

IGF Projekt Hyper2G erfolgreich abgeschlossen

Biologische Methanisierung unter hyperthermophilen Bedingungen

Dröge, S - September 2020

Das IGF-Forschungsprojekt Hyper2G der PFI Biotechnologie hat den Einsatz hyperthermophiler Einsatzstämme bei der biologischen Methanisierung untersucht. Im Fokus standen spezielle methanbildende Mikroorgansimen die bei Temperarturen von über 80°C Wasserstoff und CO2 in Biomethan umwandelt. Ziel war es, durch den Einsatz besonders leistungsfähiger hyperthermophiler Organismen einen wesentlichen Beitrag zur Optimierung der biologischen Methanisierung zu leisten. Adressiert wurde hierbei insbesondere eine deutliche Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan.

Deutschland verfolgt das Ziel, bis zum Jahr 2035 seinen Stromverbrauch zu ca. 60 % aus Erneuerbaren Energien zu decken. Im ersten Halbjahr 2019 lag der Anteil der Stromerzeugung aus Erneuerbaren Energien bereits bei rund 47 %. Allerdings führt der fortschreitende Ausbau zu zunehmenden Problemen bei der Netzstabilität. Laut Jahresbericht der Bundesnetzagentur mussten 2019 in Deutschland aufgrund drohender Überlastungen im Leitungsnetz ca. 6500 Gigawattstunden Strom aus erneuerbaren Energien abgeriegelt werden. Bei einem weiteren Ausbau der Erneuerbaren Energien werden, neben dem Ausbau der Netzkapazitäten, schon ab 2025 effektive Langzeitspeicher in größerem Umfang benötigt. Der Powerto-Gas Technologie (P2G), als einzigen verfügbaren nationalen Langzeitspeicher, wird hierbei eine Schlüsselrolle zukommen. Mittel- bis langfristig werden, in Abhängigkeit vom EE-Anteil an der Stromerzeugung und dem Fortschritt beim Netzausbau, P2G-Anlagen mit einer Leistung von 5 – 15 GW benötigt. Eine vielversprechende P2G-Technologie stellt die biologische Methanisierung in Verbindung mit dem Erdgasnetz als Speicher dar. Im ersten Schritt erfolgt die Produktion von Wasserstoff mittels Elektrolyse, als Energiequelle dient der Überschussstrom von Windkraft- und Solaranlagen. Der Wasserstoff zusammen mit Kohlendioxid aus verschiedenen möglichen Quellen (Biogasanlagen, Industrie) wird im zweiten Schritt in Bioreaktoren für die Produktion von Methan genutzt. Ideale



Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Etablierung des Verfahrens bietet zunächst die Ankopplung an bestehende Biogasanlagen. Das von den Anlagen produzierte CO₂ kann direkt, d.h. ohne weitere Aufreinigung, für das Verfahren eingesetzt werden. Daher entstehen keine Zusatzkosten für die CO₂-Bereitstellung. Hieraus ergibt sich auch ein wesentlicher Vorteil zu konkurrierenden Verfahren der technischen Methansynthese (*Sabatier-Prozess*). Bei diesen katalysatorabhängigen Verfahren sind eine aufwendige CO₂-Abtrennung, Trocknung und Entschwefelung des Biogases erforderlich.

Neben den Kosten der Wasserstoffbereitstellung sind die derzeit noch zu niedrigen Umsatzraten ein Haupthindernis für eine zeitnahe Einführung der Technologie. Ein wesentliches Problem ist hierbei, dass für die Produktion praxisrelevanter Mengen an Methan sehr große Reaktorvolumina benötigt werden. Dies hat hohe spezifische Investitionskosten zur Folge und beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Im Hinblick auf potenzielle Einsatzstämme standen bislang mesophile und thermophile Stämme im Fokus der Untersuchungen. Ergebnisse von Laborstudien deuten allerdings darauf, dass sich durch den Einsatz hyperthermophiler Stämme (optimale Wachstumstemperatur > 80 °C) eine deutliche Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit erreichen lässt. Allerdings gab es über diese reinen Laborstudien hinaus bislang keine weiterführenden Experimente im technischen Maßstab, um den Einsatz dieser Organsimen in Bioreaktoren zur biologischen Methanisierung zu prüfen. Vor diesem Hintergrund verfolgte das Projekt Hyper2G das Ziel, potenzielle Einsatzstämme für eine biologische Methanisierung unter hyperthermophilen Bedingungen zu Identifizieren und das Fermentationsverfahren unter praxisnahen Bedingungen im technischen Maßstab zu optimieren.

