

# Seminararbeit

am

Fachgebiet für Kreislaufwirtschaft

Prof. Dr. Christian Abendroth

Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg

Fakultät für Umwelt und Naturwissenschaften

Institut für Umweltwissenschaften und Umwelttechnik

## **Einflussparameter und Marktrelevanz des *Ex-Situ Power-to-Gas* Verfahrens**

Eingereicht von:

Däumer, Josefin Katrin

Betreut von:

Prof. Dr. Abendroth, Christian

Cottbus, 07.06.2023

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Inhaltsverzeichnis</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>Abstrakt</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>1. Einleitung</b> .....   | <b>2</b>  |
| <b>2. Material und Methoden</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>3. Bibliografische Analyse</b> .....                                      | <b>4</b>  |
| <b>4. Beeinflussung des <i>ex-situ</i> Verfahrens</b> .....                  | <b>5</b>  |
| 4.1 Methanogenen Archaeen.....   | 5         |
| 4.2 Nährstoffverbrauch und Feuchtigkeit des Biofilms.....                    | 6         |
| 4.3 Zufuhr von CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> .....                      | 7         |
| 4.4 Temperaturabhängigkeit .....   | 8         |
| <b>5. Kombination aus <i>ex-situ</i> und <i>in-situ</i> Verfahrens</b> ..... | <b>8</b>  |
| <b>6. Anwendung und Wirtschaftlichkeit</b> .....                             | <b>9</b>  |
| <b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....                                 | <b>10</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b> .....  | <b>I</b>  |

## Abstrakt

In den letzten Jahren hat in der Forschung und Wirtschaft die mikrobielle Biogasproduktion großes Interesse geweckt. Mit diesem Konzept könnte die Versorgung mit erneuerbarer Energie in Zeiten geringerer Energieerzeugung gewährleistet und zusätzlich die Umwelt geschont werden. Bei der *Power-to-Gas* Technologie wird überschüssige elektrische Energie für die Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse verwendet. Anschließend werden Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid mithilfe von hydrogenotrophen methanogenen Archaeen zu Methan (CH<sub>4</sub>) umgewandelt. Bei ausreichender Qualität (>97%) könnte dieses ins nationale Erdgasnetz eingespeist werden. Dieses Verfahren kann durch die direkte Zugabe von H<sub>2</sub> in einem Fermenter (*in-situ*) oder extern in einem separaten Biogasreaktor (*ex-situ*) stattfinden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die jüngsten Forschungsergebnisse in Bezug auf das *ex-situ* Verfahren analysiert und zusammengetragen. Genauer wurde die Beeinflussung der Prozessvariablen sowie optimale Reaktionsbedingungen diskutiert. Zusätzlich zum eigentlichen Ablauf des *ex-situ* Prozesses wird am Ende der Arbeit die Wirtschaftlichkeit erörtert. Die Ergebnisse belegen, dass die *ex-situ* Biomethanisierung eine Produktgasqualität von mehr als 95% erreichen kann. Dafür müssen die Prozessvariablen jedoch optimal eingestellt werden. Gut geeignet wäre z.B. eine mit *Methanobacterium* angereicherte Mischkultur mit einem pH-Wert im Bereich von 7,1 bis 8,5. Weiterhin erläutern viele Studien, dass eine ausreichende Nährstoffversorgung, 5 bar Betriebsdruck und eine Umgebungstemperatur von 35 °C bis 55°C optimale Betriebsbedingungen darstellen. Aus wirtschaftlicher Sicht ist Biomethan nach aktuellem Stand der Technik preisintensiver als herkömmliche Methanquellen. Jedoch könnten unter Berücksichtigung umweltschonender Effekte, Klimaschutz sowie dem Vertrieb von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten die Kosten ausgeglichen und ein niedrigeres Preisniveau erreicht werden.

Zusammenfassend stellt *Power-to-Gas* eine vielversprechende Zukunftstechnologie dar, welche die Möglichkeit auf eine umweltfreundliche und nahezu CO<sub>2</sub>-neutrale Biomethanproduktion unter Verwendung überschüssiger Energie eröffnet.

## 1. Einleitung

Aufgrund der schrittweise erfolgenden Energiewende wird der *Power-to-Gas* (P2G) Ansatz (Energie zu Gas) in Forschung und Industrie zunehmend relevant. Bereits in mehreren Bundesländern wird die Technik der Umwandlung von erneuerbarer Energie in synthetisches Erdgas eingesetzt, wobei die Erzeugung von synthetischem Erdgas bzw. Methan auch *Power-to-Methan* bezeichnet wird. (DVGW e.V., 2022)

Grundsätzlich wird bei diesem Verfahren Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) sowie elektrolytisch erzeugter Wasserstoff (H<sub>2</sub>) in regeneratives Methan (CH<sub>4</sub>) umgewandelt, welches ab einer Gasqualität von >85% Methananteil als niederkalorische L-Erdgas bezeichnet wird. (Bekkering *et al.*, 2019) Allgemein kann der Prozess auf chemischem oder biologischem Wege geschehen, wobei im letzteren Fall Mikroorganismen (sogenannte hydrogenotrophe methanogene Archaeen) eingesetzt werden, um die Umwandlung durchzuführen. (Bekkering *et al.*, 2019; Voelklein *et al.*, 2019) Dabei beruht die Umwandlung auf einer exothermen, chemischen Reaktion:  $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  mit  $\Delta H = -164 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$  (bei 298K) (Rönsch *et al.*, 2016).

