LN } H_2 \text{ min}^{-1}$.

In Abbildung 12 sind die wesentlichen Ergebnisse hinsichtlich der im stationären Zustand mittels Elektrode beziehungsweise GC-Methode gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen und den aus der Anfangssteigung ermittelten $k_L a$ -Werte zusammengefasst. Die Zusammenfassung veranschaulicht nochmals, wie ähnlich die gemessenen Konzentrationen mittels H_2 -Elektrode und GC sind.

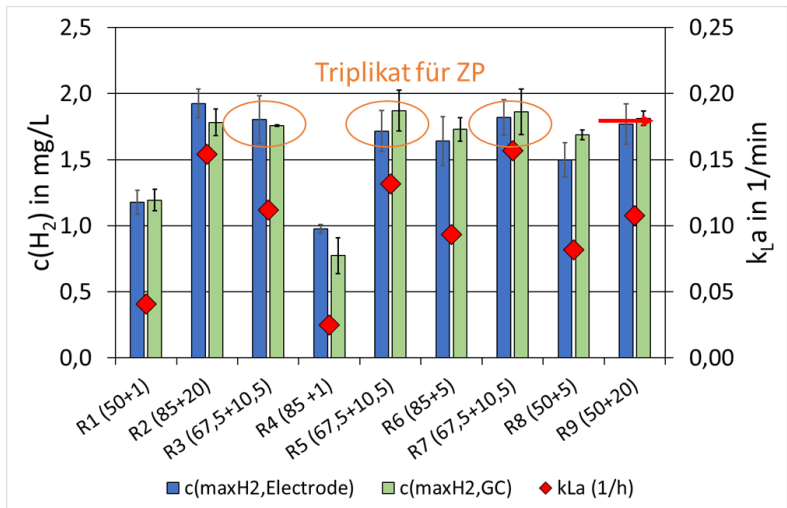


Abbildung 12: Gegenüberstellung der im stationären Zustand gemessenen maximal erreichten H_2 -Konzentration (Elektrode vs. GC) und dem jeweils aus der Anfangssteigung ermittelten k_{La} (in min^{-1}).

Da der k_{La} -Wert in der zuvor beschriebenen Methode auf teilweise nur wenigen Messpunkten aus dem Anfangsbereich basiert, wurde zur Ergänzung ein kinetisches Modell auf Basis der klassischen Zweifilmtheorie für den experimentellen Versuchsaufbau formuliert. Anhand des Modellansatzes kann eine Kurvenanpassung unter Nutzung der gesamten Anzahl an Messpunkten mit mathematischer Anpassung des k_{La} -Wertes erfolgen. Zur Unterscheidung vom mittels Anfangssteigung bestimmten k_{La} wird der im **Model angepasste k_{La} nachfolgend als $k_{La}(\text{fitted})$** bezeichnet.

Der Modellansatz basiert auf einer Unterteilung des Begasungs-Reaktors in 10 Stufen für die jeweils eine Massenbilanz formuliert werden muss. Das Konzept ist in dargestellt.

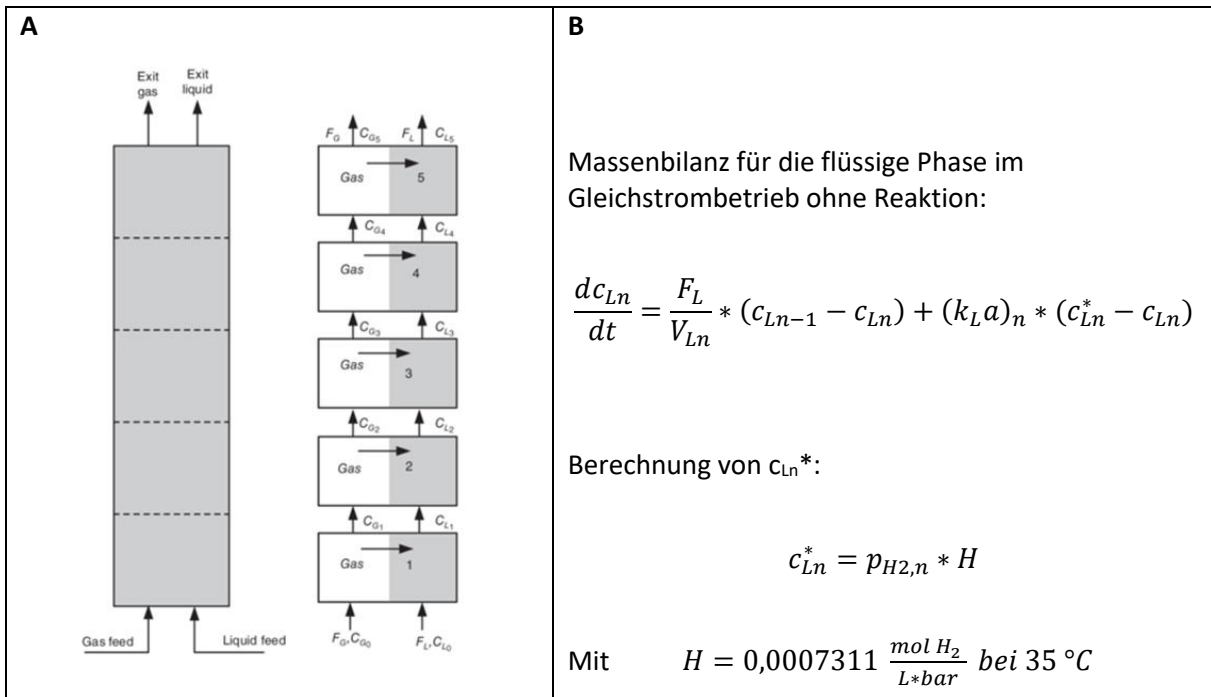


Abbildung 13: (A) Schematische Darstellung des Konzeptes der stufenweisen Modellierung eines Säulenreaktors und (B) Massenbilanzgleichung für die flüssige Phase ohne Berücksichtigung eines Reaktionsterms im Gleichstrombetrieb, bei dem Gas und Flüssigkeit in dieselbe Richtung strömen (vgl. Heinzle et al. 2021, Kapitel 5.4.1)⁸.

⁸ Heinzle, E., Dunn, I. J., Ingham, J., & Přenosil, J. E. (2021). Biological Reaction Engineering: Dynamic Modeling Fundamentals with 80 Interactive Simulation Examples. John Wiley & Sons.

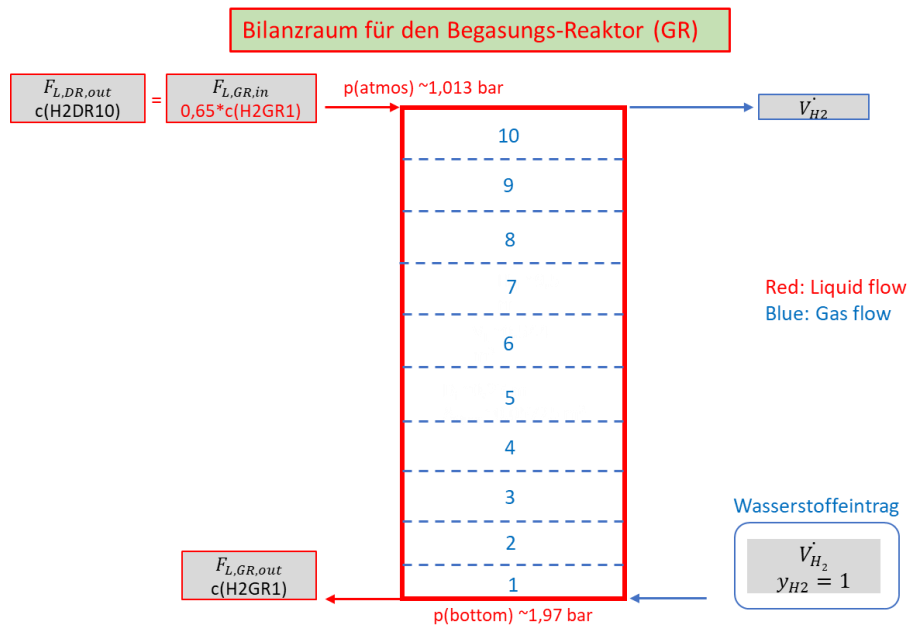


Abbildung 14: Schematische Darstellung zur stufenweisen Modellierung des Begasungs-Reaktors mit reinem Wasserstoffeintrag und Flüssigkeitsführung im Gegenstrom.

Die Massenbilanzgleichung basierend auf der Formulierung in Abbildung 13 B muss für den Betrieb im Gegenstrom gemäß nachfolgender Gleichung, in der sich lediglich die eingehenden und austretenden Konzentrationen im ersten Term tauschen, angepasst werden. Als $k_L a$ wird ein mittlerer repräsentativer $k_L a$ -Wert angenommen, da die Konzentrationsänderung in den einzelnen Stufen nicht messtechnisch erfasst werden konnte.

$$\frac{dc_{Ln}}{dt} = \frac{F_L}{V_{Ln}} * (c_{Ln} - c_{Ln-1}) + k_L a * (c_{Ln}^* - c_{Ln})$$

Die Sättigungskonzentration in mg H_2/L wird in den einzelnen Stufen unter Verwendung des jeweils vorliegenden Gesamtdruck und einem H_2 -Stoffmengenanteil von 1 gemäß nachfolgender Formel berechnet.

$$c_{Ln}^* = \left(p_{atm} + \frac{(\rho_{Liq} * g * n * h_{Stufe})}{10^5} \right) * y_{H_2} * H_{H_2} * MW_{H_2} * 1000$$

Mit:

- c_{Ln}^* : Sättigungskonzentration am jeweiligen Stufenboden in mg/L
- n: Anzahl der Stufen über dem berechneten Stufenübergang (bspw. Druck am Säulenboden mit $n = 10$)
- ρ_{Liq} : Dichte der Flüssigkeit mit 1000 kg/m^3
- h_{Stufe} : Höhe der einzelnen Stufe, hier $0,95 \text{ m}$
- y_{H_2} : Stoffmengenanteil für Wasserstoff, hier immer 1
- H_{H_2} : Henry-Konstante bei 35 °C mit $0,0007311 \text{ mol H}_2/(L * \text{bar})$
- MW_{H_2} : Molare Masse von Wasserstoff ($2,016 \text{ g/mol}$)

Der Entgasungs-Reaktor wird im Modellansatz als neutrales Flüssigkeitsvolumen betrachtet, das zusammen mit dem Flüssigkeitsvolumenstrom zu einer hydraulischen Verweilzeit verrechnet wird. Im Modell führt das zu einer zeitlichen Verzögerung, bis das erste mit Wasserstoff angereicherte Flüssigkeitsvolumenelement wieder am Kopf des Begasungs-Reaktors zugeführt wird. Dabei ist zu beachten, dass die Flüssigkeit in den durchgeführten Versuchen am Kopf des Entgasungs-Reaktors

über die Entgasungseinheit gegen Luft bei Atmosphärendruck entgaste. Das führte zu einer Reduktion der H_2 -Konzentration zwischen den Messstellen 2 und 3 wie in Abbildung 7 gezeigt wurde. Messungen während der einzelnen Durchläufe aus dem statistischen Versuchsplan haben gezeigt, dass die H_2 -Konzentration an Messposition 2 in etwa der Konzentration an Messposition 1 entspricht. Nach dem Entgasen wurden im stationären Betriebszustand an Messposition 3 noch etwa 65% der zuvor an Messstelle 2 und 1 gemessenen H_2 -Konzentration detektiert. Daher wurde im Modell für die eintretende H_2 -Konzentration am Kopf des Begasungs-Reaktors mit einer Konzentration von 65 % der um die hydraulische Verweilzeit verzögerten Konzentration am Bodenausgang ($c(H_2GRout)$) des Begasungs-Reaktors kalkuliert, weil die Konzentration, die am Ausgang des Begasungs-Reaktors für H_2 gemessen wurde erst nach der hydraulischen Verweilzeit im Entgasungs-Reaktor wieder am Kopf des Begasungs-Reaktors ankommen kann. Rückvermischungseffekte wurden im Modellansatz nicht berücksichtigt.

In Abbildung 15, Abbildung 16, Abbildung 17 und Abbildung 18 sind Kurvenanpassungen für verschiedenen Prozessbedingungen als Kombination aus Flüssigkeits- (F_{Liq}) und H_2 -Volumenstrom (F_{H_2}) an mittels der H_2 -Elektrode gemessenen H_2 -Konzentrationsverläufe dargestellt. Im Modell wurde für die Kurvenanpassung ausschließlich der numerische Wert für den mittleren k_{La} -Wert als offener Parameter freigegeben. Die Anpassung erfolgte jeweils in die oberste Kurve, die den Konzentrationsverlauf am Boden des Begasungs-Reaktors entsprechend Messstelle 1 in Abbildung 7 darstellt. Der mit einem Stern markierte k_{La} -Wert im Parameter-Fenster auf der rechten Seite der jeweiligen Abbildung stellt den $k_{La}(\text{fitted})$ für die geringste Kurvenabweichung dar. Die RSM-Werte sind im Vergleich zur Größe der Achsenskala meist kleiner 10% und von der Größenordnung im Bereich der Messgenauigkeit, die aus der Messwertschwankung in den Gleichgewichtszuständen der verschiedenen experimentellen Durchläufe ebenfalls auf 4 bis max. 12 % abschätzen ließ.

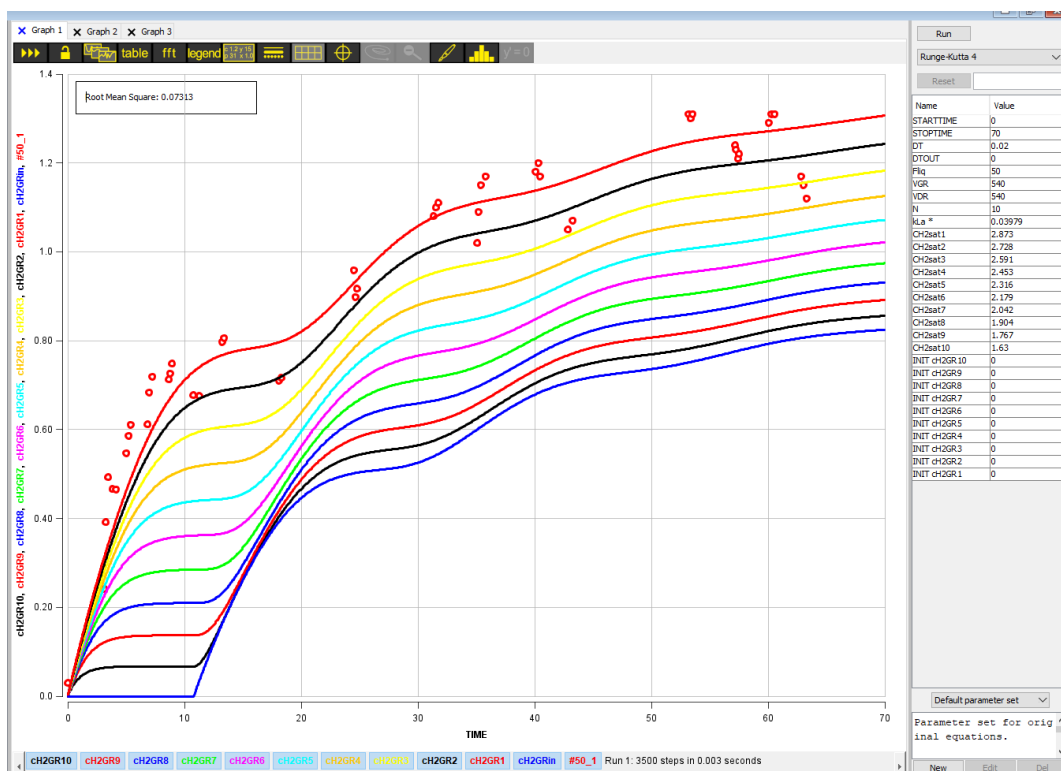


Abbildung 15: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit $F_{Liq} = 50 \text{ L min}^{-1}$ und $F_{H_2} = 1 \text{ LN min}^{-1}$. Der k_{La} wurde als einziger Anpassungsparameter verwendet, um den modellierten Kurvenverlauf an die mit der H_2 -Elektrode an Messposition 1 gemessene Konzentration anzupassen. Der $k_{La}(\text{fitted})$ ergab sich zu $0,0398 \text{ min}^{-1}$.

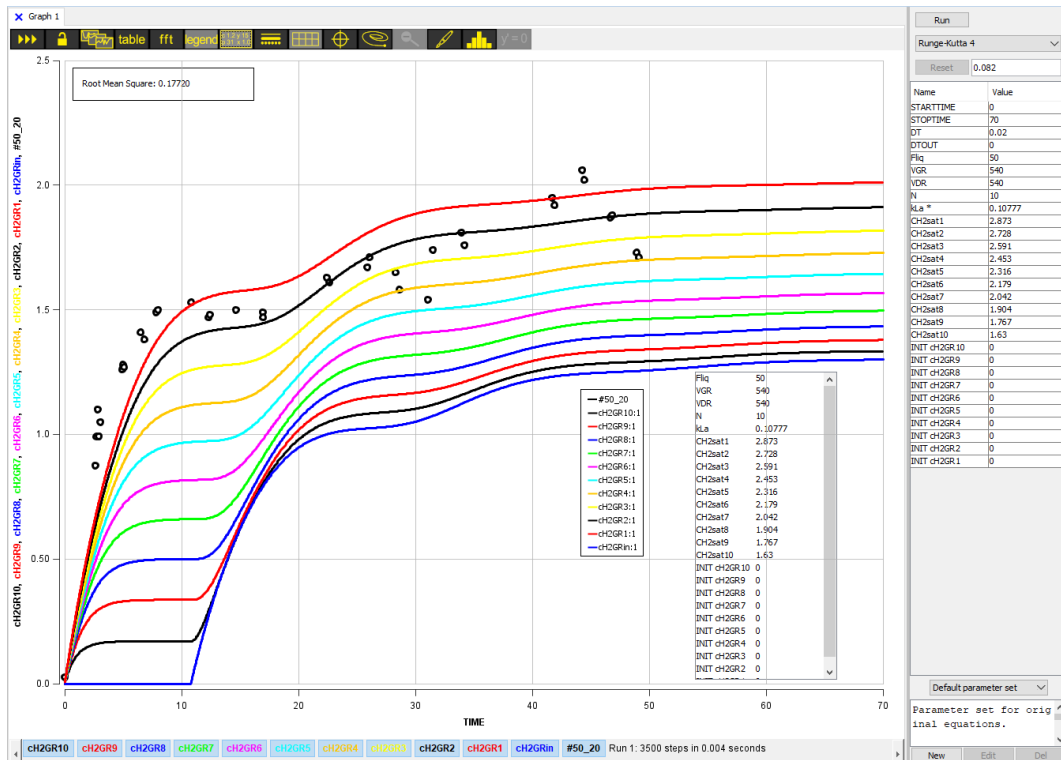


Abbildung 16: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit $F_{liq} = 50 \text{ L min}^{-1}$ und $F_{H_2} = 20 \text{ LN min}^{-1}$. Der $k_{La}(\text{fitted})$ ergab sich zu $0,108 \text{ min}^{-1}$.

