

FOCUS ON

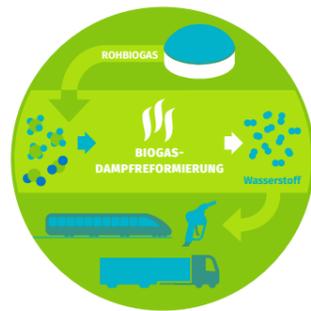
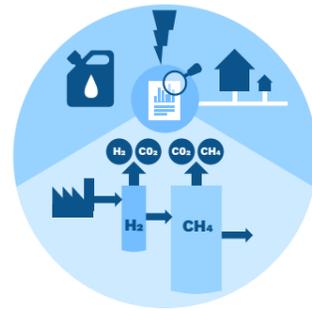
Projektergebnisse 2023–2024

BIO ENERGIE UND WASSER STOFF

Neue Entwicklungen
bis hin zur kommerziellen
Anwendung



1 | 2025



EDITORIAL

Das BMWK fördert seit 2008 die Weiterentwicklung der energetischen Biomassennutzung, mit dem Ziel, vielversprechende Forschungsergebnisse schnell in der Praxis umzusetzen und den Technologie- und Innovationstransfer für eine erfolgreiche Energiewende zu beschleunigen. Der Schwerpunkt liegt auf zukunftsweisenden, effizienten und kostengünstigen Technologien zur Strom- und Wärmeerzeugung sowie im Verkehrsbereich, mit Fokus auf intelligente Systemintegration und Sektorkopplung.

Folgende Forschungsprojekte präsentieren Ihre Ergebnisse in dieser Publikationen in den Bereichen »Mit Rest- und Abfallstoffen Wasserstoff nutzbar machen« und »Kraftstoffe aus Rest- und Abfallstoffen«:

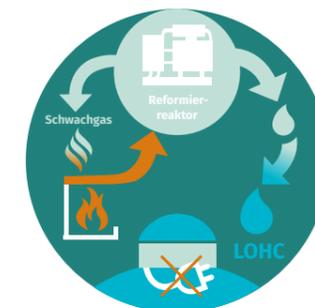
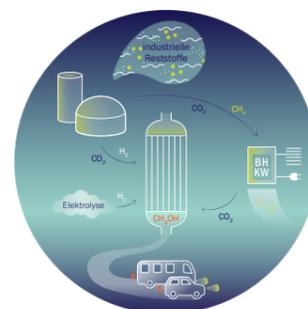
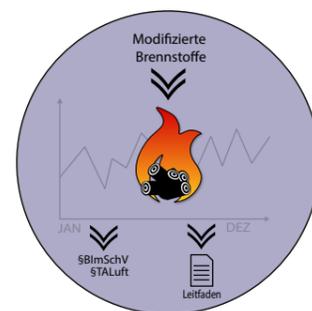
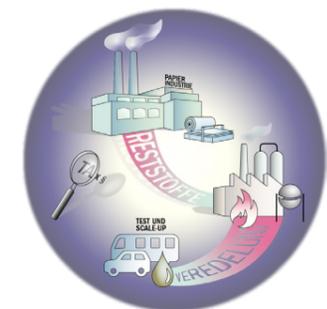
Bedeutende Erkenntnisse konnten im Bereich der Wasserstoffnutzung und -aufbereitung gewonnen werden: Im Projekt **HyTech** wurde ein Verfahren entwickelt, welches nachhaltigen Biowasserstoff aus Abfall und Abwasser in einem 2-Stufenprozess mit dunkler Fermentation produziert. Zwei Reaktorkonzepte wurden dabei erprobt – Festbett- und Rührkesselreaktor – um die H₂-Ausbeute zu erhöhen. Inbegriffen war im Projekt zudem eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sowie die Entwicklung eines neuen Messgerätes für kleine Biowasserstoff-Volumenströme. Ebenso Innovativ geht das Projekt **BioH2Ref** vor: Die Projektpartner erzeugten grünen Wasserstoff aus Biogas durch Dampfreformierung mit negativem CO₂-Fußabdruck, mit einer verbesserten THG-Quote von über 200 % gegenüber Diesel.

Das Projekt **BioHydroGen** konnte wichtige Erkenntnisse bei der Entwicklung eines kompakten Reformersystems für Wasserstoffherstellung aus Rohbiogas gewinnen. Darüberhinaus entwickelte **BiogasGoesHydrogen** eine Wasserstoffproduktion aus Biogas mittels einer katalytischen Reformierung, in der eine additive Fertigung eingesetzt wurde, um Verluste zu minimieren und den Wirkungsgrad zu steigern. Die Ergebnisse zeigen stabile Betriebsweise und hohe CH₄-Umsätze. Im Projekt **BioMeth** wurden Verfahren zur Verwertung industrieller Reststoffe aus Biodieselproduktion entwickelt. dabei sind stabile Biogasausbeuten und hohe Methangehalte erzielt worden und es wurde deutlich, dass die Bildung biogenen Wasserstoffs in Monofermentation der Glycerinphase möglich ist. Interessant ist das Projekt **KLÄFFIZIENT**, welches katalytische Direktmethanisierung auf Kläranlagen für Sektorkopplung erforschte.

Im Bereich der Nutzung von Kraftstoffen sind zum einen im Projekt **Reststoff2Kraftstoff** aus Papier- und Zellstoffreststoffen CO₂-neutrales Rohöl-Äquivalent durch TCR-Verfahren erzeugt worden – aufbereitet zu Benzin und Diesel. Visualisiert wurde, wie aus Papierabfällen klimafreundliche Kraftstoffe produziert werden können. Zum anderen im Projekt **PyroMar** ist ein Marinodiesel-Blendstock aus biobasierten Reststoffen hergestellt worden. Dieses Verfahren bietet vor allen Regionen mit hohem Aufkommen an Rest-Laubholz eine vielversprechende Chance, biobasierte Blendkraftstoffe anzugehen.

Das Förderprogramm »Energetische Biomassennutzung« blickt auf eine erfolgreiche Forschungsgeschichte zurück. Es wurde 2008 vom Bundesumweltministerium ins Leben gerufen, um die klimateffiziente Optimierung der energetischen Biomassennutzung voranzutreiben. Seit 2014 liegt die Verantwortung für das Programm beim BMWK (vormals BMWi). Der Förderbereich »Energetische Nutzung biogener Rest- und Abfallstoffe« ist inzwischen Teil des 8. Energieforschungsprogramms. Weitere Informationen zur Einreichung von Projektideen finden sich [hier](#).

Wir wünschen Ihnen viel Vergnügen beim Durchblättern der Projektergebnisse.



BIOENERGIE & WASSERSTOFF

Projektergebnisse 2023-2024

MIT REST- & ABFALLSTOFFEN WASSERSTOFF NUTZBAR MACHEN

Wasserstoff: Fortschritte in dezentraler Aufbereitung und Erzeugung

8 Juliana Rolf, Sören Kamphus, Prof. Dr. Elmar Brüggig

HyTech

Biologische Wasserstofferzeugung für eine nachhaltige Energiewirtschaft

14 Leon Müller-Noell, Andy Gradel

BioH₂Ref

Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung

24 Kathrin Bienert, Maik Hendler, Hartmut Krause, Aljoscha Zobjeck

BioHydroGen

Entwicklung eines Wasserstoff-Generators für Biogas

32 Alexander Feldner, Peter Treiber, Jürgen Karl

BiogasGoesHydrogen

Autarke Wasserstoffgewinnung aus Biogas mittels Reformierung und CO-Verbrennung

42 Catharina Joswig, Jenö Schipek, Robert Manig, Corina Ziegler

BioMeth

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

54 Jonas Miederer, Nora Elhaus, Jürgen Karl

KLÄFFIZIENT

Flexible und bedarfsgerechte Veredelung von Klärgas zur Energiespeicherung und Erhöhung der Anlageneffizienz

KRAFTSTOFFE AUS REST- & ABFALLSTOFFEN

Überwindung von Markthemmnissen:
Fortschritte bei Bioenergieträgern & Kraftstoffen

66 Dr. Holger Müller, Dr. Andreas Apfelbacher

Reststoff2Kraftstoff

Energieeffiziente Reststoffverwertung zur Erzeugung neuartiger erneuerbarer Kraftstoffe - Tankfüllung aus Papierreststoffen

76 Volker Heil, Ulrike Schümann, Nils Rettenmaier, Fanny Langschwager, Kimberley Matschuk, Martin Peters, Tim Schulzke

PyroMar

Marine Kraftstoffe durch Pyrolyse biogener Reststoffe und Veresterung mit biobasierten höheren Alkoholen

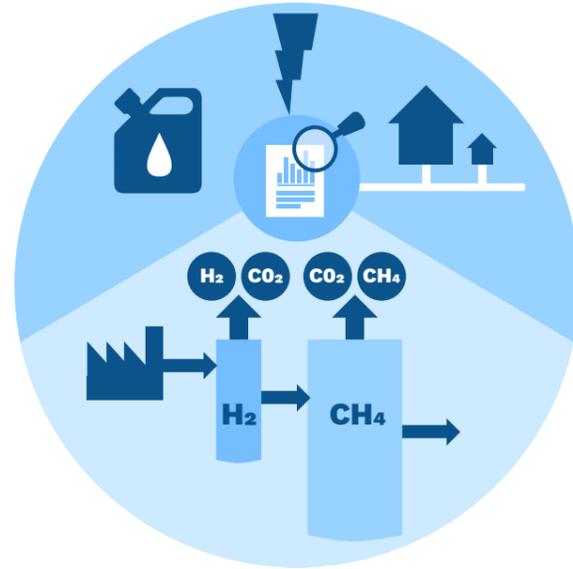
84 Impressum



MIT REST- & ABFALLSTOFFEN WASSERSTOFF NUTZBAR MACHEN



Wasserstoff: Fortschritte in dezentraler
Aufbereitung und Erzeugung



HyTech

Juliana Rolf, Sören Kamphus, Elmar Brüggling

Biologische Wasserstoffherzeugung für eine nachhaltige Energiewirtschaft

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verfahren verwendet ungenutzte Rest- und Abfallstoffe bzw. Abwasserströme und beschreibt daher einen sehr nachhaltigen Herstellungspfad von Biowasserstoff. Im Prozess werden organische Substrate unter Abwesenheit von Licht zu Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und flüchtigen organischen Säuren (FOS) abgebaut. Der Prozess ist als 2-stufiges Verfahrenskonzept entwickelt. Die räumliche Trennung des Biogasprozesses in zwei Stufen ermöglicht die biologische Produktion von Wasserstoff mittels dunkler Fermentation (DF) in der ersten Stufe (Wasserstoffreaktor) und die anschließende Produktion von Methan in der nachgeschalteten zweiten Stufe (Methanreaktor). Im Projekt wurden zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte für die erste Stufe des Verfahrens erprobt, dazu zählt ein Festbettreaktor und ein Rührkesselreaktor. Ziel war es die H_2 -Ausbeute und Substratabbauraten zu erhöhen. Das Ingenieurbüro EMCEL hat die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Verfahrens durchgeführt und die Nutzungsmöglichkeiten des produzierten Wasserstoffs bewertet. Das Unternehmen BlueMethano hat im Rahmen des Projektes ein neues Messgerät für die Versuchsanlagen zur Messung von kleineren Biowasserstoff volumenströmen entwickelt.

SUMMARY

The process utilises unused residual and waste materials or wastewater streams and therefore describes a very sustainable production pathway for biohydrogen. In the process, organic substrates are degraded to hydrogen (H_2), carbon dioxide (CO_2) and volatile organic acids (FOS) in the absence of light. The process has been developed as a 2-stage process. The spatial separation of the biogas process into two stages enables the biological production of hydrogen by means of dark fermentation in the first stage (hydrogen reactor) and the subsequent production of methane in the downstream second stage (methane reactor). Two different reactor concepts were trialled in the project for the first stage of the process, including a fixed-bed reactor and a stirred tank reactor. The aim was to increase the H_2 yield and substrate degradation rates. The engineering firm EMCEL analysed the economic viability of the process and evaluated the potential uses of the hydrogen produced. As part of the project, the company BlueMethano developed a new measuring device for the test facilities to measure smaller biohydrogen volume flows.

FKZ-NR.: 03EI5419
LAUFZEIT: 01.08.2020–31.07.2023
ZUWENDUNGSSUMME: 647.931,61€

KOORDINATION

FH Münster
Stegerwaldstraße 39
48565 Münster
<https://www.fh-muenster.de/egu/ueber-uns/wetter/forschungsteam.php>

PARTNER

EMCEL GmbH
Am Wassermann 28a
50829 Köln
<https://emcel.com/de/>

BlueMethano GmbH
Chauseestr. 56
10115 Berlin
<https://bluemethano.de/>

KONTAKT

Projektleitung:
Prof. Dr.-Ing. Elmar Brüggling
Direkte Ansprechperson:
Juliana Rolf
Telefon: +49 (0)163 6644226
E-Mail: juliana.rolf@fh-muenster.de



Zitat der Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. Elmar Brüggling

Industrieabwasser ist eine bislang oftmals ungenutzte Energiequelle für z.B. Unternehmen. Mit Hilfe der Dunklen Fermentation ist es möglich, aus dem Abwasser – nachhaltigen Wasserstoff und Methan zu erzeugen und in die Unternehmensprozesse zurückzuführen und Erdgas zu substituieren.



KERNBOTSCHAFTEN

- Steigerung der Verfahrenseffizienz durch innovative Reaktoren
- Erweiterung des Reststoffspektrums für die dunkle Fermentation
- Entwicklung neuer Gasmesstechnik für Biowasserstoff
- Darstellung von Nutzungskonzepten des erzeugten Biowasserstoffes

KEY MESSAGES

- Increasing process efficiency through innovative reactors
- Expansion of the residual material spectrum for dark fermentation
- Development of new gas measurement technology for biohydrogen
- Presentation of utilisation concepts for the biohydrogen produced

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

- Batchversuche zur Biowasserstoffpotentialbestimmung angelehnt an die VDI 4630
- Bau einer 2-stufigen Versuchsanlage und anschließende Versuchsdurchführung und Prozessüberwachung
- Bauliche Änderungen an der Versuchsanlage durch Optimierungsmaßnahmen
- Überprüfung der durch BlueMethano entwickelten Gaszähler
- Durchführung einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung
- Darstellung von Nutzungsmöglichkeiten



Abb. 1: Hytech-Anlage im Technikum der FH Münster

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Das Projekt hat mit der Planung und dem anschließenden Bau einer 2-stufigen Versuchsanlage begonnen. Das angestrebte Fermentationsreaktorsystem im halbtechnischen Maßstab sollte eine effiziente H_2 -Produktion ermöglichen und eine Tagesproduktion von etwa 50 l H_2 erreichen. Um die Biomasse möglichst lange im System zu halten und eine hohe Effizienz und hohe Erträge zu erhalten, wird die Biomasse über einen Biomasserückhalt im System gehalten. Die Bauweise des Biomasserückhaltes ist der größte Unterschied der jeweiligen Reaktorkonzepte. In HyTech wurde daher in einer der beiden Versuchsanlagen ein kontinuierlicher Rührkessel mit einem Sedimentationsbecken verwendet, um eine möglichst hohe Effizienz mit einem wartungsarmen Biomasserückhalt zu erreichen. In der anderen Versuchsanlage wurde ein Festbettreaktor genutzt, da dieser eine hohe Effizienz mit einem kosteneffizienten Betrieb vereint. Bei diesen Reaktoren, wächst ein Biofilm auf einer Oberfläche. Dabei kann es sich bei der Oberfläche um Füllkörper handeln die in einer festen unstrukturierten Packung vorliegen oder um Füllkörper die sich innerhalb des Reaktors bewegen können.

Für die nachgeschalteten methanproduzierenden Stufen, wurden bei beiden Versuchsanlagen Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) Reaktoren verwendet, um die Vergleichbarkeit zwischen den Versuchsanlagen zu gewährleisten, da der Fokus im Projekt auf der Steigerung der Effizienz und Erträge der 1. Stufe lag. EGSB-Reaktoren wurden bereits in anderen Projekten erfolgreich genutzt und haben sich durch eine hohe Effizienz und Prozessstabilität ausgezeichnet. In der nachfolgenden Abbildung 1 wird die HyTech-Versuchsanlage mit Festbettreaktor als 1. Stufe dargestellt.

Die Prozessstabilität und die Verfahrenseffizienz wurden vor allem durch neue Reaktordesigns verbessert. Dabei lag die optimale Verweilzeit bei 12 bis 18 h abhängig vom eingesetzten Substrat, der pH-Wert bei 5 und die Betriebstemperatur bei 60 °C. Bei dem Einsatz von realem Abwasser aus einer Brauerei wurde so ein Wasserstofftrag von 39,4 l H_2 /kgCSB im CSTR und 48,3 l H_2 /kgCSB im FBR erreicht (CSB = Chemischer Sauerstoffbedarf). Nachfolgend wurde in der 2. Stufe in der Anlage mit CSTR ein Methanertrag von 281,9 l CH_4 /kgCSB und in der Anlage mit FBR ein Methanertrag von 284,7 l CH_4 /kgCSB erreicht.

Im Projekt wurden Reststoffe aus der Stärke-, Nahrungsmittel- und Zuckerindustrie sowie Textilindustrie untersucht. Dies eröffnet die Möglichkeit der Reststoffnutzung und der Etablierung der Verfahren direkt am Erzeugungsstandort. Darüber hinaus wurde untersucht, ob der Einsatz von Natronlauge durch den Einsatz von Gülle als Carbonatpuffer ersetzt werden kann. Die Ergebnisse der Versuchsreihen zu der Thematik haben gezeigt, dass der Prozess stabil gehalten werden konnte. Allerdings führte der Einsatz von separierter Gülle zu einer ungewollten Methanproduktion und einer Erhöhung des Methangehaltes um 5 % in der 1. Stufe bei optimaler Verweilzeit. Bei höheren Verweilzeiten kam es zu einer ebenfalls erhöhten Methanbildung in der 1. Stufe. Aus diesem Grund kann Schweinegülle zwar den Einsatz von Natronlauge reduzieren, allerdings wird auch die DF durch eine ungewollte Methanbildung gestört.

Im Rahmen des Projektes wurde Gasmesstechnik zur Wasserstoffpotenzialbestimmung weiterentwickelt, sodass die anspruchsvoll zu messenden Wasserstoffgasgemische exakter quantifiziert werden konnten. Die technische Herausforderung bestand darin, dass Wasserstoff durch seine geringe Molekülgröße gut durch eine Vielzahl von Materialien diffundiert, sodass viele Materialien für die Messtechnik des Gases ungeeignet sind. In der nachfolgenden Abbildung 2 wird der Gaszähler dargestellt.

Der Gaszähler konnte im Projekt erfolgreich weiterentwickelt und auf Biowasserstoff angepasst werden. Die Versuchsergebnisse zeigten für einen Volumenstrom von ca. 10 l/d bis 80 l/d eine verlässliche Gaserfassung. Der Gaszähler ermöglicht so eine effiziente und zuverlässige Messung sowie die automatische Erfassung von Verbrauchsdaten.

In Abbildung 3 werden die grundlegenden Nutzungsmöglichkeiten von Wasserstoff aus dunkler Fermentation dargestellt. Diese wurden im Anschluss bewertet und die vielversprechendste detaillierter betrachtet. Die direkte Verwendung in einem BHKW stellt sowohl aufgrund der zur Verfügung stehenden Menge, als auch des geringen Aufwands bei der Verwendung die vielversprechendste Methode dar.

Abb. 2: Vergleich des entwickelten Gaszählers (links) mit dem bereits vorhandenen nicht wasserstofffähigen Gaszähler (rechts)

ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

- **Artikel in Fachzeitschrift (z.B. Euwid, CET):**
 - Beitrag Biogasjournal (Ausgabe 5_22), Thema »Dunkle Fermentation«
- **Tagungsbände:**
 - Tagungsbandbeitrag 10. Statuskonferenz Bioenergie 2021; <https://www.energetische-biomassenutzung.de/de/node/80>
 - Tagungsbandbeitrag und Vortrag Statuskonferenz Bioenergie 2023; <https://www.energetische-biomassenutzung.de/de/node/88>
 - Tagungsbandbeitrag Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven 2023; <https://www.ktbl.de/shop/produktkatalog/11535>
- **Zeitungsartikel/Presse:**
 - Pressemitteilung der FH Münster »Nachhaltige Energie aus Abwässern und Biomasse gewinnen, Projekt HyTech: FH Münster und Projektpartner; <https://www.fh-muenster.de/egu/news/egu-news.php?newsId=1957>
 - Pressemitteilung EMCEL »Biowasserstoff: Wie funktioniert die Dunkle Fermentation?«; <https://emcel.com/de/biowassersstoff/>
- **Konzepte/Machbarkeitsstudien:**
 - Anlagenkonzept
- **Anlagen:**
 - Technikumsanlage
 - Laboranlage
 - Verfahren
- **Daten & Methoden:**
 - Messreihe oder Messprogramm
- **Schlussbericht**



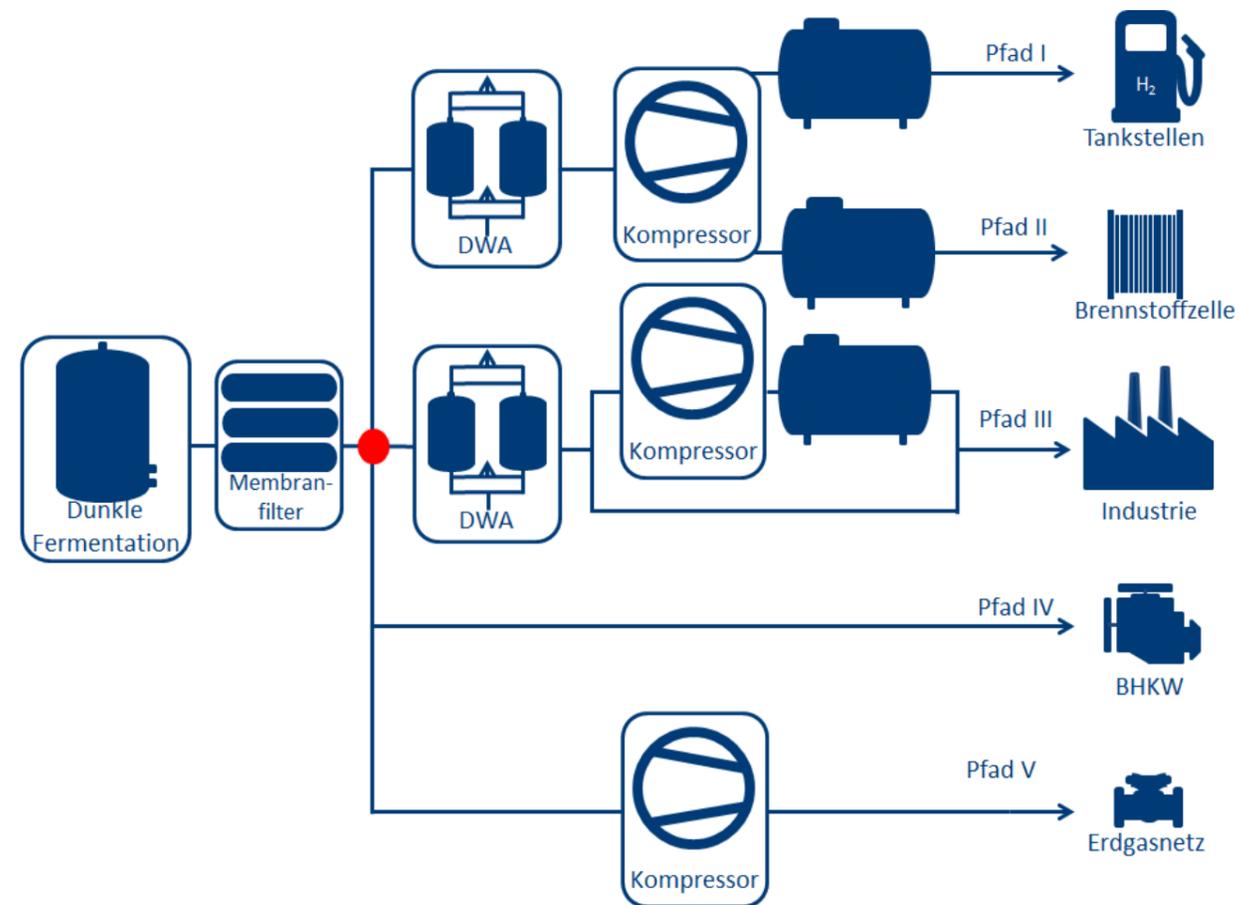


Abb. 3: Nutzungspfade für Biowasserstoff aus der dunklen Fermentation

Die anderen dargestellten Pfade der Nutzungsmöglichkeiten sind jedoch nicht vollkommen auszuschließen. In vielen Fällen müssen die spezifischen Projektparameter bzw. Einsatzmöglichkeiten der dunklen Fermentation betrachtet werden und können je nach Gegebenheiten auch zu anderen Nutzungsmöglichkeiten führen.