Weiterhin kann man die biologische Methanbildung grundlegend in zwei Herstellungsarten unterteilen: in die *in-situ* und *ex-situ* Methanisierung. Die *in-situ* Variante wird durch die direkte Zugabe von H<sub>2</sub> zum Fermenter einer Biogasanlage gekennzeichnet. (Bekkering *et al.*, 2019) Folglich kann durch den gezielten Einsatz von Archaeen Biogas mit einer Konzentration von über >95% erreicht werden. (Peillex *et al.*, 1990) Dem gegenüberstehend wird beim *ex-situ* Verfahren das Biogas, oder auch nur CO<sub>2</sub>, in einem gesonderten Reaktor mit H<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht (Bekkering *et al.*, 2019; Vo *et al.*, 2018). Für die Biogasherstellung nach dem P2G Verfahren werden somit CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, essenzielle Nährstoffe, hydrogenothropen Methanogene und vorteilhafte Reaktionsbedingungen benötigt (Voelklein *et al.*, 2019). Dabei ermöglicht die Verwendung des *ex-situ* Verfahrens eine bessere Steuerung und Optimierung des Prozesses, da die Parameter gezielt beobachtbar und anpassbar sind. Obwohl die Entwicklung der P2G-Technik vielversprechend ist, sind weitere Optimierungsschritte notwendig. Dies betrifft insbesondere die Stabilität des Prozesses, die Gasqualität, die Minimierung des technischen Aufwands und Regelbarkeit. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Überblick über Einflussfaktoren der Methanisierung mithilfe des *ex-situ* Verfahrens zu geben. Dabei soll genauer auf die einzelnen Parameter eingegangen werden. Abschließend werden mögliche Anwendungen und Einsatzmöglichkeiten erörtert.

## 2. Material und Methoden

Auf unterschiedliche Weise und mit unterschiedlichen Zielen beschäftigen sich viele Autoren mit der Herstellung von Biogas und Biogastechnologien. Im vorliegenden Artikel fand eine Eingrenzung auf das P2M Themengebiet statt, wobei mit Hilfe einer systematischen Literaturrecherche ein Überblick über aktuelle Ergebnisse mit dem Fokus auf das *ex-situ* Verfahren angestrebt war. Das Vorgehen der hierbei erfolgten Literaturanalyse ist dargestellt in Abbildung 1.

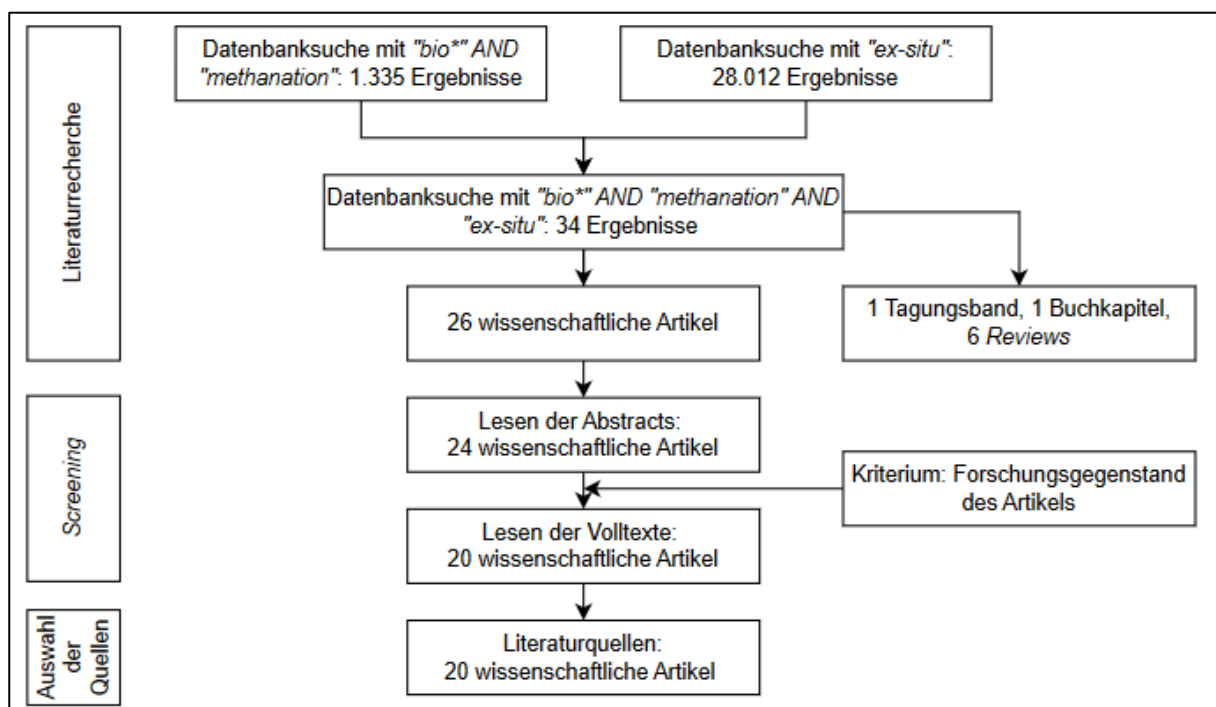


Abbildung 1: Ablauf der Recherche und Auswahl der Literaturquellen.

Als Datenbank diente das *Web of Science* mit der ergänzenden Einstellung, alle in *Web of Science* integrierten Datenbanken „*all databases*“ zu durchsuchen. Die Spezifikation „*Topic*“ und die Suchbegriffe „*bio*“ und „*methanation*“ führte im Ergebnis zu 1.335 Artikeln (Stand: November 2022). Im Anschluss wurde dieser Datensatz mit dem zusätzlichen Suchkriterium „*ex-situ*“ eingänzt (siehe Abb. 1), so dass sich am Ende 34 wissenschaftliche Quellen ergaben. Auf Basis der bibliographischen Analyse erkennt man, dass die Quellen sich aus 26 Artikeln, einem Tagungsband, einem Buchkapitel und sechs *Reviews* zusammensetzen (siehe Abbildung 2b). Zu Beginn wurde sich auf die Analyse der 26 Forschungsartikel beschränkt. Im ersten Schritt wurden die Abstrakte gelesen und bereits zwei Artikel ausgeschlossen. Die ausgeschlossenen Quellen thematisierten einen zu breit gefächerten Forschungsbereich, was den Rahmen dieses *Reviews* gesprengt hätte.