Identifizierung und Charakterisierung potenzieller Einsatzstämme

In der ersten Phase des Projektes erfolgten vergleichende Experimente im Labormaßstab zum Wachstumsverhalten und spezifischen Methanproduktivitäten mit verschiedenen thermophilen und hyperthermophilen Stämmen. Die Untersuchungen erfolgten unter diskontinuierlichen Bedingungen im Batch-Ansatz mit den jeweiligen von der DSMZ (Deutsche Sammlung für Mikroorgansimen und Zellkulturen) vorgeschlagenen Medienzusammensetzung (Basismedien, siehe Tab. 1). Neben den hyperthermophilen Testorgansimen wurden der thermophile Stamm *Methanothermobacter marburgensis* sowie die PFI-eigene, ebenfalls thermophile, Kultur SIV6 als Referenz in die Untersuchungen einbezogen.

Die Wachstumsversuche unter Verwendung der jeweiligen Basismedien zeigten bei den beiden hyperthermophilen Stämmen *Methanococcus jannaschii* und *Methanothermus fervidus*, im Vergleich zu



den thermophilen Stämmen *Methanothermobacter marburgensis* und SIV6, deutlich erhöhte spezifische Methanproduktivitäten im Bereich von 70 - 140 % (siehe Abb. 1). Die spezifische Methanproduktivität von Mt sociabilis lag ca. 15 % oberhalb der des Referenzstammes SIV6.

Tabelle 1: Untersuchte Stämme, Wachstumsmedium und Fermentationstemperatur

Einsatzstamm	Medium	Temp [°C]
Methanothermus fervidus	Medium 203*	80
Methanothermus sociabilis	Medium 203*	80
Methanotheromcoccus thermolithotrophicus	Medium 141*	70
Methanococcus jannaschii	Medium 282*	80
Methanothermobacter marburgensis	Medium 119*	63
SIV6	M1**	63

^{*} Wachstumsmedium DSMZ; ** Medium PFI

Der Stamm *Methanotheromcoccus thermolithotrophicus* zeigte bei 70 °C keine signifikant höheren Produktionsraten als die thermophilen Stämme. Wachstumsexperimente in den jeweiligen Basalmedien zeigten die höchsten Wachstumsgeschwindigkeiten und Zelldichten bei den hyperthermophilen Stämmen und dem Referenzstamm SIV6.

Im Anschluss erfolgten Untersuchungen zur Optimierung der Wachstumsmedien. Zunächst wurde überprüft, inwieweit sich die Reduktionsmittel Natriumsulfid und Cystein ganz oder teilweise durch alternative Reduktionsmittel substituieren lassen. Hintergrund dieser Untersuchungen sind die hohe Schwefelwasserstoffemissionen im Produktgas beim Einsatz von Natriumsulfid bzw. die relativ hohen Kosten von Cystein. Als effektivste Lösung erwies sich eine Mischung aus Ascorbinsäure (0,3 -0,5 g/l) in Verbindung mit einer geringen Konzentration Dithionit (0,05 g/l). Bei den hyperthermophilen Stämmen und beim Referenzstamm konnte Cystein-HCl vollständig ersetzt und Na₂S zwischen 70 - 80 % reduziert werden. Na-Thioglycolat als weiteres potenzielles Reduktionsmittel zeigte keine Effekte. Darüber hinaus wurden verschiedene Nährstofflösungen mit verschiedenen Gehalten an Kobalt-, Molybdän-, Nickel- und Eisensalzen überprüft. Mittels der entwickelten SL-4-Lösung (12 g/l Nickelsulfat, 10 g/l Kobaltsulfat, 6 g/l