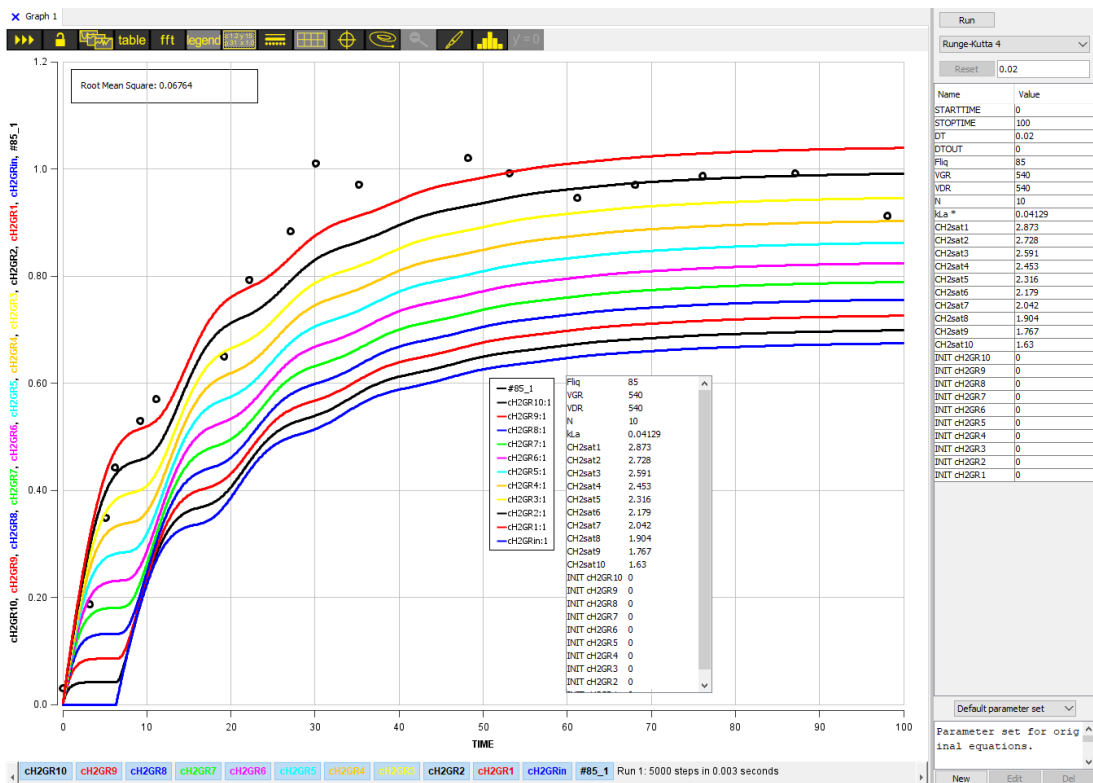


Abbildung 17: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit $F_{liq} = 85 \text{ L min}^{-1}$ und $F_{H_2} = 1 \text{ LN min}^{-1}$. Der $k_{La}(\text{fitted})$ ergab sich zu $0,0413 \text{ min}^{-1}$.

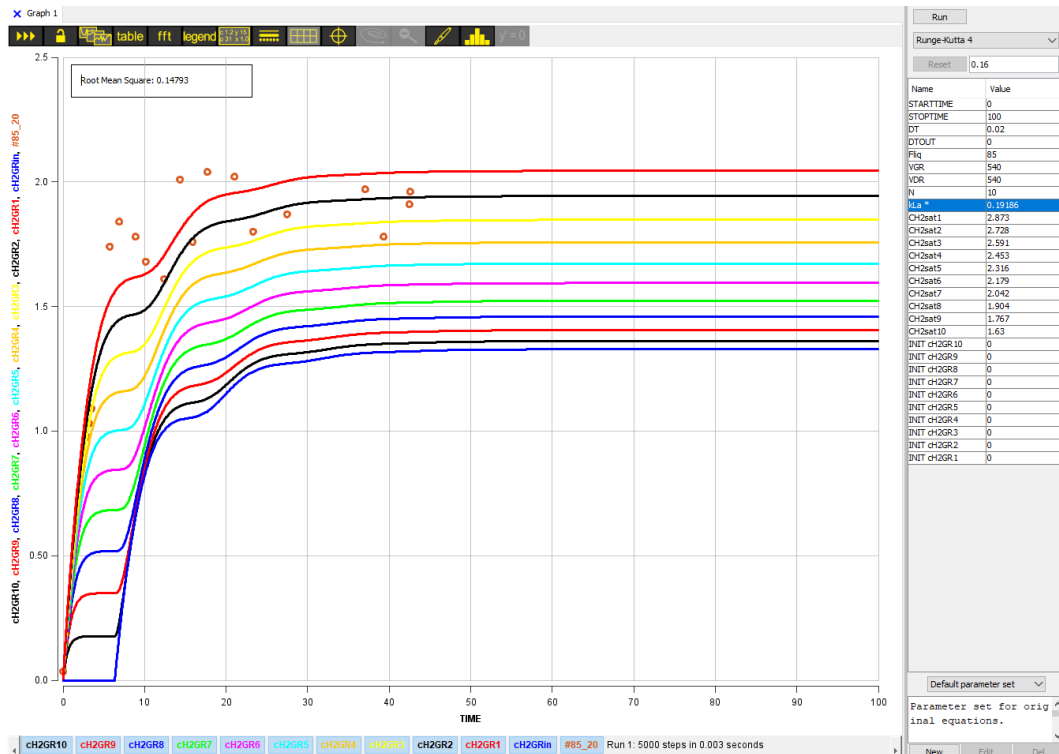


Abbildung 18: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit $F_{Liq} = 85 \text{ L min}^{-1}$ und $F_{H_2} = 20 \text{ LN min}^{-1}$. Der $k_{La}(\text{fitted})$ ergab sich zu $0,192 \text{ min}^{-1}$.

Die Kurvenanpassung wurde für alle neun Versuchsdurchläufe gemäß Versuchsplattabelle in Abbildung 6 durchgeführt und jeweils ein $k_{La}(\text{fitted})$ ermittelt. In Tabelle 5 sind die gemittelte Gleichgewichtskonzentration an Messstelle 1 (c(H2stat, MP1, Elektrode), der $k_{La}(\text{slope})$ und zum Vergleich der $k_{La}(\text{fitted})$ als ausgewählte Ergebnisse zusammengefasst. Die k_{La} -Werte aus der Kurvenanpassung $k_{La}(\text{fitted})$ lagen dabei in einer ähnlichen Größenordnung, wie sie bereits mit der Steigungsmethode bestimmt wurden, wobei teilweise kleinere Abweichungen zu erkennen sind.

Tabelle 5: Versuchsplattabelle mit Messergebnissen zur mittels H_2 -Elektrode an Messposition 1 gemessenen H_2 -Konzentration im stationären Zustand (c(H2stat, MP1, Elektrode) und den mittels Anfangssteigung ($k_{La}(\text{slope})$) bzw. Kurvenanpassung ($k_{La}(\text{fitted})$) ermittelten k_{La} -Werte für den Stoffübergang von Wasserstoff in der Gegenstromblasensäule.

Run-Nr.	F(Liq) in L/min	F(H2) in L/min	c(H2stat, MP1, Elektrode) in mg/L	$k_{La}(\text{slope})$ in 1/min	$k_{La}(\text{fitted})$ in 1/min
R1 (50+1)	50	1	1,18	0,0408	0,0398
R2 (85+20)	85	20	1,92	0,1540	0,1919
R3 (67,5+10,5)	67,5	10,5	1,80	0,1121	0,1393
R4 (85 +1)	85	1	0,98	0,0251	0,0413
R5 (67,5+10,5)	67,5	10,5	1,72	0,1316	0,1282
R6 (85+5)	85	5	1,64	0,0920	0,1137
R7 (67,5+10,5)	67,5	10,5	1,82	0,1569	0,1445
R8 (50+5)	50	5	1,50	0,0819	0,0774
R9 (50+20)	50	20	1,77	0,1077	0,1078

Die drei in Tabelle 5 aufgeführten gemessenen Größen (Zielgrößen) wurden mit Hilfe der Statistik-Software JMP® hinsichtlich der statistischen Signifikanz ausgewertet und falls möglich empirische Modellgleichungen in Abhängigkeit der Einflussgrößen Flüssigkeitsvolumenstrom F(Liq) und H_2 -Volumenstrom F(H2) erstellt. Ein Ausschnitt der statistischen Auswertung ist in Abbildung 19 für die

Zielgrößen der H₂-Konzentration im Gleichgewichtszustand $c(\text{H}_2\text{stat}, \text{MP1}, \text{Elektrode})$ (vgl. Abbildung 19 A), den mittels Auswertung der Anfangssteigung bestimmten $k_{\text{La}}(\text{slope})$ (vgl. Abbildung 19 B) und den mit Hilfe der Kurvenanpassung bestimmten $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ (vgl. Abbildung 19 C) dargestellt.

Für alle drei Zielgrößen konnten empirische Modellgleichung erstellt werden, die eine Vorhersage des jeweiligen Zielgrößenwertes mit einem hohen Bestimmtheitsmaß ($R^2 > 0,94$) erlauben. Visuell ließ sich das in Abbildung 19 A-C anhand der Auftragung „Beobachtete Werte über Vorhersage“ darstellen, in der auf der y-Achse die gemessenen Werte und auf der x-Achse die anhand der empirischen Modellgleichung für die jeweilige Faktorstufenkombination errechneten Werte gegeneinander aufgetragen wurden. Die Modellbeschreibung ist umso besser, je näher sich die Punkte entlang der roten Winkelhalbierenden anordnen.

Die Tabellen der Effektzusammenfassung in Abbildung 19 A-C treffen Aussagen über die Signifikanz der Beiträge der einzelnen Terme der Modellgleichung zur Vorhersage der entsprechenden Zielgröße. Effekte mit einem p-Wert kleiner 0,05 werden dabei üblicherweise als signifikant deklariert.

Demnach hängt die maximal erreichte H₂-Konzentration im Gleichgewichtszustand von dem H₂-Volumenstrom $F(\text{H}_2)$ (p-Wert 0,002) und dem quadratischen Modellterm $F(\text{H}_2)*F(\text{H}_2)$ (p-Wert 0,0134) ab, während der Flüssigkeitsvolumenstrom $F(\text{Liq})$ im untersuchten Wertebereich (50 – 85 L min⁻¹) keinen statistisch signifikanten Einfluss zeigt (p-Wert 0,556). Eine Wechselwirkung zwischen $F(\text{Liq})$ und $F(\text{H}_2)$ war ebenfalls nicht mit statistischer Signifikanz nachzuweisen (p-Wert 0,266).

Die Auswertung des mittels Anfangssteigung aus einer begrenzten Anzahl von Messpunkten ermittelten $k_{\text{La}}(\text{slope})$ zeigte als signifikante Einflussgrößen ebenfalls den H₂-Volumenstrom $F(\text{H}_2)$ (p-Wert 0,0017) und des quadratischen Modellterm $F(\text{H}_2)*F(\text{H}_2)$ (p-Wert 0,0058) an. Der p-Wert für den Wechselwirkungsterm zwischen Flüssigkeitsvolumenstrom $F(\text{Liq})$ und H₂-Volumenstrom $F(\text{H}_2)$ war mit einem Wert von 0,087 nahe an einem signifikanten Einflusssterm und scheint daher eventuell von Bedeutung zu sein. Zu eindeutigen Klärung sollten weitere Faktorstufenkombinationen untersucht werden.

Zur Ergänzung wurden neben dem $k_{\text{La}}(\text{slope})$ auch der mittels Kurvenanpassung auf alle Messpunkte ermittelte $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ entsprechend statistisch ausgewertet. Die empirische Modellgleichung für den $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ zeigt im Vergleich zum Modell für den $k_{\text{La}}(\text{slope})$ eine noch höhere Vorhersagegenauigkeit mit höherem Bestimmtheitsmaß. Interessant ist dabei, dass bei der Auswertung des $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ alle Modellterme statistisch signifikant zur Vorhersage beitragen und dabei der Flüssigkeitsvolumenstrom $F(\text{Liq})$ mit einem p-Wert von 0,002 vergleichbar signifikant wie der quadratischen Modellterm $F(\text{H}_2)*F(\text{H}_2)$ (p-Wert 0,0021) eingeht. Den niedrigsten p-Wert mit 0,0001 und damit den stärksten Einfluss hatte wiederum der H₂-Volumenstrom $F(\text{H}_2)$. Außerdem deutet der p-Wert von 0,0075 für den Wechselwirkungsterm von $F(\text{Liq})$ und $F(\text{H}_2)$ darauf hin, dass sich diese beiden Einflussgrößen gegenseitig beeinflussen. Das bedeutet, dass die Stärke des Einflusses einer Änderung im H₂-Volumenstrom $F(\text{H}_2)$ auch von der Einstellung des Flüssigkeitsvolumenstromes $F(\text{Liq})$ abhing. Grafisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 19 C im Wechselwirkungsdiagramm dargestellt. Im rechten oberen Quadranten ist dabei der Einfluss der Änderung des H₂-Volumenstroms separiert für die beiden Grenzen des Flüssigkeitsvolumenstroms bei 50 und 85 L min⁻¹ gezeigt. Dabei hat die Erhöhung des Wasserstoffvolumenstroms $F(\text{H}_2)$ bei $F(\text{Liq})$ mit 85 L min⁻¹ einen stärker positiven Einfluss auf den $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ als bei 50 L min⁻¹. Im linken unteren Quadranten ist entsprechend zu erkennen, dass sich der $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ bei einem fixen H₂-Volumenstrom von 1 LN min⁻¹ durch Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms $F(\text{Liq})$ kaum ändert, während bei einem H₂-Volumenstrom von 20 LN min⁻¹ eine Erhöhung von $F(\text{Liq})$ auch zu einer deutlicheren Erhöhung des $k_{\text{La}}(\text{fitted})$ führt.

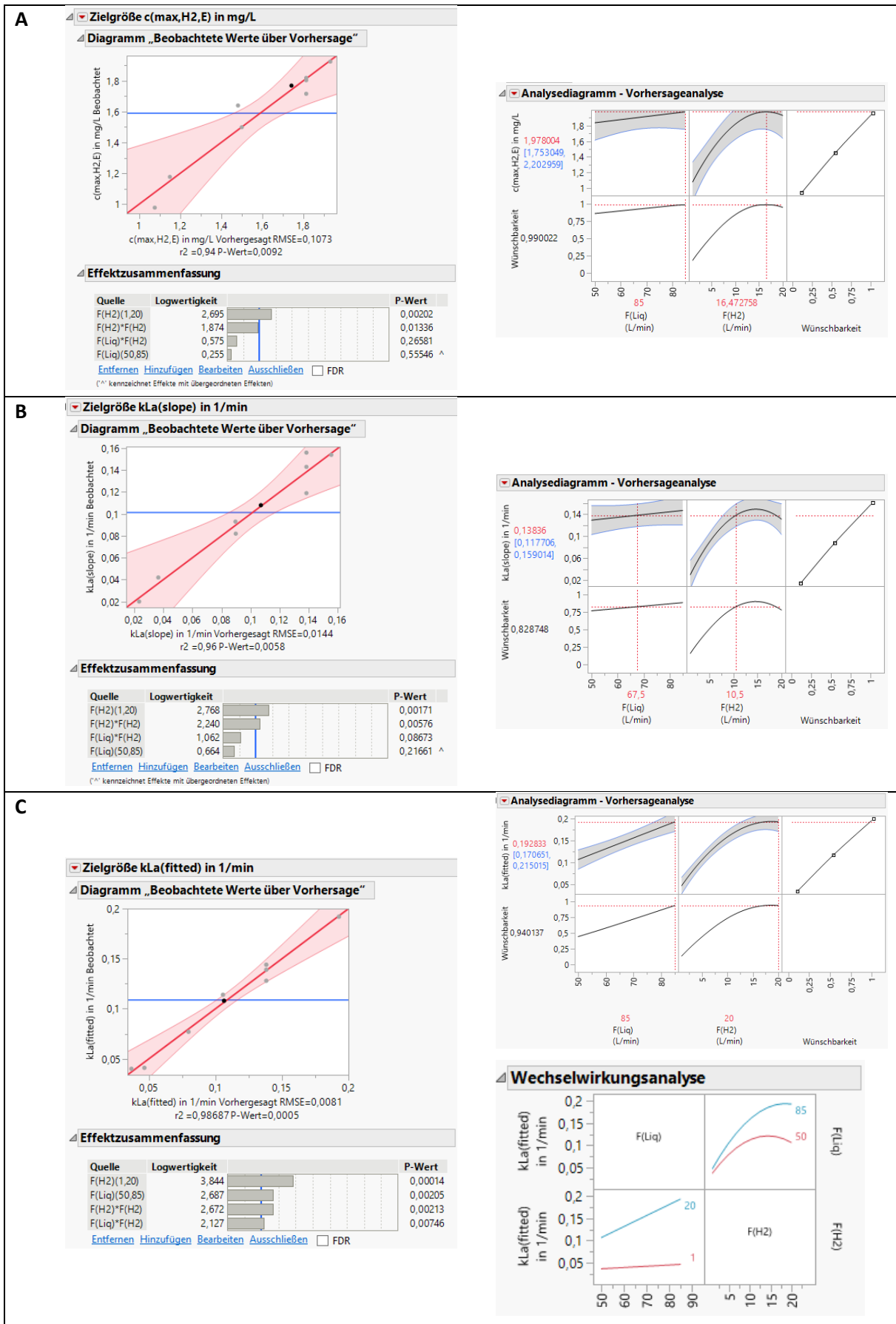


Abbildung 19: Auswertung des statistischen Versuchsplans für die Zielgrößen (A) H_2 -Konzentration im stationären Betriebszustand, (B) $k_L a$ (slope) ermittelt aus der Anfangssteigung und (C) $k_L a$ (fitted) ermittelt durch Kurvenanpassung an den vollständigen Messverlauf.

Abschließend ist in Abbildung 20 die empirische Modellgleichung zur Vorhersage des k_{La} auf Basis der mittels Kurvenanpassung ermittelten $k_{La}(\text{fitted})$ dargestellt. Diese Gleichung wurde in einem weiteren Schritt in das Berkeley Madonna-Modell implementiert, um so den Konzentrationsverlauf für H_2 in Abhängigkeit der Einstellungen des Flüssigkeitsvolumenstroms $F(\text{Liq})$ und des H_2 -Volumenstroms $F(H_2)$ zu simulieren.

Vorhersagefunktion

$$0,1382233553$$

$$+ 0,0240274086 \cdot \left(\frac{(F(\text{Liq}) - 67,5)}{17,5} \right)$$

$$+ 0,053950996 \cdot \left(\frac{(F(H_2) - 10,5)}{9,5} \right)$$

$$+ 0,0191420266 \cdot \left(\frac{(F(H_2) - 10,5)}{9,5} \right) \cdot \left(\frac{(F(\text{Liq}) - 67,5)}{17,5} \right)$$

$$+ -0,042510774 \cdot \left(\frac{(F(H_2) - 10,5)}{9,5} \right) \cdot \left(\frac{(F(H_2) - 10,5)}{9,5} \right)$$

Abbildung 20: Empirische Vorhersagefunktion für $k_{La}(\text{fitted})$ in Abhängigkeit der Betriebsparameter $F(\text{liq})$ und $F(H_2)$.

In der verfahrenstechnischen Fachliteratur wird der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient k_{La} (teilweise auch als β_{ra} bezeichnet) häufig in Abhängigkeit der Gasleerrohrgeschwindigkeit v_G dargestellt. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit erhält man, indem man den eingetragenen Gasvolumenstrom (üblicherweise in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) durch die Querschnittsfläche des leeren Rohrquerschnitts (üblicherweise in m^2) dividiert. In Abbildung 21 ist der $k_{La}(\text{fitted})$ für H_2 in einer doppeltlogarithmischen Darstellung über die Gasleerrohrgeschwindigkeit v_G aufgetragen.