Anschließend wurden die Volltexte anhand der Ähnlichkeit des Forschungsgegenstandes analysiert und gegliedert, wodurch weitere vier Artikel entfernt wurden. Letztendlich verblieben 20 Forschungsartikel als inhaltliche Grundlage für die vorliegende Arbeit.

### 3. Bibliografische Analyse

In den letzten Jahren hat das Verständnis für erneuerbare Energien und Energiespeicherung erheblich zugenommen und die Forschung mit vielen neuen Fragestellungen beeinflusst. Auch die Thematik der Biomethanisierung und *ex-situ* Verfahren ist noch ein sehr junger Forschungsschwerpunkt. In Abbildung 2 sind die Ergebnisse der Suchkriterien „*bio*“ AND „*methanation*“ AND „*ex-situ*“ dargestellt und nach bibliografischen Kriterien aufgeschlüsselt.

Insgesamt ergaben sich bei der Suche 36 Quellen. Diese wurden im ersten Schritt (siehe Abbildung 2a) zeitlich gegliedert. Hierfür wurden die Quellen nach Anzahl pro Jahr eingeordnet, wodurch deutlich wird, dass es sich um ein junges Forschungsgebiet handelt. Erst seit 2015 gibt es Forschungsartikel, welche die Thematik untersuchen.

Anschließend wurden die Quellen auf verschiedene Publikationstypen aufgeteilt (Abbildung 2b). Hierbei stach der hohe Anteil an Forschungsartikeln hervor, was für die Neuartigkeit des Bereiches spricht. Auffallend ist, dass, trotz des jungen Themas, viele *Reviews* veröffentlicht wurden. Unter der Annahme, dass neuen Erkenntnisse vorwiegend durch wissenschaftliche Artikel (bzw. *research articles*) veröffentlicht werden, stellt Abbildung 2c ausschließlich Anzahl an Forschungsartikeln im Zeitverlauf seit 2015 dar. *Reviews*, Tagungsbände und Buchkapitel wurden gezielt aus der Suche ausgeschlossen. Im Ergebnis zeigte das Jahr 2021 den größten Forschungsausgang.

Abschließend wird durch die Abbildung 2d die Anzahl der Forschungsartikel pro Journal verdeutlicht. Grundlegend ist eine hohe Vielfalt an Journalen vertreten, jedoch stechen zwei Journale besonders hervor: *Bioresource Technology Journal* und *Applied Energy*.

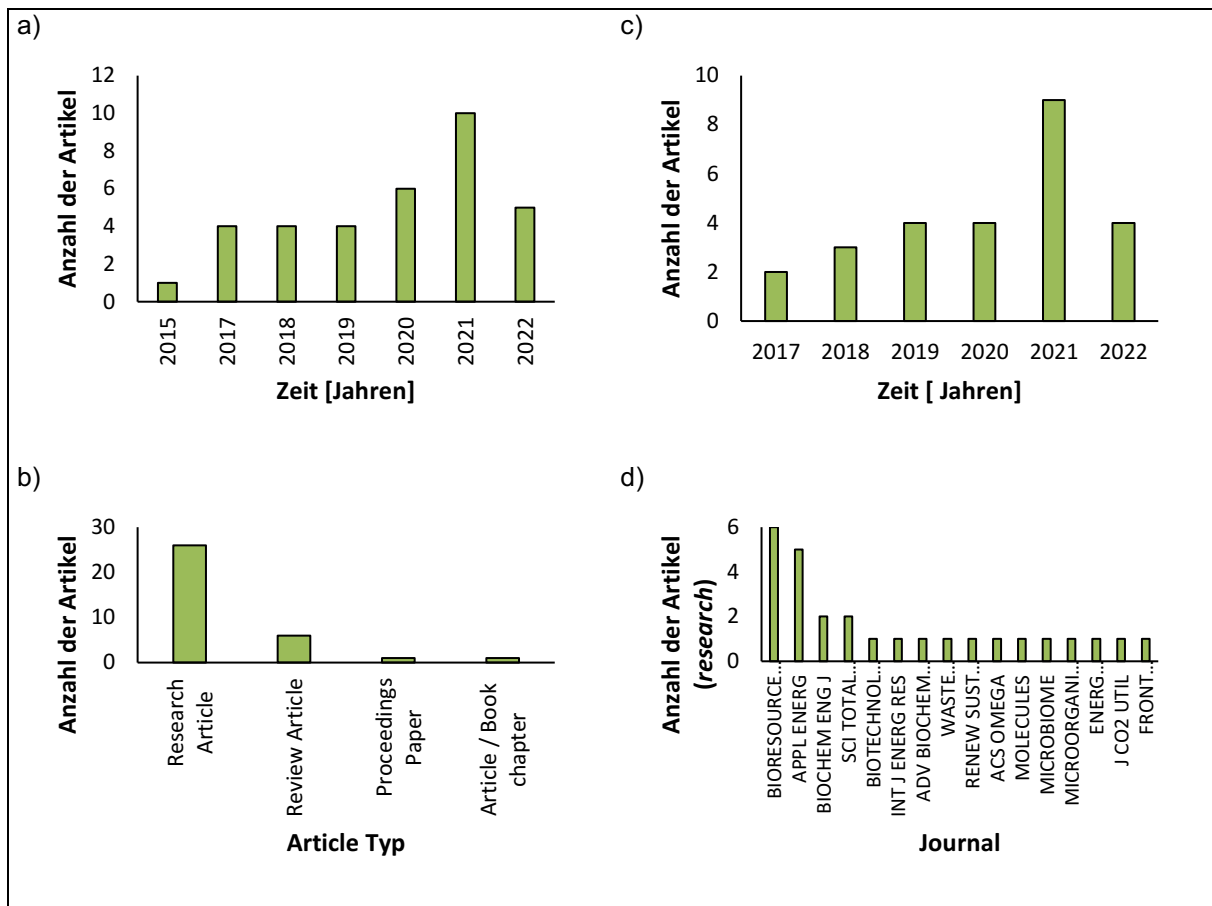


Abbildung 2: Ergebnisse der systematischen *Web of Science* Suche mit den Suchbegriffen „*bio\* methanation AND ex-situ*“. (a) Anzahl der wissenschaftlichen Artikel, *Reviews*, Buchkapitel und Tagungsbände pro Jahr seit 2015. (b) Anzahl der Artikel pro Kategorie. (c) Anzahl wissenschaftlicher Artikel pro Jahr seit 2015. (d) Anzahl wissenschaftlicher Artikel pro Journal.