Natriummolybdat, 40 g/l Eisen(III)sulfat; Zugabe 5 ml/l Medium) konnte der Einsatz von komplexen Medienbestandteilen (Hefeextrakt, Pepton) um bis zu 50 % reduziert werden. In Bezug auf den Stamm Mc. jannaschii erfolgten zudem Untersuchungen zur Reduktion der hohen Salzgehalte im Basalmedium.

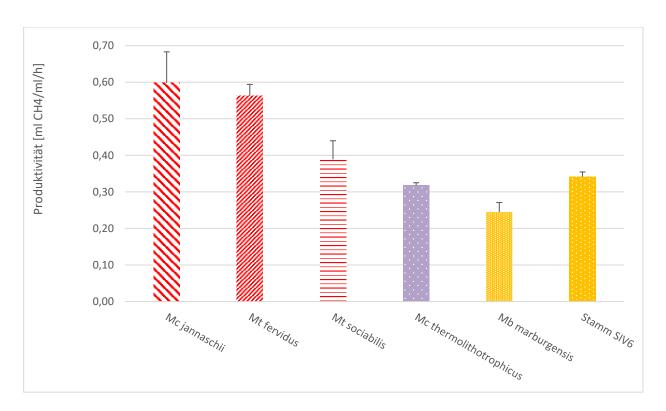


Abb. 1: Spezifische Methanproduktionsraten verschiedener thermophiler und hyperthermophiler Methanbakterien (*Mc. jannaschii, Mt ferrvidus* und *Mt. sociabilis* 80 °C; *Mc. thermolithotrophicus* 70 °C; *Mb marburgensis* und SIV6 63 °C)

Da es sich bei dem Stamm um einen marinen Organismus handelt lagen die Natrium- und Magnesiumgehalte im Medium bei 30 bzw. 5 g/l. Allerdings führte eine signifikante Absenkung der Salzgehalte (> 20 %) zu einem deutlichen Rückgang der Wachstumsraten und der Methanproduktivität. Vor diesem Hintergrund fokussierten sich die weiterführenden Experimente im technischen Maßstab auf die Stämme *Methanothermus fervidus* und *Methanothermus sociabilis* sowie SIV6 als thermophile Referenzkultur.

Fermentation im technischen Maßstab

Die Durchführung der Experimente im technischen Maßstab erfolgten in einem 300 l Druck-Rieselstromreaktor mit 50 l Vorlagebehälter im Technikum des PFI. Die Anlage kann bis 100 °C und 16 bar Druck betrieben werden. Über angeschlossene Gas- und Flüssigkeitszirkulationspumpen können Gas und



Medium im Gegenstrom über ein Rieselbett gepumpt werden (Abb. 2). Für die Fermentationsexperimente wurden jeweils stammspezifische Wachstumsmedien eingesetzt. Zunächst erfolgten Versuche zur Vorkultivierung der Testorganismen im technischen Maßstab. Im Anschluss wurden im Rahmen kontinuierlicher und semikontinuierlicher Fermentationsexperimente die Parameter Druck, Temperatur, Gas- und Flüssigkeitszirkulationsmenge überprüft.



(A), Gaszirkulationspumpe (B) und Flüssigkeitszirkulationspumpe (C) im Technikum des PFI.