Im Allgemeinen ist die Einschätzung der Wirtschaftlichkeit dieser Technologie stark abhängig von den jeweiligen Rahmenbedingungen der geplanten Anwendung. Im Projekt wurde ein Excel-Tool entwickelt, um die Rahmenbedingungen zu prüfen. Neben den technischen Vorteilen bietet die Technologie wirtschaftliche Vorteile. Diese lassen sich zum größten Teil auf die Einsparungen bei den Abwasserabgaben zurückführen. Weiterhin entsteht Methan. Dieser kann, neben dem Biowasserstoff, auch verwertet oder verkauft werden. Eine Kombination dieser Einsparungen und Erzeugnisse kann eine wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeit darstellen.

HERAUSFORDERUNGEN bzw. HEMMNISSE

Die Prozessstabilität und die Verfahrenseffizienz waren wichtige Faktoren im Projekt. Die entwickelten Anlagen wurden beide mit einem sogenannten Mikroorganismenrückhalt betrieben. Durch spezielle Abscheidevorrichtungen in den Reaktoren, kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Mikroorganismen im Reaktor. Aufgrund dieser Aufkonzentrierung können die Reaktoren deutlich effizienter und mit hohen Substratdurchsätzen betrieben werden, mit dem Ziel, die H_2 -Ausbeuten und Substratabbauraten zu erhöhen. Diese Reaktorkombination gilt als innovativ und weniger erprobt. Deshalb wurden im Rahmen dieses Projektes die Verwendungsmöglichkeiten der Reaktortechnik zur H_2 - und CH_4 -Erzeugung geprüft und optimale Betriebspasparameter bestimmt. Hinsichtlich der Umsetzung mussten dabei auch mögliche Einflussfaktoren wie beispielsweise Verstopfungen von Zu- und Abläufen berücksichtigt werden. Dabei spielten auch Schwankungen in der Zusammensetzung der verwendeten Rest- und Abfallstoffe bzw. Abwasserströme eine entscheidende Rolle.

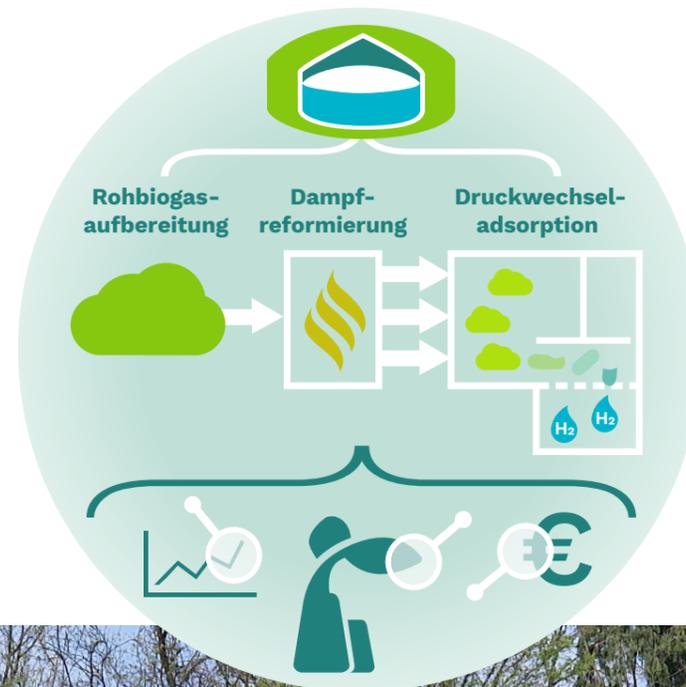
AUSBLICK

Die Ergebnisse des Projektes zeigen einen erfolgreichen Einsatz realer Abwasserströme in der zweistufigen Anlage, die sowohl Umweltaspekte als auch energiewirtschaftliche Gesichtspunkte berücksichtigt. Der vorgestellte Ansatz verdeutlicht das Potenzial der kontinuierlichen Abwasseraufbereitung als wichtigen Schritt in Richtung einer ressourceneffizienten Kreislaufwirtschaft und nachhaltigen Energieproduktion. Der neue Ansatz zeigt einen vielversprechenden Weg sowohl H_2 als auch CH_4 als Energieträger zu gewinnen und inspiriert dazu weitere Forschung auf dem Gebiet der nachhaltigen Abwasserbehandlung und Energiegewinnung zu betreiben. Verbleibende Forschungsfragen werden im Projekt »SolidScore« betrachtet (FKZ: 03EI5465A, gefördert vom BMWK). Die Schwerpunkte dieses Projektes liegen auf der Feststoffvergärung und somit der Erweiterung des nutzbaren Reststoffspektrums für die DF. Darüber hinaus wird im Projekt auch ein Life Cycle Assessment durchgeführt und der Prozess durch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung begleitet.

Leon Müller-Noell, Andy Gradel, Christopher Wüning

BioH₂Ref

Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung



Zitat der Projektleitung: Leon Müller-Noell

Wir wollten zeigen, dass es geht!

Mit dem Auslaufen der EEG-Förderung für die Stromerzeugung aus Biogas sehen wir die dringende Notwendigkeit, neue Wege für eine nachhaltige Nutzung von Biogas zu erschließen. Dieses Projekt zielt darauf ab, mit der Erzeugung von Wasserstoff einen innovativen Ansatz zur alternativen Energieerzeugung zu entwickeln und damit die Wertschöpfung aus Biogas langfristig zu sichern.



ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Projekts »BioH2Ref - Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung« erarbeiteten das Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik (IOB) der RWTH Aachen, die BtX energy GmbH und die Familie Schleupen des Landwirtschaftsbetriebes am Lefkeshof, wie grüner Wasserstoff effizient aus Biogas erzeugt werden kann. In der Versuchsanlage des vom BMWK geförderten Projekts wird hochreiner Wasserstoff direkt aus Biogas durch Dampfreformierung und anschließender Aufbereitung gewonnen. Das Biogas stammt ausschließlich aus Gülle, Mist und Reststoffen, wodurch aufgrund der Vermeidung von Methanemissionen ein negativer CO₂-Fußabdruck des Wasserstoffs erreicht wird. Bei der Wasserstoffnutzung für den Verkehrssektor kann diese THG-Quote mit über 200% gegenüber Diesel auf den produzierten Wasserstoff angerechnet werden.

Die Pilotanlage wurde auf dem Lefkeshof in Krefeld betrieben und umfassend getestet. Der erzeugte Wasserstoff wird zu einer Tankstelle auf dem Betriebsgelände geleitet und kann dort in Fahrzeuge oder Speicheraggregate getankt werden. Mit einer täglichen Produktionsmenge von 100 kg hochreinem Wasserstoff pro Tag könnten beispielsweise dauerhaft 5 Linienbusse versorgt werden.

SUMMARY

In »BioH2Ref - Decentralized hydrogen upgrading of biogas by steam reforming«, the Institute for Industrial Furnace Construction and Heat Engineering (IOB) at RWTH Aachen University, BtX energy GmbH and the Schleupen family from the Lefkeshof farm have been working on how green hydrogen can be efficiently produced from biogas. In the pilot plant of the BMWK-funded project, high-purity hydrogen is obtained directly from biogas by steam reforming and subsequent processing. The biogas comes exclusively from liquid manure, dung and residual materials, which means that the hydrogen has a negative CO₂ footprint due to the avoidance of methane emissions. When using hydrogen for the transport sector, this GHG quota can be offset by over 200% compared to diesel on the hydrogen produced.

The pilot plant was operated and extensively tested at Lefkeshof in Krefeld. The hydrogen produced is fed to a filling station on the company premises, where it can be used to fuel vehicles or storage units. With a daily production volume of 100 kg of high-purity hydrogen per day, for example, 5 buses could be permanently supplied.

ZIEL

Das Gesamtziel des Projekts war es, den Prozess der Wasserstoffherzeugung mittels Dampfreformierung aus Biogas im Realmaßstab zur Technologiereife zu führen. Dies beinhaltet den Nachweis und die Demonstration der technischen Machbarkeit im kommerziellen Maßstab (mit einer containerbasierten Anlage) unter Realbedingungen an einer Bestandsbiogasanlage mit ausschließlichem Einsatz von Reststoffen (Projektpartner: Lefkeshof in Krefeld) sowie die Analyse und Verbesserung der Prozessparameter. Basierend auf den im Projekt gewonnenen Erfahrungen sollen zukünftig marktverfügbare Anlagen aufgebaut werden können.

THEMEN SCHWERPUNKTE

- Planung, Genehmigung und Umsetzung der Gesamtanlage bis zum komprimierten Wasserstoff
- Modifikation der Reformertechnologie für den direkten Einsatz von Biogas (anstelle von Erdgas)
- Modellierung und Messung der Stoff- und Energieströme zur Prozessoptimierung
- Erprobung und Validierung im Realbetrieb
- THG-Bilanzierung des Wasserstoffherzeugungsprozesses nach den Vorgaben der EU und Auditierung nach REDCert

KONTAKT

Projektleitung: Univ.-Prof. Dr.-Ing.
Christian Wuppermann
Telefon: +49 241/80 25938
Email: contact@iob.rwth-aachen.de

FKZ-NR.: 03EI5440
LAUFZEIT: 01.01.2022-31.12.2024
ZUWENDUNGSSUMME: 1.265.454,91€

KOORDINATION

BtX energy GmbH
Albert-Einstein-Straße 1, 95028 Hof
Projektleitung:
Dr.-Ing. Andy Gradel
Telefon: +49-171/2642839
Email: andy.gradel@hof-university.de

PARTNER

Werner Schleupen
Am Lefkeshof 22, 47839 Krefeld
Ansprechperson:
Werner Schleupen
Telefon: +49 171 7326602
Email: schleupen@t-online.de

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

- Analyse der genehmigungsrechtlichen Vorgaben, Zusammenstellung und Einreichung der Genehmigungsunterlagen
- Kommunikation und Abstimmung mit Regierung und Behörden zur erfolgreichen Realisierung von Anlagenbetrieb und rechtlicher Anerkennung
- Aufbau und schrittweise Inbetriebnahme der Reformieranlage
- Entwicklung von Gleichgewichts- und kinetischen Modellen in SCILAB für Reformier- und Wassergas-Shift-Stufe, Vergleich mit bestehenden Modellen und Validierung am Realprozess
- Versuchsreihen in unterschiedlichen Last- und Betriebszuständen zur Erarbeitung von Modifikationen und Optimierungen
- Verfahrenstechnische Umsetzung der Modifikationen und Validierung
- Potentialanalysen und CLCA-Betrachtungen mit externen Partnern

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE:

Im Rahmen des Projekts »BioH2Ref« wurden bedeutende Fortschritte in der Wasserstoffproduktion aus Biogas durch Dampfreformierung erzielt. Ein zentrales Ergebnis war die erfolgreiche Durchführung von Wasserstoffbeprobungen gemäß den Normen DIN 17124 und ISO 14687-2:2012, die die Anforderungen an die Qualität von Wasserstoff für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge definieren. In Grafik 3 ist das Analysezertifikat der Wasserstoffbeprobung abgebildet. Dabei lagen alle gemessenen Spezies unter den geforderten Grenzwerten und der in der Reformierungsanlage produzierte Wasserstoff entspricht den Vorgaben der DIN 17124 und ist somit für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge geeignet. Zum Projektende konnte außerdem die Einhaltung der 5.0-Reinheit nachgewiesen werden.

Eine kontinuierliche Überwachung der Wasserstoffqualität während eines Versuchszeitraums ermöglichte es, sicherzustellen, dass die erzeugte Wasserstoffmenge den geforderten Spezifikationen entsprach. Diese Maßnahme trug dazu bei, Anpassungen basierend auf realen Messwerten vorzunehmen und den Anlagenbetrieb effizienter zu gestalten.

Im Verlauf des Projekts »BioH2Ref« wurden außerdem zahlreiche Modifikationen und Optimierungen an der aus der Erdgastechnik überführten Technologie getroffen, um den Wirkungsgrad des Prozesses zu verbessern. Maßnahmen wie die thermische Prozessoptimierung, Identifikation von Engstellen und Durchverlustoptimierung sowie die Ergänzung einer weiteren Reaktorstufe ermöglichten es, das Wasserdampf-zu-Kohlenstoff (S/C) Verhältnis zu senken und damit den Kaltgaswirkungsgrad um über 10% auf rund 60% zu steigern sowie den Stromverbrauch um 20% zu senken.

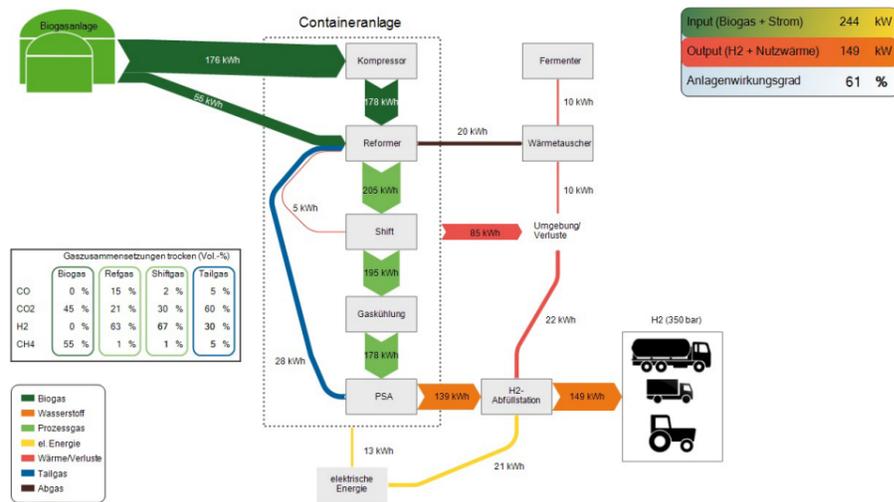
Die notwendigen Modifikationen wurden im wesentlichen durch numerische Prozessmodelle in Kombination mit Versuchsreihen identifiziert und konnten so mit geringster Fehlerquote umgesetzt werden.

Der CO₂-Fußabdruck des produzierten Wasserstoffs hängt stark von den eingesetzten Substraten ab. Projektpartner Schleupen setzt vor allem Gülle und Mist aus der Tierhaltung als Substrat ein, weswegen durch die Umwandlung des Methans zu Kohlenstoffdioxid und der damit verbundenen Reduktion der mit der Tierhaltung verbundenen THG-Emissionen, bereits ein negativer CO₂-Fußabdruck des Wasserstoffs zu erwarten ist. Eine umfassende Analyse der Treibhausgasemissionen sowie eine Ökobilanzierung des kompletten Prozesses wurde durchgeführt, die verschiedene Einflussfaktoren berücksichtigt. Diese war sowohl Teil der Zertifizierung nach REDCert, einem im THG-Handel anerkannten System, als auch einer umfassenden Projektstudie. In dieser Projektstudie »Consequential Life Cycle Assessment for Steam Methane Reforming of Biogas to Hydrogen: A Case Study for a Pilot Plant in Krefeld« von Stanek, P. und Brunner, J. wurden verschiedene Szenarien evaluiert und eine LCA der Projektanlage angefertigt. Dabei kamen Sie zu dem Ergebnis, dass laut ReCiPe bezüglich der GWPI00 -8,4 kg CO₂eq/kgH₂ eingespart werden. Das Ergebnis für das langfristige Treibhauspotential (Betrachtungszeitraum bis 2030) ergab -15,8 kg CO₂eq/kgH₂. Durch REDcert wurde eine Einsparung der THG-Emissionen von -15,4 kg CO₂eq/kgH₂ zertifiziert. Dieser Wert lässt sich zukünftig, durch die Einrechnung von selbst erzeugtem Strom aus dem Biogas aus Gülle und Mist im BHKW (aktuell noch nicht in die Zählerstruktur integriert und damit nicht audittierbar), noch weiter auf -22 kg CO₂eq/kgH₂ senken. Zum Projektabschluss trägt die Anlage das einzig gültige Zertifikat für Grünen Wasserstoff im Deutschen THG-Quotenhandel, weit vor jeder Elektrolyse.

In Grafik 1 (Sankey Diagramm) sind die Energieflüsse der Wasserstoffherstellung von Biogasanlage bis zur Tankstelle im Realbetrieb einer Messkampagne und eines vorgesehenen Wärmetauschers dargestellt. Dabei wurde ein Anlagenwirkungsgrad von über 60% erreicht. Es besteht noch weiteres Optimierungspotential des Anlagenwirkungsgrades durch Anpassungen in der Prozessführung, Erweiterung der Wärmenutzung und Baumaßnahme wie beispielsweise eine Verbesserung von Isolierung.

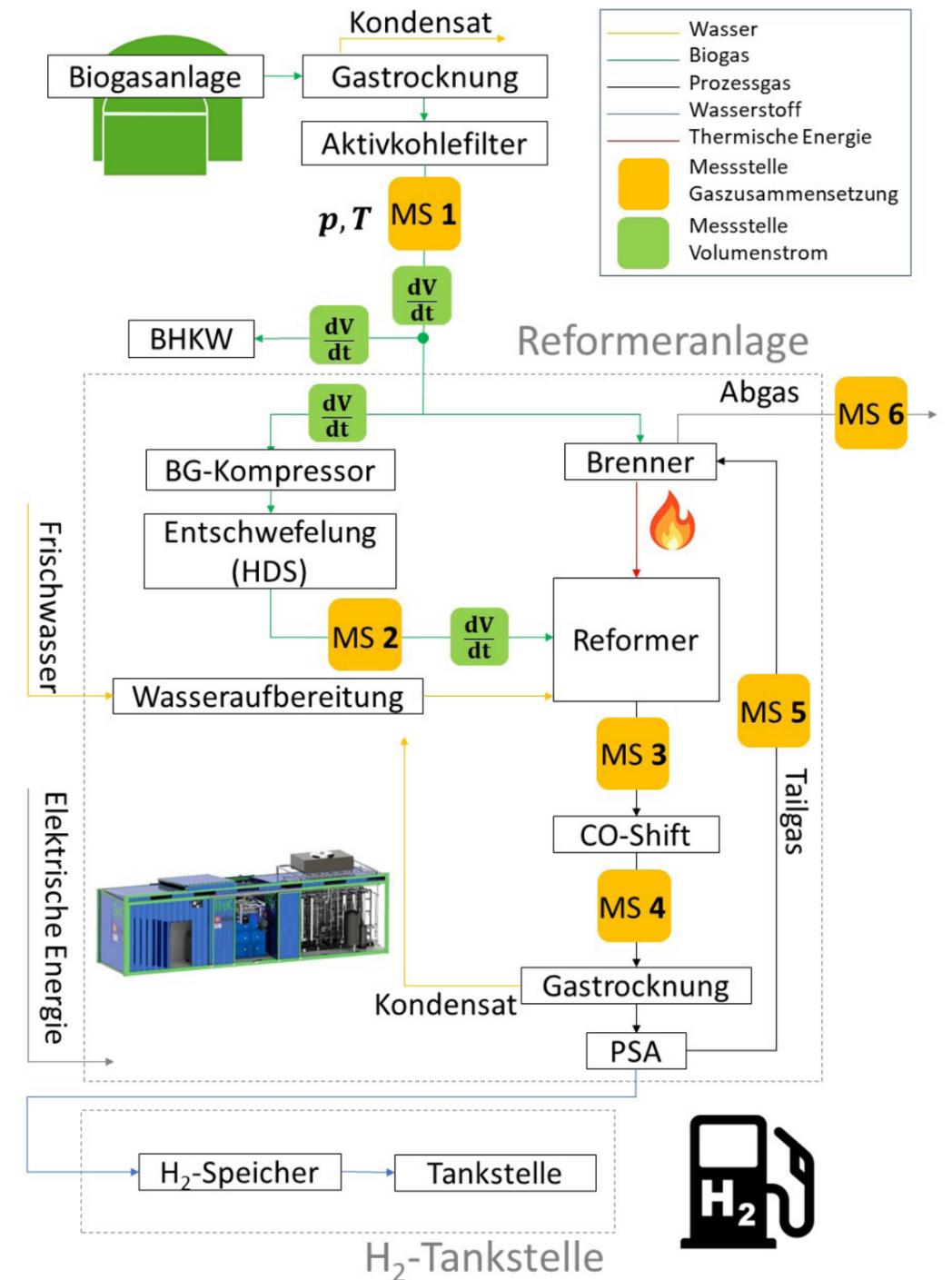
Abb. 1: Sankey Diagramm © Christopher Wüning

Biogasanlage zu H₂-Abfüllstation (100 kg H₂/d)



In Grafik 2 (Prozessfließbild) ist der Prozess von Biogasanlage zu Tankstellen mit allen relevanten Energie- und Stoffflüssen, sowie die Messstellen von Volumenstrom (dV/dt) und der Gaszusammensetzung (MS 1-6) gegeben. Insgesamt zeigt das Projekt »BioH₂Ref«, dass durch gezielte technische Anpassungen und kontinuierliche Qualitätskontrollen nicht nur die Machbarkeit der Dampfreformierung von Biogas demonstriert werden kann, sondern auch konkrete Schritte in Richtung einer nachhaltigen Energieversorgung unternommen werden können. Die erzielten Ergebnisse unterstützen das Ziel einer effizienten Sektorenkopplung zwischen dem Energie- und Verkehrssektor in Deutschland und darüber hinaus.