## 4. Beeinflussung des *ex-situ* Verfahrens

Die Energieabhängigkeit betrifft Länder auf der ganzen Welt. Es wird verlangt, die regenerative Energieproduktion zu erhöhen, um damit der globalen Klimaerwärmung entgegenzuwirken. Nicht selten kommt es vor, dass die Energieproduktionen und Energiebedarf nicht übereinstimmen. Mithilfe der Biomethanisierung und der anaeroben Vergärung könnte diesem Problem entgegenwirkt werden. Wie bereits in manchen Pilotprojekten demonstriert, eignet sich überschüssige Energie zur Herstellung von H<sub>2</sub>. Erzeugtes H<sub>2</sub> kann zusammen mit CO<sub>2</sub> durch z.B. das *ex-situ* Verfahren in Methan umgewandelt und gespeichert werden. (Rafrafi *et al.*, 2020). Im folgenden Abschnitt wird die Beeinflussung verschiedener Komponenten dieses Verfahrens genauer beschrieben. Dabei wird näher auf die Mikroorganismen, die Betriebsparameter (pH-Wert, Temperatur, ...) und die verschiedenen Reaktorsysteme eingegangen.

### 4.1 Methanogenen Archaeen

Der Biogasaufbereitungsprozess beruht auf dem Einsatz einer biologischen Mischkultur mit verschiedenen Mikroorganismen, welche für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung verantwortlich sind (De Bernardini *et al.*, 2022). In der Literatur wird dabei oft von der Gattung *Methanobacterium*

gesprochen, was jedoch auf einer historischen Namensgebung beruht. Grundsätzlich ist die mikrobiologische Methanisierung ein Prozess der anaeroben, methanogenen Archaeen. (Logrono *et al.*, 2020)

Studien bewiesen, dass durch die *ex-situ* Biomethanisierung eine Methanqualität > 97% CH<sub>4</sub> erreichbar ist. Als methanogene Schlüsselspieler wurden hierbei die hydrogenotrophen Gattungen *Methanoculleus* und *Methanobacterium* beschrieben (Logrono *et al.*, 2020). Zusätzlich wurde gezeigt, dass mikrobielle Mischkulturen bei einem Anteil von 50%-60% *Methanobacterium* sowie einem pH-Wert von 7,1 bis 8,5 hohe Robustheit zeigen (Laguillaumie *et al.*, 2022; Voelklein *et al.*, 2019; Guneratnam *et al.*, 2017). Guneratnam *et al.* (2017) kamen zu der Feststellung, dass sich die Animpfkultur des Methanisierungsprozesses (Mischkultur) nach mehreren Generationszyklen zu einer hoch spezialisierten und mit hydrogenotrophen Methanbildnern angereicherten Kultur entwickelt. Trotz dieser Spezialisierung zeigen entsprechende Kulturen weiterhin eine hohe Biodiversität. In einer Studie mit 134 Proben wurde herausgefunden, dass der methanogene Biofilm, der sich im Reaktor bildet, aus 59 verschiedenen Arten von Bakterien und Archaeen besteht. Dabei dominieren fünf Arten, die mehr als 70% des Biofilms ausmachen. Die am häufigsten vorkommende Art (~ 67% der gesamten Proben) war hierbei *Limnochordia sp. GSMM975*. (De Bernardini *et al.*, 2022) Autoren deuten an, dass die Erforschung von P2G-Biofilmen noch nicht abgeschlossen und weitere Untersuchungen der hydrogenotrophen Gemeinschaft erforderlich sind.

## 4.2 Nährstoffverbrauch und Feuchtigkeit des Biofilms

Für einen stabilen und langfristigen Methanisierungsprozess mithilfe eines Biofilms, der die Technologie der hydrogenotrophen Methanogenen benutzt, ist die Versorgung mit Nährstoffen unabdingbar. Ashraf *et al.* (2021) belegten in ihrer Studie, dass Ammonium und Eisen zu den essenziellen Nährstoffen gehören. Diese Stoffe müssen für eine optimale Methanbildungsrate (MTR) mit einer erforderlichen Mindestkonzentration von 0,3 g/L Ammonium bzw. 1,5 mg/L Eisen, kontinuierlich überwacht und ergänzt werden (Ashraf *et al.*, 2021). Als mögliche Nährstoffquelle untersuchten Sekoai *et al.* (2022) den Einsatz von Kuhmist sowie die organische Fraktion fester Siedlungsabfälle (OFSMW). Die heterogene Abfallzusammensetzung und das damit verbundene Nährstoffgleichgewicht unterstützte den Methanisierungsprozess (Sekoai *et al.*, 2022), was beide Nährstoffquellen als vielversprechende Supplemente qualifiziert. Bei der Zugabe von Nährstoffen verfolgen unterschiedliche Autoren verschiedene Strategien. Ashraf *et al.* (2021) erläutert z.B. ein Flutungs-/Spülverfahren, bei dem das Nährmedium mit einer hohen Durchflussrate von 400 ml/min für drei Minuten in den Reaktor eingespeist wurde. Eine weitere Methode zur Versorgung des Biofilms mit dem Nährmedium bietet die Berieselung. Dabei wird das Nährmedium kontinuierlich bzw. diskontinuierlich von der Oberseite des Reaktors über die Füllkörper abgegeben. (Ashraf *et al.*, 2021) Die regelmäßige Nährstoffversorgung über die Befeuchtung unterstützt auch eine weitere Autorengruppe in einer anderen Studie. Diese kam zu dem Ergebnis, dass die Produktivität des Biofilms durch regelmäßige Befeuchtung erhöht wird (Jensen *et al.*, 2019).