Der Rieselstromreaktor wurde mit jeweils 40 Litern Wachstumsmedium betrieben. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeit und des Füllkörpervolumens ergab sich ein komprimierbares Gasvolumen von 245 Litern. Für die Vorkultivierung wurden die Stämme zunächst im 2 Liter-Maßstab angezogen und anschließend im 50 Liter Vorlagebehälter der technischen Anlage kultiviert (Abb. 2A, Behälter links). Bei den hyperthermophilen Stämmen *Mt. fervidus* und *Mt. sociabilis* war die Vorkultivierung im 40 Liter-Maßstab sehr anspruchsvoll. Während der Referenzstamm SIV innerhalb von ca. 72 h im Vorlagereaktor eine O.D. von ca. 1,0 erreichte mussten die hyperthermophilen Stämme teilweise über mehr als 240 h vorkultiviert werden bis eine ausreichende Zelldichte erreicht wurde.. Eine Verkürzung der langen lag-Phasen auf <100 h konnte durch eine Erhöhung des Animpfvolumens auf 10 % (4 Liter Vorkultur auf 40 Liter Medium) erreicht werden.



Rahmen der durchgeführten Experimente wurden zunächst die stammspezifischen Fermentationsparameter optimiert. Dies betraf die Parameter Druck, Temperatur, Flüssigkeit- und Gaszirkulationsrate. Die optimalen Gaszirkulationsraten lagen zwischen 1,1 m³/h bei SIV6 und 1,5 m³/h bei Mt. fervidus. Während die optimale Flüssigkeitszirkulation über das Festbett bei SIV6 zwischen 7 und 8 l/min lag, wurden für die hyperthermophilen Stämme deutlich niedrigere Werte im Bereich von ca. 5 l/min ermittelt. Ein Grund könnte eine höhere Empfindlichkeit der Stämme gegenüber Scherkräften sein. Ein weiterer Unterschied zeigte sich in Bezug auf den Startdruck nach Beaufschlagung mit den Eduktgasen. Während bei Stamm SIV6 der optimale Startdruck bei ca. 7 bar lag, waren die entsprechenden Werte für Mt. fervidus und Mt. sociabilis mit 4,8 bzw. 4,25 bar deutlich niedriger. Weiterführende Untersuchungen zeigten als Ursache eine höhere Sensitivität der hyperthermophilen Stämme gegenüber Schwankungen des pH-Wertes. Druckbedingte pH Schwankungen entstehen insbesondere dadurch, dass bei höheren Drücken der CO₂-Anteil der Gasphase teilweise in Lösung geht.

Im Rahmen vergleichender Fermentationsexperimente wurden die volumenbezogenen Methanproduktivitäten der Teststämme bei variierenden Temperaturen überprüft. Die höheren Methanproduktivitäten der hyperthermophilen Stämme konnten auch im technischen Maßstab bestätigt werden, dies galt insbesondere für *Mt. fervidus* (siehe Abb. 3).

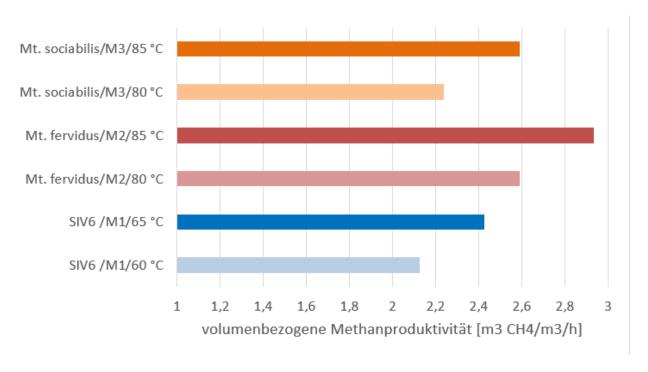


Abb. 3: Volumenbezogende Methanproduktivitäten zum Ende der Fermentation bei unterschiedlichen Fermentationstemperaturen.