Abb. 2 Prozessabbild © Christopher Wüning



ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

■ Vorträge und Tagungsbeiträge:

- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; 19th Conference – Fuels of The Future; 24.01.22; Online
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas – Ein Pilotprojekt; EIC Congress – Eco Innovations from Biomass; 18.03.22; Online
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; DECHEMA - Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe, 30.03.22; Bamberg
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; BBV-Vortragsreihe „Klima am Dienstag“; 24.05.22; Online
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Wunsiedler Wasserstofftage, 30.06.22; Wunsiedel
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Zukunftsforum Bio2020Plus, 28.09.22; Online
- Gradel, A.: Impulsvortrag - Wasserstoff aus biogenen Reststoffen; Präsenztreffen BMWK Netzwerk Wasserstoff, 11.10.22; Berlin
- Hilger, J.: Grüner Wasserstoff aus Biogas, "KTB-Tagung der Landwirtschaftskammer NRW", 24.10.22; Kleve
- Müller-Noell, L.: Green hydrogen from slurry – CO₂-negative fuel from the agricultural sector, Fuels of the future – 20th International Conference on Renewable Mobility, 24.01.23; Berlin
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; "Bayerischer Wasserstoffgipfel", 27.01.23; Straubing
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus biogenen Reststoffen, Technik in Bayern, 04/2023
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; FNR/KTBL-KONGRESS Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven, 10.09.23, Bonn
- Gretsche, L., Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas - Erfahrungen im Pilotprojekt BioH₂Ref, Bayerischer Biogas-Branchentreff, 14.09.23, Straubing
- Müller-Noell, M.: Wasserstoff aus Biogas - Projektfortschritt und Erkenntnisse im Projekt BioH₂Ref (FKZ-Nr. 03EI5440), Statuskonferenz Bioenergie, 20.09.23, Leipzig. DOI: 10.48480/x66n-ev26
- Gradel, A.; Pauletto, G.; Mach, U.; Birth-Reichert, T.; Hanke, J.: Wasserstoff aus biogenen Reststoffen – der dezentrale Turbo für den Hochlauf der Wasserstoffwirtschaft, gwf Gas + Energie 10, 2023
- Müller-Noell, M., Gradel, A.: BioH₂Ref – Wasserstoff aus Biogas am landwirtschaftlichen Betrieb, 5. Praxistagung Wasserstoff aus Biomasse und Biogas, Krefeld, 09.11.23
- Wünning, J.G.: Wasserstoff aus Biogas mit Gas beheizten Dampfreformern, 5. Praxistagung Wasserstoff aus Biomasse und Biogas, Krefeld, 09.11.23
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Besuch der tschechischen Wasserstoffdelegation in Wunsiedel, 25.01.24; Wunsiedel
- Müller-Noell, L., Schleupen, B., Wünning, C.: Wasserstoff aus Biogas, Besuch Agrobusiness Niederrein e.V., 23.02.2024, Krefeld
- Wünning, C.: Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung, Jahrestreffen der DECHEMA Fachgruppe "Hochtemperaturtechnik" 19.-20.03.2024, :metabolon, Lindlar
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Netzwerktreffen der Plattform H₂ Kommunal, 11.04.24; online
- Gradel, A.: Green Hydrogen from Biogas; ACHEMA, 10.06.24; Frankfurt
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; DVGW Crashkurs Wasserstoff, 31.01.24; online
- Gretsche, L., Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas, Auftakttreffen der Wasserstoffregion Bayern-Böhmen (HyBaBo); 18.06.24; Hof
- Gradel, A.: Von der Kuh in den Tank - Grüner Wasserstoff aus Biogas; Tag der offenen Tür zur WOCHEN DES WASSERSTOFFS, 18.06.24; Krefeld
- Wünning, C.: Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung, 2. Heavy Duty Congress, 24.09.24, Duisburg

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

Rechtliche Herausforderungen:

Alternative Erzeugungsverfahren für klimaneutralen Wasserstoff werden neben der Elektrolyse vom Gesetzgeber noch zu wenig berücksichtigt, dies ist derzeit noch schleppend im Gange. Die Projektpartner waren maßgeblich an der Anerkennung von biogenem Wasserstoff im deutschen Recht beteiligt, der nun als fortschrittlicher Biokraftstoff am Quotenhandel teilnehmen kann und damit einen großen Hebel in der Wirtschaftlichkeit erfährt. Trotz politischem Willen zum forcierten Einsatz grüner Gase in Deutschland ist jedoch die Installation von Wasserstoffherstellungsanlagen mit Schwierigkeiten verbunden. Diese liegen nicht in mangelnder Genehmigungsbereitschaft einzelner Behörden, sondern vielmehr an einer Vielzahl an zu beachtenden Zuständigkeiten und Vorschriften. Diese Situation sollte sich zwar in den nächsten Jahren verbessern, jedoch ist für ähnliche Projekte auch weiterhin ein frühzeitiger Austausch mit Behörden und Überwachungsstellen dringend zu empfehlen.

Erstmals in Deutschland konnte die Erzeugung von biobasiertem Wasserstoff im Rahmen von REDCert vom Substrateintrag in die Biogasanlage bis zum fertigen Produkt zertifiziert werden. Auch dieser Projektteil beinhaltete jedoch viel Wartezeit, da die notwendigen Datenbanken und Prozesse bei Ministerien und Behörden erst aufgesetzt werden mussten.

Die Umsetzung des Verwertungsplans des Projektes hängt nun maßgeblich von der Bundespolitik ab. Zum Projektabschluss sind alle relevanten Investitionszuschüsse ausgesetzt und die THG-Quote auf einem der tiefsten Stände seit Bestehen. Ändert sich eines der beiden Kriterien nicht, ist eine Überführung in die großskalige Anwendung gefährdet.

Technologische Herausforderungen:

Die veränderten Prozessparameter bei der Nutzung von Biogas als Edukt wurden beim Anlagenbau stellenweise unterschätzt. Auch wenn diese Probleme im Laufe des Projekts großteils behoben werden konnten, so ist zukünftig ein verstärkter Fokus auf die Auslegung, als auch z.B. der verstärkte Einsatz von Simulationssoftware zur Verfahrensplanung angezeigt. Eine erhebliche weitere Optimierung des Anlagenwirkungsgrades ist möglich und wird angestrebt, der maximal erreichbare Kaltgaswirkungsgrad könnte dann bis zu 75 % betragen. Ggf. soll dies in einem Folgeprojekt erarbeitet werden.

Analysenzertifikat

RWTH-DE-02

09.10.2024

Auftrag / Projekt-Nr. ZSW: A-104851 / P-107752
 Bestellung Kunde: 4700032074
 Behälter-ID (Fülldruck): MT1 714-13 | D220000 | NG 810 | NG 885 mit je ca. 10 bar(ü)
 Probenbeschreibung / Ursprung: Probe A Container
 Datum Probennahme: 01.10.2024
 Datum Probeneingang: 04.10.2024
 Analysenzeitraum: 07./08.10.2024
 Bearbeiter ZSW (Kürzel): KP

Bestandteile	Messmethode	Grenzwert EN 17124:2022 in µmol/mol	Messwert ± Messunsicherheit* in µmol/mol
H ₂ O	Taupunktspiegel	5	2,0 ± 0,2
Gesamt-Kohlenwasserstoffe	FID	nicht definiert	< 0,2
Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe	berechnet	2	< 0,2
CH ₄	GC-PDHID	100	< 10
O ₂	GC-PDHID	5	< 0,5
He	GC-TCD	300	< 30
Ar	GC-PDHID	300	< 30
N ₂	GC-PDHID	300	< 30
CO ₂	GC-PDHID	2	1,01 ± 0,07
CO	OFCEAS	0,2	< 0,02
Gesamt-Schwefelverbindungen	TD-GC-FPD	0,004	< 0,001
HCHO	OFCEAS	0,2	< 0,01
HCOOH	OFCEAS	0,2	< 0,01
NH ₃	OFCEAS	0,1	< 0,02
Gesamt-Halogenverbindungen	GC-ECD	0,05	< 0,02
Summe CO/HCHO/HCOOH	berechnet	0,2	< 0,04
Summe der Verunreinigungen	Σ (quantifiziert)	300	< 104
Wasserstoff-Index	100 - Σ (quantifiziert)	99,970%	> 99,989%

* Unsicherheiten von Prüfgasen, Messgerät und Messreihe sind mit einem Erweiterungsfaktor von k=2 berücksichtigt.

Alle Ergebnisse liegen innerhalb der Spezifikation.

Analysenzertifikat

RWTH-DE-03

(vorläufig)

17.12.2024

Angebot / Projekt-Nr. ZSW: ANG-108203 / P-107962
 Bestellung Kunde: Nr. 4700033109-173
 Behälter-ID (Fülldruck): MT1714-13 / MT1719-48 / NG810 / NG877 / D220000 (10 bar)
 Probenbeschreibung / Ursprung: H2 / PN Kunde
 Datum Probennahme: 04.12.2024
 Datum Probeneingang: 09.12.2024
 Analysenzeitraum: 10.-11.12.2024
 Bearbeiter ZSW (Kürzel): KP, KF, BF, EW

Bestandteile	Messmethode	Grenzwert EN 17124:2022 in µmol/mol	Messwert ± Messunsicherheit* in µmol/mol
H ₂ O	Taupunktspiegel	5	1,8 ± 0,2
Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe	GC-FID	2	< 0,2
CH ₄	GC-PDHID	100	< 0,1
O ₂	GC-PDHID	5	< 0,5
He	GC-TCD	300	< 4
Ar	GC-PDHID	300	0,77 ± 0,14
N ₂	GC-PDHID	300	< 1
CO ₂	GC-PDHID	2	0,71 ± 0,10
CO	OFCEAS	0,2	< 0,01
Gesamt-Schwefelverbindungen	TD-GC-FPD	0,004	n.b.
HCHO	OFCEAS	0,2	0,032 ± 0,01
HCOOH	OFCEAS	0,2	< 0,01
NH ₃	OFCEAS	0,1	< 0,01
Gesamt-Halogenverbindungen	GC-ECD	0,05	n.b.
Summe CO/HCHO/HCOOH	berechnet	0,2	≤ 0,052
Summe der Verunreinigungen	Σ (quantifiziert)	300	≤ 9,15
Wasserstoff-Index	100 - Σ (quantifiziert)	99,970%	≥ 99,999%

* Unsicherheiten von Prüfgasen, Messgerät und Messreihe sind mit einem Erweiterungsfaktor von k=2 berücksichtigt.

Alle Ergebnisse liegen innerhalb der Spezifikation.

Abb. 3:

Erfolgreiche Messung DIN 17124 sowie erfolgreiche 5.0-Reinheitsmessung (vorläufig)
 ©Erstellung Testzertifikate vom HyLaB am ZSW

AUSBLICK

Technischer Ausblick:

Das Projekt hat seine technischen Ziele vollständig erreicht. Nachdem der Prozess der Wasserstoffherzeugung im Rahmen der Betriebsparameter der Pilotanlage optimiert wurde, zeigten sich weitere Optimierungspotenziale für Folgeanlagen (vgl. Abschnitt »Erkenntnisse«). Diese können direkt in die Entwicklung von Folgeanlagen einfließen. Die Arbeiten an einer größeren, nach heutigem Stand rein privatwirtschaftlich getragenen Anlage haben zum Projektende bereits begonnen.

An der Projektanlage in Krefeld ist die Einrüstung weiterer Automatisierungs- und Überwachungstechnik geplant, so dass die Anlage im künftigen kommerziellen Betrieb auch ohne die Anwesenheit eines Bedieners betrieben werden kann. Auch eine Verbesserung des Wirkungsgrades wird angestrebt, ggf. in einem Folgeprojekt mit wissenschaftlicher Begleitung. Als langfristig technisches Ziel setzen die Partner derzeit 70% Kaltgaswirkungsgrad an.

Wirtschaftlicher Ausblick:

Im Projektverlauf zeigte sich zunehmend, dass eine direkte Wasserstoffverwertung in landwirtschaftlichen Fahrzeugen am Erzeugungsort kurz- bis mittelfristig nicht realistisch ist. Dies liegt zum einen an den hohen genehmigungs- und sicherheitstechnischen Auflagen, die mit der Umrüstung des verwendeten Tankstellendemonstrators nach Projektende verbunden wären. Zum anderen – und ausschlaggebend für die Anschlussverwendung der Anlage – sind derzeit kaum Landmaschinen mit Wasserstoffantrieb erwerbbar. Vielversprechende Projekte mit Prototypenfahrzeugen (vgl. u.a. Projekt »H₂Agrar« in Niedersachsen) existieren, jedoch sind diese meist noch nicht serienreif.

Im letzten Projektjahr wurde daher die Entscheidung getroffen, die vorhandene Verdichterstation umzuwidmen und in Kooperation mit regionalen Gashändlern Wasserstoff in Gasflaschen abzufüllen. Somit entfällt zukünftig die Notwendigkeit einer vor-Ort-Betankung in Fahrzeuge auf dem Hof und der Wasserstoff kann vom Gashändler als Abnehmer an Kunden in der Region verkauft werden.

Durch dieses Geschäftsmodell soll die kommerzielle Weiterentwicklung der Pilotanlage gesichert werden. Wenn die Rahmenbedingungen eine großskalige Markteinführung ermöglichen, ist die Erreichung der wirtschaftlichen Verwertungsziele des Projektes realistisch erreichbar. Dies hängt derzeit im Wesentlichen von der EU- und Bundespolitik ab.

Ausblick zum Beitrag zum Klimaschutz:

Das THG-Minderungspotenzial von Wasserstoff aus Gülle und Mist wurde bereits mehrfach in Studien dargestellt (vgl. DBFZ-Report Nr. 46). Durch die erfolgreiche REDCert-Zertifizierung sowohl der Biogasanlage, als auch der Reformieranlage wurde das Minderungspotenzial der Anlage konkret nachgewiesen. Bei großskaliger Nutzung von heute ungenutzten Reststoffen für die biogene Wasserstoffherzeugung wurde eine mögliche THG-Minderung im zweistelligen Megatonnenbereich ermittelt (nur aus Tierhaltung und Bioabfall) – mit einem Treibstoffherzeugungspotenzial, das dem Bedarf des deutschen Busverkehrs entspreche.

WEITERE INFORMATIONEN

<https://btx-energy.de/projekte/bioh2ref/>
<https://www.iob.rwth-aachen.de/update-zum-bioh2ref-projekt/>
<https://enargus.de/pub/bscw.cgi/?op=enargus.eps2&q=RENK%20GmbH&v=10&p=8&id=8703319>
<https://biogash2.de/>
<https://www.energetische-biomassennutzung.de/de/projekte/03E15440>

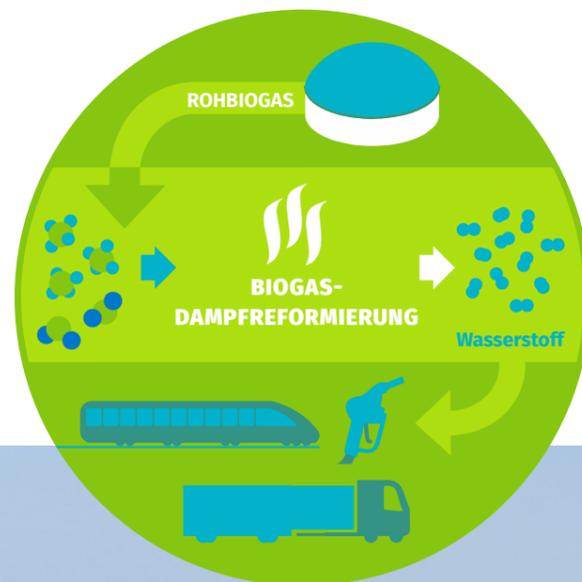
LITERATUR

Dögnitz, N.; Hauschild, S.; Cyffka, K.-F.; Meisel, K.; Dietrich, S.; Müller-Langer, F.; Majer, S.; Kretzschmar, J.; Schmidt, C.; Reinholz, T.; Gramann, J. (2022). Wasserstoff aus Biomasse: Kurzstudie im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft. (DBFZ Report, 46). Leipzig: DBFZ. III, 4-147 S. ISBN: 978-3-946629-88-7 [Titel anhand dieser ISBN in Citavi-Projekt übernehmen]. DOI: 10.48480/b4wn-cl154

Kathrin Bienert, Maik Henderl,
Hartmut Krause, Aljoscha Zobjeck

BioHydroGen

Entwicklung eines
Wasserstoff-Generators für Biogas



Zitat der Projektleitung:

Kathrin Bienert

» Im Projekt wurde eine direkte Wasserstoffherzeugung aus Biogas, ohne dieses vorher zu Biomethan aufzubereiten, untersucht. Bei passenden Randbedingungen stellt dieses Konzept ein mögliches Geschäftsmodell dar, insbesondere für Biogasanlagen, für die in den nächsten Jahren die Vergütung für den erzeugten Strom nach dem EEG ausläuft. «

FKZ-NR.: 03E15439
LAUFZEIT: 01.12.2021–31.05.2024
ZUWENDUNGSSUMME: 420.968,20 €

KOORDINATION

VNG AG (VNG)
Braunstr. 7, 04347 Leipzig
www.vng.de

PARTNER

TU Bergakademie Freiberg (TUBAF),
Professur Gas- & Wärmetechnische Anlagen
Gustav-Zeuner-Str. 7, 09599 Freiberg
<https://tu-freiberg.de/fakult4/iwtt/gwa>

KONTAKT

Direkte Ansprechperson:
Kathrin Bienert
Telefon: +49 (0)341 443-2598
E-Mail: kathrin.bienert@vng.de

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Projektes BioHydroGen war die Entwicklung eines kompakten Reformersystems zur Herstellung von Wasserstoff aus Rohbiogas auf Basis eines Reformersystems für Erdgas. Auch wenn aufgrund von deutlichen Verzögerungen und Kostensteigerungen sowie technischen Schwierigkeiten bei der Erprobung auf die Implementierung an einer Biogasanlage und den Versuchsbetrieb verzichtet werden musste, konnten wesentliche Erkenntnisse für die Errichtung und den Betrieb von Wasserstoffproduktionsanlagen aus Biogas gewonnen werden.

THEMEN SCHWERPUNKTE

- Hybride Reformierung - Kombination von trockener und Dampf-Reformierung
- Kompakte Bauweise mit hoher Integration
- Flexible Nutzung aller Zwischenprodukte

KERN BOTSCHAFTEN

- Die Erzeugung und Vermarktung von Wasserstoff aus Biogas im Mobilitätssektor ist eine mögliche Nachnutzungsoption für Biogasanlagen, insbesondere bei hohem Wirtschaftsdüngeranteil und Wasserstoffabnehmern im direkten Umfeld.
- Die Erreichung eines optimalen Prozesswirkungsgrades der hybriden Reformierung ist durch geschickte Wahl der Prozessparameter möglich.
- Es ist zu erwarten, dass in den nächsten Jahren marktfähige Lösungen für die Wasserstoffherzeugung auf Basis der hybriden Reformierung zur Verfügung stehen werden.

ZIELE DES PROJEKTES

Mit dem Projektstart hatten die Partner folgende Ziele abgestimmt:

- Entwicklung einer containerintegrierten, modularen Reformieranlage zur hybriden Reformierung von Biogas mit integrierter H₂-Separation (PSA) zur Erzeugung von 100 m³/h (i.N.) H₂
- Erreichung einer H₂-Gasreinheit gemäß DIN EN 17124:2019-07 von 99,97 Vol.-%
- Es sollte eine Anbindung an eine Biogasanlage bei schwankender Feedgas-Zusammensetzung erbracht werden mit einem intelligenten Prozessmanagement
- Erbringung des Nachweises der Umweltverträglichkeit der Gesamtkette vom Biogas zum Grünen Wasserstoff mit einer THG-Emissionsminderung gegenüber der Referenztechnologie von mindestens 9,7 kg/kg CO₂-Äquivalente bezogen auf den erzeugten Wasserstoff

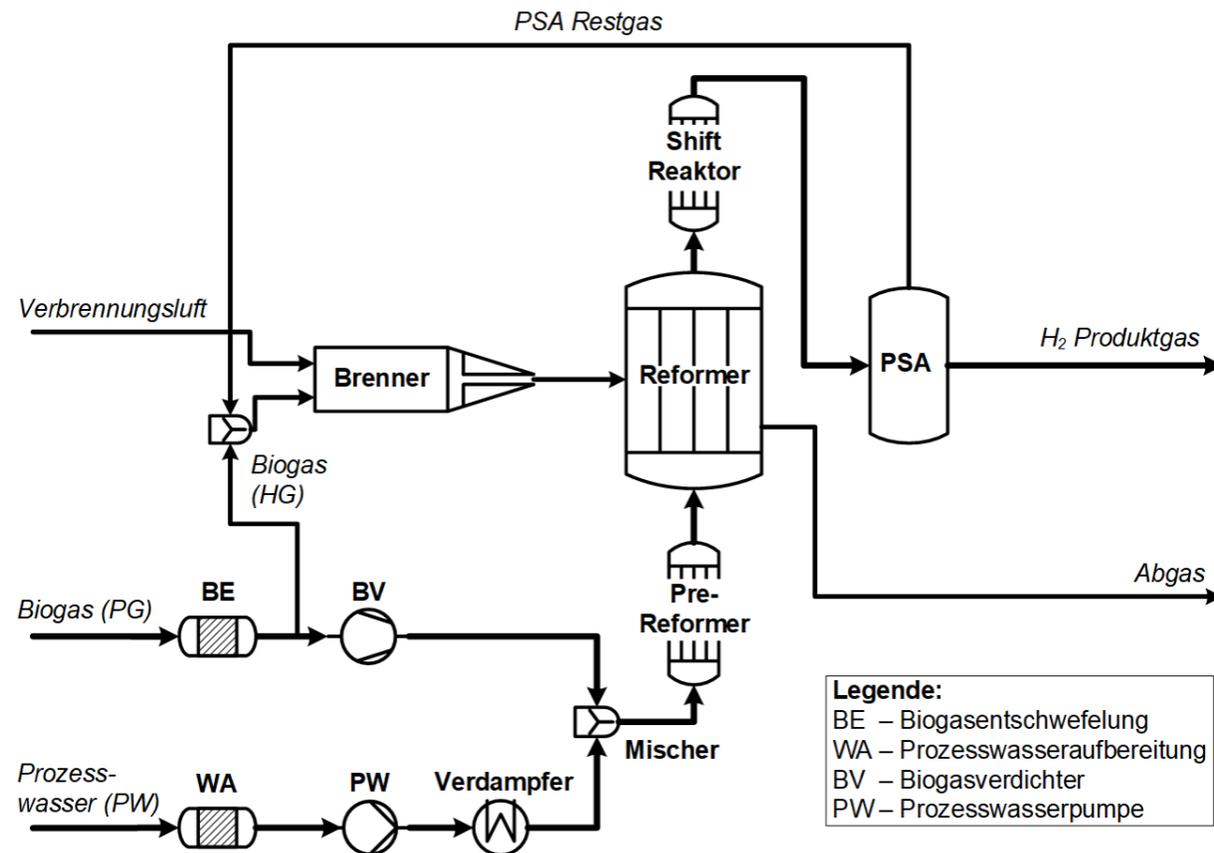
SUMMARY

The aim of the BioHydroGen project was to develop a compact reformer system for the production of hydrogen from biogas on the basis of a reformer system for natural gas. Even though significant delays, substantial cost increases and technical difficulties during testing meant that implementation at a biogas plant and trial operation had to be abandoned, it was possible to gain important insights for the construction and operation of hydrogen production plants from biogas.

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

Der Arbeitsplan des Projektes sah zwei Phasen vor. Phase I bestand aus den Voruntersuchungen und der Entwicklung einer auf den Standort der Biogasanlage angepassten kombinierten Entschwefelungs- und Sauerstoffentfernungseinrichtung, Untersuchungen zur Prereformierung von Rohbiogas, sowie der Feinreinigung des produzierten Wasserstoffs. Parallel zu den Voruntersuchungen wurde die bestehende Versuchsanlage aus dem Projekt HydroGIn auf die Bedingungen zur Verarbeitung von Biogas umgerüstet. Dies beinhaltete die Entwicklung und Implementierung neuer Baugruppen wie z.B. eines Biogas-Kompressors oder auch einer geeigneten Fackel. Im Anschluss an die Umrüstung sollte sich ein mindestens dreimonatiger Forschungsbetrieb an der Biogasanlage der BALANCE in Gordemitz anschließen. Es wurde erwartet, dass aus dem Forschungsbetrieb weiterer Optimierungsbedarf insbesondere bei den neu implementierten Baugruppen sowie dem angepassten Reformer resultieren wird. Im Rahmen der zweiten Phase sollte das Design auf der Basis der Erkenntnisse der ersten Betriebskampagne weiterentwickelt werden.

Abb. 1: Schematische Darstellung des integrierten Biogas-Reformersystems mit interner Wärmebereitstellung



DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Die Produktion von Wasserstoff aus Biogas als Bestandteil der grünen Wasserstoffinfrastruktur wirft zahlreiche neue Fragestellungen auf, die im Rahmen des Projekts »BioHydroGen: Entwicklung eines Wasserstoff-Generators für Biogas« untersucht wurden. Im Projekt sollte eine dezentrale Wasserstofferzeugungsanlage mit einer Produktionskapazität von 100 m³/h (i.N.) H₂ errichtet werden. Diese in einen Container integrierte, modulare Anlage ist darauf ausgelegt, Rohbiogas direkt, ohne vorherige Aufbereitung zu Biomethan, mittels hybrider Reformierung in Wasserstoff umzuwandeln. Versuche am Katalysatorstandort der Technischen Universität Bergakademie Freiberg zeigen, dass Rohbiogas für diesen Prozess sehr gut geeignet ist und eine hervorragende Methanumsatzrate auch bei hybrider Reformierung aufweist. Diese Ergebnisse wurden durch Laboruntersuchungen und Simulationen bestätigt.