### 4.3 Zufuhr von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>

Das *ex-situ* Verfahren beruht auf der Zufuhr von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> aus externen Quellen (Voelklein *et al.*, 2019). Während CO<sub>2</sub> in größeren Mengen vorhanden ist und schnell gewonnen werden kann, muss H<sub>2</sub> durch verschiedene, aufwändige Verfahren (wie z.B. durch die Elektrolyse) erzeugt werden. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welche Auswirkungen eine unregelmäßige bzw. komplett ausbleibende Gaszufuhr auf den Methanisierungsprozess hat. Aufgrund des Mangels an Forschungsergebnissen im Bereich der Biogasherstellung mithilfe des *ex-situ* Verfahrens, konnten nur vier Autoren ausfindig gemacht werden, die sich näher mit einer unregelmäßigen Gaszufuhr beschäftigen. Ein weiterer Autor untersuchte die Auswirkungen einer Hungersperiode. Wu *et al.* (2021) beschäftigt sich übergreifend mit beiden Themen. Voelklein *et al.* (2019) und Wu *et al.* (2021) untersuchten beide einen *ex-situ* Reaktor unter Berücksichtigung verschiedener Prozessvariablen. Bei Voelklein *et al.* (2019) wurde ein Reaktorsystem aufgebaut, was im ersten Schritt einer diskontinuierlichen Gaszufuhr ausgesetzt war und anschließend eine kontinuierliche Gasinjektion unterzogen wurde. In diesem System zirkulierte das Gas kontinuierlich durch den Reaktor. Dies führte im mikrobiell besiedelten Festbett während eines 24-stündigen Chargenzeitraums zu einem Massetransfer von 4L Gas pro min durch den Reaktor (Voelklein *et al.*, 2019). Beide Autoren erkannten, dass bei der Änderung der Gaszufuhr die Systeme innerhalb von 24h mit sinkender oder steigender Methankonzentration im Abgas reagierten (Wu *et al.*, 2021, Voelklein *et al.*, 2019). Bei der intermittierenden Gaszufuhr kam Voelklein *et al.* (2019) zu dem Ergebnis, dass ab einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von weniger als 9% die Umwandlungsrate stark abnimmt. Jedoch konnte bei der *ex-situ* Methanisierung mit Gasrezirkulation über 24 Stunden Methankonzentrationen von 96% und eine Produktionsrate von 3,7 L CH<sub>4</sub> pro Liter Reaktorvolumen pro Tag erreicht werden. Dies führte zusätzlich zu einer steigenden Methanbildungsrate und einer sinkenden Umwandlungseffizienz. (Voelklein *et al.*, 2019) Wu *et al.* (2021) bestätigt das Ergebnis und kommt bei einer zeitweilig ausgesetzten Gaszufuhr auf eine um 21,6 % geminderte Gasumwandlungseffizienz.

In einem zweiten Versuchsaufbau untersuchte Voelklein *et al.* (2019) eine kontinuierliche Zugabe von Gasen, besonders H<sub>2</sub>. Die Studie bewies, dass die kontinuierliche Einspeisung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> bei hohen Beladungsraten mit einer niedrigeren Endmethankonzentrationen im Abgas in Verbindung steht. So erzielte Voelklein *et al.* (2019) das Ergebnis, dass eine Gaseinspeisung von 14,7 L H<sub>2</sub> pro Liter Reaktorvolumen zu einer Gasumwandlungsrate 78% führte. Bei einer weiteren Beladungsrate von 73,3 L H<sub>2</sub> pro Liter Reaktorvolumen wurde eine Gasumwandlungsrate von 49% erzielt. Auch die Zugabe von Methan zum H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Ausgangsgemisch führte zu einer Reduktion der Gasumwandlungsrate. Diese führt dazu, dass die gezielte Vermischung von Biogas (Methan) aus Biogasanlagen mit einem Gasgemisch aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu einer verminderten Umwandlungseffizienz führt. Eine Erklärung ist, dass Methan im zugeführten Gasgemisch den Wasserstoffpartialdruck und somit den Gehalt an Wasserstoff in der gelösten Phase senkt. Laut der Daten der Studie von Voelklein *et al.* (2019) sank der Umwandlungsgrad von 78% mit keinem Methan im Einsatzgas auf 62% unter Verwendung von 70%tigem Biogas. (Voelklein *et al.*, 2019) Weitere Ergebnisse zeigen, dass eine zusätzliche H<sub>2</sub>-Zugabe zum *in-situ* Verfahren die CH<sub>4</sub>-Ausbeute steigert. Das Verhältnis von H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> von 2:1 führte zu einer stabilen Reaktorleistung, während ein 4:1-Verhältnis zu einer hohen Akkumulation von flüchtigen Fettsäuren führte. (Whaid *et al.*, 2021; Jing Zhao *et al.*, 2021)



Weiterführend untersuchten Wu *et al.* (2021) und Braga Nan *et al.* (2022) die Robustheit des Methanisierungsprozesses gegenüber Hungersperioden, d.h. einen Ausfall der Gaszufuhr. Dabei zeigen die Ergebnisse von Wu *et al.* (2021), dass eine Erholung des Prozesses möglich ist, sobald eine regelmäßige Zufuhr wieder hergestellt wird. Braga Nan *et al.* (2022) kommen ebenfalls zu diesem Ergebnis, wobei sie genauer erläutert, dass eine einwöchige Hungerperiode keinen signifikanten Einfluss auf den Methanertrag und die Produktivität hat. Eine vierwöchige Pause hingegen zeigte einen negativen Einfluss. Erstaunlicherweise können sich sowohl *ex-situ* als auch *in-situ* Prozesse bereits nach einer Woche vollständig erholen. Als Begründung für die wiederkehrende Leistungserzeugung nennt Braga Nan *et al.* (2022) die Bildung von *Methanobacterium sp.* aus *Methanoculleus sp.* nach erneuter einwöchiger Betriebszeit. Dadurch kann eine vollständige Methanerzeugungsleistung wieder hergestellt werden. (Braga Nan *et al.*, 2022)

#### 4.4 Temperaturabhängigkeit

Die Temperatur ist eine bedeutende Prozessvariable. Unter den gesichteten Quellen gibt es zwei Forschungsartikel, welche sich mit der optimalen Betriebstemperatur beschäftigen. Beide Quellen kommen zu dem Ergebnis, dass sich ein Anstieg der Temperatur positiv auf die Produktionsrate auswirkt. (Guneratnam *et al.*, 2017; Fiqeac *et al.*, 2020).