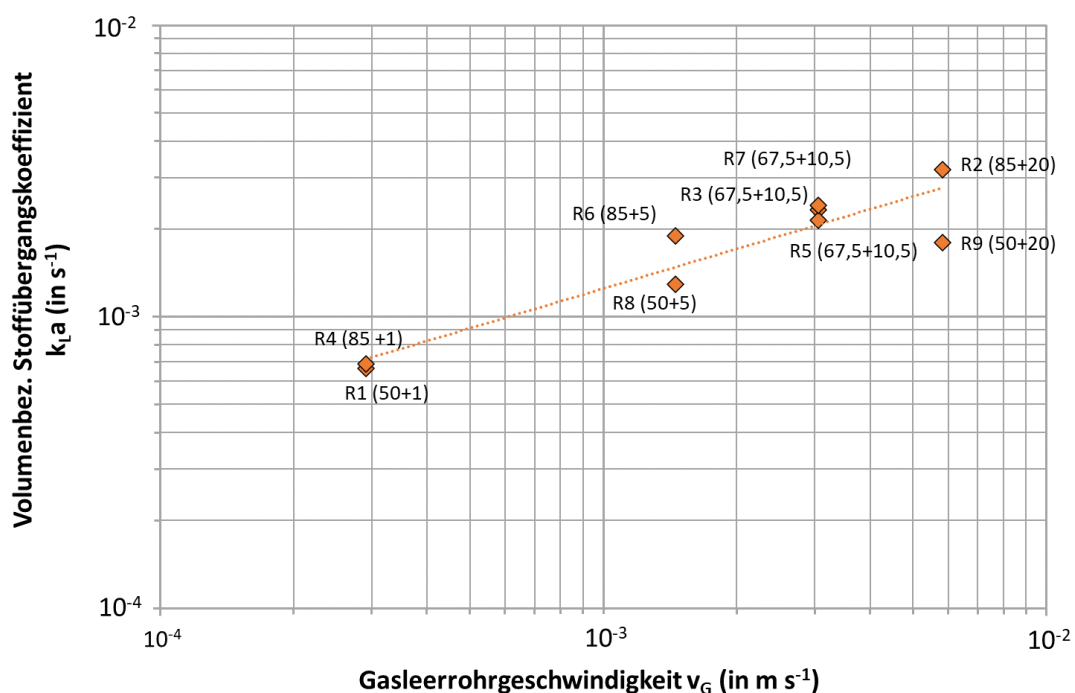


Abbildung 21: Doppeltlogarithmische Auftragung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten $k_{La}(\text{fitted})$ (in s^{-1}) über die Gasleerrohrgeschwindigkeit v_G (in m s^{-1}). Zur Datenpunktbenennung siehe Tabelle 5.

aeroben Fermentationstechnik werden zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten einerseits die Gasphase durch Bestimmung der Gaszusammensetzung am Ein- und Ausgang zusammen mit dem Gasvolumenstrom bilanziert und andererseits die gelöste Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit gemessen. Die entsprechenden Gleichungen müssen dazu auf das Stoffsystem H₂, CO₂ und CH₄ umformuliert werden. Eine mögliche Analogie ist nachfolgend als Näherung dargestellt:

Stoffübergang für Sauerstoff im klassischen aeroben Fermentationsprozess	Stoffübergang für Wasserstoff bei der biologischen ex-situ Methanisierung
<p><i>Gasbilanz für Sauerstoff</i></p> $\dot{V}_G^\alpha * Y_{O_2}^\alpha = \dot{V}_G^\omega * Y_{O_2}^\omega + V_F * Q_{O_2} * 22,4$ <p>\dot{V}_G^α: Volumenstrom des Gases am Eingang $Y_{O_2}^\alpha$: Molenbruch für Sauerstoff in der eintretenden Gasphase \dot{V}_G^ω: Volumenstrom des Gases am Ausgang $Y_{O_2}^\omega$: Molenbruch des Sauerstoffs im Abgas Q_{O_2}: Sauerstoffaufnahme rate (mol O₂ L⁻¹ h⁻¹) V_F: Flüssigkeitsvolumen im Fermenter</p>	<p><i>Gasbilanz für Wasserstoff</i></p> $\dot{V}_G^\alpha * Y_{H_2}^\alpha = \dot{V}_G^\omega * Y_{H_2}^\omega + V_F * Q_{H_2} * 22,4$ <p>\dot{V}_G^α: Volumenstrom des Gases am Eingang $Y_{H_2}^\alpha$: Molenbruch für Wasserstoff in der eintretenden Gasphase – bei der ex-situ Methanisierung ~0,8, wenn der Volumenstrom in der Gasrückführung im Vergleich zum eingetragenen Gasvolumenstrom an H₂ und CO₂ gering ist. \dot{V}_G^ω: Volumenstrom des Gases am Ausgang. Im Falle der Gegenstromblasensäule wäre das der zu messende Gasvolumenstrom in der Gasrückführung am Begasungs-Reaktor. Aufgrund des deutlichen Gasumsatzes und der damit verbundenen Reduktion des Gasvolumenstromes aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion sollte der gemessene Gasvolumenstrom am Begaserkopf deutlich geringer sein als der eingetragene Gasvolumenstrom (hauptsächlich H₂ + CO₂ + Rezirkulation) am Fuß des Begasungs-Reaktors $Y_{H_2}^\omega$: Molenbruch des Sauerstoffs im Abgas/ Gaszirkulation – gemessen mittels GC Q_{H_2}: Wasserstoffaufnahme rate (mol H₂ L⁻¹ h⁻¹) V_F: Flüssigkeitsvolumen im Fermenter, hier im Begasungs-Reaktor</p>
<p><i>Vol. Sauerstoffaufnahme rate</i></p> <p>Bei der Ermittlung der vol. Sauerstoffaufnahme rate wird häufig näherungsweise angenommen, dass der Gasvolumenstrom an Ein- und Ausgang gleich sind. Damit ergibt sich die vol. Sauerstoffaufnahme rate Q_{O_2} zu:</p> $Q_{O_2} = \frac{\dot{V}_G^\alpha * (Y_{O_2}^\alpha - Y_{O_2}^\omega)}{V_F * 22,4}$	<p><i>Vol. Wasserstoffaufnahme rate</i></p> <p>Bei der Gegenstromblasensäule kann nicht angenommen werden, dass der ausgetragene Gasvolumenstrom dem eingetragenen Gasvolumenstrom entspricht. Daher soll der Gasvolumenstrom am Kopf des Begasungs-Reaktors \dot{V}_G^ω in der Zirkulationsleitung gemessen werden. Entsprechend ergibt sich:</p> $Q_{H_2} = \frac{\dot{V}_G^\alpha * Y_{H_2}^\alpha - \dot{V}_G^\omega * Y_{H_2}^\omega}{V_F * 22,4}$ <p>Der eingetragene Gasvolumenstrom \dot{V}_G^α ergibt sich wie folgt:</p> $\dot{V}_G^\alpha = \dot{V}_{H_2}^\alpha + \dot{V}_{CO_2}^\alpha + \dot{V}_G^\omega$ <p>Der Molenbruch an Wasserstoff im eingetragenen Gasvolumenstrom kann berechnet werden. Solange der Zirkulationsgasvolumenstrom \dot{V}_G^ω im Vergleich zur Summe von $\dot{V}_{H_2}^\alpha$ und $\dot{V}_{CO_2}^\alpha$ gering ist, liegt er bei ~0,8.</p>

Volumenbezogener Stoffübergangskoeffizient	Volumenbezogener Stoffübergangskoeffizient
<p>Im Fließgleichgewicht nimmt man an, dass die Sauerstoffaufnahme der Mikroorganismen gleich der Sauerstofftransferrate ist. Damit ergibt sich für den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizient $k_L a$ dann:</p> $k_L a(O_2) = \frac{Q_{O_2}}{c_{O_2}^* - c_{O_2}}$ <p>$c_{O_2}^*$: Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche gemäß Henryschen Gesetzes</p> <p>c_{O_2}: Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Flüssigkeit – ermittelt aus der Messung mittels einer geeigneten Sauerstoffelektrode (z.B. Clark).</p>	<p>Vergleichbar zum aeroben Fermentationsprozess würde sich der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient für H_2 ergeben zu:</p> $k_L a(H_2) = \frac{Q_{H_2}}{c_{H_2}^* - c_{H_2}}$ <p>$c_{H_2}^*$: Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche gemäß Henryschen Gesetzes</p> <p>c_{H_2}: Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Flüssigkeit – ermittelt aus der Messung mittels einer geeigneten Elektrode/Messmethode.</p> <p>Eine Messmethode zur einfachen Bestimmung der gelösten Menge an Wasserstoff soll innerhalb des Projektes untersucht werden.</p> <p>Solange im Gas im Kopfraum des Begasungs-Reaktors kein Wasserstoff detektiert wird, könnte man $c_{H_2} \sim 0$ annehmen.</p> <p>Sollte eine Messung der Gelöstwasserstoffkonzentration nicht mit ausreichender Genauigkeit erreicht werden, könnte die Gelöstwasserstoffkonzentration entweder mittels Henry und dem Partialdruck im Kopfraum abgeschätzt werden oder weiterhin als 0 angenommen werden. In diesem Fall erhält man einen „minimalen“ volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten für H_2.</p>

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Formeln muss in einer Näherung der austretende Gasvolumenstrom am Kopf des Begasungs-Reaktors abgeschätzt werden, da dieser in der Versuchsanlage im kontinuierlichen Methanisierungsbetrieb nicht gemessen werden konnte. Bekannt ist die Gaszusammensetzung am Kopf des Begasungs-Reaktors aus gaschromatographischen Analysen. Aus dem Wasserstoffgehalt in der Gasphase am Kopf des Begasungs-Reaktors lässt sich der Wasserstoffumsatz gemäß nachfolgender Formel berechnen:

$$\eta = 1 - \frac{y_{H_2}^\omega}{R * (1 - y_{H_2}^\omega)}$$

Mit:

η : Umsatz an Wasserstoff (maximal 1)

R: Eingetragenes Verhältnis von $H_2:CO_2$

$y_{H_2}^\omega$: Wasserstoffgehalt am Kopf des Begasungs-Reaktors (maximal 0,8 bei stöchiometrischem Gaseintrag)

Anhand des berechneten Wasserstoffumsatzes kann unter Kenntnis der eingetragenen Gasvolumenströme (hier ohne Gaszirkulation zum Fuß des Begasungs-Reaktors) der austretende Gasvolumenstrom zu Normbedingungen (1,013 bar bei 0 °C) abgeschätzt werden:

$$F_{Gesamt,out} = (F_{H_2,in} + F_{CO_2,in}) * \frac{R * (1 - \eta) + 1}{R + 1}$$

In Abbildung 23 ist der Zusammenhang zwischen den Gasvolumenströmen und dem Umsatz von Wasserstoff für ein eingetragenes Verhältnis R von Wasserstoff zu Kohlendioxid von 4:1 als relativer Gasvolumenstrom unabhängig der eingetragenen absoluten Gasvolumenströme (vgl. Abbildung 23 A)

und beispielhaft für den Eintrag von 4 LN min^{-1} Wasserstoff und 1 LN min^{-1} Kohlendioxid dargestellt (vgl. Abbildung 23 B). Bei einem vollständigen Umsatz von Wasserstoff im Begasungs-Reaktor ($\eta = 1$) tritt entsprechend kein Wasserstoff mehr am Kopf des Begasungs-Reaktors (blaue Kreise) aus. Bei einem stöchiometrischen Eintrag der Eduktgase H_2 und CO_2 mit dem Verhältnis von 4:1 tritt ebenfalls kein CO_2 mehr aus (orangene Quadrate), da dieses vollständig zu Methan umgesetzt wurde. Der austretende Methanvolumenstrom entspricht dann den eingetragenen Volumenstrom für CO_2 .

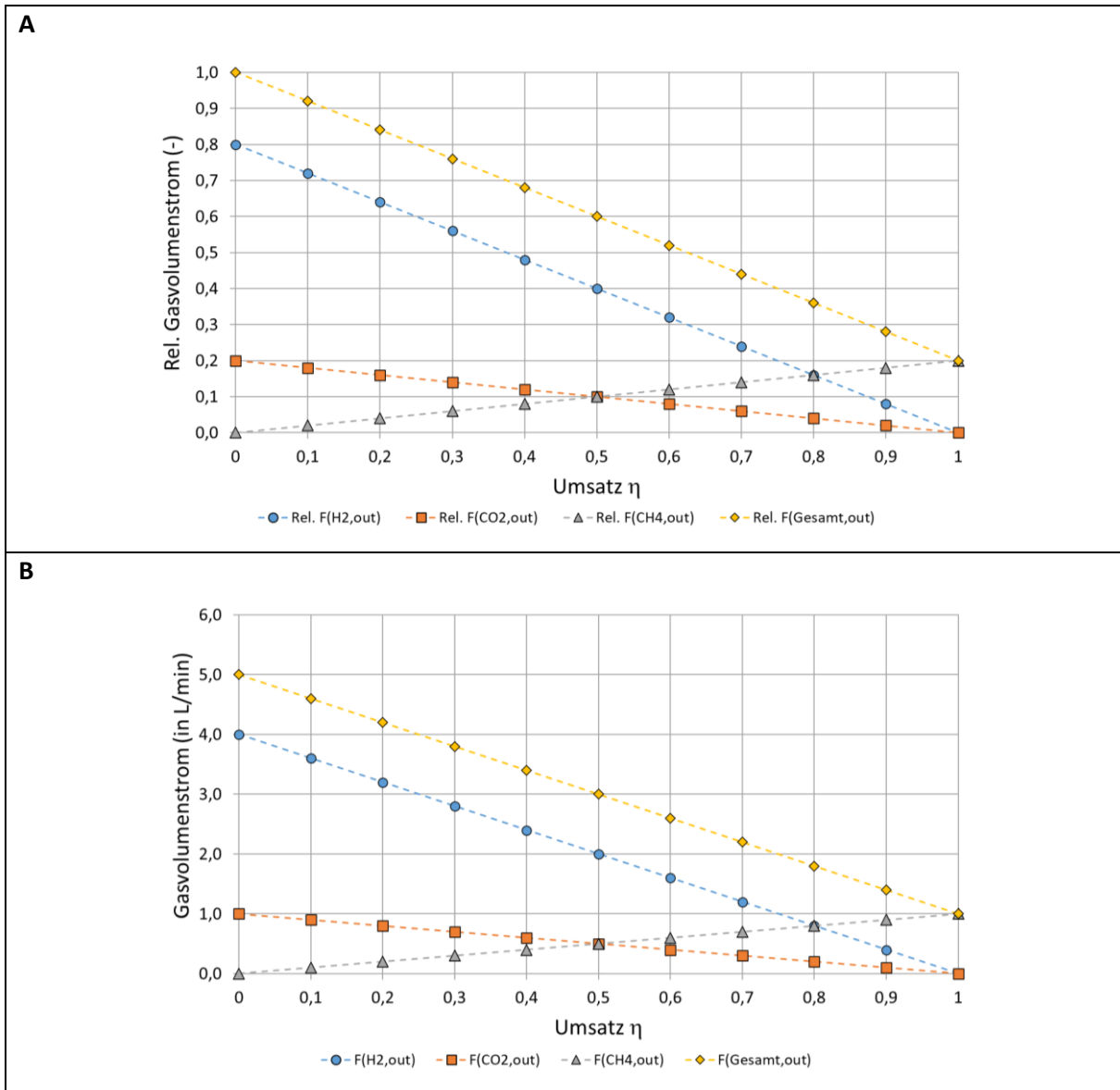


Abbildung 23: Abhängigkeit der Gasvolumenströme vom Umsatz η bei Eintrag der Eduktgase im stöchiometrischen Verhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}_2$ von 4 (gelbe Diamanten – Gesamtgasvolumenstrom; blaue Kreise – Wasserstoffvolumenstrom; orangene Quadrate – Kohlendioxidvolumenstrom; graue Dreiecke – Methanvolumenstrom). (A) Darstellung in Form relativer Gasvolumenströme und (B) Darstellung am Beispiel des absoluten Eintrages für Wasserstoff mit 4 LN min^{-1} und Kohlendioxid mit 1 LN min^{-1} .

Anhand des Umsatzes lässt sich aus den in Abbildung 23 dargestellten Gasvolumenströmen auch die entsprechende Gaszusammensetzung ableiten. Die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung vom Umsatz ist in Abbildung 24 für den Eintrag eines stöchiometrischen Verhältnisses von $\text{H}_2:\text{CO}_2$ von 4 dargestellt. Hervorzuheben ist bei der Darstellung, dass der Wasserstoffanteil im austretenden Gas selbst bei einem Umsatz von 90 % ($\eta = 0,9$) noch bei relativ hohen 29 Vol.% liegt.

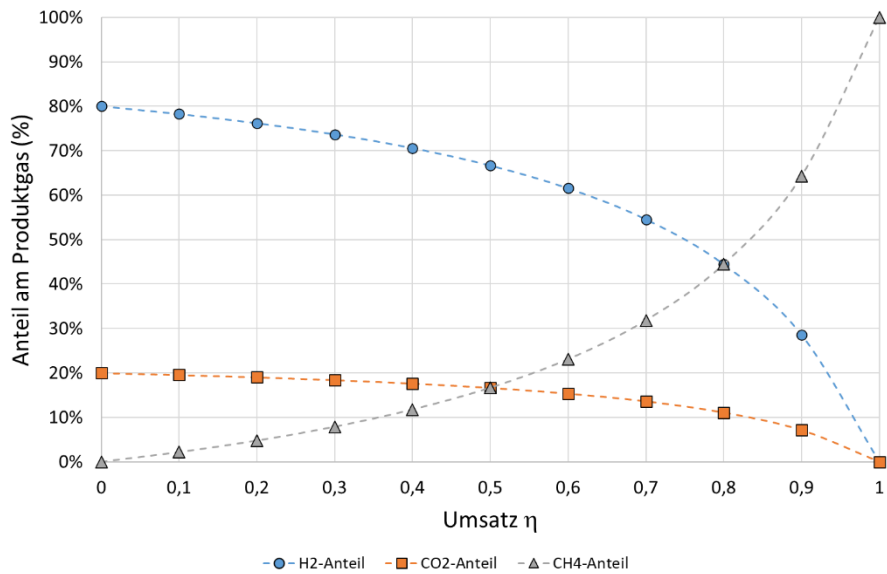


Abbildung 24: Abhängigkeit der Gaszusammensetzung vom Umsatz η für den Eintrag eines stöchiometrischen Verhältnisses von H₂:CO₂ von 4.

Im Verlauf der biologischen Methanisierung wurde in regelmäßigen Abständen die Gaszusammensetzung sowohl am Kopf des Begasungs-Reaktors als auch am Kopf des Entgasungs-Reaktors bestimmt, falls eine Gaszirkulation vom Kopf des Begasungs-Reaktors erfolgte. Zur Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten im Begasungs-Reaktor gemäß dem oben beschriebenen Vorgehen ist daher die Abschätzung des austretenden Gasvolumenstroms am Kopf des Begasungs-Reaktors aus dem gemessenen Wasserstoffanteil von Interesse. In Abbildung 25 ist der relativ zum eingetragenen Gesamtgasvolumenstrom ($F(H_{2,in}) + F(CO_{2,in})$) abgeschätzte Gasvolumenstrom am Kopf des Begasungs-Reaktors in Abhängigkeit des gemessenen Wasserstoffanteils für eine Verhältnis von H₂:CO₂ von 4 dargestellt.