Allerdings waren die im Vergleich zum Referenzstamm SIV6 erzielten Mehrerträge mit ca. 20 % deutlich weniger stark ausgeprägt als unter statischen Bedingungen im Labor-Maßstab (> 70 %). Eine Erklärung hierfür ergaben die Überprüfungen der O.D. am Ende der jeweiligen Fermentationen. Hier zeigten sich bei den hyperthermophilen Stämmen z.T. deutlich niedrigere Zelldichten im Vergleich zum Referenzstamm SIV6. Vor diesem Hintergrund wurden weitere Untersuchungen zur Optimierung des Mediums durchgeführt mit dem Ziel eine Wachstumsbeschleunigung in Verbindung mit höheren Zelldichten zu erreichen. Als Wesentliche Optimierungsschritte wurden eine Erhöhung der Pufferkapazität, eine weitere Absenkung des Redoxpotentials sowie eine zusätzliche Supplementierung des Mediums mit Nährstoffen untersucht. Mit einem optimierten Medium und einer resultierenden erhöhten Pufferkapazität konnte der Druck auf 6,5 bar erhöht und das Redoxpotential von ca. -480 mV auf -570 mV abgesenkt werden. Unter diesen Bedingungen konnte im Druckbereich zwischen 5,5 und 6,5 bar eine Methanproduktivität von 3,8 m³ CH₄/m³/h erzielt werden. Mit dem Optimierungsmaßahmen ließ sich im Vergleich zu thermophilen Stamm SIV6 eine Steigerung der Produktivität unter hyperthermophilen Bedingungen von ca. 50 % demonstrieren.

Ein weiterer Untersuchungsaspekt waren die Effekte eines diskontinuierlichen Anlagenbetriebs. Zunächst erfolgten Untersuchungen mit dem Referenzstamm SIV6. Hierbei wurde der Stamm bis zur maximalen Methanproduktivität im Technikums-Rieselstromreaktor kultiviert. Im Anschluss wurde für Zeitspannen zwischen 3 h und 14 d eine Abschaltung des Reaktors simuliert. Hierzu wurde die Gaszufuhr eingestellt und die Beheizung des Fermenters sowie die Flüssigkeits-/ und Gaszirkulation abgeschaltet. Nach Ablauf der definierten Unterbrechung der Fermentation wurden sämtliche Aggregate wieder in Betreib genommen und die Gaszuführung wieder aufgenommen. Im Anschluss wurde der Zeitraum bis zum Erreichen der maximalen Produktivität nach vorübergehender Stilllegung ermittelt (Anfahrzeit). Beim Referenzstamm SIV6 war bei kurzfristigen Unterbrechungen im Bereich 3 – 12 h kein signifikanter Rückgang der Gasumsätze feststellbar (siehe Abb. 4). Weiterhin war auch der Zeitraum bis die Reaktorleistung wieder das Maximum erreicht hatte mit ca. 1 - 2 h sehr kurz. Bei längerfristigen Standzeiten waren die notwendigen Anfahrzeiten deutlich länger (bis zu 12 h). Weiterhin konnte ein Rückgang der Gasabbauraten beobachtet werden, dieser lag nach 14 d bei ca. 15 % im Vergleich zum Ausgangswert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ab Standzeiten von 3 d signifikante Effekte auf Anfahrzeiten und z.T. auch auf die erzielbaren maximalen Produktivitäten zu erwarten sind.



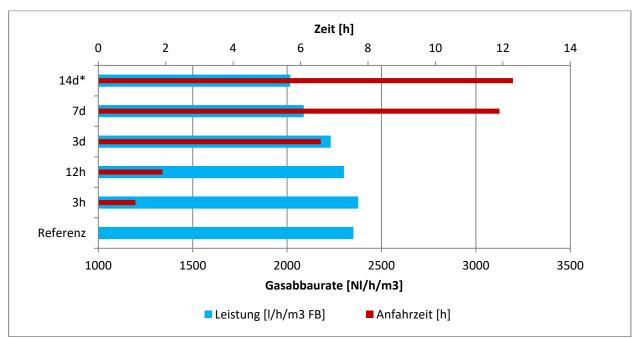
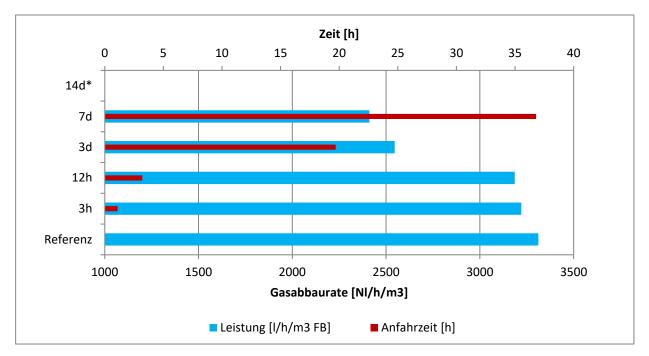