Guneratnam *et al.* untersuchten bereits 2017 in zwei verschiedenen Reaktoren mit Mischkulturen den Einfluss der Temperatur auf die Effizienz. Sie kamen zu der Erkenntnis, dass bei 65°C ein Methangehalt von über 90% erreichbar ist, was bei einem Vergleichsversuch bei 55°C nicht der Fall war. (Guneratnam *et al.*, 2017)

Eine weitere Studie von Fiqeac *et al.* (2020) bewies, dass bei steigenden Temperaturen (55°C – 65°C) die CH<sub>4</sub>-Produktionsrate höher ist. Zusätzlich erlangte Fiqeac die Erkenntnis, dass dieser Zusammenhang sehr stark von Zusammensetzung/Herkunft des Inokulums abhängig ist. So kann bei geringeren Temperaturen (ca. 24°C) ein Inokulum mesophilen Ursprungs eine bessere Methanproduktivität aufweisen als ein Inokulum mit thermophilem Ursprung. Dies liegt, laut Fiqeac *et al.*, an dem verbesserten Gastransfer bei niedrigen Temperaturen. Dem entgegenwirkend verringern niedrigen Temperaturen die mikrobiellen Aktivität. Fiqeac *et al.* weisen jedoch auch darauf hin, dass die Instabilität des Systems mit steigender Temperatur zunimmt, was durch die Autoren auf die Dominanz der Gattung *Methanothermobacter sp.* zurückgeführt wurde. (Fiqeac *et al.*, 2020) Interessanterweise empfehlen Guneratnam *et al.* (2017) eine Betriebstemperatur von ca. 65°C und Fiqeac eine von 35°C bis 55°C. Dies zeigt weiteren Forschungsbedarf.

### 5. Kombination aus *ex-situ* und *in-situ* Verfahrens

Weiterführend zur Erforschung der getrennten Verwendungen der *ex-situ* und *in-situ* Verfahren, beschäftigen sich Forscher auch mit der Möglichkeit zur Kombination beider Verfahren (Voelklein *et al.*, 2019). Voelklein *et al.* (2019) schlägt vor, dass auf einen Haupt-*In-situ*-Methanisierungsfermenter (BM-Fermenter) eine *Ex-situ*-Methanisierungseinheit folgt. Letztere erlaubt eine weitere Erhöhung des Methangehalts. (Whaid *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2021) Laut den Forschungsergebnissen von Zhao *et al.* (2021) ist die Kombination beider Technologien

von maßgeblicher Bedeutung. Zhao *et al.* (2021) und Whaid *et al.* (2021) kommen zu den Ergebnissen, dass der Hybrid-Ansatz eine Lösung für den pH-Anstieg während der *in-situ* Biomethanisierung bietet. Begründet wird die mit der Kombination des *in-situ* und *ex-situ* Verfahrens, bei der in der *in-situ* Phase durch den hohen CO<sub>2</sub> Verbrauch der pH-Wert anstieg und die Umwandlungsrate abnahm. Jedoch wird im zweiten Schritt der Umwandlungsprozess im *ex-situ* Reaktor fortgeführt und noch unverbrauchte Substrate umgewandelt. Somit werden durch den Hybrid-Ansatz größere Umsatzraten erzielt. (Whaid *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2021) Zusätzlich wurde bewiesen, dass eine Erhöhung des Betriebsdrucks im z.B. Rieselbettverfahren eine Verbesserung der Löslichkeit der Gase erlaubt. Der erhöhte Druck führt zu kleineren Gasblasen und folglich zu einer erhöhten Kontaktfläche zwischen Bakterien und Gasphase. (Whaid *et al.*, 2021)

Whaid *et al.* (2021) gelangen weiterhin in ihrer Arbeit zu den Ergebnissen, dass sich der pH-Wert bei 8,1 stabilisiert und eine geringere Zugabe von Nährstoffen erforderlich ist (z.B. nur alle 48 h). Weiterhin wurde festgestellt, dass eine höhere CH<sub>4</sub>-Produktion mit *Methanothermobacter* erreicht wurde. Diese ist auch die dominierende archaeale Gemeinschaft im *In-situ*-BM-Reaktor, welche auch im Laufe der Versuchszeit zunahm. (Whaid *et al.*, 2021)

Zusammenfassend kommen alle Autoren zu dem Ergebnis, dass die Hybrid-BM die *In-situ*-BM hinsichtlich der gesamten CH<sub>4</sub>-Produktion und der CH<sub>4</sub>-Ausbeute des Biogases übertrifft und einen stabilen und effizienten Reaktorbetrieb fördert. Die Autoren verweisen darauf, dass weitere Forschung notwendig ist, unter anderem da die Vorhersage der benötigten Volumina noch schwer möglich ist. (Voelklein *et al.*, 2019)