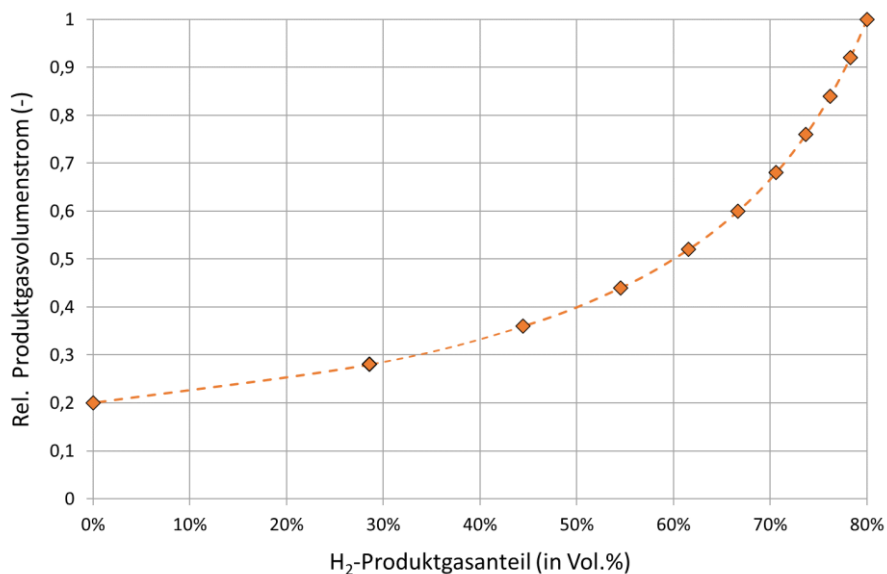


Abbildung 25: Relativ zum eingetragenen Gesamtgasvolumenstrom ($F(H_{2,in}) + F(CO_{2,in})$) abgeschätzter Produktgasvolumenstrom am Kopf des Begasungs-Reaktors in Abhängigkeit des gemessenen Wasserstoffanteils für eine Verhältnis von H₂:CO₂ von 4.

Zur Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten während der biologischen ex-situ Methanisierung werden entsprechend dem oben beschriebenen Vorgehen Angaben über die eingetragenen Gasvolumenstrom, das H₂:CO₂-Verhältnis und die Gaszusammensetzung am Kopf des Begasungs-Reaktors erforderlich. Abbildung 26 zeigt die real eingetragenen Gasvolumenströme für Wasserstoff H₂

(blaue Dreiecke), Kohlendioxid CO₂ (orangene Dreiecke) und das sich jeweils daraus ergebende Verhältnis R zwischen H₂:CO₂ für einen Betriebszeitraum von 325 Tagen. Extreme Abweichungen von einem regulären Anlagenbetrieb wurden aus der Darstellung ausgeschlossen.

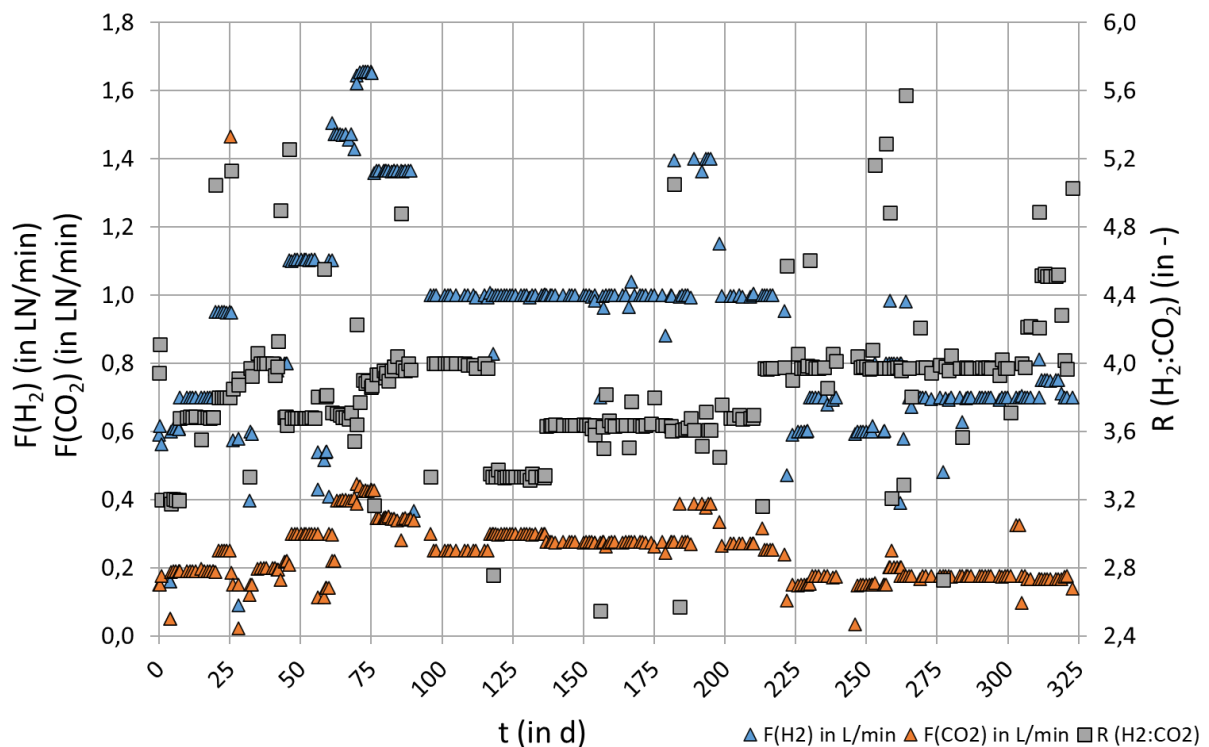


Abbildung 26: Eingetragene Volumenströme für Wasserstoff (blaue Dreiecke), Kohlendioxid (orangene Dreiecke) und das sich ergebende Verhältnis R für H₂:CO₂ (graue Quadrate).

Der Betrieb der Anlage erfolgte über den größten Zeitraum (0 bis 220 d und 245 bis 325 d) mit einer Magnetkreislumppe zur Flüssigkeitszirkulation. Eine genaue Messung der Flüssigkeitszirkulation über die beiden Säulen erfolgte ab Versuchstag 210 mittels eines magnetisch-induktiven Durchflussmessers (Modell Picomag, Fa. Endress & Hauser). Im Zeitfenster von 220 bis 245 d wurde die Anlage mit Hilfe einer Exzentrerschneckenpumpe (Fa. Netzsch) betrieben. Der Flüssigkeitsvolumenstrom ist in Abbildung 27 dargestellt. Im Zeitfenster zwischen 220 und 245 Tagen ist zu erkennen, dass der Zirkulationsvolumenstrom mit 10 bis maximal 30 L min⁻¹ mit der Exzentrerschneckenpumpe deutlich geringer war als mit der Magnetkreislumppe. Der geringe Flüssigkeitsvolumenstrom führte zu technischen Ausfällen im Heizungssystem, einem Temperaturabfall in der Anlage und in Folge dessen auch zu geringeren Umsätzen und erhöhten Wasserstoffanteilen im produktgas (vgl. Abbildung 28). Nach 245 Tagen wurde die Magnetkreislumppe erneut installiert, um zu geringe Volumenströme zu vermeiden. Zwischen Tag 264 und 277 wurde unter Verwendung der Magnetkreislumppe erneut ein relativ niedriger Flüssigkeitsvolumenstrom zwischen 23 und 35 L min⁻¹ betrachtet, um den Einfluss auf die Produktgasqualität zu bewerten. Dabei wurden zeitweise wieder erhöhte H₂-Anteile am Kopf des Begasungs-Reaktors gemessen. Sehr niedrige Flüssigkeitsvolumenströme waren daher ungünstig für einen hohen Umsatz im Begasungs-Reaktor.

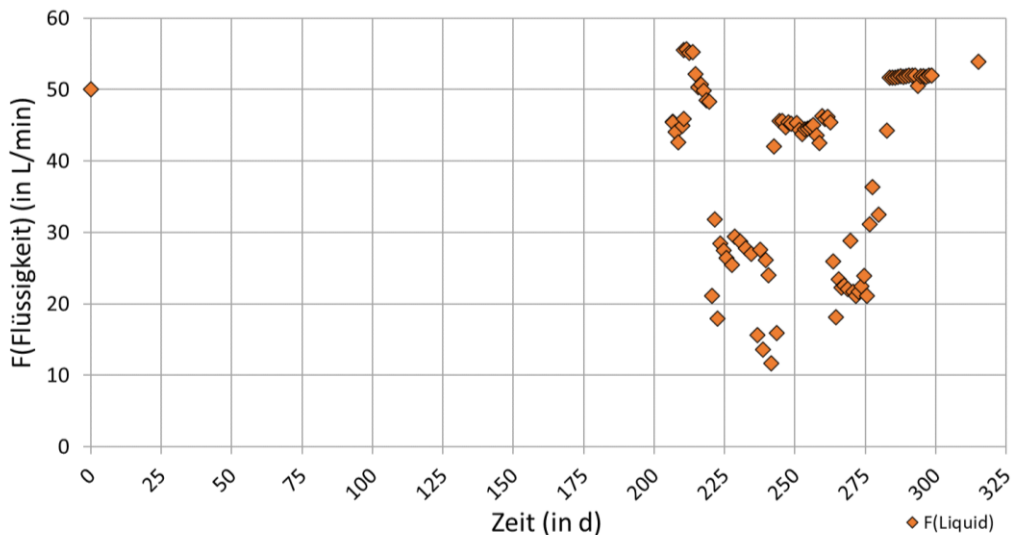


Abbildung 27: Magnetisch-induktiv gemessener Flüssigkeitsvolumenstrom für den Zeitraum seit Installation nach 205 d Betrieb mit ex-situ Methanisierung. Im Zeitfenster von 220 d bis 245 d wurde die Anlage mit einer kleinen Exzentrerschneckenpumpe betrieben. Davor und danach erfolgte der Betrieb mit einer Magnetkreislumpe. Im Zeitraum zwischen 265 d und 283 d wurde die Anlage mit Magnetkreislumpe auf einem Flüssigkeitsvolumenstrom in der Zirkulation über die Säulen von 20 bis 30 L min⁻¹ betrieben.

Abbildung 28 zeigt die Gaszusammensetzung an den Köpfen des Begasungs-Reaktors (BG, kreisförmige Symbole) und Entgasungs-Reaktors (EG, diamantene Symbole) für die Bestandteile Wasserstoff (rot), Kohlendioxid (schwarz) und Methan (gelb). Die Gaszusammensetzungen am Begaser- und Entgaser-Kopf waren über den größten Teil des Anlagenbetriebs vergleichbar. Größere Abweichungen mit erhöhtem Wasserstoffanteil am Kopf des Begasungs-Reaktors wurden hauptsächlich in den zuvor beschriebenen Zeitfenstern mit geringem Flüssigkeitsvolumenstrom beobachtet.

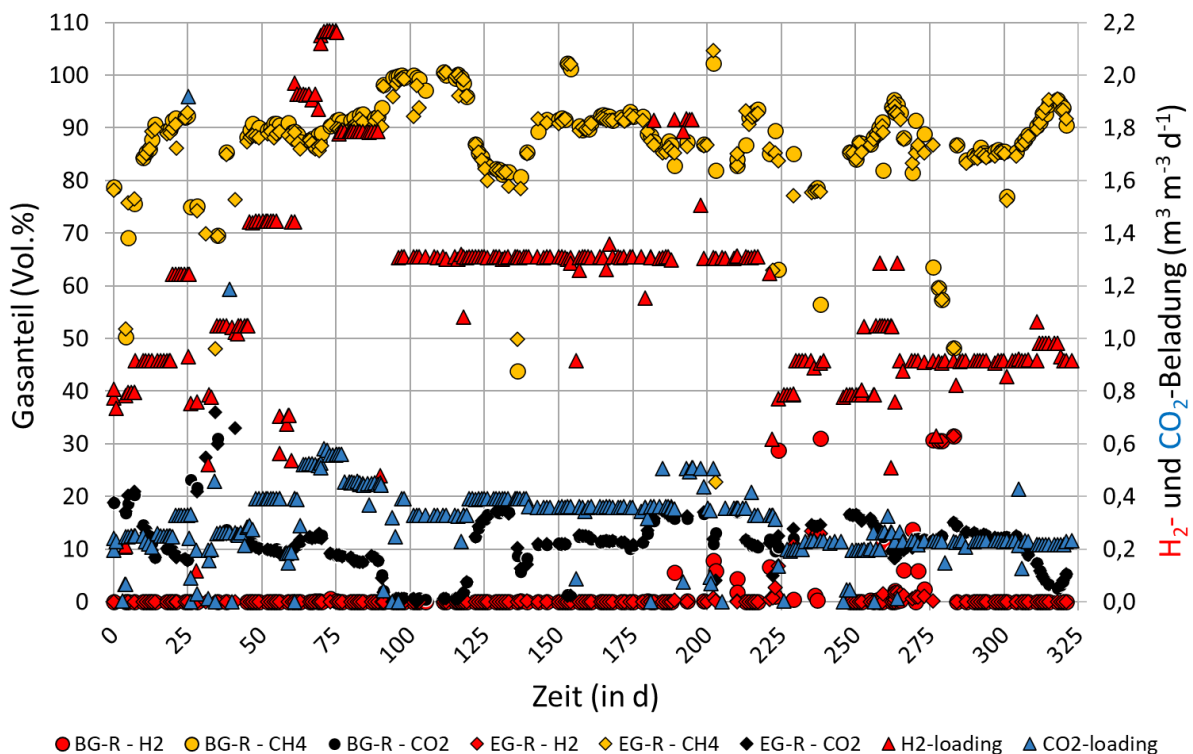


Abbildung 28: Gaszusammensetzung am Kopf des Begasungs-Reaktors (BG) und Entgasungs-Reaktor (EG) zusammen mit den eingetragenen Gasbeladungen für CO₂ und H₂.

Aus den in Abbildung 26 und Abbildung 28 gezeigten Ergebnissen lässt sich in Verbindung mit den Formeln zur Berechnung des Umsatzes und des am Kopf des Begasungs-Reaktors austretenden Gasvolumenstroms die Wasserstoffaufnahme Q_{H_2} und das mittlere logarithmierte treibende Konzentrationsgefälle Δc_m berechnen. Das mittlere logarithmierte treibende Konzentrationsgefälle Δc_m wird anstelle der zuvor beschriebenen Konzentrationsdifferenz ($c^*_{H_2} - c_{H_2}$) eingesetzt, da in der Blasensäule nicht mehr von einer ideal durchmischten Gasphase auszugehen ist. Das große treibende Konzentrationsgefälle $\Delta c_{gro\beta}$ wird für die Bedingungen am Fuß des Begasungs-Reaktors mit einem Absolutdruck von 1,95 bar und einem Wasserstoffpartialdruck von $0,8 \cdot p_{abs}$ berechnet, während sich das kleine Konzentrationsgefälle Δc_{klein} am Kopf des Begasungs-Reaktors ungefähr aus dem Atmosphärendruck und dem gemessenen Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase errechnet. Sowohl am Fuß als auch am Kopf des Begasungs-Reaktors wurde bei den Berechnungen der Konzentrationsgefälle angenommen, dass die H_2 -Konzentration in der Kernströmung c_{H_2} gegen 0 geht. Das mittlere logarithmierte treibende Konzentrationsgefälle Δc_m berechnet sich mit folgender Formel.

$$\Delta c_m = \frac{\Delta c_{gro\beta} - \Delta c_{klein}}{\ln \frac{\Delta c_{gro\beta}}{\Delta c_{klein}}}$$

Der Stoffübergangskoeffizient für Wasserstoff während der biologischen ex-situ Methanisierung lässt sich letztlich mittels nachfolgender Formel abschätzen.

$$k_L a = \frac{Q_{H_2}}{\Delta c_m}$$

In Abbildung 29 sind die abgeschätzten $k_L a$ -Wert für Wasserstoff zusammen mit dem eingetragenen Wasserstoffvolumenstrom $F(H_2)$ und dem am Kopf des Begasungs-Reaktors gemessenen Wasserstoffanteil in der Gasphase dargestellt.

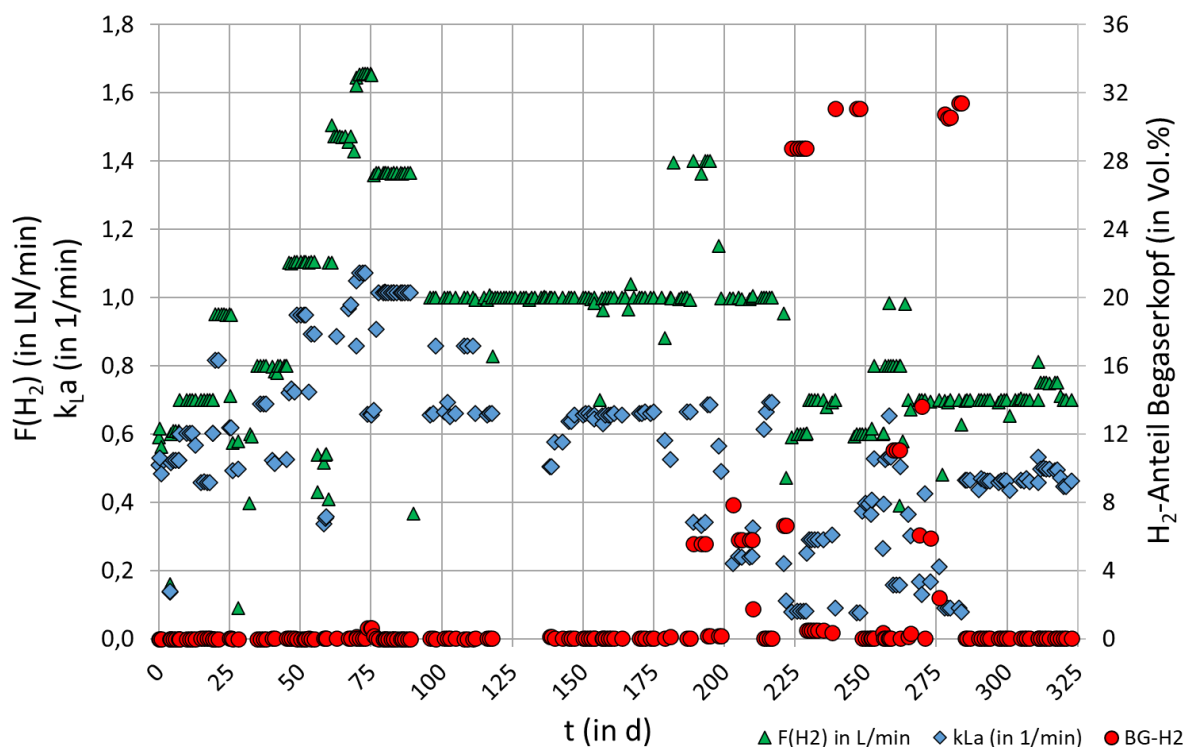


Abbildung 29: Darstellung des eingetragenen Wasserstoffvolumenstroms (grüne Dreiecke, $F(H_2)$ in $LN \text{ min}^{-1}$) zusammen mit dem am Kopf des Begasungs-Reaktors gemessenen Wasserstoffanteil (rote Kreise, in Vol.%) und dem aus dem Wasserstoff-Anteil abgeschätzten $k_L a$ für H_2 (blaue Diamanten, in min^{-1}).

Aus Abbildung 29 wurden für einzelnen Zeitfenster in stabilen Betriebszuständen die in Tabelle 6 zusammengefassten Stoffübergangskoeffizienten für Wasserstoff bestimmt.

Tabelle 6: Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten kLa für ausgewählte stabile Prozesszeitfenster während der biologischen es-situ Methanisierung in der Gegenstromblasensäule.