Abb. 4: Anfahrzeiten und Gasumsatzraten im diskontinuierlichen Betrieb bei Referenzstamm SIV6 mit Medium M1 unter thermophilen Bedingungen.

Der hyperthermophile Stamm *Mt. fervidus* zeigte bei kurzzeitigen Unterbrechungen (bis 12 h) ebenfalls keinen signifikanten Rückgang der Produktivitäten nach dem Wiederanfahren des Reaktors (Abb. 5).



*Keine Aktivität nach Wiederanfahren

Abb. 5: Anfahrzeiten und Gasumsatzraten im diskontinuierlichen Betrieb beim hyperthermophilen Stamm *Mt. fervidus*



Upscaling und Wirtschaftlichkeit

Abschließend wurden Prozessparameter bezüglich einer großtechnischen Umsetzung ermittelt sowie die resultierenden wirtschaftliche Effekte. Fokussiert wurde hierbei auf die wirtschaftlichen Auswirkungen und Effekte eines hyperthermophilen Anlagenbetriebes im Vergleich zu einer thermophil betriebenen Anlage. Als Bezugsgröße diente der Demonstrationsstandort Pirmasens-Winzeln mit zwei 40 m³ Druck-Rieselstromreaktoren und einer theoretischen jährlichen Einspeisemenge von maximal 0,7 Mio m³ Biomethan im thermophilen Anlagenbetrieb (Abb. 6).



Abb. 6: Luftbild Energiepark Pirmasens-Winzeln; 1 Biogasfermenter (Mehrkammer-Reaktor mit 6000 m³ Arbeitsvolumen), 2 Kraftwerk (580 kW BHKW), 3 zwei x 40 m³ Druckrieselstrom-Reaktoren (Biologische Methanisierung/Power2Gas) 4 Einspeisestation in das Erdgasnetz.

Auf der Grundlage der Ergebnisse im Technikumsmaßstab erfolgte eine Gegenüberstellung der benötigten Nährmedienbestandteile für einen thermophilen und einen hyperthermophilen Anlagenbetrieb. Unter Berücksichtigung der prozessbedingten Wasserproduktion und der hieraus resultierenden Nährmedienverdünnung wurden der jeweilige Jahresbedarf bei einer angenommenen Einspeiseleistung von 0,7 Mio m³ Biomethan berechnet. Auf Grundlage der ermittelten Daten ergibt ein spezifischer Preis für die kontinuierliche Medienbereitstellung unter thermophilen Bedingungen von ca. 0,045 € je Kubikmeter eingespeistes Biomethan bzw. 0,45 ct/kWh. Aufgrund des komplexeren Mediums liegen die Kosten für den hyperthermophilen Betrieb bei ca. 0,09 € je Kubikmeter bzw. 0,9 ct/kWh.