## 6. Anwendung und Wirtschaftlichkeit

Nicht nur die effiziente Herstellung und Einspeisung ins Gasnetz muss weiterhin erforscht werden, sondern auch die ökonomische Effizienz im Vertrieb des Gases spielt eine bedeutende Rolle. Die beschriebenen Verfahren sind noch nicht Stand der Technik und an Demonstrationsanlagen mangelt es. Zukünftig muss jedoch auch die Abnahme des Gases untersucht werden. So beschäftigen sich einige Autoren, neben der Erforschung eines wirksamen Reaktorsystems, auch mit der wirtschaftlichen Seite des Themas. Ein Beispiel ist ein von Miehle *et al.* (2021) beschriebenes Reaktorsystem zur Aufbereitung von Rohbiogas. Sie untersuchten die Eignung von einem *Pseudo-Dead-End*-Membranbiofilmreaktors (MBfR) für die *ex-situ* Biogasaufbereitung unter Verwendung von Biogas als einzige Kohlenstoffquelle. Dabei wird das Ausgangsgas durch Membranen geleitet, auf welcher sich ein Biofilm und eine flüssige Massenphase befindet. Die Ergebnisse belegen, dass durch einen MBfR eine Produktqualität von bis zu 99% Methangehalt erzielt werden kann. Ebenfalls wurde die Kombination aus *in-situ* und *ex-situ* Biogasaufbereitung Methanisierung untersucht und mit positiven Ergebnissen als möglich deklariert. Daraus lässt sich schließen, dass die MBfR-Anwendung vorteilhaft für einen hydrogenotrophen *ex-situ* Betrieb ist. (Miehle *et al.*, 2021)

Ein anderes Forschungsziel setzten sich Burkhard *et al.* (2019), welche ein anaerobes Rieselbettverfahren untersuchten. In einem Langzeitversuch wurde der Einfluss von verschiedenen Parametern, besonders die Druckabhängigkeit, und die kurzfristige bzw. langfristige Abschaltung des Rieselbettreaktors untersucht. Sie kamen zu dem Resultat, dass eine CH<sub>4</sub>-Ausbeute von >95% erreichbar ist. Thapa *et al.* (2022) bestätigten sich ebenfalls mit einem

Rieselbettreaktor (TB-Reaktor) eine hohe CH<sub>4</sub>-Produktionsrate und maximal 98 % Methankonzentration (mit einer 100% H<sub>2</sub>-Nutzung) zu erreichen (Thapa *et al.*, 2022). Zusätzlich, wie schon in vorhergehenden Kapiteln angesprochen, konnte der Reaktor abgeschaltet und ohne Effizienzverlust wieder eingeschaltet werden. (Braga Nan *et al.*, 2022) Dies belegt, dass auch kurzfristig überschüssiger Strom umgewandelt und damit gespeichert werden kann. (Burkhardt *et al.*, 2019)

Im Folgenden soll näher auf die Wirtschaftlichkeit eingegangen werden. Dies verdeutlichen zwei Studien, die die Kosten der Herstellung von Biogas aufgespalten und untersucht haben. Bereits 2018 ermittelte Vo in einer Analyse den Mindestverkaufspreis erneuerbaren Methans. Dieser lag bei 1,43 € pro m<sup>3</sup>, wobei Stromkosten für die Elektrolyse von 0,10 €/kWh und Substratpreise von von 27€/t für Grassilage angenommen wurden. Dem zustimmend beschreibt Bekking *et al.* (2019) ein Jahr später, dass die Kosten für *Power-to-Gas* in Bezug auf Strom- und Unterhaltungskosten immer teuer sein werden. Mit einem Strompreis von 0 € pro kWh für die Elektrolyse und Betriebskosten sowie kostenlosem CO<sub>2</sub> Zugang müsse noch immer mit einem Preis von 0,65 € pro m<sup>3</sup> Produktgas gerechnet werden. (Bekkering *et al.*, 2019) Hinsichtlich der Hauptverursacher für den hohen Preis sind sich die Autoren einig. Beide Autoren betonen, dass vor allem der Energieverbrauch und die Kosten für die Elektrolyse einen erheblichen Einfluss auf den Preis haben. Nach Vo's Berechnungen würde sich bei Halbierung der Stromkosten der neue Verkaufspreis bei 1,00 € pro m<sup>3</sup> einpendeln. (Vo *et al.*, 2018) In den Studien werden ebenfalls andere noch ungelöste Probleme, aber auch Lösungsansätze angesprochen. Erstens ist die intermittierende Versorgung mit Wasserstoff noch nicht in einer wirtschaftlich rentablen Lieferkette aufgebaut (Bekkering *et al.*, 2019). Zweitens ist die direkte Einspeisung ins Gasnetz kosteneffizienter, jedoch müsste dafür das produzierte Biogas die Qualitätsanforderungen der Gasnetzbetreiber erfüllen. (Vo *et al.*, 2018)

Trotz dieser nachteiligen Preiseffekte ist die *P2G*-Technologie ein zukunftsorientiertes Konzept, welches wirtschaftlich sein kann. Dies ergibt sich unter Berücksichtigung umweltschonender Effekte sowie die Möglichkeit der Energiespeicherung. Auch Klimaschutz sowie CO<sub>2</sub>-Zertifikate spielen eine Rolle und können zum Ausgleich entstehender Kosten herangezogen werden. (Bekkering *et al.*, 2019; Vo *et al.*, 2018)

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, publizierte Ergebnisse zur Herstellung von Biogas mithilfe des *ex-situ* Verfahrens zusammenzufassen. Eine systematische Literaturrecherche diente als Grundlage zur Erarbeitung eines Überblicks über beteiligte Prozessparameter, welche das Verfahren maßgeblich beeinflussen. In Bezug auf die Zielsetzung belegen die Ergebnisse, dass die Herstellung von Biogas mithilfe der *Power-to-Gas* Technologie mit vielen Wechselbeziehung einhergeht, aber dennoch eine erfolgreiche Produktion möglich ist. Eine wichtige Einflussgröße ist die taxonomische Zusammensetzung der methanproduzierenden Mischkultur. Hierbei wurde insbesondere *Methanobacterium* (Gattung der *Archaeen*) hervorgehoben. Für einen störungsfreien Betrieb mit entsprechenden Mischkulturen empfehlen Autoren eine konstante Nährstoffzufuhr, einen Betriebsdruck von 5 bar sowie Temperaturen zwischen 35°C und 55°C. Es wurden Literaturhinweise gefunden, welche aufzeigen, dass eine wirtschaftliche Umsetzung des *ex-situ* Verfahrens unter Berücksichtigung von umweltschonenden Effekten, Klimaschutz und CO<sub>2</sub>-Zertifikaten möglich ist. Die dargestellten Ergebnisse rechtfertigen die

Aussage, dass dieses Konzept der Biomethanisierung eine Chance biete, die Lücke zwischen Strombedarf und Stromproduktion zu schließen, um dadurch eine umweltfreundlichere Energieversorgung zu ermöglichen. Wünschenswert wären weitere Studien, die sich mit technischen und wirtschaftlichen Optimierungsmöglichkeiten beschäftigen, um zeitnah einen praxistauglichen Einsatz zu ermöglichen.