Zeitfenster	H ₂ -Eintrag (in LN min ⁻¹)	k _{La} (in min ⁻¹)
76 - 88	1,364 ± 0,002	1,01 ± 0,03
144 - 178	0,98 ± 0,06	0,65 ± 0,01
285 - 310	0,698 ± 0,01	0,46 ± 0,01

4.3 Optimierung des Entgasungssystems (AP3)

In AP3 soll das Entgasungssystem am Kopf des Entgasungsreaktors (Abbildung 30) optimiert werden. Nicht entgastes Methan vermindert den möglichen Transport von Methan zur Entgasungskolonne. In der Konsequenz müsste eine Produktionsanlage eine entsprechend höheren Umpumprate haben. Würde beispielsweise nur 50% des Methans entgasen, müsste die Menge der umgepumpten Flüssigkeit verdoppelt werden. Auch muss das Methan, das sich im Kopf des Begasungsreaktors ansammelt, über einen Verdichter entnommen und wieder dem Begasungsreaktor unten zugeführt werden.

Die vollständige Entgasung einer Flüssigkeit ist verfahrenstechnisch anspruchsvoll, wenn weder die Temperatur erhöht noch der Druck abgesenkt werden kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Methans in der Flüssigkeit ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Durch wiederkehrende Erneuerung des Phasengrenzfläche können die Diffusionswege verkürzt und dadurch die Entgasung verbessert werden.

Das optimierte Entgasungssystem sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- Es soll konstruktiv einfach sein,
- möglichst druckverlustarm sein,
- nicht verblocken/verstopfen,
- die Entgasungseffizienz sollte möglichst unabhängig von Flüssigkeitsabstand sein,
- eine hinreichende Entgasungseffizienz erzeugen.

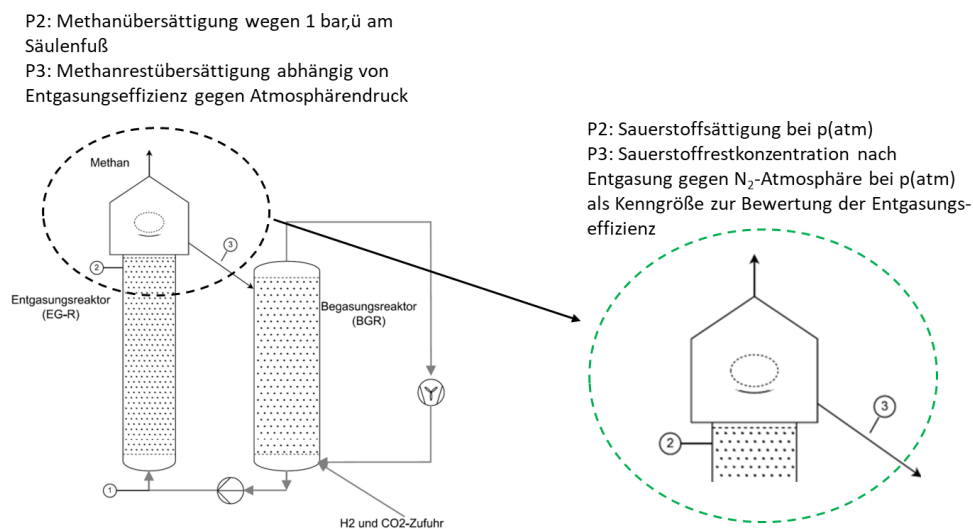


Abbildung 30: Schema zur Untersuchung der Entgasungseffizienz an der Gegenstromblasensäule zur biologischen Methanisierung (links) und dem Versuchsaufbau im Labor (rechts).

In AP3 wurde im Berichtszeitraum ein exemplarischer Versuchsstand aufgebaut, der die Untersuchung der Entgasungseffizienz am Beispiel der Sauerstoffentgasung aus sauerstoffgesättigtem Wasser gegen eine Stickstoffatmosphäre ermöglicht. Dazu wird sauerstoffgesättigtes Wasser dem Zentralrohr, vergleichbar zum Aufbau des Entgasungssystem am Kopf des Entgasungsreaktors, mit bekanntem Volumenstrom zugeführt und die Sauerstoffkonzentration im Zulauf mit einer Gelöstsauerstoffmesssonde an P2 bestimmt. Der Kopfraum des Versuchsaufbaus wird mit Stickstoff inertisiert, um ein Ausgasen des gelösten Sauerstoffs gegen Atmosphärendruck zu ermöglichen. Anschließend wird die Restkonzentration an Sauerstoff in der abfließenden Flüssigkeit entsprechend P3 in Abbildung 30 gemessen. Die Differenz der beiden Sauerstoffkonzentrationen multipliziert mit dem Flüssigkeitsvolumenstrom ergibt einen Massenstrom an ausgegastem Sauerstoff gemäß nachfolgender Formel:

$$\dot{m}_{O_2} = (\beta_{O_2}^{in} - \beta_{O_2}^{out}) * F_{flüssig}$$

- \dot{m}_{O_2} : ausgegaster Sauerstoffmassenstrom (mg O₂ min⁻¹)
 $\beta_{O_2}^{in}$: Sauerstoffkonzentration in der zugeführten Flüssigkeit an P2 (mg L⁻¹)
 $\beta_{O_2}^{out}$: Sauerstoffkonzentration in der entgasten Flüssigkeit an P3 (mg L⁻¹)
 $F_{flüssig}$: Flüssigkeitsvolumenstrom (L min⁻¹)

Der Labor-Versuchsstand ist in Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 31: Labor-Versuchsaufbau zur Untersuchung der Entgasungseffizienz verschiedener Entgaser-Geometrien.

Zur Untersuchung der Entgasungseffizienz wurden nachfolgende Einflussfaktoren betrachtet:

- Entgaser-Geometrie
- Flüssigkeitsvolumenstrom
- Flüssigkeitsfallhöhe als Abstand vom Flüssigkeitswendepunkt an der Entgaser-Geometrie bis zur Oberfläche der abfließenden entgasten Flüssigkeit.

Es wurden unterschiedliche Entgaser-Geometrien untersucht, die zum Teil in dargestellt sind. Die Entgaser-Geometrien wurden mittels 3D-Druck hergestellt.

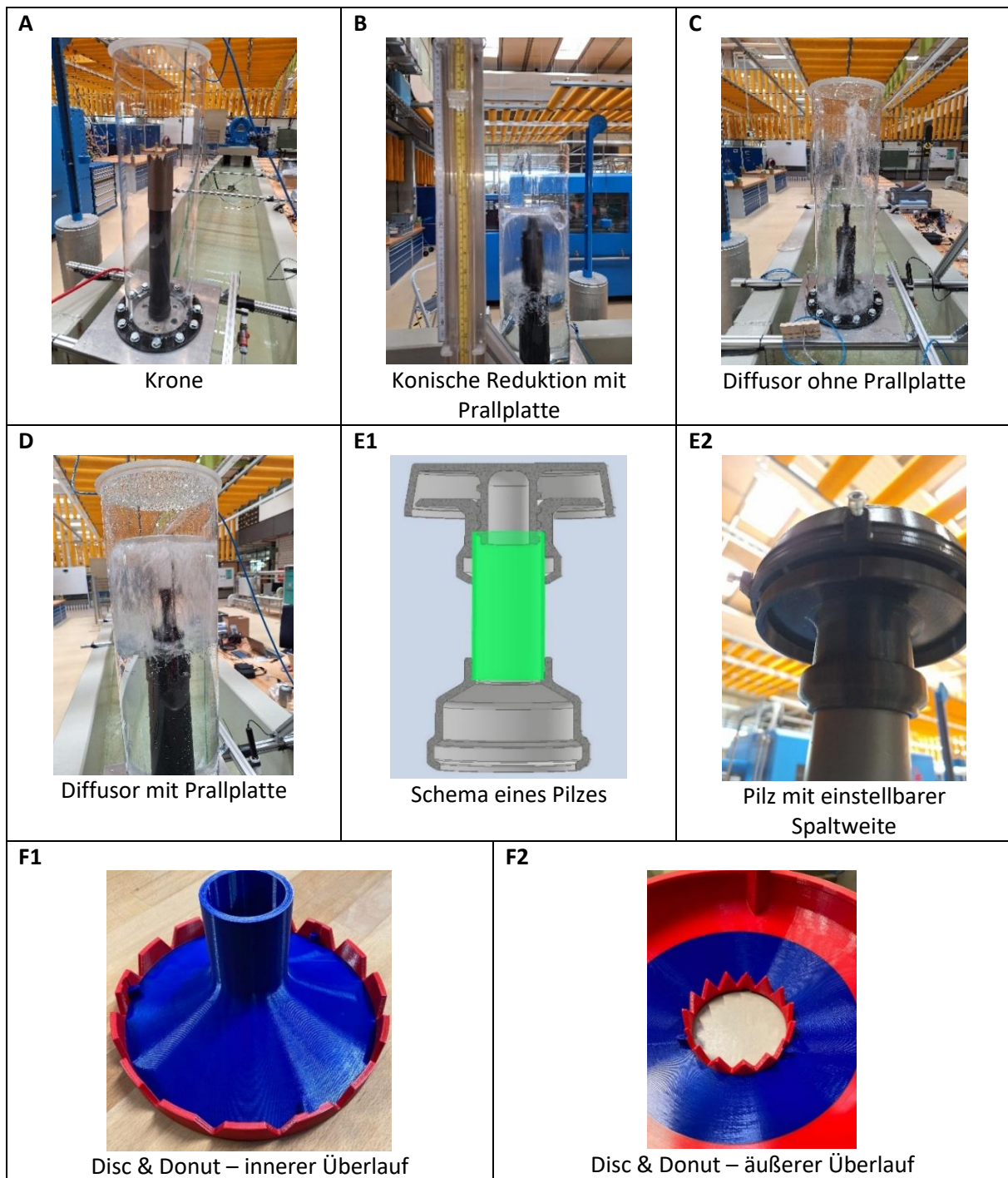


Abbildung 32: Übersicht einer Auswahl untersuchter Entgaser-Geometrien.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren wurden teilweise statistische Versuchspläne aufgesetzt. Die erste Untersuchung erfolgte dabei für die bisher eingesetzte Geometrie der einfachen Krone wie in Abbildung 32 A dargestellt. Als Einflussgrößen wurden für die Krone der Flüssigkeitsvolumenstrom auf zwei Einstellstufen (35 und 77 L min⁻¹, entsprechen im Muster der Versuchstabelle in Abbildung 33 A den Niveaus „-“ und „+“) und der Abstand der Flüssigkeitsoberfläche vom Überlauf auf drei Einstellstufen (5, 22.5 und 45 cm, entsprechen im Muster der Versuchstabelle in Abbildung 33 A den Niveaus „1“, „2“ und „3“) in einen 2x3 vollfaktoriellen Versuchsplan mit drei zusätzlichen Zentralpunkten (ergibt in Abbildung 33 A das Muster „00“) untersucht. Daraus ergaben sich die in Abbildung 33 gezeigten Versuchskombinationen. Als Zielgrößen wurden die Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration und der ausgetragene Sauerstoffmassenstrom entsprechend Formel 1 ausgewertet.

	Muster	F(liq)	H	delta-c(O2) (mg/L)	m(dot,O2) (mg/min)
1	+2	77	22,5	1,5	114
2	00	56	22,5	1,7	95
3	00	56	22,5	1,6	89,4
4	+3	77	45	2	153
5	+1	77	5	0,3	22,8
6	00	56	22,5	1,6	89,2
7	-2	35	22,5	1,85	64,9
8	-1	35	5	0,65	22,8
9	-3	35	45	2,4	83

Abbildung 33: Screenshot der statistischen Versuchsplattabelle aus JMP® zur Untersuchung des Einflusses von Flüssigkeitsvolumenstrom $F(\text{liq})$ und Flüssigkeitsabstand H auf die Entgasung an der Krone.

In Abbildung 34 sind die wesentlichen Untersuchungsergebnisse zusammengefasst. Je enger die einzelnen Punkte an der roten Linie liegen, desto besser sagt das empirische Modell die experimentellen Beobachtungen vorher. Den größten Einfluss auf die Entgasungseffizienz hatte im angegebenen Untersuchungsbereich bei der Krone der Flüssigkeitsabstand vom Überlauf, wobei ein größerer Abstand von 45 cm zu einer stärkeren Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration führte. Durch einen größeren Flüssigkeitsabstand kommt es basierend auf visuellen Beobachtungen zu stärkeren Turbulenzen in der Flüssigkeitsoberfläche, die zu einer höheren Entgasungseffizienz führten. Ein höherer Flüssigkeitsvolumenstrom führt tendenziell zu einer geringeren Entgasungseffizienz hinsichtlich der Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration während der ausgetragene Sauerstoffmassenstrom zunimmt.

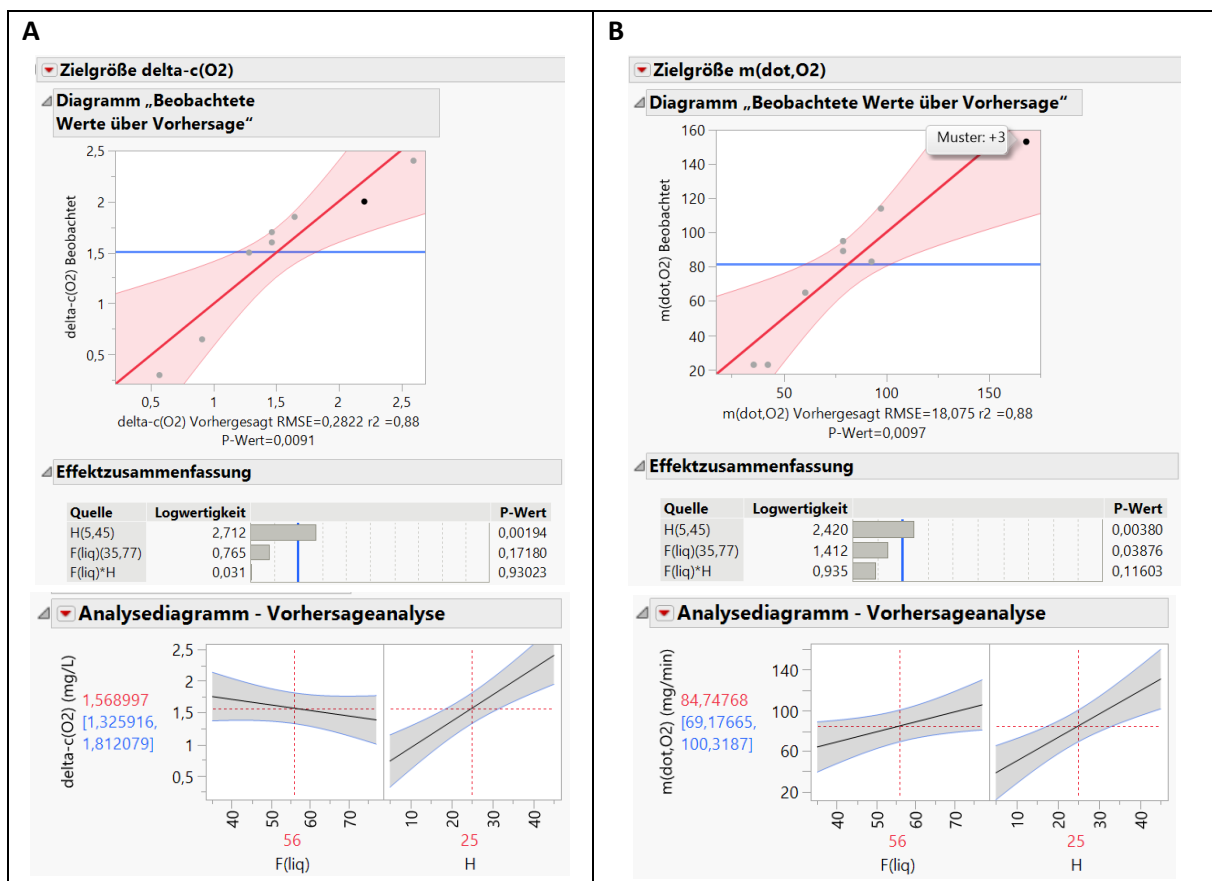


Abbildung 34: Auswertung der Untersuchungen zur Krone als Entgasungsgeometrie für (A) Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration und (B) den ausgetragenen Sauerstoffmassenstrom.

oben: Gegenüberstellung der beobachteten (y-Achse) mit den mittels Modellgleichung vorhergesagten Zielgrößenwerten; unten: Vorhersageanalyse zur Darstellung der Stärke der Faktoreinflüsse.

Zur Untersuchung der Entgasungseffizienz bei einer konischen Querschnittsreduktion mit einer darüber platzierten Prallplatte (vgl. Abbildung 32 B) wurde ebenfalls ein statistischer Versuchsplan erstellt. Als Einflussgrößen wurden der Flüssigkeitsvolumenstrom ($45 - 75 \text{ L min}^{-1}$), der Abstand der Prallplatte (1 - 5 cm) und der Flüssigkeitsabstand (10 - 30 cm) angesetzt. Als Versuchsplan wurde ein D-optimaler Plan angesetzt, der Kombinationen aus niedrigen Volumenströmen $<55 \text{ L min}^{-1}$ und größeren Prallplattenabständen $<3,4 \text{ cm}$ ausschließt, da bei diesen Kombinationen kein Kontakt zwischen Flüssigkeit und Prallplatte mehr zustande kommt. Der Versuchstabelle mit Untersuchungsergebnissen ist in Abbildung 35 dargestellt.

	F(liq) (L/min)	Plate distance (cm)	Surface distance (cm)	delta-c(O2) (mg/L)	m(dot,O2) (mg/min)	pressure drop (mbar)
1	45	3,4	15	1,4	62,92	3,6
2	75	1	30	1,8	134,35	24,5
3	45	1	15	0,95	42,65	8
4	58,5	1	30	1,4	81,89	14
5	75	1	30	1,75	131,55	24
6	45	1	30	1,45	65,48	8
7	75	5	15	1,2	90,53	13,5
8	55,01695076	5	15	1,45	79,8	5
9	60	1	15	1,1	66,09	15
10	75	1	15	1,3	97,65	23,5
11	75	5	30	1,4	105,24	12,5
12	75	5	30	1,55	116,93	13
13	63	2,8	30	1,4	88,06	9,7
14	55,031106062	5	30	1,95	107,32	4,5
15	75	3,2	15	1,1	82,69	15,8
16	45	3,4	30	2,1	94,16	3,6

Abbildung 35: Screenshot der D-optimaler Versuchsplan aus JMP® zur Untersuchung der Entgasungseffizienz einer konischen Reduktion mit darüber angeordneter Prallplatte inklusive Ergebnisspalten für die Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration, den ausgetragenen Sauerstoffmassenstrom und den gemessenen Druckverlust.

Die Untersuchungen mit konischer Reduktion zeigen ebenfalls, dass niedrigere Flüssigkeitsvolumenströme zu höheren Konzentrationsabnahme führen und dies zusätzlich durch größere Abstände der Flüssigkeitsoberfläche begünstigt wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 A-D zusammengefasst.