Das BioHydroGen-Verfahren nutzt die Dampfreformierung von Biogas, wobei auch das im Biogas enthaltene Kohlendioxid (CO₂) verwendet wird. Daraus ergibt sich ein hybrides Verfahren aus Dampf- und Trockenreformierung. Da die Kohlenstoffquelle Biomasse ist, wird der erzeugte Wasserstoff als erneuerbar betrachtet. In der Abbildung 1 sind die Stoffströme und Baugruppen der BioHydroGen-Anlage anhand eines vereinfachten Anlagenschemas dargestellt.

Der zentrale Prozess der Reformierung von Rohbiogas im Rahmen des »BioHydroGen«-Projekts lässt sich auf die Stufen der Medienaufbereitung und der Reaktoren reduzieren.

ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

- Artikel in Fachzeitschrift :
 - A. Zobjeck, H. Krause (2023): Entwicklung eines Kompaktreformers zur dezentralen Erzeugung von grünem Wasserstoff aus Biogas - Aktuelles aus dem Projekt BioHydroGen. gwf-Gas+Energie. 164/10.
- Konzepte/Machbarkeitsstudien:
 - Anlagenkonzept
- Anlagen:
 - Demonstrationsanlage
 - Laboranlage
 - Verfahren
- Daten & Methoden:
 - Modell
- Markt:
 - Überführung Pilot- und Demonstrationsanlage in wirtschaftliche Nutzung
- Weitere Ergebnistypen:
 - Best-Practice Lösung
- Endbericht

WEITERE INFORMATIONEN

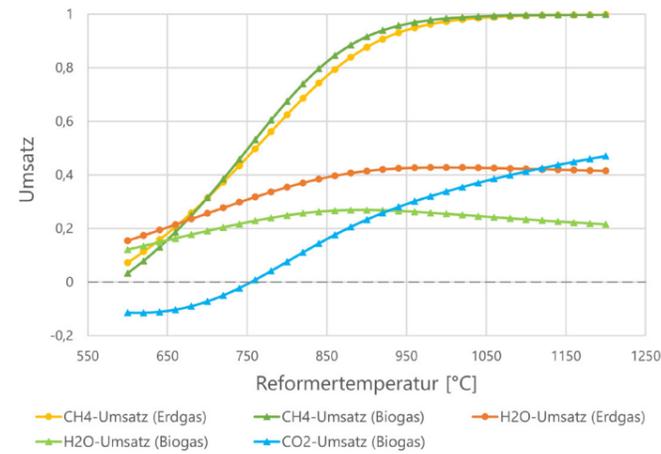


Abb. 2: Umsatzverläufe im Hauptreformer bei $S/C = 2,7$ und $p_{Ref} = 20$ bar

Dazu gehören die Rohgasaufbereitung (BE) zur Entfernung von Schwefelwasserstoffen, ein Kompressor (BV), ein Verdampfersystem, die Gasfeinreinigung mittels einer PSA-Einheit (Pressure Swing Adsorption - Druckwechseladsorption) sowie die eigentlichen Reaktoren, in denen die sogenannte »hybride« Reformierung stattfindet.

Die Reformierung erfolgt in mehreren Schritten: Zunächst wird der Prozessgasstrom aus Wasserdampf (PW) und Rohbiogas (PG) in eine Pre-Reformerstufe geleitet. Hier beginnt der Gasstrom zu reagieren. Die Hauptfunktion dieser Stufe besteht im Schutz der Hauptreformierstufe, indem die Bildung von elementarem Kohlenstoff verhindert wird. Zudem werden in dieser Phase höhere Kohlenwasserstoffe gespalten. Etwa 10% bis 20% des Eduktgemisches wird über die Dampfreformierung umgesetzt.

Das Kernstück der Anlage bildet der Hauptreformer. In dieser Stufe reagiert der Gasstrom bei Temperaturen zwischen 650 °C und 950 °C. Das Ergebnis ist ein H_2 - und CO -reiches Synthesegas. Die notwendige Wärme für die endotherme Gesamtreaktion wird über den Biogasbrenner aus dem Restgas der PSA und dem Biogas (HG) erzeugt.

Der CO -Anteil des Synthesegasgemisches wird unter Zusatz von Wasserdampf in der nachgeschalteten Wassergas-Shift-Stufe zu Wasserstoff verarbeitet. Dieser beschriebene Standardprozess ermöglicht eine Produktion von $100\text{ m}^3/\text{h}$ i.N. Wasserstoff bei einem Druck von ca. 20 bar.

Mithilfe einer Prozesssimulationssoftware wurde der hybride Reformierungsprozess als 0-dimensio-

nales Energie- und Stoffstrommodell modelliert. Dies ermöglichte die Analyse des gesamten Systems unter verschiedenen Gaszusammensetzungen hinsichtlich der Betriebsgrenzen. Mit diesem Modell wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um die Nutzung des Rohbiogases zu optimieren und eine maximale Wasserstoffproduktion zu erreichen.

Kriterien zur Auswertung der Simulationen:

Um die gewonnenen Ergebnisse des gesamten Prozesses vergleichen und bewerten zu können, wurde der Kaltgaswirkungsgrad genutzt. Der Kaltgaswirkungsgrad beschreibt das Verhältnis des Energieinhaltes des kalten Produktgases (H_2) zum Energieinhalt des zugeführten Eduktgases (im vorliegenden Fall Biogas) (Higman et al., 2008). Dabei wird auch das Heizgas für den Reformer berücksichtigt. Ebenso wurde der Umsatz der jeweiligen Einzelkomponenten bewertet.

Die Bewertung der Betriebspunkte erfolgte im Vergleich zum Referenzfall bei einer Biogaszusammensetzung von 53 Vol.-% CH_4 und 47 Vol.-% CO_2 , welche der Zusammensetzung am geplanten Aufstellungsort der Biogasanlage entspricht.

Ergebnisse von Laboruntersuchungen und Simulationen:

Durch die Verwendung von Biogas in der Reformierung kann der Anteil an Wasserdampf und damit der Energieaufwand für dessen Erzeugung gesenkt werden. Dabei müssen andere Prozessparameter als beim Umsatz von reinem Methan oder Erdgas eingestellt werden.

Die Abbildung 2 zeigt, dass der CH_4 -Umsatz mit steigender Temperatur unter den Bedingungen der hybriden Reformierung deutlich zunimmt. Trotz der Dominanz der Dampfreformierungsreaktion ist bei Verwendung von Biogas eine höhere CH_4 -Umsatzrate möglich. Dies stimmt mit eigenen Untersu-

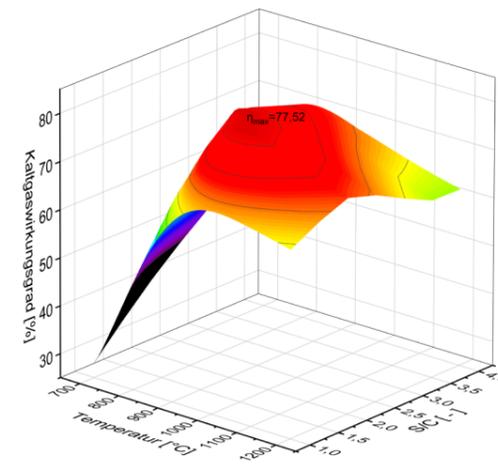


Abb. 3: Kaltgaswirkungsgrad mit Variation von Temperaturen und S/C bei $p_{Ref} = 15$ bar. (Optimum: $\eta = 77,52\%$; bei $\vartheta_{Ref} = 870$ °C; $S/C = 2,5$)

chungen und Literaturangaben überein (Jang et al., 2016). Ein positiver CO_2 -Umsatz wird aber erst ab 750 °C erreicht, was durch weitere Studien (Chein & Yang, 2019; Roy et al., 2018) bestätigt wird.

Im nächsten Analyseschritt wurde ein Vergleich anhand des Prozesswirkungsgrades des gesamten Systems durchgeführt. Eine Variation des S/C -Verhältnis (Verhältnis Wasserdampf zu Methan) führt anfänglich zu einer Zunahme des Wirkungsgrades. Bei höheren S/C -Verhältnissen nimmt der Kaltgaswirkungsgrad jedoch wieder ab. Die weiteren Untersuchungen zeigen, wie Druck, Reaktortemperatur und S/C -Verhältnis den Anlagenwirkungsgrad beeinflussen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3 der Kaltgaswirkungsgrad in einem 3D-Diagramm dargestellt.

In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die zuvor festgelegten Druckstufen die optimalen Betriebsbedingungen untersucht, das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 1 zu sehen.

Tab. 1: Reaktortemperatur und S/C -Verhältnis bei optimalen Kaltgaswirkungsgraden nach Druckstufe

p_{Ref}	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar
η_{H_2cold} (opt.)	83,21 %	79,74 %	77,52 %	76,62 %
ϑ_{Ref}	810 °C	900 °C	870 °C	900 °C
S/C	2,0	2,0	2,5	2,5

Somit können Kaltgaswirkungsgrade von über 75% erzielt werden bei gleichzeitig flexiblen Betriebsbedingungen (Temperatur und S/C) wie in der Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2: Temperatur- und S/C -Bereiche für Kaltgaswirkungsgrade über 75 %

p_{Ref}	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar
ϑ_{Ref}	700–1050 °C	770–1050 °C	810–1050 °C	860–1050 °C
S/C	1,3–3,6	1,5–3,2	1,8–2,9	1,9–2,8

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Bei angepassten Prozessparametern des Reformierungsprozesses wird im Vergleich zwischen Erdgas und Rohbiogas zwar ein Umsatzrückgang festgestellt, dennoch lassen sich auch bei Biogas hohe Kaltgaswirkungsgrade erreichen und eine Optimierung dieser Einheit verspricht großes Potential zur Effizienzsteigerung. Die Wirkungsgrade des Gesamtprozesses bei verschiedenen Verschaltungen liegen im Bereich um 75 %.

HERAUSFORDERUNGEN BZW. HEMMNISSE

Da die Vorbereitungsarbeiten am Standort deutlich umfangreicher ausgefallen waren und der Arbeitsplan aufgrund der Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen erweitert werden musste, wurden verschiedene Anpassungsvarianten der Ausgangsanlage (Basis Erdgas) entwickelt und auf ihre Machbarkeit hin untersucht. Diese theoretischen Arbeiten waren zur Vorbereitung und Erfüllung der Voraussetzungen für den Versuchsbetrieb am Standort der Biogasanlage notwendig geworden. Dies beinhaltete auch ein Nutzungskonzept für temporäre Zwischenprodukte des Reformingprozesses. Im Ergebnis stellte sich jedoch heraus, dass ein Betrieb der Versuchsanlage ohne wesentliche finanzielle Änderungen im ursprünglichen Projektzeitraum nicht möglich war. Resultierend aus dieser Machbarkeitsuntersuchung wurde die Entscheidung getroffen den Umbau und damit den Forschungsbetrieb mit dem Demonstrator einzuschränken. Aufgrund des weiterhin hohen Interesses an der Technologie wurden dennoch eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt und Handlungsempfehlungen für eine Designanpassung und Betriebsoptimierung erarbeitet.

AUSBLICK

Die Reformierung von Biogas zu Wasserstoff stellt ein mögliches und auch interessantes Nachnutzungskonzept für Biogasanlagen dar. Hierbei ist jedoch jeweils auf Basis der Standortvoraussetzungen abzuwägen welche Art der Nachnutzung die Sinnvollste ist.

Die Wasserstoffherzeugung bietet ein neues Geschäftsfeld in einem Markt, der über ein wachsendes Abnahmepotential sowie große Speicherkapazitäten verfügt. Im Vertriebsgebiet der VNG, wozu die ostdeutschen Bundesländer und als Kernregion das Ballungszentrum Halle-Leipzig gehört, sind zahlreiche Biogasanlagen und große Absatzmärkte für grünen Wasserstoff vorhanden, die selbst bei starkem Ausbau anderer grüner Quellen nicht befriedigt werden können. Dies hat die im Rahmen der HYPOS-Initiative durchgeführte H₂-Indexstudie (Krause et al., 2016) eindeutig herausgestellt. So könnten bereits bis 2025 bis zu 1,2 Mrd. m³ konventionell erzeugter Wasserstoff pro Jahr durch regenerativ erzeugten Wasserstoff substituiert werden. Die Biogas-Route zur Erzeugung von grünem Wasserstoff bietet insofern einen zusätzlichen grünen Erzeugungspfad neben der Elektrolyse.

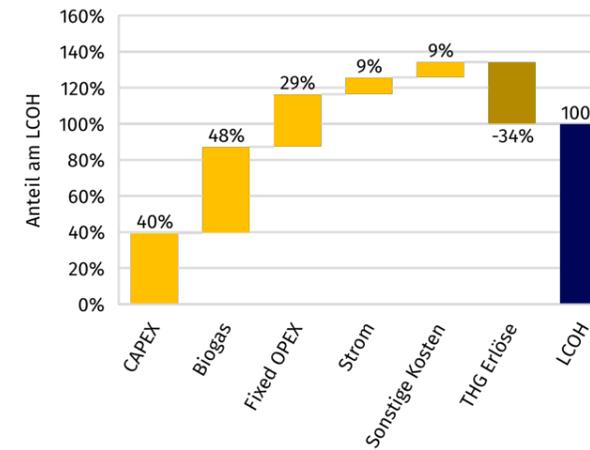


Abb. 4: LCOH für die Anlage 300 m³/h i.N.

EXKURS

Im Rahmen des Projektes wurde eine Wirtschaftlichkeitsanalyse für eine auf 300 m³/h i.N. skalierte Anlage durchgeführt. Für die Anlage wurde eine Nutzungsdauer von 15 Jahren zugrunde gelegt bei jährlich ca. 8200 Volllaststunden. Für die Substratzusammensetzung der Biogasanlage wurde von einem Wirtschaftsdüngeranteil von 20 % energetisch ausgegangen und in Bezug auf die Vermarktung des erzeugten Wasserstoffs im Mobilitätssektor mit entsprechenden THG-Quotenerlösen gerechnet.

Abbildung 4 zeigt die Beiträge verschiedener Kostenanteile an den LCOH (levelized cost of hydrogen) einer auf eine Kapazität von 300 m³/h i.N. Wasserstoff skalierten Anlage. Die Berücksichtigung von THG-Quotenerlösen führt zu einer entsprechenden Reduzierung der LCOH. Die drei größten Anteile an den LCOH stellen die investiven Anlagenkosten (CAPEX), die Kosten für Biogas und die fixen operativen Kosten dar. Vergleicht man die LCOH mit dem Mittelwert des EEX Hydrix Index (European Energy Exchange AG), welcher die Zahlungsbereitschaft von Wasserstoffabnehmern repräsentiert, liegen diese etwa 25 % unter dem Index. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Erzeugung von Wasserstoff aus Biogas zu Kosten deutlich unter dem aktuellen Handelspreis für grünen Wasserstoff möglich ist. Eine Sensitivitätsanalyse im Rahmen des Projektes hat zusätzlich gezeigt, dass insbesondere bei weiterer Reduzierung der CAPEX durch Serienfertigung bzw. bei Erhöhung des Wirtschaftsdüngeranteils und damit der THG-Quotenerlöse eine deutliche Reduktion der LCOH erreicht werden kann.

LITERATUR

Chein, R. & Yang, Z. (2019). Experimental Study on Dry Reforming of Biogas for Syngas Production over Ni-Based Catalysts. *ACS omega*, 4(25), 20911–20922. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01784>

European Energy Exchange AG. EEX Hydrix Index: Erster marktpreisbasierter Wasserstoff Index. <https://www.eex-transparency.com/de/wasserstoff/deutschland>.

Higman, C [Christopher], Higman, C [Chris] & van der Burgt, M. (Hrsg.). (2008). *Gasification* (2. ed.). Elsevier/GPP Gulf Professional Publ.

Jang, W.-J., Jeong, D.-W., Shim, J.-O., Kim, H.-M., Roh, H.-S., Son, I. H. & Lee, S. J. (2016). Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. *Applied Energy*, 173, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>

Krause, H. et al: Wirtschaftliche Bewertung der HYPOS Wertschöpfungsketten zur Wasserstoffherzeugung im Kontext der verschiedenen Nutzungspfade – H₂-Index. 15.07.2016

Pham Minh, D., Siang, T. J., Vo, D.-V. N., Phan, T. S., Ridart, C., Nzihou, A. & Grouset, D. (2018). Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane. In *Hydrogen Supply Chains* (S. 111–166). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811197-0.00004-X>

Alexander Feldner, Peter Treiber, Jürgen Karl

BiogasGoesHydrogen

Autarke Wasserstoffgewinnung aus Biogas mittels Reformierung und CO-Verbrennung

SUMMARY

Hydrogen production from biogas using catalytic reforming was researched. Additive manufacturing played a key role in the project: a 3D-printed reactor made of SiSiC was developed to optimize efficiency and heat transfer. The aim was to integrate several process steps into one component in order to minimize losses, increase efficiency and reduce costs for the overall process. The developed reactor offers the possibility of coupling reforming, a water-gas shift reaction, internal steam generation and combustion with precise air staging. The innovative design achieved high efficiencies at low outlet temperatures while addressing challenges such as carbon formation and material requirements. Results show stable operation and high CH₄ conversions. Separate investigations on hydrogen separation using nickel capillary membranes lead to the conclusion that a coupling of reforming and in-situ hydrogen separation is possible but not very promising due to significant differences in productivity. Finally, the project shows the potential of 3D printing in high-temperature process engineering and offers perspectives for future developments.

ZIELE DES PROJEKTES

Ziel des Projektes war es, mittels katalytischer Reformierung Wasserstoff aus Biogas herzustellen. Über Anwendung der additiven Fertigung zur Reaktorherstellung sollten dabei die Effizienz und Leistungsdichte, die Komplexität sowie die Investitionskosten so optimiert werden, dass eine Anwendung des Konzepts erleichtert wird.

THEMEN SCHWERPUNKTE

- Wasserstoff
- Biogas
- katalytische Reformierung
- Additive Fertigung
- Reaktorentwicklung
- Siliciumcarbid

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Wasserstoffproduktion aus Biogas mittels katalytischer Reformierung erforscht. Dabei spielte die additive Fertigung eine Schlüsselrolle: Ein 3D-gedruckter Reaktor aus SiSiC wurden entwickelt, um die Effizienz und Wärmeübertragung zu optimieren. Ziel war die Integration mehrerer Prozessschritte in einer Komponente, um Verluste zu minimieren, den Wirkungsgrad zu steigern und Kosten für den Gesamtprozess zu reduzieren. Der entwickelte Reaktor bietet die Möglichkeit der Kopplung von Reformierung, einer Wassergas-Shift-Reaktion, interner Dampferzeugung sowie Verbrennung mit gezielter Luftstufung. Durch die innovative Gestaltung wurden hohe Wirkungsgrade bei niedrigen Austrittstemperaturen erreicht, während Herausforderungen wie Kohlenstoffbildung und Materialanforderungen adressiert wurden. Ergebnisse zeigten einen stabilen Betrieb und hohe CH₄-Umsätze. Separate Untersuchungen zur Wasserstoffabtrennung mittels Nickel-Kapillar-Membranen führten zu dem Ergebnis, dass eine Kopplung von Reformierung und in-situ Wasserstoffabtrennung zwar möglich aber nicht besonders erfolgsversprechend ist aufgrund deutlicher Unterschiede in der Produktivität. Das Projekt zeigt schließlich das Potenzial des 3D-Drucks in der Hochtemperatur-Verfahrenstechnik und bietet Perspektiven für zukünftige Entwicklungen.



Zitat der Projektleitung: Alexander Feldner

Die Nutzung der additiven Fertigung in der Verfahrenstechnik besitzt enormes Potential. Durch die nahezu unbegrenzten Designfreiheiten lassen sich komplette Prozesse in einzelne Komponenten integrieren oder bestehende Konzepte optimieren. Der 3D-Druck macht dabei selbst rapide Fortschritte, sodass die Grenzen des bisher Machbaren immer weiter verschoben werden.



FKZ-NR.: 03EI5435
LAUFZEIT: 01.01.2022–31.12.2024
ZUWENDUNGSSUMME: 500.526,09 €

KOORDINATION

Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg, Department
Chemie- und Bioingenieurwesen,
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Fürther Straße 244f
90429 Nürnberg

KONTAKT

Projektleitung:
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl
Telefon. +49-(0)9115302-99021
Email: juergen.karl@fau.de

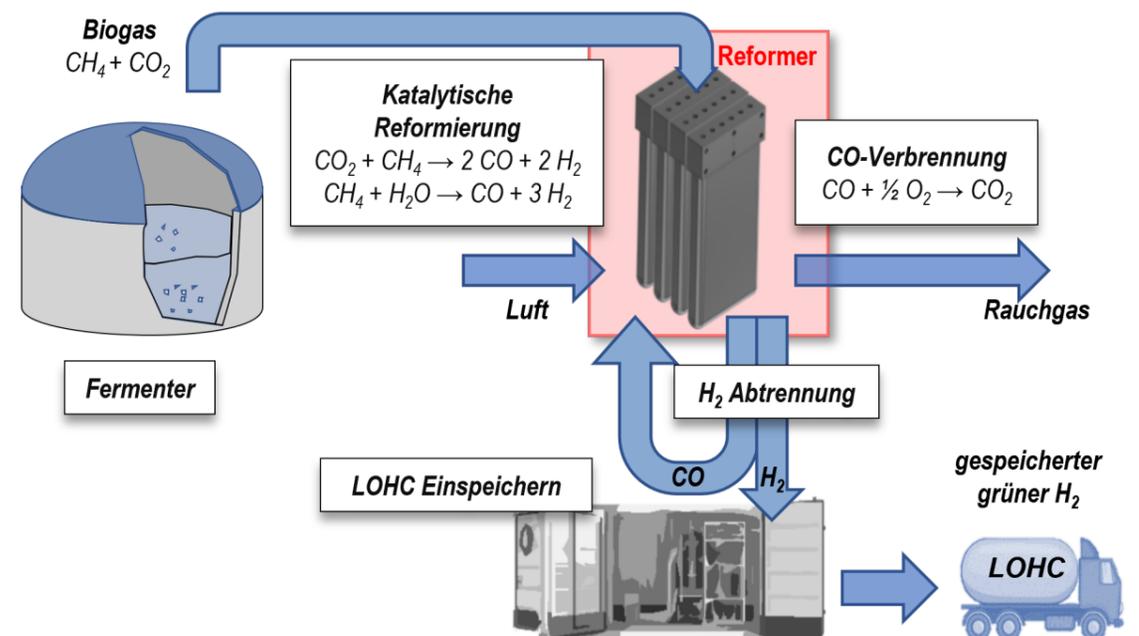
Weitere Ansprechperson:
Alexander Feldner
Telefon: +49-(0)9115302-99382
Email. alexander.feldner@fau.de

PARTNER

WS-Reformer GmbH
Dornierstraße 14, 71272 Renningen
Dr.-Ing. Hans-Peter Schmid

infra fürth gmbh
Leyher Straße 69, 90763 Fürth
Dipl.-Ing. Marcus Winter

Hydrogenious LOHC Technologie.
Weidenweg 13, 91058 Erlangen
Sejir Boubtane



METHODEN bzw. MASSNAHMEN

Für das Projekt BiogasGoesHydrogen arbeiteten der Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik der FAU Erlangen-Nürnberg mit WSR Reformer (WSR), der infra Fürth (Infra) und Hydrogenious (HT) Hand in Hand zusammen. Es ergeben sich folgende zentrale Maßnahmenpakete:

- FAU führte ein Screening verschiedener kommerziell erhältlicher Reformier-Katalysatoren durch, um geeignete Betriebsbedingungen und einen vielversprechenden Katalysator für die Reformierung von Biogas zu finden.
- Die Ergebnisse wurden von FAU und WSR verwendet um ein additiv gefertigtes Reaktorkonzept für die Reformierung zu entwickeln, welches sich durch geringe Prozesskomplexität und einfache Skalierbarkeit auszeichnet. Im Vordergrund stand dabei eine optimierte Wärmeübertragung von Verbrennung auf Reformierung.
- Das entwickelte Reaktorkonzept wurde gefertigt und hinsichtlich Betriebsverhalten charakterisiert anschließend erfolgte mit WSR das Scale-up

zu einem Reaktor-Stack bestehend aus 3 Segmenten zur Reformierung von Biogas mit einer Leistung von jeweils 10kW und zur Demonstration der einfachen Skalierbarkeit.