Hinsichtlich einer Kostenoptimierung bei der Medienbereitstellung wurde verschiedene Verfahren zur Nährmedienrückgewinnung betrachte. Die Verfahrensbewertung umfasste Verdampfungsverfahren,



Gegenstromdestillation, Umkehrosmose, Ultrafiltration und Membrandestillation. Auf Basis der zugrundeliegenden Investitions- und Betriebskosten wurden für Vorversuche im technischen Maßstab eine Ultrafiltration mit anschließender Membrandestillation ausgewählt. Mittels V-MEMD (Multi Effect Membrane Destillation) konnten zwischen 80 - und 100 % der gelösten Salze (Kalium, Natrium) sowie > 90 % des Phosphors zurückgewonnen werden. Die prozessrelevanten Mikronährstoffe Kobalt, Nickel und Molybdän konnten in Bezug auf das Ausgangsmedium zu 40 – 60 % zurückgewonnen werden. Unter Berücksichtigung der nicht rückgewinnbaren Verbindungen (organische Anteile, Ammonium) lassen sich die jährlichen Medienkosten bei der thermophilen Fermentation um ca. 50 % reduzieren (auf 0,22 ct/kWh) sowie um rund 55 % (auf 0,40 ct/kWh) bei der hyperthermophilen Fermentation.

Der Nachteil der höheren Nährmedienkosten kann durch eine verbesserte Wärmenutzung beim hyperthermophilen Anlagenbetrieb kompensiert werden. Bei der Methansynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid wird eine Wärmemenge von 3,4 kWh je Kubikmeter Methangas erzeugt, die aufgrund des hohen Temperaturniveaus von bis zu 90°C direkt in ein Nahwärmenetz eingespeist werden könnte. Wenn man davon ausgeht, dass die Hälfte dieser Energie wirtschaftlich genutzt werden kann, dann würde bei einem Wärmepreis von 3 ct/kWh der Erlös bei der Wärmenutzung aus der Methansynthese ca. 5,1 ct/ m3 betragen.

Einen noch deutlich größeren Vorteil hätte der hyperthermophile Betreib von P2G-Anlage in Hinblick auf die Senkung der Investitionskosten. Durch die höhere Umsatzrate könnten bei einer jährlichen Einspeiseleistung von ca. 1,0 Mio. m³ Biomethan statt 3 nur 2 Kolonnen (mit 1,5 m Durchmesser und 25 m Höhe) zum Einsatz kommen. So könnten die spezifischen Investitionskosten für die P2G-Anlagentechnik um ca. 25 % von 4 €/m³ auf 3 €/m³ Methan Jahreseinspeiseleistung reduziert werden. Dies würde bei einer 20-jährigen Nutzung der Anlage den Preis für die Bereitstellung des Synthesegases um 5 ct/m³ und 0,5 ct/kWh Heizwert senken. Insgesamt könnten also die Methangestehungskosten beim hyperthermophilen Betrieb um 10 ct/Nm³ (also 15 %) auf 67 ct/Nm³ gesenkt werden. Auf dieser Basis ergeben sich für den hyperthermophilen Anlagenbetrieb signifikante wirtschaftliche Vorteile im Vergleich zum thermophilen Betrieb.

Die Firmenvertreter aus dem projektbegleitenden Ausschuss begleiteten das Projekt mit großem Engagement und bescheinigen der Verfahrensentwicklung erhebliches Potential. Wichtige Impulse gaben die involvierten KMUs insbesondere auch in den Bereichen Prozessautomatisierung und Nährmedienrückgewinnung. Im Hinblick auf die Weiterentwicklung des Verfahrens besteht aktuell noch



weiterer Forschungsbedarf bei der Adaption der Produktionsstämme und der weiteren Optimierung der Wachstumsmedien. Problematisch ist aktuell noch das kritische Wachstumsverhalten der Stämme sowie eine hohe Sensitivität gegenüber Prozessschwankungen. Das PFI prüft derzeit mit interessierten Partnern die Weiterentwicklung des Verfahrens. Darüber hinaus analysiert das PFI in einem laufenden Kooperationsprojekt die Voraussetzungen und Rahmenparameter für die Integration von biologischer Methanisierung und P2G in Bestands-Biogasanlagen.

Das IGF-Vorhaben 19676 N der Forschungsvereinigung Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Weitere Informationen:

Dr. Stefan Dröge

Tel.: +49 6331 2490 846, E-Mail: stefan.droeg@pfi-biotechnology.de