## Literaturverzeichnis

**Ashraf M.T**, Yde L., Triolo J.M, Wenzel H. Optimizing the dosing and trickling of nutrient media for thermophilic biomethanation in a biotrickling filter. *Biochemical Engineering Journal*. 2021; 176.

**Braga Nan L**, Trably E, Santa-Catalina G, Bernet N, Delgenes J.P, Escudie R. Microbial community redundancy in biomethanation systems lead to faster recovery of methane production rates after starvation. *Science of the Total Environment*. 2022; 804.

**Bekkering J**, Zwart K, Martinus G, Langerak J, Tideman J, Meij T, Alberts K, Steenis M, Nap J.P. Farm-scale bio-power-to-methane: Comparative analyses of economic and environmental feasibility. *International Journal of Energy Research*. 2020; 44 (3): 2264-2277.

**Burkhardt M**, Jordan I, Heinrich S, Behrens J, Ziesche A, Busch G. Long term and demand-oriented biocatalytic synthesis of highly concentrated methane in a trickle bed reactor. *Applied Energy*. 2019; 240: 818-826.

**De Bernardini N**, Basile A, Zampieri G, Kovalovszki A, De Diego Diaz B, Offer E, Wongfaed N, Angelidaki I, Kougias P.G, Campanaro S, Treu L. Integrating metagenomic binning with flux balance analysis to unravel syntrophies in anaerobic CO<sub>2</sub> methanation. *Microbiom*. 2022; 10 (117).

**Figeac N**, Trably E, Bernet N, Delegenès J.P, Escudié R. Temperature and Inoculum Origin Influence the Performance of Ex-Situ Biological Hydrogen Methanation. *Molecules*. 2021; 25 (23).

**Guneratnam A.J**, Ahern E, FitzGerald J.A., Jackson S.A, Xia A, Dobson A.D.W, Murphy J.D. Study of the performance of a thermophilic biological methanation system. *Bioresource Technology*. 2017; 225: 308-315.

**Jensen M.B**, Strübing D, De Jonge N, Nielsen J.L, Ottosen L.D.M, Koch K, Kofoed M.V.W. Stick or leave – Pushing methanogens to biofilm formation for ex situ biomethanation. *Bioresource Technology*. 2019; 291.

**Laguillaumie L**, Rafrafi Y, Moya-Leclair E, Delagnes D, Dubos S, Spérandio M, Paul E, Dumas C. Stability of ex situ biological methanation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> with a mixed microbial culture in a pilot scale bubble column reactor. *Bioresource Technology*. 2022; 354.

**Logroño W**, Popp D, Kleinstaubler S, Sträuber H, Harms H, Nikolausz M. Microbial Resource Management for Ex Situ Biomethanation of Hydrogen at Alkaline pH. *Microorganisms*. 2020; 8 (614).

**Miehle M**, Hackbarth M, Gescher J, Horn H, Hille-Reichel A. Biological biogas upgrading in a membrane biofilm reactor with and without organic carbon source. *Bioresource Technology*. 2021; 335.

**Nan L.B**, Trably E, Santa-Catalina G, Bernet N, Delgenes J.P, Escudie R. Microbial community redundancy in biomethanation systems lead to faster recovery of methane production rates after starvation. *Science of the Total Environment*. 2022; 804.

**Peillex JP**, Fardeau M.L, Belaich J.P. Growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum* on H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>: High CH<sub>4</sub> productivities in continuous culture. *Biomass*. 1990; 21 (4): 315-321.

**Rafrafi Y**, Laguillaumie L, Dumas C. Biological Methanation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with Mixed Cultures: Current Advances, Hurdles and Challenges. *Waste and Biomass Valorization*. 2020; 12: 5259-5282.

**Rönsch S**, Schneider J, Matthischke S, Schlüter M, Götz M, Lefebvre J, Prabhakaran P, Bajohr S. Review of methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*. 2016; 166: 276-296

**Sekoai P.T**, Engelbrecht Preez S.P, Bessarabov D. Thermophilic Biogas Upgrading via ex Situ Addition of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Using Codigested Feedstocks of Cow Manure and the Organic Fraction of Solid Municipal Waste. *ACS Omega*. 2020; 5 (28): 17367-17376.

**Tao B**, Alessi A.M, Zhang Y, Chong J.P.J, Heaven S, Banks C.J. Simultaneous biomethanation of endogenous and imported CO<sub>2</sub> in organically loaded anaerobic digesters. *Applied Energy*. 2019; 247: 670-681.

**Thapa A**, Park J.G, Jun H.B. Enhanced ex-situ biomethanation of hydrogen and carbon dioxide in a trickling filter bed reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 2022; 179.

**Voelklein M.A.**, Rusmanis D, Murphy J.D. Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion. *Applied Energy*. 2019; 235: 1061-1071.

**Vo T.T.Q**, Wall D.M, Ring D, Rajendran K, Murphy J.D. Techno-economic analysis of biogas upgrading via amine scrubber, carbon capture and ex-situ methanation. *Applied Energy*. 2018; 212: 1191-1202.

**Wahid R**, Horn S.J.. *Biotechnology for Biofuels*. 2021; 14 (1).

**Wu B**, Lin R, Kang X, Deng C, Dobson A.D.W, Murphy J.D. Improved robustness of ex-situ biological methanation for electro-fuel production through the addition of graphene. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021; 152.

**Zhao J**, Li Y, Dong R. Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies. *Science of Total Environment*. 2021; 800.