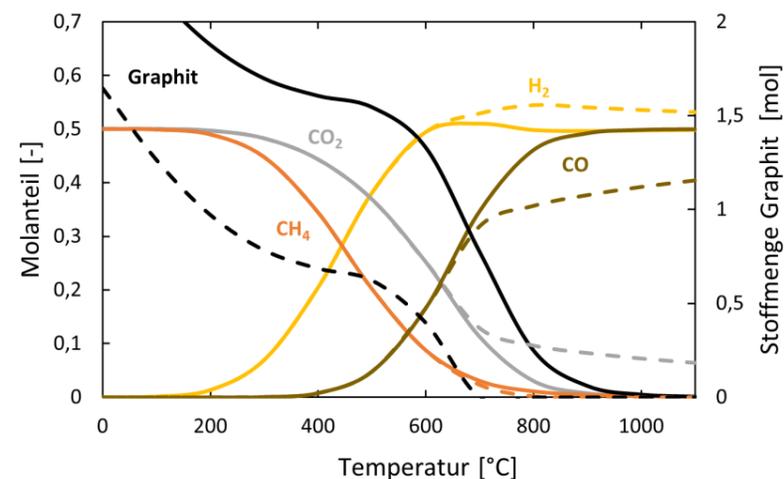
- Studien zur Wasserstoffabtrennung mittels Nickelmembranen oder Druckwechseladsorption sowie die H₂-Speicherung mittels LOHC wurden durch das Konsortium durchgeführt
 - Im Konsortium wird abschließend zum Projekt schließlich die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses aus Biogasanlage, Reformierung und LOHC-Hydrierung untersucht und eine mögliche Umsetzung des Konzeptes auf dem Standort einer Biogasanlage evaluiert. (Stand Jan.2025)
- Diese Maßnahmen wurden stets von einiger Messmethodik und Herangehensweise begleitet:
- Druck-, Temperatur- und Massenstrommessung und -regelung
 - Online-Gasanalytik rund um die Uhr
 - Datenerfassung mittels SPS und SQL-Datenbank
 - Vergleich und Bewertung der Resultate mit Simulationsergebnissen und theoretischen Betrachtungen

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Das Gleichgewicht der Reformierung

Die Reformierung unterliegt als katalytische Reaktion dem chemischen Gleichgewicht. Damit wird je nach Betriebsbedingungen (Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur) immer der Gleichgewichtszustand angestrebt (vgl. Abb. 1). Ein Vollumsatz des Methans wird für die endotherme Reaktion ab ca. 800°C erreicht. Ist die verfügbare Wärmemenge zu gering, so stellt sich das Gleichgewicht bei einer niedrigeren Temperatur ein. Eine Limitierung durch kinetische Prozesse am Katalysator ist bei der Reformierung aufgrund der Temperaturen von üblicherweise über 600°C eher nicht zu erwarten.

Abb. 1: Gleichgewicht der Biogasreformierung (CH₄:CO₂ = 1:1) bei trockenen und feuchten (S/C=0,5) Bedingungen @1 bar_{abs}, simuliert mit FactSage



Katalytische Reformierung von Biogas

Die katalytische Reformierung von (synthetischen) Biogas ist als reine Trockenreformierung hinsichtlich der Katalysatorlebensdauer sehr herausfordernd. Durch Bildung von Kohlenstoff aufgrund der Boudouard-Reaktion konnte in den Untersuchungen eine stabile Reaktion nicht realisiert werden. Es kam dadurch bereits nach wenigen Minuten zum vollständigen Erliegen der Reaktion und Verblockung des Reaktors (vgl. Abbildung 2). Da in BiogasGoesHydrogen allerdings nicht Synthesegas, sondern die Wasserstoffproduktion das Ziel ist, konnte diese Problematik durch die Zugabe von Dampf (Dampfreformierung) einfach gelöst werden. Ab »steam-to-carbon« (S/C)-Verhältnissen von 0,5 wurde in den Untersuchungen eine Kohlenstoffbildung und damit Katalysatordeaktivierung effektiv unterbunden und gleichzeitig durch den Dampf die H₂-Ausbeute erhöht.

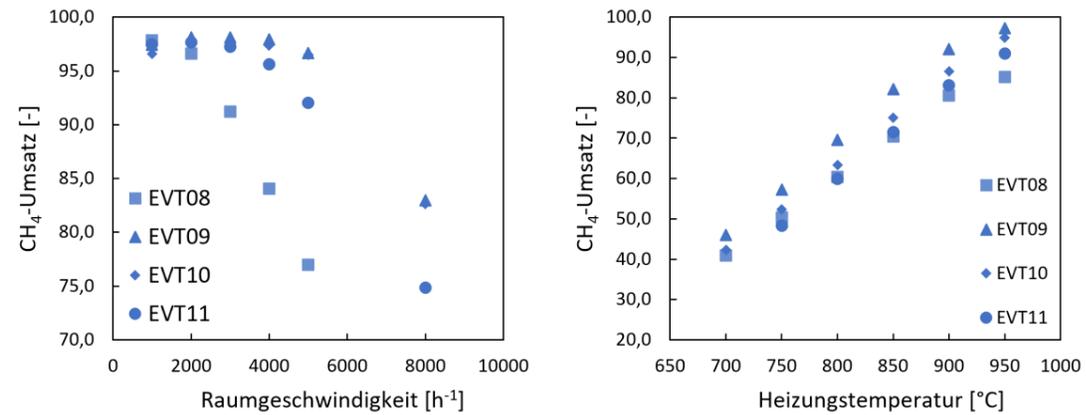


Abb. 2: Katalysator (EVT08) nach 15 min Trockenreformierung (links) und bei S/C=0,5 (rechts)

Ein Screening von 4 verschiedenen Katalysatoren (Tabelle 1) zeigte unterschiedliche Ergebnisse in der Performance und Umsatz des Methans (Abbildung 3). Je nach Katalysator trat ein Umsatzeinbruch ab einer Raumgeschwindigkeit von ca. 2000 h⁻¹ bzw. 4000 h⁻¹ auf, wobei sich das Niveau der Wärmezufuhr aufgrund des chemischen Gleichgewichts grundsätzlich ähnlich auf die Methanumsatzrate auswirkt. Die Daten weisen allerdings darauf hin, dass die Abweichungen voneinander vorrangig auf die Partikelgrößen der Katalysatoren und nicht auf deren Zusammensetzung zurückzuführen sind. Kleinere Partikel erlauben dabei eine dichtere Katalysatorschüttung, wodurch die Wärmeübertragung in den Katalysator verbessert wird und damit mehr Wärme für die Reaktion zu Verfügung steht. Die Wärmebereitstellung und -übertragung ist bei der Reformierung somit der entscheidendste Faktor.

Tabelle 1: Im Katalysatorscreening untersuchte kommerziell erhältliche Katalysatoren (interne Bezeichnung)

Bezeichnung	EVT08	EVT09	EVT10	EVT11
Aktives Material	55,45wt% NiO	Pt, Pd und Rh	14% NiO + Kalium Promotor	NiO
Träger	Al ₂ O ₃	Versch. Metalloxide	CaAl ₂ O ₉	Al ₂ O ₃
Geometrie	Pellets: 4,8x4,8mm	Kugeln: 1,8-2,0mm	10 Loch Ringe: 19x16mm (zerkleinert auf 2-4 mm)	Pellets: 4x3mm



H₂S im Biogas

Biogas muss vor der katalytischen Umsetzung grundsätzlich von enthaltenen Schwefelverbindungen (wie z.B. H₂S) gereinigt werden, da Schwefel irreversibel an die bei der Reformierung verwendeten Katalysatoren anbindet und über kurz oder lang unweigerlich zum Erliegen der Reaktion führt. Dies kann z.B. über eine Feinentschwefelung mittels Aktivkohle erfolgen.

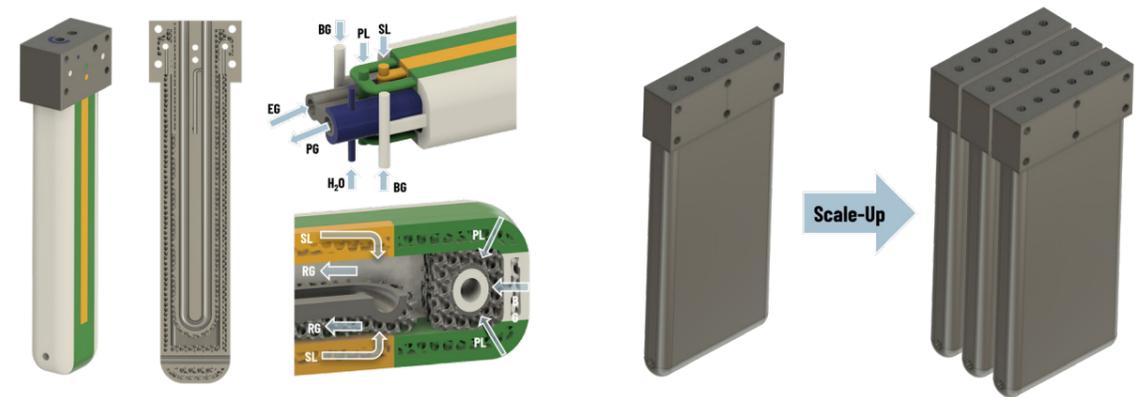
Anforderungen an die Biogas-Reformierung

Im kleineren Maßstab von 1 bis ca. 30 kgH₂/h, wie bei der H₂-Herstellung an kleineren Biogasanlagen, liegt die Herausforderung besonders darin, dass der Reformierungsprozess verschiedene Prozessschritte beinhaltet. Die Reformierung (700-800°C), Wärmebereitstellung über Verbrennung (ca. 1000°C), WGS-Shift-Reaktion (250-450°C) und Wasserstoffabtrennung (ca. 20°C) finden alle bei unterschiedlichen Temperaturniveaus statt. Ein hoher Wirkungsgrad erfordert hierbei, noch mehr als im großindustriellen Maßstab, eine gute Wärmeintegration, was allerdings mit entsprechendem Apparatenaufwand einhergeht.

Entwicklung des Reaktorkonzepts

Um möglichst hohe Freiheiten im Design des Reformierungsreaktors zu haben wurde deshalb in dem Projekt auf die Nutzung der additiven Fertigung (»3D-Druck«) zurückgegriffen. Das Ziel war hierbei die Integration möglichst vieler Prozessschritte in einer Komponente um die Wärmerückgewinnung zu optimieren und Wirkungsgradverluste zu reduzieren. Gleichzeitig sollte das Projekt die Möglichkeiten des 3D-Drucks in der Hochtemperatur-Verfahrenstechnik demonstrieren. Zur Realisierung des Reaktors wurde eine Kombination aus Rohr- und Plattenreaktor herangezogen. Rohrförmige Reaktionskanäle mit Innendurchmessern von 10mm gewährleisten dabei Druckbeständigkeit und hohe Wärmeübertragungsoberfläche. Eine U-Form der Kanäle und damit Gasein- und -austritt an gleicher Stelle ermöglicht die Einstellung unterschiedlicher Temperaturzonen im Reaktionskanal zur Dampferzeugung, Reformierung und CO-Shift. Eine Umlenkung der Luft und des Brenngases im Bereich der Reaktorspitze erreicht eine Vorwärmung und gezielte Positionierung der Brennzonen über Luftstufung. Die Verbrennung findet dabei in Gitterstrukturen statt, welche die Oberfläche zur Wärmeübertragung in die Reformierung maximiert. Dabei wird immer eine Wärmeübertragung von den heißen Abgas-/Produktströmen auf die Edukte erreicht, wodurch ein Austritt der Gase bei »kalten« Temperaturen um 300°C erreicht wird. Dies bei Temperaturen in der Verbrennungszone um 1.100°C. Das Plattensystem ermöglicht schließlich eine einfache Skalierbarkeit über einzelne Segmente bei gleichbleibender Prozesskomplexität. (vgl. Abbildung 4)

Abb. 3: CH₄-Umsatz bei der Biogasreformierung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit (Wärmezufuhr bei 950°C) und Temperatur der Wärmezufuhr (GHSV = 5000 h⁻¹), (Versuche bei S/C = 0,5 und 1 bar_{abs})



Additive Fertigung und Versuchstand-Integration

Da im Projekt nicht gewährleistet werden konnte, dass in der Verbrennungszone die zulässigen maximalen Einsatztemperaturen der im 3D-Druck erhältlichen metallischen Legierungen überschritten werden, wurde als Reaktormaterial die Keramik Siliziumcarbid (genauer SiSiC) gewählt. Das Material besitzt eine exzellente mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit bei Anwendungstemperaturen bis 1350°C. Der 3D-Druck durch Binder Jetting und die nachfolgenden Behandlungsschritte erfolgten dabei durch die CeramTec GmbH.

Zunächst wurde ein Einzelreaktor (ein U-Rohr, LxBxH: 384x90x50 mm) gefertigt und mittels Metallflansche in einen errichteten Versuchstand eingebunden (vgl. Abbildung 5). Der Versuchstand dient zur Zu- und Abfuhr der Gase sowie die Überwachung und Aufzeichnung der Betriebsparameter. Die einzelnen Reaktionsschritte finden bis auf die Kondensation des Dampfes im Produktgas vollständig im 3D-Druck statt.



Abb. 5: Links: 3D-Druck des SiSiC-Einzelreaktors, Mitte: Gasanbindung des Reaktors mittels Flanschverbindungen, rechts: Versuchstand zur Untersuchung der Reformierung

Abb. 4: Additiv gefertigtes Reformerkonzept, links Schnittansicht mit Gasführung (EG: Eduktgas, PG: Produktgas, BG: Brenngas, PL: Primärluft, SL: Sekundärluft, RG: Rauchgas), Rechts: Konzept zum Scale-Up

Reformierung im SiC-Reaktor

Mit dem Einzel-Rohrreaktor konnte bei einer Variation der (synthetischen) Biogas-Leistung eine stabile Gaszusammensetzung über einen Leistungsbereich von 1000-3000W_{CH4} bei Raumgeschwindigkeiten bis 75.000 h⁻¹ erreicht werden. Die CH₄-Umsatzraten lagen bei 95-99% entsprechend dem chemischen Gleichgewicht, wobei der Reaktor schnell auf Parameteränderungen reagierte. In Abbildung 6 ist das gemessene Temperaturprofil mit stufenloser Temperaturmessung im Reaktionskanal dargestellt. Durch den 3D-Druck wurde innerhalb der Reaktorlänge von ca. 380 mm ein Temperaturgradient von ca. 1.100°C an der Spitze bis auf ca. 300°C im Bereich der Gasanbindung erzielt. Durch interne Dampferzeugung konnte im Vergleich zu einer externen Dampferzeugung das Temperaturniveau im Flansch-Bereich um ca. 100K gesenkt werden.

Abb. 6: Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors bei reiner Verbrennung (grau), Reformierung mit externer Dampferzeugung (hellblau) und Interner Dampferzeugung (dunkelblau) @ 4bar, S/C=1,5

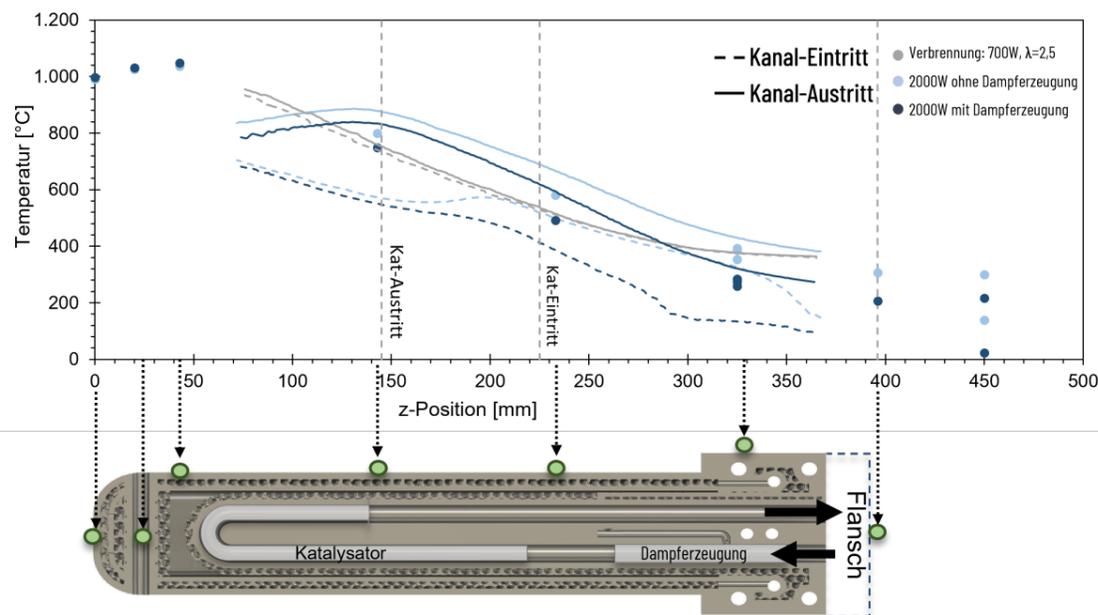
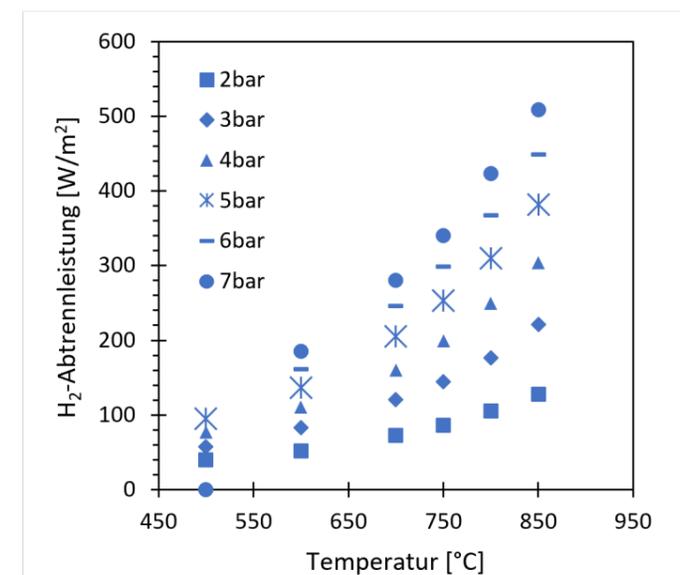
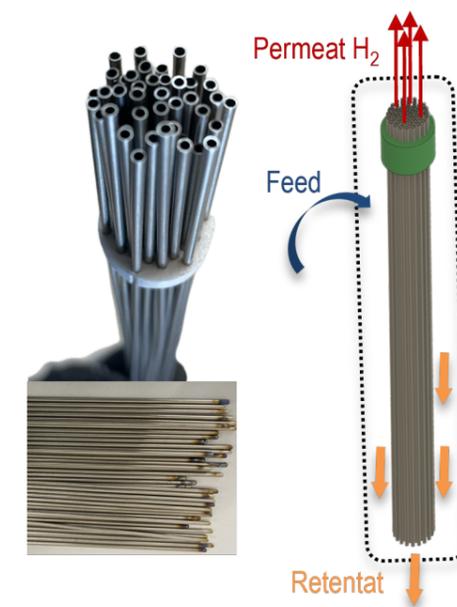


Abb. 7: CAD-Modell des Reformer-Stacks (links), integrierter Stack vor Inbetriebnahme (rechts)

Wasserstoffabtrennung

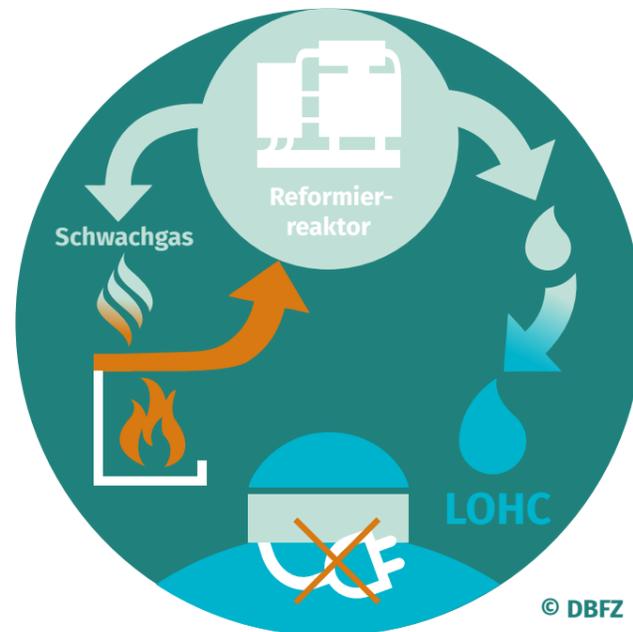
In der konventionellen Anwendung erfolgt die Abtrennung von Wasserstoff aus den Produktgasen üblicherweise über eine Druckwechseladsorption. Im Projekt wurde untersucht ob Nickelmembranen eine mögliche Alternative sind, mit denen eine in-situ Abtrennung innerhalb des Reaktors erfolgen kann. An der katalytisch aktiven Oberfläche von Nickel-Kapillaren reagieren die Edukte dabei zu Wasserstoff, der dann durch die Kapillarwand diffundieren und auf der anderen Seite als hochreiner Wasserstoff abgezogen werden kann. Separate Untersuchungen ergaben je nach Druck und Temperatur Abtrennleistungen bis ca. 500 W/m² (Abbildung 8). Nach derzeitigem Stand reicht diese Rate allerdings nicht aus um eine Nutzung zur in-situ Abtrennung zu rechtfertigen. Hierzu würde eine Verbesserung um einen Faktor von 100 benötigt werden, wodurch eine separate Abtrennung dem H₂-Herstellungsprozess nachgeschaltet die sinnvollere Lösung ist.

Abb. 8: Konzept der H₂-Abtrennung mittels Nickel-Kapillarmembranen (2x0,15 mm) und Ergebnisse der Untersuchungen eines Membran-Bündels in Abhängigkeit von Druck und Temperatur



Scale-Up des Konzepts

In den Untersuchungen des Einzel-Rohr-Reaktors lagen die Wärmeverluste über die Reaktorhülle nach außen bei 30-50% der Biogas-Leistung, was an den hohen Temperaturen und dem in dieser Leistungsgröße ungünstigen Oberfläche/Volumen-Verhältnis liegt. Um diesen Anteil zu reduzieren und die Skalierbarkeit zu demonstrieren wurde ein Scale-Up des Konzepts zu einen Platten-Reaktor-Stack vorgenommen. In ein Reaktorsegment wurden hierbei 3 U-förmige Reaktionskanäle integriert. Durch ein Verbinden einzelner Segmente soll einfach die Leistung erhöht werden. Die Anzahl der notwendigen Anbindungen bleibt dabei durch interne Gasverteilung in den 3D-gedruckten Strukturen erhalten. Der Reaktor-Stack besteht aus 3 zusammengeschalteten Segmenten und ist auf eine Leistung von 30 kW (ca. 1 kgH₂/h) ausgelegt (Abbildung 7).