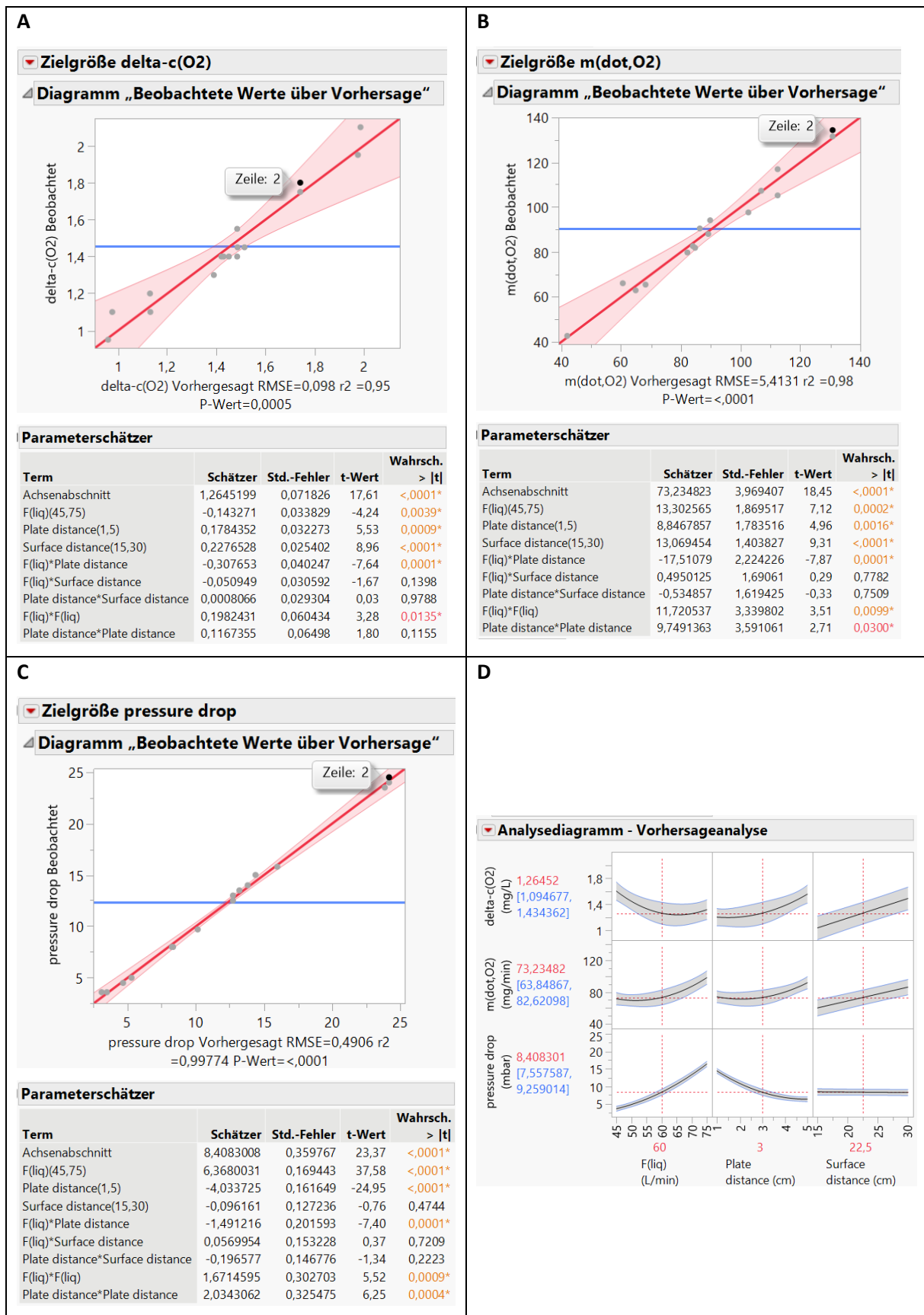


Abbildung 36: Auswertung der Untersuchungen zur konischen Reduktion mit Prallplatte als Entgasungsgeometrie für (A) Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration, (B) den ausgetragenen Sauerstoffmassenstrom und (C) den Druckverlust. (D) zeigt die Vorhersagediagramm für die drei Zielgrößen in Abhängigkeit von den drei Einflussgrößen.

Der Einfluss des Prallplattenabstandes steht im betrachteten Untersuchungsraum in Wechselwirkung mit dem Flüssigkeitsvolumenstrom (vgl. Parameterschätzer in Abbildung 36 A-C und Abbildung 37). Abbildung 37 zeigt die Änderung des Einflusses des Prallplattenabstandes bei Anpassung des Flüssigkeitsvolumenstroms von 55 L min^{-1} (Abbildung 37 A) auf 75 L min^{-1} (Abbildung 37 B). Bei einem mittleren Volumenstrom von 55 L min^{-1} begünstigt eine Erhöhung des Prallplattenabstandes auf 5 cm die Entgasungseffizienz in Form einer höheren Sauerstoffkonzentrationsabnahme. Bei einem maximalen Volumenstrom von 75 L min^{-1} ist ein geringerer Prallplattenabstand bei 1 cm eher günstig für die Entgasungseffizienz. Diese Beobachtung lässt sich durch veränderte Entgasungsphänomene argumentieren. Bei einem mittleren Volumenstrom wirkt sich eine Erhöhung des Prallplattenabstandes günstig aus. Visuell wurde beobachtet, dass bei größeren Prallplattenabständen der Flüssigkeitsvolumenstrom nicht mehr bis zur Wand umgelenkt wird und die Flüssigkeit aus relativ hoher Fallhöhe direkt auf die Flüssigkeitsoberfläche prallt, dort starke Turbulenzen erzeugt und so ein Entgasen begünstigt. Bei einem hohen Volumenstrom wird die Flüssigkeit immer bis zur Wand abgelenkt. Bei geringem Prallplattenabstand ist die Stärke der Umlenkung der Flüssigkeit größer und begünstigt so das Ausgasen.

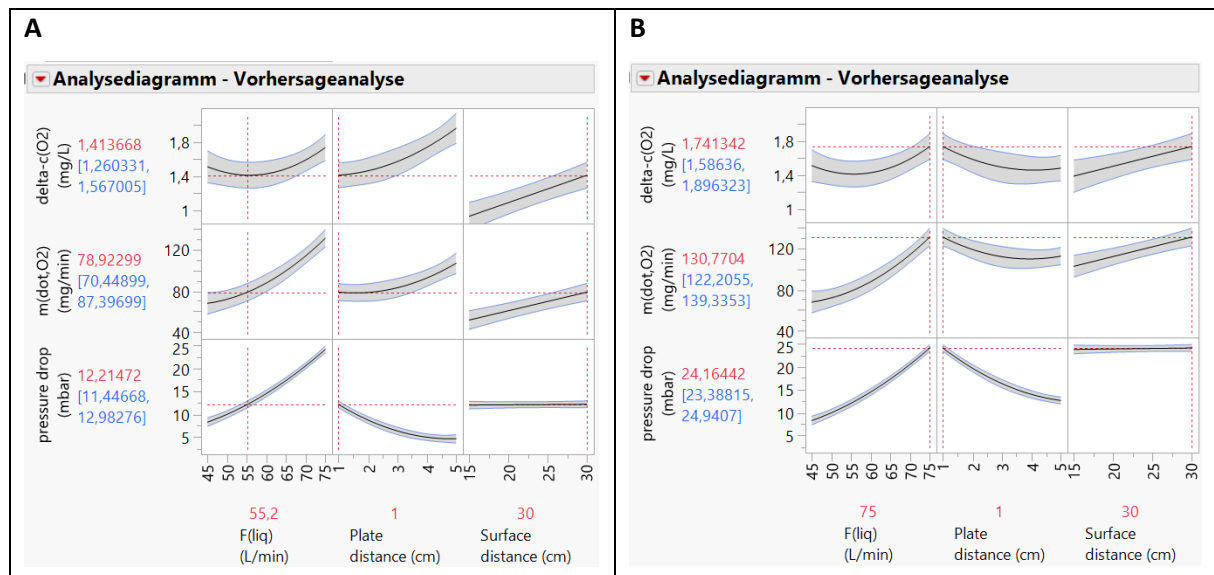


Abbildung 37: Vorhersageanalyse für (A) Flüssigkeitsvolumenstrom auf 55 L min^{-1} und (B) Flüssigkeitsvolumenstrom auf 75 L min^{-1} .

Wie bereits in Abbildung 32 angedeutet, wurden neben der Krone und der konischen Reduktion weitere geometrische Anordnungen hinsichtlich der Entgasungseffizienz im Laborteststand untersucht. Nachfolgend sollen die unterschiedlichen Entgaser-Geometrien bei ähnlichen Versuchsbedingungen hinsichtlich Flüssigkeitsvolumenstrom $F(\text{liq})$ von etwa 75 L min^{-1} und Abstand zur Oberfläche der ablaufenden entgasten Flüssigkeit von etwa 30 cm verglichen werden.

Aus den zuvor gezeigten Untersuchungen ging bereits hervor, dass ein größerer Abstand der Flüssigkeitsoberfläche generelle zu einer höheren Entgasungseffizienz beiträgt. Ein größerer Flüssigkeitsabstand lässt sich praktisch durch eine höhere Bauhöhe des Entgaserkopfes und eine größere Rücklaufleitung zum Begaser für ein leichteres Abfließen der Flüssigkeit erreichen, wobei sich der Flüssigkeitsabstand durch Erhöhung des Kreislaufvolumenstroms bei gleichbleibender Rücklaufleitung reduzieren würde. Ebenfalls günstig erschien eine verstärkte Turbulenz in der Flüssigkeitsoberfläche, die durch direktes Aufprallen der Flüssigkeit von oben auf die Oberfläche erzeugt werden kann. Ein starkes Umlenken der Flüssigkeit an die Reaktorwand durch den Einsatz einer Prallplatte hat keinen ausgeprägt positiven Effekt auf die Entgasungseffizienz.

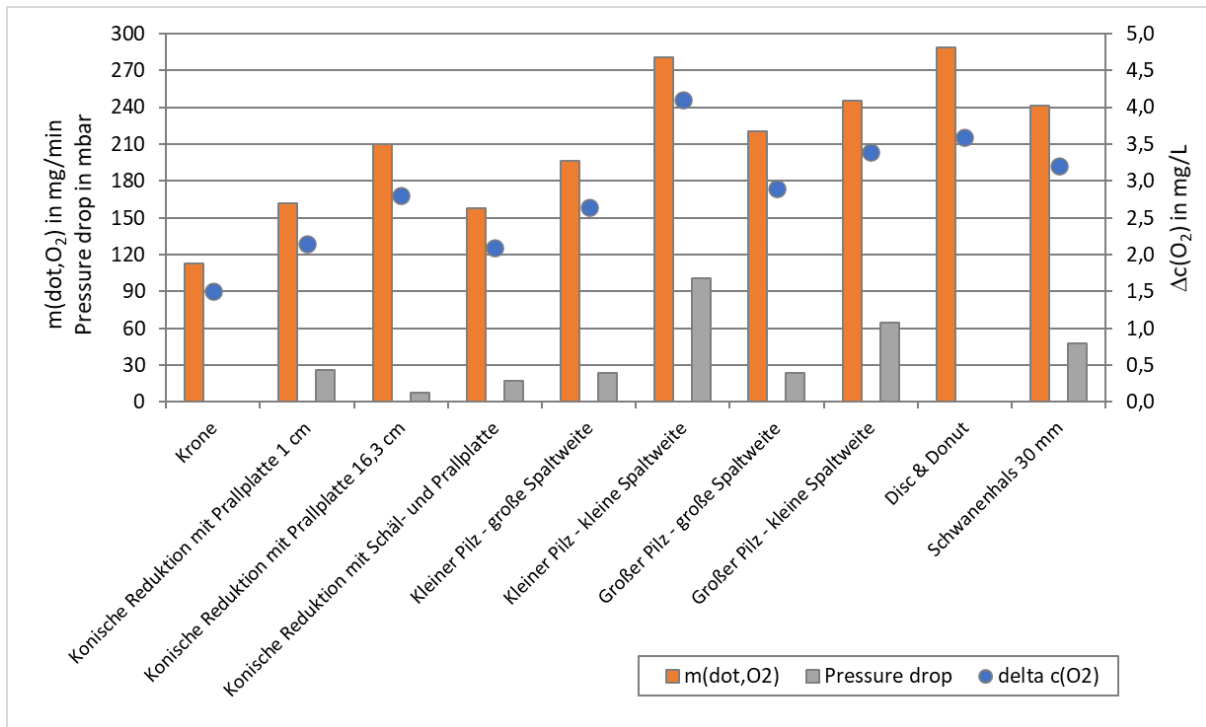


Abbildung 38: Vergleich unterschiedlicher Entgaser-Geometrien bzgl. der Zielgrößen der Sauerstoffkonzentrationsabnahme $\Delta c(O_2)$, des ausgetragenen Sauerstoffmassenstroms $m(\dot{O}_2)$ und des Druckverlustes. Verglichen wurde für einen Flüssigkeitsvolumenstrom von etwa 75 L min^{-1} und einen Flüssigkeitsabstand von etwa 30 cm (außer bei Disc & Donuts 8 cm und Schwanenhals 18 cm).

Im Vergleich der verschiedenen Entgaser-Geometrien zeigen die beiden Pilz-Geometrien bei kleiner Spaltweite, die Disc & Donut-Ausführung und der Schwanenhals mit einem Ausgangsrohr und einer Öffnungsweite von 30 mm jeweils eine vielversprechende Sauerstoffkonzentrationsabnahme von $>3,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Konstruktiv ist in diesem Vergleich die Ausführung als Schwanenhals am einfachsten. Bei den Ausführungen als Pilz oder Schwanenhals kommt es aufgrund des Anstauens der Flüssigkeit zu Druckverlusten, die bei einer Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstrom jeweils zunehmen würden. Untersuchungen zum Einfluss des Abstandes der Flüssigkeitsoberfläche haben gezeigt, dass der Einfluss einer Abstandvergrößerung wenig stark ausfällt, als beispielsweise bei der Krone. Der reduzierte Einfluss der Abstandsvergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche lässt sich vermutlich auf die auf die Flüssigkeitsoberfläche gerichtete Umlenkung und Flüssigkeitsbeschleunigung durch die Entgaser-Geometrie zurückführen.

Die Disc & Donut-Ausführung benötigt aufgrund der stufenweisen Ausführung eventuell eine Vergrößerung des Entgaserkopfraumes, um entsprechend mehrere Stufen einbauen zu können. So kommt je nach Bauhöhe ebenfalls ein Druckverlust aufgrund der zunehmenden Förderhöhe in der Entgasersäule zustande. Konstruktiv und Ausführungsmäßig wäre die Disc & Donut-Bauweise aufwändiger als der Schwanenhals.

Somit wurden in AP3 optimierte Entgaser-Geometrien entwickelt, die ein verbessertes Entgasen der Flüssigkeit ermöglichen.

Bei der finalen Ausführung des Entgaser-System sollte zusätzlich die Möglichkeit einer geförderten Schaumbildung durch das starke Durchmischen der Flüssigkeitsoberfläche bei Schwanenhals und Pilz bedacht werden. Falls durch das starke Vermischen zusätzliche Schaumbildung erzeugt wird, wäre voraussichtlich eine Ausführung in Disc & Donut-Bauweise vorteilhaft.

4.4 Umbau an der Gegenstromblasensäule

Selbstfördernde Kreiselpumpen scheinen hier genauso wenig geeignet zu sein wie normale Kreiselpumpen. Für Großanlagen würde man Axialpumpen einsetzen, die es leider für kleine Pilotanlagen nicht gibt. Als Lösungsvorschlag wird jetzt eine langsam laufende Exzentrerschneckenpumpe untersucht.



Abbildung 39: Anheben der Kolonne zur Montage der neuen modifizierten Reaktorauflageplatten mit vergrößertem Auslassdurchmesser zum Einbau der größeren Pumpe.

Zur Klärung des Einflusses des Umpumps wurde eine neue, größere Pumpe installiert, die selbstansaugend ist. Betriebsstörungen durch Strömungsabriss in der Pumpe sollten dadurch vermeidbar sein, auch wird eine Klärung der auftretenden Phänomene bei Durchflussvariation erwartet. Eine abschließende Bewertung war im Rahmen des Vorhabens nicht möglich.



Abbildung 40: Montage der vergrößerten, selbstansaugenden Pumpe.

4.5 Zusammenstellung der technischen und ökonomischen Aspekte verschiedener derzeit verfolgten Ansätze zur (biologischen) Methanisierung (AP 4).

In diesem Abschnitt werden grundlegende ökonomische Einflussgrößen der biologischen Methanisierung zusammenfassend dargestellt. Dazu zählen insbesondere Investitions- und Betriebskosten, Skalierungsaspekte, Anforderungen an die Gasaufbereitung sowie infrastrukturelle Randbedingungen. Die Betrachtung erfolgt technologieübergreifend und dient als Grundlage für den nachfolgenden Vergleich der einzelnen Verfahrensansätze.

4.5.1 Ökonomische Aspekte – allgemeine Betrachtung unter Berücksichtigung bestehender Biogasanlagen

Die ökonomische Bewertung der biologischen Methanisierung hängt in hohem Maße von den jeweiligen infrastrukturellen Randbedingungen ab. Eine besondere Relevanz besitzen dabei Biogasanlagen mit bestehender Gasaufbereitungs- und Einspeiseinfrastruktur, da hier wesentliche Anlagenteile für die Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung von Methan bereits vorhanden sind.

Ausgehend von solchen Bestandsanlagen kann die biologische Methanisierung dazu beitragen, zusätzliche Wertschöpfungspotenziale zu erschließen. Durch die Nutzung von erneuerbarem Wasserstoff und biogenem CO₂ aus dem Biogasprozess kann die Methanproduktion gesteigert werden, ohne dass eine zusätzliche Primärsubstratzufuhr erforderlich ist. Dies ermöglicht eine Erhöhung der eingespeisten Energiemenge bei im Wesentlichen gleichbleibender Anlagenstruktur.

Ein weiterer ökonomischer Vorteil ergibt sich aus der flexiblen Betriebsweise der biologischen Methanisierung. Die Wasserstoffzufuhr kann an das Angebot von erneuerbarem Strom angepasst werden, wodurch die Anlage potenziell zur Integration fluktuierender erneuerbarer Energien beitragen kann. Für Betreiber von Biogasanlagen eröffnet sich damit die Möglichkeit, ihre Anlagen über die reine Grundlastproduktion hinaus systemdienlich zu betreiben und zusätzliche Erlösoptionen zu erschließen.

Die wirtschaftliche Attraktivität des Verfahrens ist jedoch maßgeblich von verschiedenen Einflussgrößen abhängig. Dazu zählen insbesondere die Kosten für die Bereitstellung von Wasserstoff, die erforderlichen Investitionen in zusätzliche Anlagentechnik, der erzielbare Mehrerlös durch zusätzliche Methanproduktion sowie regulatorische Rahmenbedingungen. Eine belastbare Wirtschaftlichkeitsbewertung ist daher stets standort- und anlagenspezifisch vorzunehmen.

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit wird nachfolgend ein konkretes Beispiel betrachtet. Als Bezugsgröße wird eine elektrische Anschlussleistung von 1 MW angesetzt. Es wird angenommen, dass am Standort bereits eine Gasaufbereitungs- und Einspeiseanlage vorhanden ist und zusätzlich ein Elektrolyseur errichtet wird.

Untersucht werden zwei alternative Elektrolysekonzepte:

- Alternative 1: „klassische“ Druckelektrolyse mit Investitionskosten von 1,8 Mio. € und einem spezifischen Strombedarf von 45 kWh/kg H₂.
- Alternative 2: „Low-Cost-Elektrolyse“ als Niederdruckelektrolyse, mit Investitionskosten von 0,5 Mio. € und einem spezifischen Strombedarf von 55 kWh/kg H₂.

Der angesetzte Preis für den klassischen Druckelektrolyseur entspricht einem realistischen mittleren Wert, wie er sich aus vertraulichen Rückmeldungen zu aktuellen Marktangeboten ergibt. Die Kostenannahme für die Low-Cost-Niederdruckelektrolyse stellt eine optimistische Abschätzung für

einen speziell auf die Anforderungen der biologischen Methanisierung nach dem Gegenstromblasensäulenprinzip angepassten Elektrolyseur dar.

Es wird angenommen, dass der benötigte Strom zu Börsenpreisen bezogen wird und ein durchschnittlicher Strompreis von 3 ct/kWh erreicht werden kann. Auf dieser Basis wird für den Elektrolyseur eine jährliche Betriebsdauer von 2.500 Stunden angesetzt.

Die Abschätzung der Betriebsstundenzahl basiert auf einer Analyse der stündlichen Day-Ahead-Strompreise (DE/LU). Die Preise wurden so ausgewertet, dass der Elektrolyseur so betrieben wird, dass der quartalsweise gewichtete Durchschnittspreis des bezogenen Stroms 3 ct/kWh beträgt (Abbildung 41).

Mit einem fortschreitenden Ausbau der erneuerbaren Energien ist grundsätzlich mit einer Zunahme der Strompreisvolatilität zu rechnen, insbesondere dann, wenn Netzengpässe reduziert und Abregelungen weiter verringert werden. Gleichzeitig kann eine zunehmende preisgeführte Nutzung elektrischer Energie zu einer Glättung der Preisverläufe beitragen. Bei einem gleichzeitigen Ausbau von Batteriespeichern und erneuerbaren Erzeugungskapazitäten ist davon auszugehen, dass die kurzfristige Volatilität abnimmt, während sich die saisonalen Unterschiede verstärken könnten. In diesem Fall ist mit einer erhöhten Verfügbarkeit preisgünstiger Strommengen in den Sommermonaten zu rechnen, während in den Wintermonaten entsprechend geringere oder keine Überschussmengen auftreten.

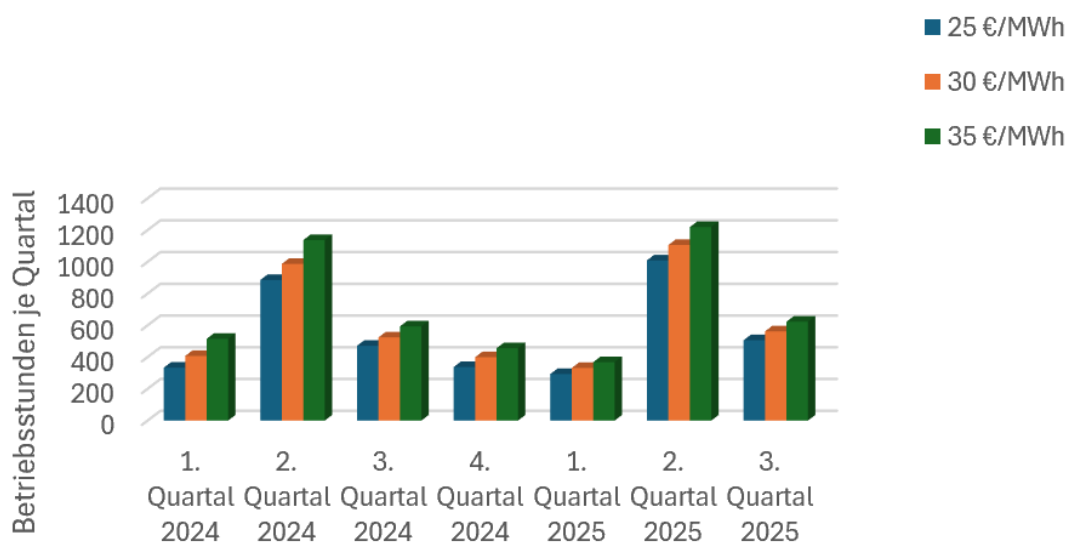


Abbildung 41: Quartalsweise potenzielle Betriebsstunden eines Elektrolyseurs in den Jahren 2024 und 2025 bei durchschnittlichen Strompreisgrenzen von 25, 30 und 35 €/MWh (Day-Ahead, DE/LU). Die Durchschnitte und Grenzen wurden quartalsweise ermittelt aus den vom ISE Freiburg veröffentlichten Daten ¹⁰.

Annahmen zu möglichen Erlösen aus der THG-Quote

Für die nachfolgende Betrachtung der möglichen Erlöse wird angenommen, dass die Treibhausgasminderungsquote (THG-Quote) künftig wieder primär durch tatsächlich in Deutschland eingesetzte erneuerbare Kraftstoffe erfüllt wird und nicht durch fragwürdige oder betrügerische Importprodukte. Weiterhin wird unterstellt, dass das im Rahmen der biologischen Methanisierung erzeugte und in das Gasnetz eingespeiste Methan an anderer Stelle für den Kraftfahrzeugverkehr bereitgestellt wird. Die daraus resultierenden Erlöse aus der THG-Quote werden in dieser Betrachtung vollständig dem Betrieb der Methanisierung zugerechnet.

¹⁰ ISE Freiburg https://www.energy-charts.info/charts/price_spot_market/chart.htm?l=de&c=DE, aufgerufen 6.1.2025 22:00

Als Grundlage für die Abschätzung der Erlöspotenziale dienen aktuelle Marktinformationen aus Gesprächen mit Marktteilnehmern im Bereich der erneuerbaren Kraftstoffe. Demnach lag der Preis für die THG-Quote im laufenden Jahr infolge des hohen Anteils nicht regelkonformer Produkte im deutschen Markt lediglich bei etwa 50 bis 100 €/t CO₂-Minderung. In den Vorjahren wurden hingegen zeitweise Preise von bis zu 400 €/t CO₂-Minderung erzielt¹¹. Für das kommende Jahr rechnen Marktteilnehmer mit einer Erholung des Quotenpreises auf etwa 200 bis 300 €/t CO₂-Minderung, sofern die Marktbedingungen und Kontrollmechanismen verschärft werden.

Für Biomethan ist perspektivisch lediglich eine einfache Anrechnung im Rahmen der THG-Quote vorgesehen. Demgegenüber können erneuerbare Kraftstoffe nicht biogenen Ursprungs (RFNBO) künftig dreifach angerechnet werden. Daraus ergibt sich für e-Methan ein potenziell deutlich höherer Erlös aus dem Quotenhandel. Unter den genannten Annahmen entspräche dies einem rechnerischen Erlöspotenzial von etwa 600 bis 900 €/t CO₂-Minderung.

Die zukünftige Ausgestaltung der THG-Quote sowie die daraus resultierenden Erlöspotenziale sind derzeit mit erheblichen Unsicherheiten verbunden und können zum jetzigen Zeitpunkt nicht verlässlich prognostiziert werden. Für die nachfolgende Betrachtung wird daher vereinfachend ein Erlös von 600 €/t und 900 €/CO₂-Minderung angesetzt.

Tabelle 7: Übersicht der betrachteten Szenarien und resultierender Budgetrest (10 Jahre, ohne Zins). Wichtig: zur Berechnung der Erlöse aus der THG-Quote wurde konservativ eine TTW -Bilanz angesetzt, für die wesentlich komplexere WTW-Bilanz ergäben sich deutlich höhere Erlöse (siehe Text)

Fall	Ely	Meth, CAPEX	THG [€/t]	Strom [€/MWh]	h/a	Netto/Jahr* [€]	Budget 10 J [€]	CAPEX ges. [€]	Rest für OPEX (10 J) [€]	Rest/Jahr [€]
1	Low-cost	0,5 Mio	600	30	2.500	126.543	1,27 Mio	1,0 Mio	265.425	26.543
2	Klassisch	0,5 Mio	600	30	2.500	171.288	1,71 Mio	2,3 Mio	-587.125	-58.713
3	Low-cost	1,5 Mio	600	30	2.500	126.543	1,27 Mio	2,0 Mio	-734.575	-73.458
4	Klassisch	1,5 Mio	600	30	2.500	171.288	1,71 Mio	3,3 Mio	-1.587.125	-158.713
5	Low-cost	0,5 Mio	600	25	2.200	122.359	1,12 Mio	1,0 Mio	223.593	22.359
6	Klassisch	0,5 Mio	600	25	2.200	161.733	1,61 Mio	2,3 Mio	-682.670	-68.267
7	Low-cost	0,5 Mio	900	30	2.500	190.188	1,90 Mio	1,0 Mio	901.880	90.188
8	Klassisch	0,5 Mio	900	30	2.500	249.063	2,49 Mio	2,3 Mio	190.625	19.063

* Netto/Jahr = Methanerlös + THG-Erlös – Stromkosten.

Annahmen:

Bezugsgröße: 1 MW Elektrolyseleistung

Erlöse: Methanverkauf (70 €/MWh_{CH₄}) + THG-Quote (600 bzw. 900 €/t CO₂, konservative Berechnung der CO₂-Minderung s.u.)

Kosten: Stromkosten (Day-Ahead, Ø-Preis), CAPEX Elektrolyse + Methanisierung

Wirkungsgrade:

- Elektrolyse: klassisch: 45 kWh/kg H₂, Methanisierung: 70%
- Elektrolyse: low-cost: 55 kWh/kg H₂, Methanisierung: 70%

Die Übersicht zeigt, dass bei niedrigen Investitionskosten für die Elektrolyse („Low-Cost-Variante“) und moderaten Investitionen in die Methanisierung ein positiver Budgetrest zur Deckung laufender Betriebskosten entsteht. Varianten mit höherem CAPEX erfordern dagegen entweder erhöhte THG-

¹¹ Schmidt, Laura; emobility.energy <https://www.emobility.energy/thg/thg-quote-preisentwicklung> zuletzt aufgerufen am 13.01.2026, 13:50

Erlöse, zusätzliche Erlösquellen oder Förderanteile. Die Ergebnisse dienen der Einordnung von Größenordnungen und stellen keine investitionsreife Wirtschaftlichkeitsrechnung dar.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Abschätzung der Größenordnungen eine vereinfachte Tank-to-Wheel-Bilanz (TTW) verwendet, bei der die CO₂-Minderung aus der ersetzten fossilen Methanverbrennung abgeleitet wird. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine transparente und konservative Einordnung der potenziellen Erlöse bei gleichzeitig geringem Annahmenumfang.

Eine Berechnung der CO₂-Minderung auf Basis einer vollständigen Well-to-Wheel-Bilanz (WTW), wie sie im Rahmen der RED III¹² für die regulatorische Anrechnung vorgesehen ist, wäre deutlich komplexer und stärker standort- sowie prozessabhängig. Zudem befinden sich wesentliche Ausführungs- und Anrechnungsbestimmungen derzeit noch in der Diskussion. Rechnerisch kann sich bei einer WTW-Betrachtung im Vergleich zur hier gewählten Verbrennungsbilanz (TTW) ein um bis zu etwa 70 % höheres Erlöspotenzial aus der THG-Quote ergeben; dieser Wert stellt jedoch eine theoretische Obergrenze dar und ist nicht ohne Weiteres auf konkrete Anlagen übertragbar.

Vor diesem Hintergrund wurde bewusst ein konservativer Ansatz gewählt, um die Ergebnisse unabhängig von noch offenen regulatorischen Detailfragen robust darzustellen und mögliche Erlöspotenziale nicht zu überschätzen.

Die Ergebnisse sprechen dafür, die FuE zur biologischen Methanisierung weiterzuführen. Bei geeigneten regulatorischen Rahmenbedingungen, insbesondere im Zusammenhang mit der THG-Quote, könnte sich bei Verfügbarkeit eines robusten und zuverlässigen Verfahrens kurzfristig ein wirtschaftliches Anwendungspotenzial ergeben.

4.5.2 Vergleichende Darstellung biologischer Methanisierungsverfahren

Die biologische Methanisierung hat sich in den vergangenen Jahren vom Labor- in den Demonstrationsmaßstab entwickelt. Dabei haben sich insbesondere gerührte Druckkesselreaktoren (CSTR) und Rieselbett- bzw. Trickle-Bed-Reaktoren (TBR) als Stand-der-Technik-Konzepte etabliert. Parallel dazu werden alternative Reaktorkonzepte untersucht, um systembedingte Limitierungen dieser Verfahren zu adressieren. In diesem Kontext stellt die Gegenstrom-Blasensäule (GSBS) einen noch weniger entwickelten, aber verfahrenstechnisch vielversprechenden Ansatz dar.

4.5.2.1 Gerührter Druckkesselreaktor (CSTR)

Der CSTR ist das am weitesten verbreitete ex-situ-Verfahren der biologischen Methanisierung. Die Mikroorganismen liegen suspendiert in der Flüssigphase vor, während Wasserstoff und Kohlendioxid über Begasung eingetragen werden. Die Durchmischung erfolgt über mechanische Rührwerke, häufig in Kombination mit erhöhtem Betriebsdruck.

Stärken

- Hohe technische Reife und gute Übertragbarkeit aus der anaeroben Verfahrenstechnik
- Gut beherrschbare Prozessführung und Regelbarkeit
- Keine festen Einbauten im Reaktionsraum

¹² Europäische Union, Richtlinie (EU) 2023/2413 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Oktober 2023 zur Änderung der Richtlinie (EU) 2018/2001, der Verordnung (EU) 2018/1999 und der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Förderung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Aufhebung der Richtlinie (EU) 2015/652 des Rates, Dokument 32023L2413

Systembedingte Schwächen

- Zur Erhöhung des Stoffübergangs sind hohe mechanische Energieeinträge erforderlich
- Industrielle Referenzanlagen zeigen, dass die Reaktorleistung maßgeblich von der Rührwerksauslegung abhängt
- Betriebsphänomene wie Schaumbildung und hoher apparativer Aufwand sind relevant

Die Erfahrungen aus industriellen Demonstrationsanlagen (z. B. Limeco¹³) bestätigen, dass nicht die Biologie, sondern Hydrodynamik und Stofftransport die bestimmenden Leistungsgrenzen setzen

4.5.2.2 Rieselbett- / Trickle-Bed-Reaktor (TBR)

Trickle-Bed-Reaktoren nutzen einen Biofilm auf Packungselementen, während Gas- und Flüssigphase getrennt geführt werden. Ziel ist ein maximierter Stoffübergang bei kompakter Bauweise¹⁴.

Stärken

- Sehr hohe spezifische Methanbildungsraten
- Exzellenter Gas-Biofilm-Kontakt
- Hohe volumetrische Leistungsdichte

Systembedingte Schwächen

- Feste Einbauten im biologisch aktiven System
- Langfristiges Risiko von:
 - Biofilmüberwuchs
 - Feststoffablagerungen
 - Inkrustationen
 - Druckverlustanstieg
- Begrenzte Reinigbarkeit und potenziell aufwändige Wartung
- Langzeitdaten im industriellen Maßstab weiterhin begrenzt

Diese Risiken sind keine konstruktiven Einzelprobleme, sondern aus der anaeroben Verfahrenstechnik allgemein bekannt, insbesondere aus Faultürmen und anaeroben Festbettreaktoren^{15 16}.

¹³ Abschlussbericht Projekt „Hybridkraftwerk – Power-to-Gas zur Flexibilisierung einer KVA: Teil 2 – Betriebserfahrung und Projektergebnisse (2024)“, https://swisspower.ch/content/files/publications/Limeco_Schlussbericht_d_Teil-2.pdf (letzter Zugriff: 12.01.2026, 17:10 Uhr)

¹⁴ Biologische Methanisierung zur Speicherung fluktuierender erneuerbarer Energie <https://wemetbio2.de/> Aufgerufen 13.1.2026 16:00

¹⁵ Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery (5th ed.). Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R., & Burton, F. L. (2014). (2014) McGraw-Hill Education, New York.

¹⁶ Appels, L., Baeyens, J., Degève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecc.2008.06.00>

4.5.2.3 Gegenstrom-Blasensäule¹⁷ (GSBS)

Die GSBS kombiniert Prinzipien der klassischen Blasensäulen- und Gegenstromtechnik mit der biologischen Methanisierung. Gas- und Flüssigphase werden ohne mechanische Rührwerke und ohne feste Einbauten im Reaktionsraum geführt.

Charakteristische Merkmale

- Keine Einbauten → keine fouling-anfälligen Strukturen
- Stoffübergang primär durch:
 - Gegenstromführung
 - Blasenverweilzeit
 - Hydrodynamik
- Geringer mechanischer Energiebedarf
- Einfacher, robuster Apparateaufbau

Aktueller Entwicklungsstand

- Niedrigerer TRL als CSTR und TBR
- Begrenzte industrielle Referenzen
- Forschungsbedarf insbesondere bei:
 - Hydrodynamischer Auslegung
 - Skalierung

4.5.2.4 Systematischer Vergleich

In Tabelle 8 ist abschließend ein systematischer Vergleich der verschiedenen technischen Konzepte zur biologischen Methanisierung dargestellt.

Tabelle 8: Systematischer Vergleich verschiedener technischer Konzepte zur biologischen Methanisierung.

Kriterium	CSTR	Trickle-Bed	GSBS
Einbauten im Reaktor	nein (Rührwerk)	ja (Packungen)	nein
Stoffübergang H ₂	rühr- & druckgetrieben	biofilm-dominiert	hydrodynamisch
Energiebedarf	hoch (Rührwerke)	moderat	gering
Fouling-Risiko	gering–mittel	hoch	gering
Wartungsaufwand	hoch - mittel	potenziell hoch	gering
Technischer Reifegrad	hoch	mittel–hoch	niedrig
Skalierungspotenzial	begrenzt durch Energiebedarf	begrenzt durch Fouling	offen / Forschungsziel

¹⁷ Bieri, M.; Haitz, F.; Hochberg, U.; Scharffennberg, M.; Schaub, M.; Stalder, M.; Zell, C.: Vorrichtung und Verfahren zur biologischen Methanisierung mit in einem Kreislauf verbundener Begasungs- und Entgasungskolonne. DE102021133102B4 (Veröffentlichungsdatum 17.08.2023) und EP4198117B1

Die Analyse zeigt, dass die Leistungsgrenzen der etablierten Verfahren systembedingt sind:

- Beim CSTR ist der limitierende Faktor der energieintensive Stoffübergang.
- Beim Trickle-Bed-Reaktor liegt das zentrale Risiko in der Langzeitstabilität der Einbauten bzw. deren Verschlammung

Die Gegenstrom-Blasensäule adressiert beide Schwächen gleichzeitig, indem sie:

- auf mechanische Rührwerke verzichtet
- keine fouling-kritischen Einbauten benötigt
- den Stoffübergang über hydrodynamische Prinzipien realisiert.

Damit besitzt das GSBS-Verfahren kein inkrementelles, sondern ein strukturelles Innovationspotenzial. Der niedrigere technologische Reifegrad stellt keinen Nachteil dar, sondern begründet den Forschungsbedarf, um ein grundsätzlich robustes, wartungsarmes und skalierbares Reaktorkonzept für die biologische Methanisierung zu entwickeln.

5 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge

Die Erteilung zum Patent des Verfahrens der Gegenstromblasensäule wurde am 17.8.2023 veröffentlicht (DE102021133102B4). Es wurde kein Einspruch eingelegt¹⁷.

Die Europäische Patentanmeldung EP22212823.3 ist erteilt.

Die Untersuchungen zum volumenbezogenen Stoffübergang für Wasserstoff am Modellsystem Wasserstoff-Wasser sollen zeitnah veröffentlicht werden. Geplant ist die Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift wie bevorzugt dem Nature: scientific data (<https://www.nature.com/sdata/>).

Weitere Veröffentlichungen zum biologischen ex-situ Methanisierung in der patentierten Gegenstromblasensäule sind geplant, wenn die tatsächlichen Möglichkeiten des Verfahrens abgeschätzt wurden.