HERAUSFORDERUNGEN bzw. HEMMNISSE

SiSiC als Reaktormaterial

Bei der additiven Fertigung des Reformers aus SiSiC lag die Hauptherausforderung in der Gefahr der Verblockung vorgesehener Kanäle, wodurch einzelne Strukturen nicht nutzbar und damit die Gesamtfunktion des Reaktors beeinträchtigt wurde. Eine entsprechende Dimensionierung und angepasstes Design lösten diese Problematik. Darüber hinaus erfordert die fehlende Duktilität und damit Sprödigkeit des SiSiC ein sorgsames Handling und ein Design, in welchem keine unzulässig hohen Zug- und Biegebeanspruchungen auftreten. Die Dimensionierung ermöglichte einen problemlosen Betrieb bei bis zu 10 bar. Werden durch entsprechende Skalierung Druckbeaufschlagte Volumina erreicht, sodass das System ein Druckgerät darstellt, sind allerdings zusätzliche Schritte zur Zertifizierung des Reaktors und des keramischen Materials zu überprüfen.

AUSBLICK

Die Wasserstoffherstellung aus Biogas ist unter Voraussetzung eines schwefelfreien Gases und eines ausreichend hohen Dampfgehalts technisch nicht sonderlich kompliziert. Die Herausforderung liegt dabei eher in der Realisierung eines Prozesses, welcher unter den gegenwärtigen Rahmenbedingungen, z.B. bei der Anwendung auf einer Biogasanlage, wirtschaftlich ist. Hier demonstriert das erfolgreiche Proof-of-Concept des additiv gefertigten Reformierreaktors aus SiSiC die Möglichkeit der Anwendbarkeit des 3D-Drucks in der Hochtemperaturverfahrenstechnik. Durch den 3D-Druck ist grundsätzlich die Nutzung von in der konventionellen Fertigung bisher nicht realisierbaren Geometrien möglich, was massives Potential hinsichtlich Verschlanung von Prozessen, Wirkungsgradsteigerungen und Kostenminderungen beinhaltet. In weiteren Untersuchungen und geplanten Folgeprojekten soll die Nutzung der additiven Fertigung und besonders SiSiC weiter fokussiert werden. Dies in weiteren Hochtemperaturprozessen wie z.B. der Vergasung oder der Kalkherstellung oder zur elektrischen Beheizung über SiSiC-Strukturen.

LITERATUR

Feldner, A.; Treiber, P.; Karl, J. (2022): Self-sustaining hydrogen production from biogas by reforming and CO combustion, 5TH DOCTORAL COLLOQUIUM BIOENERGY, Leipzig, 13. September 2022

Feldner, A.; Treiber, P.; Karl, J. (2023): Self-sufficient hydrogen production from biogas by reforming and CO combustion, Jahrestreffen der DECHEMA-Fachgruppe Hochtemperaturtechnik, Karlsruhe, 28.-29. März 2023

Feldner, A.; Treiber, P.; Karl, J. (2024): BiogasGoesHydrogen - Wasserstoff über Reformierung von Biogas mit additiv gefertigten Reaktoren, Wasserstoff und Power-to-X -Forschung und industrielle Umsetzung, Regensburg, 5.-6. März 2024

Feldner, A.; Treiber, P.; Karl, J. (2024): BiogasGoesHydrogen: Wasserstoffgewinnung aus Biogas mittels additiv gefertigter Reaktoren, Online-Reihe des Forschungsnetzwerkes Wasserstoff -Wasserstand: Aktuelles aus der Wasserstoffforschung, 18. November 2024

Catharina Joswig, Jenö Schipek, Robert Manig, Corina Ziegler

BioMeth

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

Die Entwicklung des Verfahrens zur Verwertung industrieller Reststoffe aus der Biodieselproduktion konnte weit vorangetrieben werden. Nach einstufigen Vergärungsexperimenten im Labormaßstab, wurden kontinuierliche zweistufige Versuche durchgeführt, die dann in den Technikumsmaßstab übertragen wurden. Beide Substrate können auch im kontinuierlichen, zweistufigen Prozess vollständig abgebaut werden, wobei sehr stabile Biogasausbeuten und hohe Methangehalte von ca. (70...75) Vol.-% im methanhaltigen Biogas erzielt werden. Die Bildung biogenen Wasserstoffs konnte bei der Monofermentation der Glycerinphase erreicht werden. Der Prozess zeigt sich dabei durch die Dimensionierung des zweiten Fermenters auf das zehnfache Volumen des vorgeschalteten Fermenters ausnahmslos stabil.

Die Konzeptionierung und Erprobung eines geeigneten Methanolreaktors im Technikumsmaßstab wurden parallel zu den Vergärungsexperimenten vorangetrieben. Aus den verfügbaren kommerziellen Methanol-Katalysatoren konnte die Eignung eines Katalysators in Laborversuchen nachgewiesen werden. In Experimenten mit Modell- und Realgas, unter Variation der Prozessparameter und Zusammensetzung des Feeds, wurden im kontinuierlichem Betrieb CO_2 -Umsätze von ca. 70% bei einer Methanol-selektivität von ca. 80% erreicht.

ZUSAMMENFASSUNG

ZIELE DES PROJEKTES

Das Vorhaben zielt auf die Nutzung von industriellen Reststoffen der Biodieselproduktion, Seifenlauge und Glycerinphase, zur Produktion von »Bio«-Methanol ab. Mittels des zweistufigen Biogasprozesses werden kontinuierlich zwei biogene Gase – ein wasserstoffhaltiges und ein methanhaltiges – erzeugt. Das wasserstoffhaltige Biogas dient als Edukt für die Methanolsynthese in einem speziellen Methanolreaktor. Dieses Methanol kann in die Biodieselproduktion eingebunden werden, sodass sich ein nachhaltiger Kreis schließt (siehe Abbildung 1). Durch die Einbindung von Elektrolysewasserstoff wird zudem ein Beitrag zur Stabilisierung der Stromnetze geleistet. Im Resultat steht eine Technologie zur Verfügung, welche eine effiziente Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen im Mobilitätssektor ermöglicht.

THEMEN SCHWERPUNKTE

- Biogas
- Wasserstoff
- Biomethanol
- Mobilität
- Reststoffe

KOORDINATION

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg,
Halsbrücker Straße 34, 09599 Freiberg
www.dbi-gruppe.de

FKZ-NR.: 03EI5423
LAUFZEIT: 01.08.2020–31.12.2024
ZUWENDUNGSSUMME: 392.906,00 €

Autor:innen des Beitrages:
Catharina Joswig*, Jenö Schipek, Robert Manig, DBI
Corina Ziegler, Biowerk Sohland GmbH

PARTNER

Biowerk Sohland GmbH
Am Gewerbering 6
02689 Sohland
www.biowerk-sohland.de

KONTAKT

Projektleitung: Robert Manig
Telefon: +49 (0)3731 4195 337
E-Mail:
robert.manig@dbi-gruppe.de

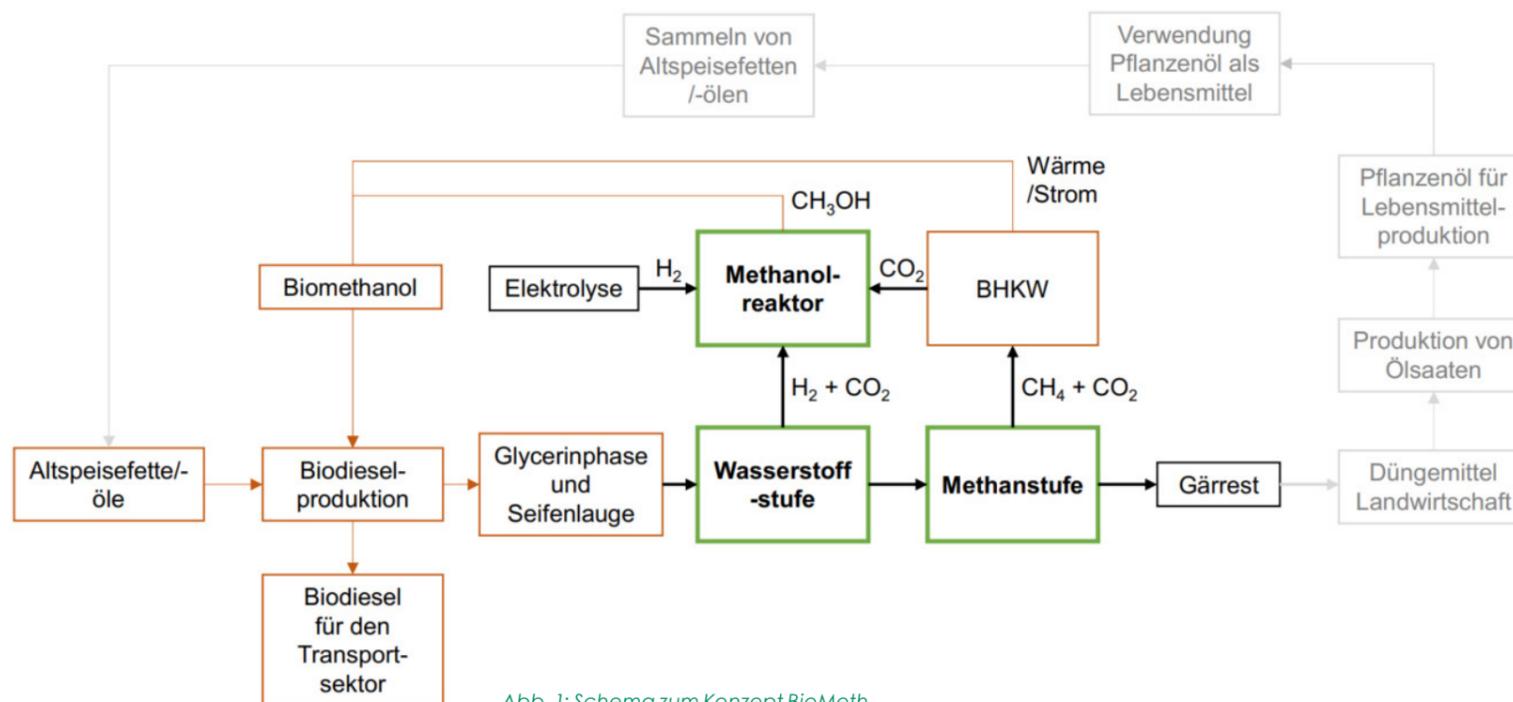
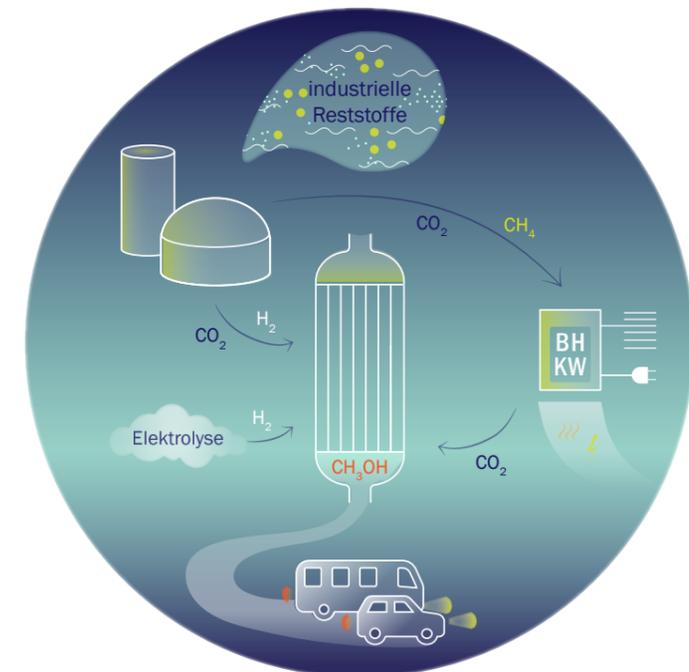


Abb. 1: Schema zum Konzept BioMeth



SUMMARY

During the project, the development of the process for utilisation of industrial sidestreams of the biodiesel production was highly driven forward. After single-stage experiments in the laboratory scale, there were continuous two-stage tests performed and upscaled to the pilot plant scale. It is possible to fully reduce both substrates in a continuous two-stage process, with stable yields of biogas and high methane contents of 70-75 vol.%. The production of biogenic hydrogen was possible with the monofermentation of glycerol phase, only. Hereby the process was stable, when the second fermenter was ten times bigger than the first one. The design and testing of a suitable methanol reactor on a pilot plant scale were carried out in parallel with the fermentation experiments. The suitability of one of the available commercial methanol catalysts was demonstrated in laboratory tests. In experiments with model and real gas, varying the process parameters and composition of the feed, CO₂ conversions of around 70% with a methanol selectivity of around 80% were achieved in continuous operation.

KEY MESSAGES

- It is possible to fully reduce the substrates glycerol phase and soap lauge by a two-stage biogas process.
- The developed process is stable and able to produce biogas with high quality continuously.
- The type and frequency of the substrate dosage was optimized and the impact of the biogas process was clearly detected. The semi-continuous set up is recommended.
- A continuous production of biogenic hydrogen is only possible with a monofermentation of glycerol phase and the process parameters need to be exactly suited to the substrate.
- Methanol synthesis is possible with selected commercial catalysts, the hydrogen must be added up to the stoichiometric ratio in order to achieve maximum CO₂ conversion.

KERN BOTSCHAFTEN

- Die Substrate Glycerinphase und Seifenlauge können vollständig im zweistufigen Biogasprozess abgebaut werden.
- Das entwickelte Verfahren ist stabil und ermöglicht in einem breiten Spektrum von Prozessparametern die kontinuierliche Produktion von methanreichem Biogas mit hoher Gasqualität.
- Die Art und Häufigkeit der Substratzugabe wurde optimiert und der Einfluss auf den Biogasprozess deutlich herausgearbeitet, sodass eine semikontinuierliche Prozessführung empfohlen wird.
- Die kontinuierliche Bildung biogenen Wasserstoffs ist ausschließlich mit der Glycerinphase erreichbar, wobei die Wahl der Prozessparameter hier sehr exakt auf das Substrat abgestimmt werden muss.
- Die Methanolsynthese ist mit ausgewählten kommerziellen Katalysatoren möglich, der Wasserstoff muss bis auf das stöchiometrische Verhältnis zugeführt werden, um maximale CO₂-Umsätze zu erreichen.

METHODIK bzw. MAßNAHMEN

- Verwendung der Nebenprodukte Glycerinphase und Seifenlauge aus der Biodieselproduktion ohne Substratvorbehandlung
- Untersuchung und Charakterisierung der Substrate in Bezug auf chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften
- Durchführung von einstufigen und zweistufigen Fermentationsversuchen beider Substrate im Labormaßstab sowie Variation verschiedener Prozessparameter mit dem Ziel eines tiefen Prozessverständnisses
- Ertüchtigen der Versuchsanlage im kleintechnischen Maßstab und Adaption des zweistufigen Verfahrens auf den Pilotmaßstab bei Verwendung von Glycerinphase
- Konzeptionierung und Entwicklung eines Methanolreaktors sowie Qualifizierung eines geeigneten Katalysators
- Methanolsynthese aus synthetischen und biogenen Wasserstoff-Kohlenstoffdioxidgemischen
- Erstellung eines technischen Konzeptes zur Umsetzung des Verfahrens sowie wirtschaftlich-technische Bewertung

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Das Projekt gliedert sich in zwei Schwerpunkte. Mittels systematischer Vergärungsexperimente im Labor- und kleintechnischem Maßstab werden zum einen die Wasserstoff- und Methanausbeuten bei der anaeroben Vergärung von Seifenlauge und Glycerinphase optimiert. Den zweiten Schwerpunkt stellt die Methanolsynthese dar, wobei die Nutzung der zuvor erzeugten biogenen Gase eine besondere Herausforderung darstellt. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

■ Artikel in Fachzeitschrift :

- C. Joswig, R. Manig, C. Ziegler, J. Schipek: Biogener Wasserstoff aus industriellen Reststoffen – Synthese von Biomethanol auf Basis biogenen Wasserstoffs für den Einsatz im Mobilitätssektor (BioMeth). gwf Gas + Energie, DOI: 10/2023, S.60-66

■ Tagungsband:

- R. Manig, C. Protze, J. Schipek, C. Joswig, A. Müller: Synthese von Biomethanol auf Basis biogenen Wasserstoffs für den Einsatz im Mobilitätssektor. Statuskonferenz Bioenergie, 09/2023, S. 102-103 [Postervorstellung]
- R. Manig, J. Schipek, C. Protze: Synthese von Biomethanol auf Basis biogenen Wasserstoffs für den Einsatz im Mobilitätssektor. Statuskonferenz Bioenergie, 11/2021, S. 74-75 [Vortrag]

ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

■ Konzepte/Machbarkeitsstudien:

- Anlagenkonzept

■ Anlagen:

- Technikumsanlage
- Laboranlage
- Verfahren

■ Daten & Methoden:

- Methode (z. B. analytisch, prozessbeschreibend)
- Messreihe bzw. Messprogramm

■ Weitere Ergebnistypen:

- Strategie

■ Schlussbericht

Substratcharakterisierung:

Zunächst wurden als Grundlage für die Vergärungs-experimente Analysen der Substrate durchgeführt. Ziel dieses Vorgehens war es eine realistische Erwartungshaltung zu schaffen und mögliche Hemmnisse zu erkennen. Seifenlauge ist eine wässrige Lösung mit geringer Viskosität. Glycerinphase weist eine höhere Viskosität auf (siehe Abbildung 2). In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen beider Substrate

aufgeführt. Prozessbedingt unterliegt die Zusammensetzung Schwankungen, sodass die Entwicklung des Verfahrens im Projekt »BioMeth« auf Prozessstabilität fokussiert sein muss. Auffällig ist außerdem, dass sich beide Substrate stark unterscheiden und damit verschiedene Anforderungen an die verfahrenstechnische Umsetzung stellen. So führt die Vergärung von Seifenlauge zu einer starken Schaumbildung (siehe Abbildung 3), die bei der Vergärung von Glycerinphase (vgl. Abbildung 2) nicht beobachtet wird.



Abb. 2: Glycerinphase



Abb. 3: Durch Seifenlauge induzierte Schaumbildung

Tab. 1: Zusammensetzung der Substrate
Seifenlauge und Glycerinphase in Masseprozent

	Seifenlauge	Glycerinphase
Wasser	75 %	2 %
Methanol	13 %	10 %
Glycerin	< 10 %	58 %
Seifen	2 %	13 %

Vorversuche im Labormaßstab mit den Modellsubstraten Saccharose und Reinglycerin zeigten, dass die angestrebte Bildung biogenen Wasserstoffs umsetzbar ist. Hierbei wurden Wasserstoffausbeuten von ca. 153 l/kg Saccharose (kontinuierlich, zweistufig) bzw. 51 l/kg Reinglycerin (FedBatch) erhalten. Die

vorgestellten Realsubstrate enthalten zusätzlich Methanol. Dieses stellt eine Störgröße dar, die der Wasserstoffgewinnung entgegenwirken kann (vgl. Gleichung (2) [5,6]). Zusätzlich ist die chemische Zusammensetzung von Seifenlauge und Glycerinphase nicht vollständig geklärt, sodass weitere, potenziell hemmende Komponenten enthalten sein können.

Biogene Wasserstoffherzeugung – Vorversuche im Batch-Aufbau

Einer der beiden Schwerpunkte der Forschungsarbeiten liegt in der Adaption des zweistufigen Biogasprozesses zur kontinuierlichen Produktion von biogenem Wasserstoff an die verwendeten Substrate. Zunächst wurden Batch-Versuche mit beiden Realsubstraten durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt. Der anaerobe Abbau von Glycerinphase (siehe

Abbildung 4) als auch Seifenlauge (siehe Abbildung 5) bildet ein 3-phasiges Gärprofil aus. Phase I ist gekennzeichnet durch geringe Biogasbildungsraten, -ausbeuten und Methangehalte. In Phase 2 erreichen Methanbildungsraten und -ausbeuten ihr Maximum. Der Gleichgewichtszustand wird in Phase 3 erreicht. Die Gesamtdauer des Abbaus der eingesetzten Substrate beträgt zwischen 40 und 50 Tage.

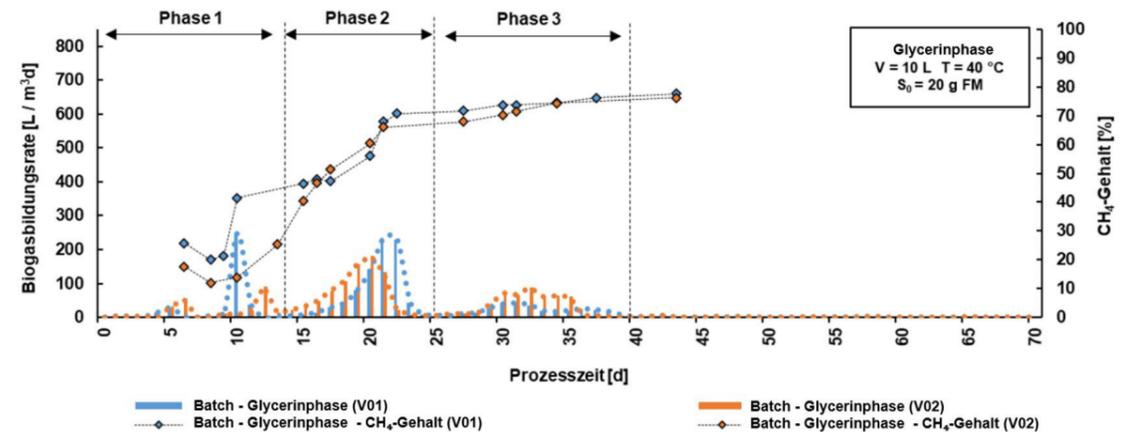


Abb. 4: Biogasbildungsrate und Gasqualität, Batch, Glycerinphase

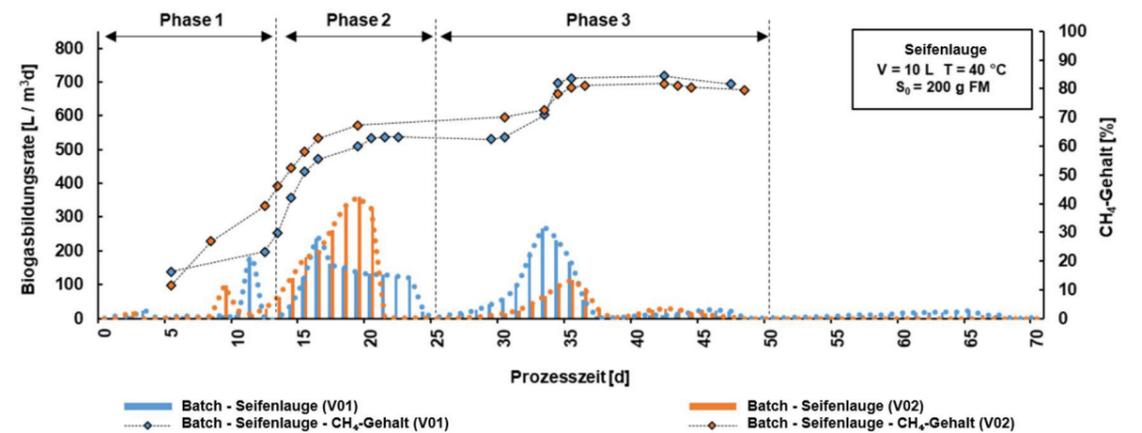


Abb. 5: Biogasbildungsrate und Gasqualität, Batch, Seifenlauge

Durch diesen 3-phasigen Verlauf der Fermentation (insbesondere Phase I) muss mit einer verzögerten Prozessantwort (Dauer Phase I: 10 – 15 Tage) auf Störungen gerechnet werden. Besonders die Auswirkungen einer Überlast oder ähnlichem bilden sich voraussichtlich verspätet ab.

Aus den dargestellten Ergebnissen wurden erste Parameter für eine Durchführung von zweistufigen Experimenten abgeleitet. So wurde beispielsweise die minimale hydraulische Verweilzeit im System auf 50 Tage definiert, um den vollständigen Abbau der Substrate zu gewährleisten.

Biogene Wasserstoffherzeugung – Experimente im zweistufigen Verfahren risierung:

Die zweistufigen Gärversuche werden zuerst im Labormaßstab durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Die Grundlage stellen zwei Fermenter dar, die mit Klärschlamm als Inokulum gefüllt sind. Der Gärrest dient als Substrat für den jeweils anderen Fermenter, wobei die Wasserstoffstufe ($V = 1\text{ l}$) zusätzlich direkt mit Substrat versetzt wird. Die Methanstufe ($V = 10\text{ l}$) wird ausschließlich passiv über den Gärrest der Wasserstoffstufe mit Substrat versorgt. Das Biogas wird quantifiziert und für die qualitative Analyse in Gasspeicherbeuteln gesammelt. Der Forschungserfolg wird anhand von verschiedenen physikalischen

und chemischen Analysenmethoden bewertet, wobei neben den gebildeten biogenen Gasen auch die Flüssigphase, z. B. anhand des FOS/TAC-Verhältnisses, des Säurespektrums und anhand von Gehalten an Ammonium und Phosphat untersucht wird. Neben der Gasausbeute und -qualität ist die Langzeitstabilität der Prozessbiologie der Wasserstoffstufe von besonderer Bedeutung, da nur eine biologisch intakte Prozessstufe das Gesamtziel des Projektes ermöglicht. Zur Optimierung des Prozesses wurden Prozessparameter, wie die Raumbelastung, hydraulische Verweilzeit (VWZ) und die Betriebstemperatur (T) systematisch angepasst, wobei auch das optimale Volumenverhältnis zwischen den Prozessstufen ermittelt werden musste. Zur Sicherstellung der Stabilität des zyklischen zweistufigen Systems hat sich ein Volumenverhältnis von Wasserstoffstufe (WS) zu Methanstufe (MS) von 1:10 als sinnvoll erwiesen.

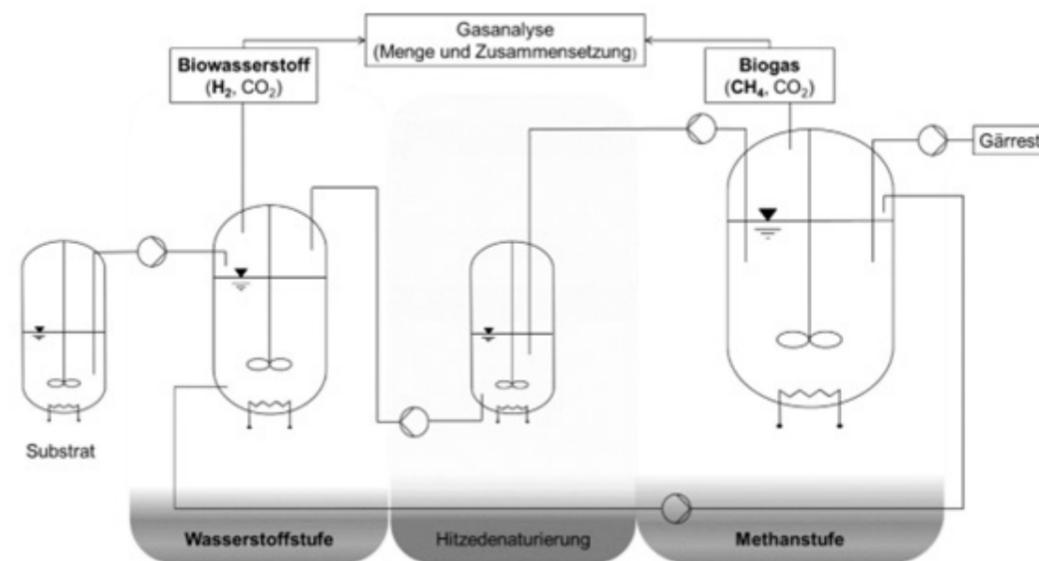
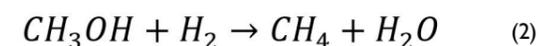


Abb. 6: Technische Umsetzung des zweistufigen Verfahrens, Fließschema

Zunächst wurde die Temperatur der Methanstufe auf 40 °C festgelegt. Dies stellt eine übliche Temperatur dar, um methanreiches Biogas zu erzeugen. In der Wasserstoffstufe soll vorwiegend im Rahmen der Hydrolyse, Acido- und Acetogenese biogener Wasserstoff gebildet werden. Die hydrogenotrophe Methanogenese, ein Teilschritt der methanbildenden Stufe der Biogasbildung, verläuft wasserstoffzehrend (siehe Gleichung (1)), sodass sie hier aktiv gehemmt

werden muss [1]. Dazu eignen sich beispielsweise ein niedriger pH-Wert, der passiv über die Substratzugabe eingestellt wird, oder hohe Betriebstemperaturen.



Wasserstoff wird im Zuge der Acidogenese und Acetogenese überwiegend gemeinsam mit flüchtigen, organischen Säuren gebildet, sodass organische, potenziell mikrobiell nutzbare Bestandteile in der Flüssigphase des Fermenters verbleiben [2,3]. Diese Zwischenprodukte können in der Methanstufe in methanreiches Biogas umgewandelt werden, womit eine deutliche Erhöhung der Energieausbeute sowie eine Verringerung der organischen Belastung des flüssigen Mediums erreicht werden kann [4]. Diese theoretischen Vorüberlegungen konnten erfolgreich demonstriert und die Methanbildung im ersten Fermenter stark gehemmt werden. Dazu trägt auch die Denaturierung des Digestats der Methanstufe vor Rückführung in die Wasserstoffstufe bei. Der Einfluss der Temperatur der Wasserstoffstufe

auf die Menge und Zusammensetzung des Biogases ist beispielhaft in Abbildung 7 anhand der Vergärung von Seifenlauge dargestellt. Die Versuche wurden mit einer Verweilzeit von 10 d und einer Raumbelastung von $8\text{ g/(l Seifenlauge*d)}$ durchgeführt. Die Hemmung der Methanbildung bei höheren Temperaturen und die Korrelation mit zunehmenden Wasserstoffausbeuten zeigt sich sehr deutlich. Außerdem werden höhere Gesamtgasausbeuten erreicht. Für die weiteren Experimente wurde eine Temperatur von 60 °C für die Wasserstoffstufen angenommen. Die Wasserstoffbildung war jedoch zu keinem Zeitpunkt stabil.

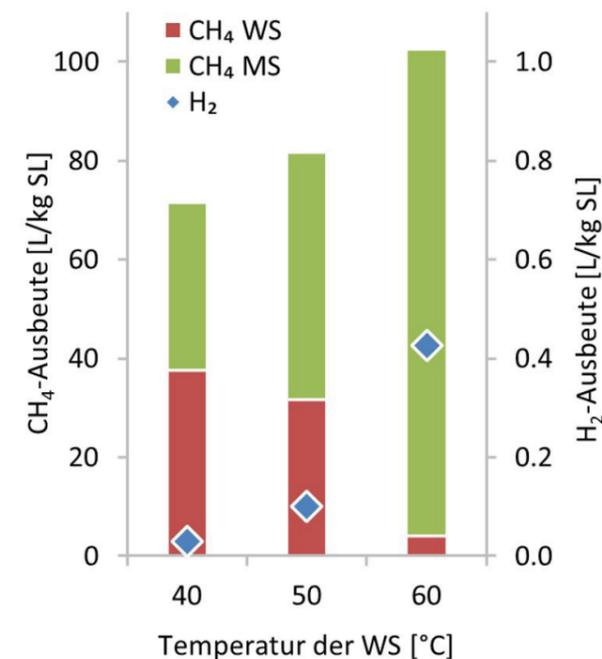


Abb. 7: CH₄- und H₂-Ausbeuten der semikontinuierlichen Vergärung von Seifenlauge in Abhängigkeit von der Temperatur der WS im Labormaßstab

Die Vergärung von Seifenlauge in Monofermentation zeigt, dass dieses Substrat nicht für die kontinuierliche Erzeugung biogenen Wasserstoffs über dieses Verfahren geeignet ist. Biogener Wasserstoff wird ausschließlich kurzzeitig und mit sehr instabiler Bildungsrate erzeugt. Ein möglicher Grund ist das enthaltene Methanol. Dieses wird bevorzugt wasserstoffzehrend abgebaut (siehe Gleichung (2)) [5, 6]. Zusätzlich stellt der hohe Wassergehalt der Seifenlauge eine Herausforderung dar. Dieser führt bei kontinuierlicher Substratzugabe zur stetigen Verdünnung des

Gärmediums. Die organische Fracht bleibt auch bei hohen Raumbelastungen eher gering, sodass geringe Gasbildungsraten resultieren. Auch bei Vergärung eines Mischsubstrates aus Glycerinphase und Seifenlauge konnte keine kontinuierliche Wasserstoffbildung erreicht werden. Die Vergärung der Glycerinphase in Monofermentation ist vielversprechender. Auch hier ist Methanol enthalten (vgl. Tabelle 1), jedoch ist der Wasseranteil mit 2 Ma.-%

wesentlich geringer als der der Seifenlauge (75 Ma.-%). Dadurch wird schon bei geringer Raumbelastung eine hohe organische Fracht und damit eine Einsäuerung des Fermenters provoziert, die die Bildung biogenen Wasserstoffs unterstützt. Anhand der Glycerinphase wurde der Einfluss des Methanols untersucht und das zweistufige Verfahren dann in den kleintechni-

schen Maßstab überführt. Durch die destillative Verringerung des Methanolgehaltes von 9,6 Ma.-% auf 4,8 Ma.-% konnte die Wasserstoffproduktion zwar gesteigert werden, allerdings nicht auf ein mit Reinglycerin als Substrat erreichbares Maß (vgl. Tabelle 2). Daraus ergibt sich, dass der Methanolgehalt nicht die einzige Störgröße ist, die die Wasserstoffgewinnung aus Glycerinphase erschwert.

Tab. 2: Betriebsparameter und Ausbeuten der Vergärung von Glycerin, Glycerinphase und destillierter Glycerinphase im Labormaßstab (semikontinuierlich) der Methanstufe (MS) und Wasserstoffstufe (WS), Y in l/kg Substrat

Substrat	Glycerinphase	Glycerinphase destilliert	Reinglycerin, 99,5 Ma.-%
Methanolgehalt [Ma.-%]	9,6	4,8	0,0
T _{WS} [°C]	60	60	60
T _{MS} [°C]	40	40	40
Raumbelastung [g/L*d]	3	3	3
Verweilzeit [d]	5	5	5
Y _{H2}	1,03	2,00	10,42
Y _{CH4WS}	3,34	44,39	5,91
Y _{CH4MS}	525,16	388,83	264,72

Die Versuchsanlage im kleintechnischen Maßstab ist in Abbildung 8 zu sehen und ist analog des Fließschemas in Abbildung 6 aufgebaut. Die Fermenter fassen dabei ein Volumen von 155 L in der Wasserstoffstufe und 1950 L in der Methanstufe.

Über verschiedene Optimierungsschritte wurde ein Parameterset entwickelt, mit dem die biogene Wasserstoffproduktion gelingt. Die Versuchsparameter sowie die Gasbildungsrate und -zusammensetzung der Wasserstoffstufe sind in Abbildung 9 dargestellt.

Die Prozessführung erfolgte semikontinuierlich, dies resultiert aus der arbeitstägigen Zugabe von Substrat und Umwälzung von Gärrest zwischen den Fermentern. Am Wochenende wurde weder Substrat zugegeben noch Gärrest umgewälzt, woraus der typische Verlauf der Gasbildungsrate über die Wochen resultiert. Nach einer kurzen lag-Phase innerhalb der ersten Versuchstage stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die angegebenen mittleren Ausbeuten beziehen sich auf den Zeitraum von Tag 6 – 28. Der Beginn der Woche ist gekennzeichnet durch eine eher geringe Biogasbildungsrate von ca. (23...47) l/d und einem

sehr geringen Wasserstoffanteil von unter 2 Vol.-% im Biogas. Die Raumbelastung ist so gewählt, dass der Fermenter eine hohe Belastung erfährt. Über die Wochenenden stabilisiert sich der pH-Wert der Wasserstoffstufe und die Last ist zu gering, um eine Wasserstoffbildung zu initiieren. In den folgenden Tagen nimmt die Biogasbildungsrate zu, wobei sie zum Ende der Woche ihr Maximum von bis zu 200 l/d erreicht. Hier wird die Trägheit des Biogasprozesses deutlich.

Die Bildung von methanhaltigem Biogas im zweiten Fermenter zeigt sich stabil. Unabhängig vom Zustand der Wasserstoffstufe hat sich ausnahmslos ein stabiler Prozess ergeben, sodass der zweistufige Ansatz zur Vergärung dieser anspruchsvollen Substrate empfohlen werden kann. Dabei wurde substrat- und parameterunabhängig immer Biogas mit Gasqualitäten von (60...75) Vol.-% Methan erzeugt.

Die dargestellten Versuchsergebnisse belegen, dass die Wasserstoffproduktion umsetzbar ist. Bei der Verfahrensentwicklung gibt es allerdings viele Einflussfaktoren, sodass sich bei der Adaption an neue Substrate eine komplexe Aufgabe ergibt. Im Projekt „BioMeth“ wurde eine umfangreiche Grundlage geschaffen, um eine Nutzung der Nebenprodukte aus der Biodieselproduktion zur Wasserstoffproduktion zu ermöglichen.

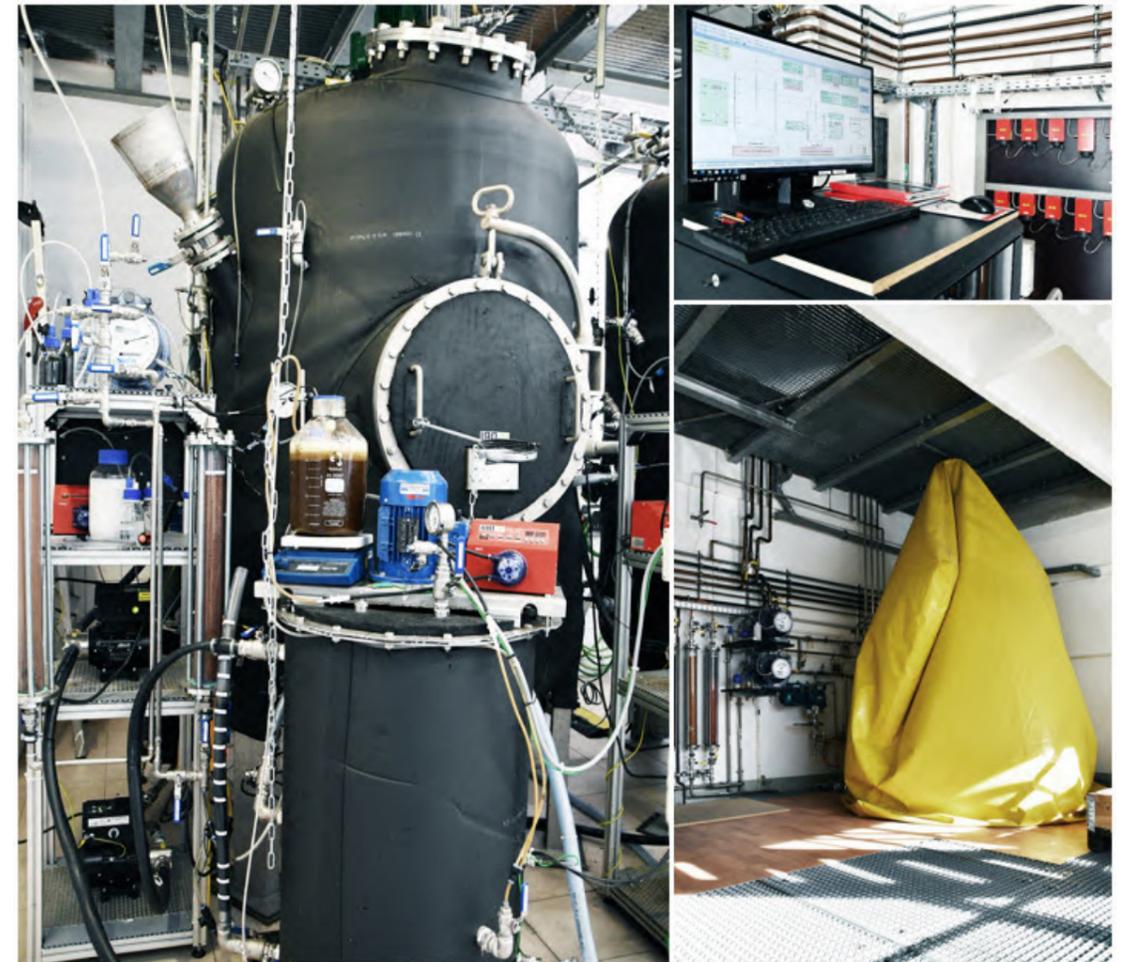
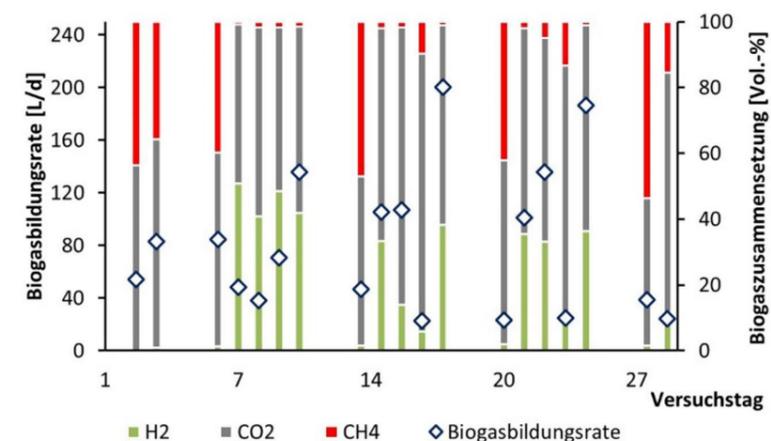


Abb. 8: Versuchsanlage im Technikumsmaßstab (links), der Datenaufnahme (rechts oben) und des gekoppelten Gasspeichers (rechts unten)

Abb. 9: Graphische Darstellung der Biogasbildungsrate und -zusammensetzung der Wasserstoffstufe im Technikumsmaßstab bei Monovergärung von Glycerinphase mit Versuchsparametern und Gasausbeuten



Versuchsparameter:
 T_{WS} = 60 °C
 T_{MS} = 40 °C
 RB = 5,5 g/(l*d)
 V_{wz} = 5d
 Ausbeuten:
 Y_{H2} = 30,4 l/kg GP
 Y_{CH4, WS} = 7,3 l/kg GP
 Y_{CH4, MS} = 313,0 l/kg GP

Konzeptionierung und Erprobung eines Methanolreaktors:

Im Anschluss an die biogenen Stufen soll das wasserstoffreiche Biogas für die Methanolsynthese verwendet werden. Die Zusammensetzung und die Menge des Gases können bei biologischen Prozessen prinzipiell schwanken, Abbildung 9 verdeutlicht dies. Die Methanolsynthese muss folglich eine gewisse Flexibilität gegenüber der Gaszusammensetzung und Gasproduktion aufweisen. Neben dem biologisch erzeugten Wasserstoff kann für die Herstellung von grünem Methanol auch Elektrolysewasserstoff aus erneuerbarem Strom verwendet werden, welcher dem



Prozess zugeführt wird. Abhängig von den Randbedingungen (Preis, Verfügbarkeit, Bedarf) kann zur Steigerung der Methanolproduktion zusätzlich Kohlenstoffdioxid aus der Methanisierung bzw. der Methanverbrennung (BHKW) genutzt werden. Die Synthese von Methanol aus Wasserstoff und Kohlendioxid erfolgt nach Gleichung (3).

Im Vorfeld der Versuchsdurchführung zur Methanolsynthese erfolgte die Auswahl eines geeigneten Katalysators sowie Gleichgewichts- und kinetische Berechnungen. Grundlage war das Schema in Abbildung 10. Dabei wird das erzeugte wasserstoffreiche Biogas (H_2 und CO_2) verdichtet und dem Reaktor zugeführt. Zwischen zwei Horden kann Elektrolyse-Wasserstoff eingespeist werden. Anschließend erfolgen die Produktabtrennung und die Rückführung des nicht umgesetzten Gases.

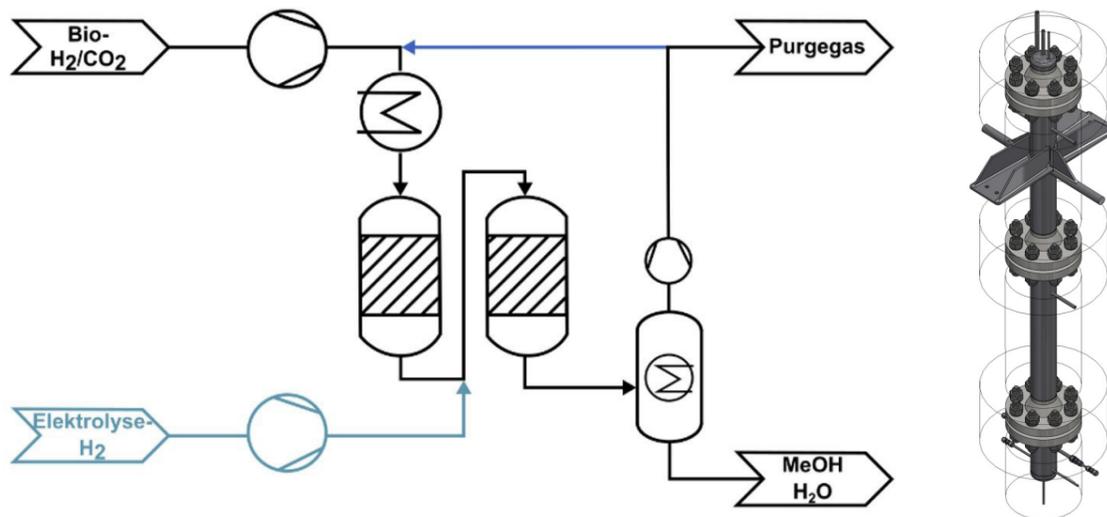


Abb. 10: Fließschema der Versuchsanlage zur Methanolsynthese

Der entwickelte Reaktor ist in Abbildung 11 dargestellt. Über verschiedene Berechnungen und Experimente wurden optimale Parameter für Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und das Verhältnis zwischen Wasserstoff und CO_2 ermittelt. Auch konnte gezeigt werden, dass eine Rezirkulation des nicht umgesetzten Gases mit 10% Offgas den CO_2 -Umsatz und die Methanolselektivität steigern. Im kontinuierlichen Betrieb konnten hohe CO_2 -Umsätze von ca. 80% bei einer fast 100%-tigen Methanolselektivität ab 180 °C erreicht werden. Mit Realgas war der maximale

Umsatz immerhin noch bei 70% bei einer Selektivität von bis zu 80%. Die Ergebnisse zeigten, dass das vorgeschlagene Konzept der Methanolsynthese funktioniert und bei der vergleichsweise geringen Eintrittstemperatur von (180...200) °C und Druck von 50 barg bei einem Verhältnis von 3:1 ($H_2:CO_2$) bis zu einer GHSV von 500 h⁻¹ die thermodynamisch möglichen CO_2 -Umsätze erreicht und Methanol-Selektivitäten sogar übertroffen werden können. Die Methanolsynthese ohne zusätzlichen Wasserstoff ist möglich, geht aber zu Lasten von CO_2 -Umsatz und Methanol-Ausbeute und sollte nur zur Überbrückung von kurzzeitigen Strompreismaxima genutzt werden.