6 Fazit / Ausblick

Mit dem vorliegenden Abschlussbericht werden die Arbeiten des Vorhabens beendet und die erzielten Ergebnisse zusammengeführt. Die Untersuchungen und Betriebserfahrungen zeigen, dass die biologische Methanisierung im anwendungsnahen Maßstab grundsätzlich funktionsfähig ist. Gleichzeitig wurden systembedingte Grenzen der etablierten Reaktorkonzepte identifiziert, die weniger in der mikrobiellen Umsetzung als vielmehr in der reaktortechnischen Auslegung, dem Stoffübergang, dem apparativen Aufwand sowie im Langzeitbetrieb begründet sind.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse werden als abgeschlossene Wissensbasis dokumentiert und gesichert. Sie stehen für eine spätere Weiterverwendung im Rahmen zukünftiger Forschungsvorhaben zur Verfügung.

Derzeit werden am Standort Abwasserzweckverband Kinzigtal weiterführende Aktivitäten verfolgt. Dort befindet sich eine Pilotanlage zur biologischen Methanisierung im Aufbau, die im Rahmen des Landesprogramms Bioökonomie Baden-Württemberg gefördert wird. Ergänzend dazu wird mit Mitteln des BMWK ein Low-Cost-Elektrolyseur entwickelt, der am selben Standort aufgebaut wird. Dieser Elektrolyseur ist gezielt auf den Einsatzfall der biologischen Methanisierung ausgelegt und wird hinsichtlich Dynamik, Betriebsfenster, Gasqualität und Systemintegration optimiert.

Durch die räumliche Kopplung von Elektrolyse und Methanisierung entsteht am Standort Kinzigtal ein integriertes Power-to-Gas-Teilsystem, das es ermöglicht, reaktortechnische und elektrolyseseitige Fragestellungen gemeinsam zu untersuchen. Die im Rahmen des Landesvorhabens gewonnenen Erfahrungen sollen in einem nächsten Schritt im Rahmen eines geplanten Vorhabens des Innovationsfonds der Badenova-AG vertieft ausgewertet werden.

Auf dieser Grundlage ist vorgesehen, weiterführende Förderanträge zur technologischen Weiterentwicklung einzureichen. Die Ergebnisse des vorliegenden Abschlussberichts bilden hierfür eine belastbare Referenz und ermöglichen eine klare Abgrenzung gegenüber dem Stand der Technik.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Abschlussbericht Projekt „BioMeth (2022) Biologische Methanisierung mit Membranbegasung in einer Molke-Pilotbiogasanlage“ (https://opac.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-34179_01-Hauptbericht.pdf) - letzter Zugriff 12.01.2026, 12:30 Uhr)
- [2] Fortschreibung der Nationalen Wasserstoffstrategie Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK), www.bmfr.bund.de/SharedDocs/Downloads/DE/20/230726-fortschreibung-nws.pdf?blob=publicationFile&v=4, letzter Zugriff 13.1.2026, 12:30 Uhr)
- [3] Goedecke, Ralf, 2006, Fluidverfahrenstechnik, Band 2, WILEY-VCH Verlag, S.805
- [4] <https://www.amt-gmbh.com/deutsch/index.html> (letzter Zugriff 13.01.2026, 09:15 Uhr)
- [5] Bassani, I. et al. (2016). In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: key factors affecting the hydrogen mass transfer rate. *Bioresour. Technol.* (<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.083>)
- [6] Angelidaki, I. et al. (2018). Biogas Upgrading and Utilization: Current Status and Perspectives. *Biotechnol. Adv.* (<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>)
- [7] Ngu, V. et al. (2023). H₂ Mass Transfer—A Key Factor for Efficient Biological Methanation: Comparison between Pilot-Scale Experimental Data, 1D and CFD Models. *Chem. Eng. Sci.* (<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118382>)
- [8] Heinzle, E., Dunn, I. J., Ingham, J., & Přenosil, J. E. (2021). *Biological Reaction Engineering: Dynamic Modeling Fundamentals with 80 Interactive Simulation Examples*. John Wiley & Sons.
- [9] Kraume, M. (2020) Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-60012-2> (Abb. 19.12, S. 814).
- [10] ISE Freiburg https://www.energy-charts.info/charts/price_spot_market/chart.htm?l=de&c=DE, aufgerufen 6.1.2025 22:00
- [11] Schmidt, Laura; emobility.energy <https://www.emobility.energy/thg/thg-quote-preisentwicklung> zuletzt aufgerufen am 13.01.2026, 13:50
- [12] Europäische Union, Richtlinie (EU) 2023/2413 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Oktober 2023 zur Änderung der Richtlinie (EU) 2018/2001, der Verordnung (EU) 2018/1999 und der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Förderung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Aufhebung der Richtlinie (EU) 2015/652 des Rates, Dokument 32023L2413
- [13] Abschlussbericht Projekt „Hybridkraftwerk – Power-to-Gas zur Flexibilisierung einer KVA: Teil 2 – Betriebserfahrung und Projektergebnisse (2024)“, https://swisspower.ch/content/files/publications/Limeco_Schlussbericht_d_Teil-2.pdf (letzter Zugriff: 12.01.2026, 17:10 Uhr)
- [14] Biologische Methanisierung zur Speicherung fluktuierender erneuerbarer Energie <https://wemetbio2.de/> Aufgerufen 13.1.2026 16:00
- [15] *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery* (5th ed.). Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R., & Burton, F. L. (2014). (2014) McGraw-Hill Education, New York.
- [16] Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2008.06.00>
- [17] Bieri, M.; Haitz, F.; Hochberg, U.; Scharffennberg, M.; Schaub, M.; Stalder, M.; Zell, C.: Vorrichtung und Verfahren zur biologischen Methanisierung mit in einem Kreislauf verbundener Begasungs- und Entgasungskolonnen. DE102021133102B4 (Veröffentlichungsdatum 17.08.2023) und EP4198117B1

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: R&I-Skizze des Versuchsstandes (ohne CO ₂ -Eintragungssystem).....	4
Abbildung 2: Übersichtsbild des aktuellen Visualisierungssystems.....	4
Abbildung 3: Technische Umsetzung des Verfahrenskonzeptes mit einem Reaktionsvolumen von ungefähr 1,1 m ³	5
Abbildung 4: Messaufbau zum Vergleich der mittels GC (rechte Flasche) und H ₂ -Elektrode (linke Flasche) gemessenen H ₂ -Konzentrationen in wässriger Lösung.....	10
Abbildung 5: Anlagerung feiner Wasserstoffbläschen am Sensorkopf der H ₂ -Elektrode.....	10
Abbildung 6: Statistischer Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses von Flüssigkeits- (F _L) und Wasserstoffvolumenstrom (F _G) auf den Stoffübergang in der Gegenstromblasensäule. (A) Screenshot der vollfaktorielle Versuchsplantabelle (2x3) für zwei Stufen im Flüssigkeitsvolumenstrom (50 und 85 L min ⁻¹) und drei Stufen im Wasserstoffvolumenstrom (1, 5 und 20 LN min ⁻¹) mit zusätzlichem Zentralpunkt (n=3). (B) Visualisierung der Verteilung der experimentellen Versuchspunkte.....	11
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Gegenstromblasensäule mit separater Entgasungskolonne (links im Bild) und Markierung der verschiedenen Messstellen.....	12
Abbildung 8: Messaufbau zur Bestimmung der H ₂ -Konzentration mittels H ₂ -Elektrode in einer kontinuierlich vom Boden aufwärts durchströmten Messzelle (links) und der Flüssigkeitsprobenahme aus dem geschlossenen System gemäß Methode in Abschnitt 0 (rechts).....	13
Abbildung 9: (A) Verlauf der gemessenen H ₂ -Konzentration über die Zeit für verschiedene Wasserstoffvolumenströme bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 50 L min ⁻¹ (B) Ermittlung des k _L a-Werts anhand der Auftragung der logarithmierten H ₂ -Konzentration für den anfänglich näherungsweise linearen Anstiegsbereich. Grüne Rauten: 1 LN H ₂ min ⁻¹ ; blaue Kreise: 5 LN H ₂ min ⁻¹ ; graue Dreiecke: 20 LN H ₂ min ⁻¹	14
Abbildung 10: (A) Verlauf der gemessenen H ₂ -Konzentration über die Zeit für die 3-fache Bestimmung des Zentralpunktes mit einem Wasserstoffvolumenstrom von 10,5 LN min ⁻¹ bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 67,5 L min ⁻¹ . (B) Ermittlung des k _L a-Werts anhand der Auftragung der logarithmierten H ₂ -Konzentration für den anfänglich näherungsweise linearen Anstiegsbereich.	15
Abbildung 11: (A) Verlauf der gemessenen H ₂ -Konzentration über die Zeit für verschiedene Wasserstoffvolumenströme bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 85 L min ⁻¹ . (B) Ermittlung des k _L a-Werts anhand der Auftragung der logarithmierten H ₂ -Konzentration für den anfänglich näherungsweise linearen Anstiegsbereich. Blaue Kreise: 1 LN H ₂ min ⁻¹ ; graue Rauten: 5 LN H ₂ min ⁻¹ ; grüne Dreiecke: 20 LN H ₂ min ⁻¹	16
Abbildung 12: Gegenüberstellung der im stationären Zustand gemessenen maximal erreichten H ₂ -Konzentration (Elektrode vs. GC) und dem jeweils aus der Anfangssteigung ermittelten k _L a (in min ⁻¹).	17
Abbildung 13: (A) Schematische Darstellung des Konzeptes der stufenweisen Modellierung eines Säulenreaktors und (B) Massenbilanzgleichung für die flüssige Phase ohne Berücksichtigung eines Reaktionsterms im Gleichstrombetrieb, bei dem Gas und Flüssigkeit in dieselbe Richtung strömen (vgl. Heinzle et al. 2021, Kapitel 5.4.1).....	17
Abbildung 14: Schematische Darstellung zur stufenweisen Modellierung des Begasungs-Reaktors mit reinem Wasserstoffeintrag und Flüssigkeitsführung im Gegenstrom.	18
Abbildung 15: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit F _{liq} = 50 L min ⁻¹ und F _{H₂} = 1 LN min ⁻¹ . Der k _L a wurde als einziger Anpassungsparameter verwendet, um den modellierten Kurvenverlauf an die mit der H ₂ -Elektrode an Messposition 1 gemessene Konzentration anzupassen. Der k _L a(fitted) ergab sich zu 0,0398 min ⁻¹	19
Abbildung 16: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit F _{liq} = 50 L min ⁻¹ und F _{H₂} = 20 LN min ⁻¹ . Der k _L a(fitted) ergab sich zu 0,108 min ⁻¹	20

Abbildung 17: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit $F_{liq} = 85 \text{ L min}^{-1}$ und $F_{H_2} = 1 \text{ LN min}^{-1}$. Der $k_{La}(\text{fitted})$ ergab sich zu $0,0413 \text{ min}^{-1}$	20
Abbildung 18: Kurvenanpassung für die Prozesskombination mit $F_{liq} = 85 \text{ L min}^{-1}$ und $F_{H_2} = 20 \text{ LN min}^{-1}$. Der $k_{La}(\text{fitted})$ ergab sich zu $0,192 \text{ min}^{-1}$	21
Abbildung 19: Auswertung des statistischen Versuchsplans für die Zielgrößen (A) H_2 -Konzentration im stationären Betriebszustand, (B) $k_{La}(\text{slope})$ ermittelt aus der Anfangssteigung und (C) $k_{La}(\text{fitted})$ ermittelt durch Kurvenanpassung an den vollständigen Messverlauf.....	23
Abbildung 20: Empirische Vorhersagefunktion für $k_{La}(\text{fitted})$ in Abhängigkeit der Betriebsparameter $F(\text{liq})$ und $F(H_2)$	24
Abbildung 21: Doppeltlogarithmische Auftragung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten $k_{La}(\text{fitted})$ (in s^{-1}) über die Gasleerrohrgeschwindigkeit v_G (in $m s^{-1}$). Zur Datenpunktbenennung siehe Tabelle 5.	24
Abbildung 22: Volumenbezogene Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Gasleerrohrgeschwindigkeit für das Stoffsystem Wasser – O_2 (Luft) (nach Deckwer 1985, zitiert aus Kraume 2020) ⁹ . Die Zahl 0,002 ist eine Korrektur der Achsenbeschriftung.	25
Abbildung 23: Abhängigkeit der Gasvolumenströme vom Umsatz η bei Eintrag der Eduktgase im stöchiometrischen Verhältnis von $H_2:CO_2$ von 4 (gelbe Diamanten – Gesamtgasvolumenstrom; blaue Kreise – Wasserstoffvolumenstrom; orangene Quadrate – Kohlendioxidvolumenstrom; graue Dreiecke – Methanvolumenstrom). (A) Darstellung in Form relativer Gasvolumenströme und (B) Darstellung am Beispiel des absoluten Eintrages für Wasserstoff mit 4 LN min^{-1} und Kohlendioxid mit 1 LN min^{-1}	28
Abbildung 24: Abhängigkeit der Gaszusammensetzung vom Umsatz η für den Eintrag eines stöchiometrischen Verhältnisses von $H_2:CO_2$ von 4.....	29
Abbildung 25: Relativ zum eingetragenen Gesamtgasvolumenstrom ($F(H_2, \text{in}) + F(CO_2, \text{in})$) abgeschätzter Produktgasvolumenstrom am Kopf des Begasungs-Reaktors in Abhängigkeit des gemessenen Wasserstoffanteils für eine Verhältnis von $H_2:CO_2$ von 4.	29
Abbildung 26: Eingetragene Volumenströme für Wasserstoff (blaue Dreiecke), Kohlendioxid (orangene Dreiecke) und das sich ergebende Verhältnis R für $H_2:CO_2$ (graue Quadrate).....	30
Abbildung 27: Magnetisch-induktiv gemessener Flüssigkeitsvolumenstrom für den Zeitraum seit Installation nach 205 d Betrieb mit ex-situ Methanisierung. Im Zeitfenster von 220 d bis 245 d wurde die Anlage mit einer kleinen Exzentrerschneckenpumpe betrieben. Davor und danach erfolgte der Betrieb mit einer Magnetkreislumpumpe. Im Zeitraum zwischen 265 d und 283 d wurde die Anlage mit Magnetkreislumpumpe auf einem Flüssigkeitsvolumenstrom in der Zirkulation über die Säulen von 20 bis 30 L min^{-1} betrieben.....	31
Abbildung 28: Gaszusammensetzung am Kopf des Begasungs-Reaktors (BG) und Entgasungs-Reaktor (EG) zusammen mit den eingetragenen Gasbeladungen für CO_2 und H_2	31
Abbildung 29: Darstellung des eingetragenen Wasserstoffvolumenstroms (grüne Dreiecke, $F(H_2)$ in LN min^{-1}) zusammen mit dem am Kopf des Begasungs-Reaktors gemessenen Wasserstoffanteil (rote Kreise, in Vol.%) und dem aus dem Wasserstoff-Anteil abgeschätzten k_{La} für H_2 (blaue Diamanten, in min^{-1}).	32
Abbildung 30: Schema zur Untersuchung der Entgasungseffizienz an der Gegenstromblasensäule zur biologischen Methanisierung (links) und dem Versuchsaufbau im Labor (rechts).....	33
Abbildung 31: Labor-Versuchsaufbau zur Untersuchung der Entgasungseffizienz verschiedener Entgaser-Geometrien.	34
Abbildung 32: Übersicht einer Auswahl untersuchter Entgaser-Geometrien.	35
Abbildung 33: Screenshot der statistischen Versuchsplantabelle aus JMP® zur Untersuchung des Einflusses von Flüssigkeitsvolumenstrom $F(\text{liq})$ und Flüssigkeitsabstand H auf die Entgasung an der Krone.	36

Abbildung 34: Auswertung der Untersuchungen zur Krone als Entgasungsgeometrie für (A) Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration und (B) den ausgetragenen Sauerstoffmassenstrom.....	36
Abbildung 35: Screenshot der D-optimaler Versuchsplan aus JMP® zur Untersuchung der Entgasungseffizienz einer konischen Reduktion mit darüber angeordneter Prallplatte inklusive Ergebnisspalten für die Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration, den ausgetragenen Sauerstoffmassenstrom und den gemessenen Druckverlust.....	37
Abbildung 36: Auswertung der Untersuchungen zur konischen Reduktion mit Prallplatte als Entgasungsgeometrie für (A) Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration, (B) den ausgetragenen Sauerstoffmassenstrom und (C) den Druckverlust. (D) zeigt die Vorhersagediagramm für die drei Zielgrößen in Abhängigkeit von den drei Einflussgrößen.....	38
Abbildung 37: Vorhersageanalyse für (A) Flüssigkeitsvolumenstrom auf 55 L min ⁻¹ und (B) Flüssigkeitsvolumenstrom auf 75 L min ⁻¹	39
Abbildung 38: Vergleich unterschiedlicher Entgaser-Geometrien bzgl. der Zielgrößen der Sauerstoffkonzentrationsabnahme $\Delta c(O_2)$, des ausgetragenen Sauerstoffmassenstroms $m(\dot{O}_2)$ und des Druckverlustes. Verglichen wurde für einen Flüssigkeitsvolumenstrom von etwa 75 L min ⁻¹ und einen Flüssigkeitsabstand von etwa 30 cm (außer bei Disc & Donuts 8 cm und Schwanenhals 18 cm).	40
Abbildung 39: Anheben der Kolonne zur Montage der neuen modifizierten Reaktorauflegeplatten mit vergrößertem Auslassdurchmesser zum Einbau der größeren Pumpe.	41
Abbildung 40: Montage der vergrößerten, selbstansaugenden Pumpe.....	41
Abbildung 41: Quartalsweise potenzielle Betriebsstunden eines Elektrolyseurs in den Jahren 2024 und 2025 bei durchschnittlichen Strompreisgrenzen von 25, 30 und 35 €/MWh (Day-Ahead, DE/LU). Die Durchschnitte und Grenzen wurden quartalsweise ermittelt aus den vom ISE Freiburg veröffentlichten Daten	43

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Formelzeichen, Bedeutung und verwendete Einheiten zur Berechnung der Gelöstgaskonzentration.	7
Tabelle 2: Henry-Koeffizienten bei 25 °C (Goedecke, Ralf, 2006, Fluidverfahrenstechnik).....	8
Tabelle 3: Berechnete mittlere Methankonzentration in der Flüssigkeit in mg/L ausgehend von der Bestimmung der Gaszusammensetzung in der Gasphase. Es wurden sieben unabhängige Messungen durchgeführt.....	8
Tabelle 4: Vergleich zwischen gemessenen H ₂ -Konzentrationen mittels GC und H ₂ -Elektrode.....	10
Tabelle 5: Versuchsplantabelle mit Messergebnissen zur mittels H ₂ -Elektrode an Messposition 1 gemessenen H ₂ -Konzentration im stationären Zustand (c(H ₂ stat, MP1, Elektrode) und den mittels Anfangssteigung (k _{La} (slope)) bzw. Kurvenanpassung (k _{La} (fitted)) ermittelten k _{La} -Werte für den Stoffübergang von Wasserstoff in der Gegenstromblasensäule.	21
Tabelle 6: Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten k _{La} für ausgewählte stabile Prozesszeitfenster während der biologischen es-situ Methanisierung in der Gegenstromblasensäule.....	33
Tabelle 7: Übersicht der betrachteten Szenarien und resultierender Budgetrest (10 Jahre, ohne Zins).Wichtig: zur Berechnung der Erlöse aus der THG-Quote wurde konservativ eine TTW -Bilanz angesetzt, für die wesentlich komplexere WTW-Bilanz ergäben sich deutlich höhere Erlöse (siehe Text)	44
Tabelle 8: Systematischer Vergleich verschiedener technischer Konzepte zur biologischen Methanisierung	47