Abb. 11: Schema des Reaktors zur Methanolsynthese

HERAUSFORDERUNGEN bzw. HEMMNISSE

In der Biodieselproduktion werden abhängig von der Verfügbarkeit unterschiedliche Gebrauchtölsorten eingesetzt, sodass die Qualität der Nebenprodukte Glycerinphase und Seifenlauge entsprechend variiert. Zusätzlich stellt das enthaltene Restmethanol eine Herausforderung dar, da es mikrobiell vorwiegend wasserstoffzehrend zu Methan abgebaut wird. Beides erschwert die Einstellung des Verfahrens zur kontinuierlichen Erzeugung biogenen Wasserstoffs. Diese Problematik wirkt sich direkt auf die Methanolsynthese aus, die somit robust gegenüber schwankenden Gaszusammensetzungen und -mengen konzipiert werden muss.

AUSBLICK

Die erzielten Ergebnisse werden auf Übertragbarkeit in den Pilotmaßstab geprüft. Dazu wird ein technisches Konzept zur Umsetzung am Standort Sohland erstellt und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Die Durchführung aufbauender Forschungsvorhaben ist zu diesem Zeitpunkt nicht geplant.

DANK

Das Projekt wird unter dem Titel „Synthese von Biomethanol auf Basis biogenen Wasserstoffs für den Einsatz im Mobilitätssektor („BioMeth“)“ durch den Projektträger Jülich (PtJ) und das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) gefördert (Förderkennzeichen 03EI5423A). Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung.

LITERATUR

- [1] Rosenwinkel, K.-H.; Kroiss, H.; Dichtl, N.; Seyfried, C.-F. und Weiland, P.: Anaerobtechnik. Springer Berlin Heidelberg, 2015
- [2] Rechtenbach, D.: Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen. Dissertation, Hamburg, 2009
- [3] Zhu, H.; Parker, W.; Conidi, D.; Basnar, R. und Seto, P.: Eliminating methanogenic activity in hydrogen reactor to improve biogas production in a two-stage anaerobic digestion process co-digesting municipal food waste and sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) S. 7086–7092
- [4] Tangkathitipong, P.; Intanoo, P.; Butpan, J. und Chavadej, S.: Separate production of hydrogen and methane from biodiesel wastewater with added glycerin by two-stage anaerobic sequencing batch reactors (ASBR). *Renewable Energy* 113 (2017) 1077–1085
- [5] Florencio, L.: The fate of methanol in anaerobic bioreactors. Thesis, Wageningen, 1994
- [6] Loureiro, P. und Villa, G.: The Anaerobic Conversion of Methanol under Thermophilic Conditions: pH and Bicarbonate Dependence. *Journal of Bioscience and Bioengineering* (2003) Vol. 96, Nr. 3, S. 213–218

Jonas Miederer, Nora Elhaus, Jürgen Karl

KLÄFFIZIENT

Flexible und bedarfsgerechte Veredelung von Klärgas zur Energiespeicherung und Erhöhung der Anlageneffizienz

ZUSAMMENFASSUNG

Derzeit wird das in Kläranlagen produzierte Faulgas hauptsächlich in BHKWs energetisch verwertet, um die hohen Stromkosten der Abwasserbehandlung zu kompensieren. Mit dem Übergang zu einer hauptsächlich erneuerbaren Energieversorgung nimmt die Volatilität der Strompreise in Abhängigkeit der Verfügbarkeit von Wind und Sonne deutlich zu; deshalb muss die bisherige, möglichst konstante Betriebsweise überdacht werden. KLÄFFIZIENT liefert einen Beitrag zur Umsetzung der katalytischen Direktmethanisierung auf Kläranlagen, die eine Sektorkopplung zwischen Strom- und Gasnetz ermöglicht und so Überschussenergie speicherbar macht. Hierbei wird in einem Elektrolyseur mit erneuerbarem Strom Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Der Sauerstoff kann in der Kläranlage zur Reduktion der Stromkosten der Belüftung genutzt werden. Das im Faulgas enthaltene CO₂ wird mit Wasserstoff in Methan umgewandelt, um anschließend als Synthetic Natural Gas (SNG) ins Erdgasnetz eingespeist zu werden. Das bereits im Faulgas enthaltene biogene Methan kann so ohne weitere Aufreinigung verkauft werden. Das Projekt demonstrierte zum Einen die technische Machbarkeit der Methanisierung auf Kläranlagen. Zum Anderen zeigte es auf, dass die Methanisierung eine wirtschaftlich interessante Möglichkeit darstellen kann, um Kosten bei der Abwasserreinigung zu reduzieren.

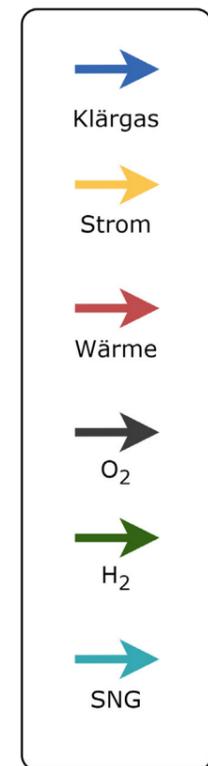
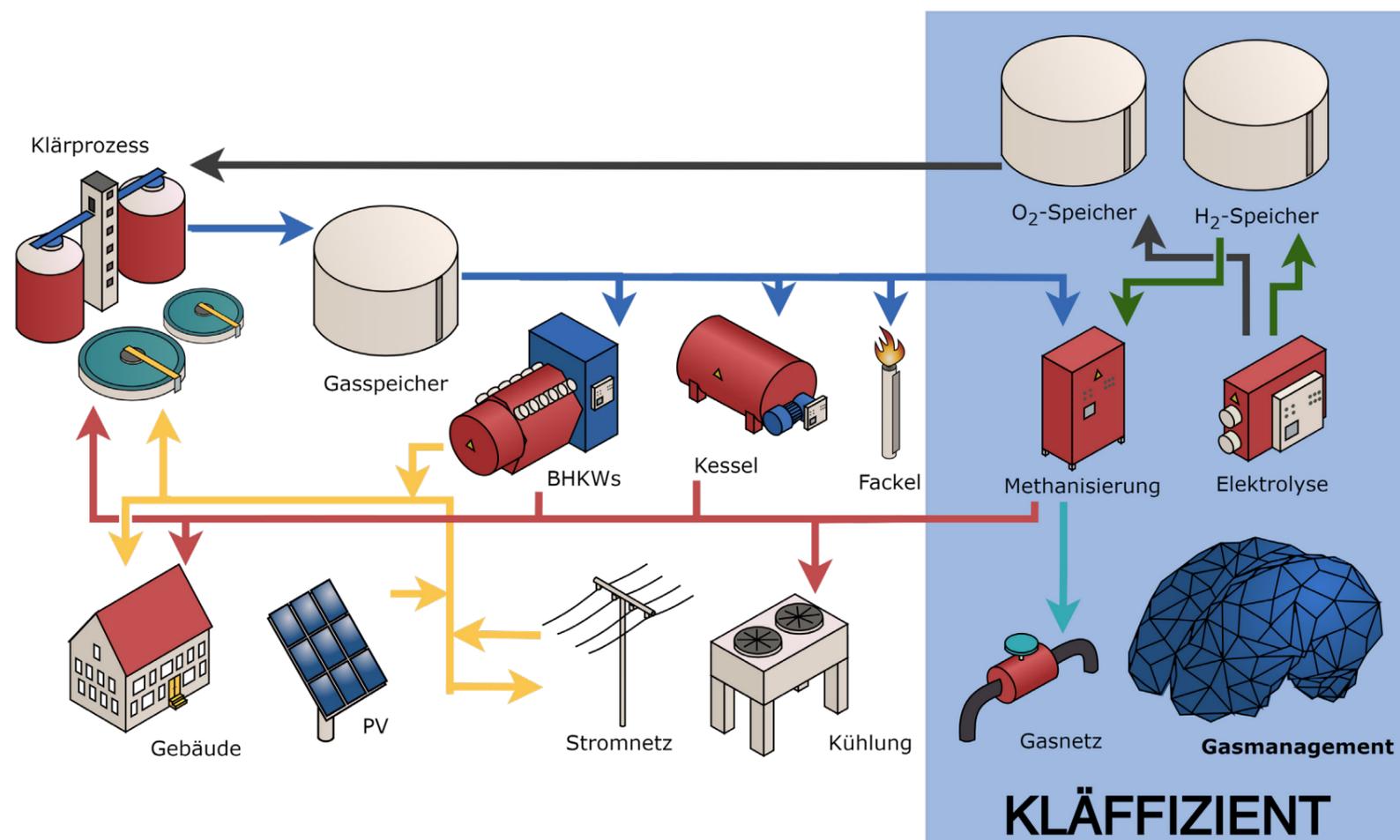
FKZ-NR.: 03E15421

LAUFZEIT:

01.10.2020 - 30.04.2024

ZUWENDUNGSSUMME:

398.046,00 €



Zitat der Projektleitung: Jürgen Karl



Kläranlagen sind für die Sektorkopplung prädestiniert – nur dort werden nachhaltige biogene Gase erzeugt, liegen Wärme- und Stromsenken vor. Außerdem existiert großer Sauerstoffbedarf, was die elektrolytische Wasserstoffherzeugung begünstigt. Das Projekt „KLÄFFIZIENT“ betrachtet das Klärwerk deshalb als einen „Prosumer“, der die verschiedenen Energie- und Stoffströme netzdienlich managt.



KOORDINATION

Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für
Energieverfahrenstechnik,
Fürther Str. 244f, 90429 Nürnberg
www.evt.tf.fau.de

PARTNER

Stadt Nürnberg - Stadtentwässerung und
Umweltanalytik Nürnberg
Adolf-Braun-Straße 33, 90429 Nürnberg
www.nuernberg.de/

eta Energieberatung GmbH
Löwenstraße 11, 85276 Pfaffenhofen a.d. Ilm
www.eta-energieberatung.de

KONTAKT

Projektleitung: Jürgen Karl
Direkte Ansprechperson: Miederer, Jonas, M.Sc.
Telefon: +49 (0)911 5302 99402,
E-Mail: jonas.miederer@fau.de

SUMMARY

At present, the sewage gas produced in wastewater treatment plants is mainly utilised in CHPs to offset the high electricity costs of wastewater treatment. With the transition to a mainly renewable energy supply, electricity prices significantly depend on the availability of wind and sun and become more volatile; therefore, the previous operating mode, to run the CHPs as constant as possible must be reconsidered. KLÄFFIZIENT contributes to the implementation of catalytic direct methanation at wastewater treatment plants, which enables sector coupling between the electricity and gas grids and thus makes excess energy storable. Hydrogen and oxygen are produced in an electrolyser using renewable electricity. The oxygen can be used in the sewage treatment plant to reduce the electricity costs of aeration. The CO₂ contained in the digester gas is converted into methane with hydrogen and then fed into the natural gas grid as synthetic natural gas (SNG). The biogenic methane already contained in the digester gas can thus be fed into the grid without further purification. On the one hand, the project demonstrated the technical feasibility of methanation at sewage treatment plants. On the other hand, it showed that methanation can be an economically interesting way of reducing wastewater treatment costs.

KEY MESSAGES

- Direct methanation is technically capable of upgrading sewage gas to feed-in quality SNG
- Prerequisite is a low concentration of inert gases (e.g. N₂) in the sewage gas
- Depending on the scenario, economic viability can already be realised near-future
- Sensitive parameters are CO₂ certificate prices, efficiency of the electrolyser and electricity price as well as the availability of renewable energies

WEITERE INFORMATIONEN

Projektseite [Fraunhofer](#),

[Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik](#)

Projektseite [Energetische Biomassenutzung](#)

KERNBOTSCHAFTEN

- Die Direktmethanisierung ist technisch in der Lage, Klärgas auf Einspeisequalität zu veredeln
- Bedingung ist eine geringe Konzentration von Inertgasen (z.B. N₂) im Klärgas
- Je nach Szenario ist die Wirtschaftlichkeit in naher Zukunft bereits realisierbar
- Sensitive Parameter sind CO₂-Zertifikatspreise, Wirkungsgrad des Elektrolyseurs und Strompreis sowie die Verfügbarkeit erneuerbarer Energien

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

Das Projektkonsortium, bestehend aus dem Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität, der Stadtentwässerung und Umwelanalytik Nürnberg und der eta Energieberatung GmbH arbeiteten eng zusammen, um folgende Maßnahmen durchzuführen:

- Zunächst wurden Prozessdesigns und Möglichkeiten der Integration der Methanisierung auf der Kläranlage untersucht. Entstehende Gas- und Wärmeströme wurden abgeschätzt und mit Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen auf ihre Realisierbarkeit untersucht.
- Zur tieferehenden Untersuchung der Integrierbarkeit entwickelten die Projektpartner ein systemdynamisches Anlagenmodell, welches das Gasmanagement der Kläranlage zeitaufgelöst abbildet. Am Beispiel der Kläranlage Nürnberg wurden Validierungssimulationen durchgeführt, um die Korrektheit des Modells nachzuweisen.

- Um die technische Machbarkeit sicherzustellen, wurden Analysen zu schädlichen Spurenstoffen im Klärgas, deren mögliche Beseitigung und der Sensitivität des Katalysators auf die Spurenstoffe untersucht.
- Anschließend wurde eine Methanisierungsanlage mit angeschlossenem Verdichter zur druckgeladenen Methanisierung in Betrieb gesetzt. Mit dynamischen Lastkurven sollte nachgewiesen werden, dass der Prozess bei Realbedingungen durchführbar ist.
- Mit den Ergebnissen zum dynamischen Verhalten des Prozesses wurde das Anlagenmodell verfeinert. Eine Optimierungskomponente wurde ins Modell integriert, um die Fahrplanerstellung im hochgradig vernetzten Klärwerksenergiesystem zu ermöglichen.
- Schlussendlich wurde in Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen die Rentabilität des Konzepts für verschiedene Kläranlagentypen und -szenarien untersucht.

ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

■ Schlussbericht

■ Beträge in folgenden Konferenzbänden:

- Miederer, J., Kolb, S., Karl, J. (2021): Datengetriebene Modellierung eines Klärwerks mittels Machine Learning-Algorithmen zur Erstellung eines Digitalen Zwillinges, In: 4th Doctoral Colloquium Bioenergy: 13th/14th September, 2021. Fortbildungszentrum Technik und Umwelt (FTU), KIT Campus Nord (2021). (Tagungsreader, 22). Leipzig: DBFZ. 296 S. ISBN: 978-3-946629-77-1. [4th Doctoral Colloquium Bioenergy, 13.-14.09.2021, Karlsruhe]. DOI: 10.48480/2ebd-1q24.
- Miederer, J., Markthaler, S., Kolb, S., Karl, J. (2022). Techno-Economic Assessment of Direct Methanation on Wastewater Treatment Plants. In 6. Jahrestreffen des Forschungsnetzwerks Energiesystemanalyse (2022), Berlin, Deutschland, 08.11. 2022–09.11. 2022.
- Miederer, J., Kolb, S., Karl, J. (2024): Efficient Scheduling of Methanation on Wastewater Treatment Plants, In: 10th International Conference on Renewable Energy Gas Technology: 15th/16th May, 2024, Lund, Sweden. Lund, Sweden: Renewable Energy Technology International AB. 146 S. ISBN: 978-91-981149-9-7.
- In Veröffentlichung: Miederer, J., Meier, L., Elhaus, N., Markthaler, S., Karl, J. (2024). Energy Management Model for Wastewater Treatment Plants, Energy Conversion and Management, Elsevier

■ Zeitungsartikel/Presse :

- „Klärwerke sollen Akteure am Energiemarkt werden“, <https://www.fau.de/2020/11/news/klaerwerke-sollen-akteure-am-energiemarkt-werden/>, abgerufen am 09.10.2024
- Python-Paket bsm2-python (<https://pypi.org/project/bsm2-python/>)

■ Konzepte/Machbarkeitsstudien:

- Techno-ökonomische Machbarkeitsstudien

■ Anlagen:

- Demonstrationsanlage
- Laboranlage

■ Daten & Methoden:

- Modell
- Szenario
- Methode (z. B. analytisch, prozessbeschreibend)

■ Markt:

- Bereitstellung »Toolbox« für die Praxisanwendung

■ Weitere Ergebnistypen:

- Strategie

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Klärgas prinzipiell zur Methanisierung geeignet

Klärgase bestehen meist aus ca. 60% Methan und 40% CO₂. In der Direktmethanisierung wird das gesamte Klärgas durch den Reaktor geführt. Das CO₂ reagiert mit Wasserstoff und bildet Methan.



Diese Reaktion läuft stark exotherm ab, weshalb die Reaktion effizient gekühlt werden muss, um Verschleißerscheinungen im Reaktor zu reduzieren und eine hohe Produktausbeute zu gewährleisten. Abbildung 1 zeigt die thermodynamischen Randbedingungen des Prozesses – niedrige Temperaturen führen im Gleichgewicht zu hohen Methankonzentrationen.

Der hohe Methananteil im Klärgas vereinfacht die Reaktionsführung dahingehend, dass viel nicht reaktive Masse die entstehende Wärme abführen kann. Außerdem wird verhältnismäßig wenig Wasserstoff benötigt, um ein einspeisefähiges Produkt zu erzeugen. Im Vergleich zu Biogasanlagen, die mit nachwachsenden Rohstoffen betrieben werden und deren Methananteil entsprechend niedriger ist, bieten Kläranlagen demnach einen Standortvorteil.

Klärgase weisen jedoch Spurenstoffe wie Schwefelwasserstoff und Siloxane in signifikanten Konzentrationen auf. Da diese negative Effekte auf Gasmotoren und -thermen haben und umweltschädlich sind, müssen sie vor der Verwertung entfernt werden. Auch der Katalysator zur Methanisierung wird durch diese Spurenstoffe negativ beeinflusst: Schwefelwasserstoff deaktiviert die aktiven Zentren und Siloxane können zu Fouling in den Reaktionskanälen führen. Da Kläranlagen meist mit Blockheizkraftwerken (BHKWs) arbeiten, ist auf Bestandsanlagen allerdings bereits eine Gasaufbereitung mit Filter verbaut. Meist bestehen diese aus Festbetten mit Adsorbensfiltern, z.B. Aktivkohle. Untersuchungen an verschiedenen Adsorbentien identifizierten einen mit 2 % Permanganat imprägnierten Aktivkohlefilter als besonders standfest. Zwei entsprechend befüllte Filter schützen den Reaktor zuverlässig vor Schadstoffen und ermöglichen einen ausfallfreien Betrieb.

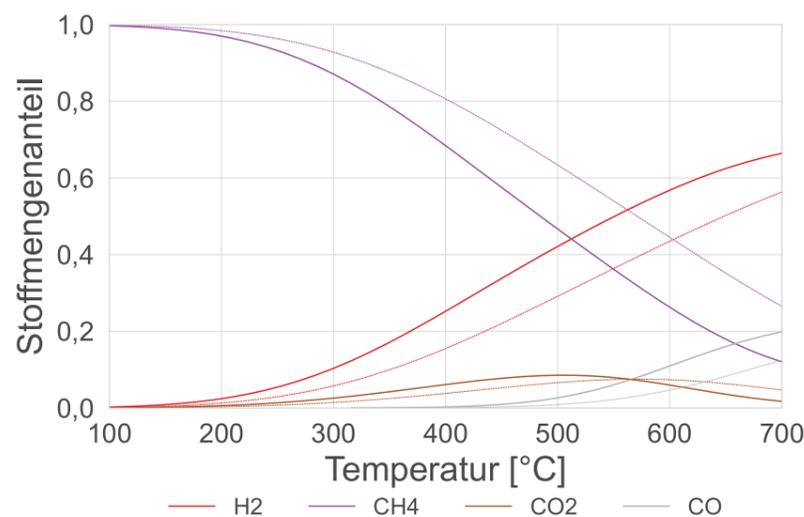


Abb. 1: Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion von Klärgas mit Wasserstoff bei 1 bar (Linie) und 5 bar (Punkte) Betriebsdruck. Je kälter der Prozess, desto höhere Produktgaskonzentrationen können erreicht werden.

Druckaufgeladene Methanisierung effizienter

Um das bei leichtem Überdruck verfügbare Klärgas effizient umzuwandeln und eine ausreichende Produktgasqualität zu gewährleisten, musste es zunächst verdichtet werden. Ein im Rahmen des Projekts angefertigter Kolbenverdichter mit Zwischenkondensation erhöhte den Druck des Gasgemisches auf 3-5 bar. Abbildung 1 stellt die druckaufgeladene Methanisierung ebenfalls dar – höhere Drücke erhöhen die Produktausbeute, vor allem bei hohen Temperaturen. Abbildung 2 zeigt den Versuchsaufbau: Gasbündel stellen Wasserstoff bereit (rechts). Der Verdichter (mitte) erhöht den Druck des Klärgases und der Methanisierungsreaktor (links) stellt SNG her.

Überlegenheit von mathematischen Optimierern

Die tiefe Integration von Wärme, Sauerstoff, Klärgasentnahme und erneuerbarem Strombedarf durch die Methanisierung in das Gesamtsystem bedarf umsichtiger Planung. Wird z.B. zu einem Zeitpunkt alles Klärgas aus dem Gasspeicher entnommen, wenig später aber eine große Menge Klärgas benötigt, fallen unter Umständen kritische Prozesse aus. Kläranlagen müssen als kritische Infrastruktur jedoch eine hohe Verfügbarkeit und Resilienz aufweisen. Außerdem darf die Hauptaufgabe von Kläranlagen, die Wasserreinhaltung, zu keinem Zeitpunkt durch das Energiesystem gefährdet werden. Aus diesen Gründen wurden mit großer Sorgfalt Rand- und Nebenbedingungen definiert, die den Betrieb von Methanisierung und Elektrolyseur so regulieren,

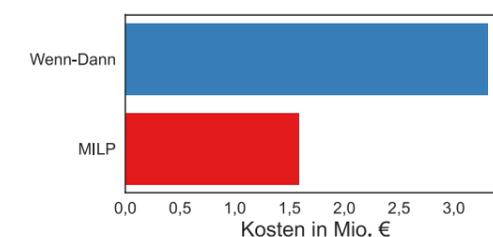


Abb. 2: Demonstrationsanlage auf dem Klärwerk

dass die Stabilität des Klärwerksbetriebs nicht gefährdet wird. Für die Steuerung wurden erfahrungsbasierte „Wenn-Dann“-Regler in Anlehnung an Fuzzy-Regelungen mit fortschrittlichen gemischt-ganzzahligen Optimierern (MILP) verglichen. Beide Kontrollstrategien planten über die Laufzeit der Simulation täglich um 12 Uhr den Betrieb aller Gasverbraucher über jeweils 36 h, um die Day-Ahead-Strompreise des Großhandels nutzen zu können. Die Gasproduktion, der Stromverbrauch und der Wärmebedarf des Klärwerks für diesen Zeitraum wurden ebenfalls übergeben. Um den laufenden Betrieb des Nürnberger Klärwerk I nicht zu gefährden, wurde eine dynamische Simulationsumgebung erstellt, in der die Controller verglichen werden konnten. Diese modelliert detailliert die Gasverbraucher der Kläranlage. Zusätzlich wurde die Simulation um Methanisierung, Elektrolyseur, O₂- und H₂-Speicher sowie PV-Module erweitert, um das neuartige Konzept zu prüfen. An- und Abfahrzeiten von BHKWs, Methanisierung und Elektrolyseur sowie geplante und ungeplante Ausfälle von einzelnen Komponenten wurden implementiert. Abbildung 2 stellt die Überlegenheit der MILP-Methode gegenüber eines erfahrungsbasierten Kontrollan-

satzes für das Gesamtsystem in einer beispielhaften Simulation über 1 Jahr dar. Schwierig zu überblickende Systeme können von einfachen Wenn-Dann-Controllern nur sehr schwer optimal kontrolliert werden. Alle weiteren Simulationen wurden deshalb mit einem Optimierer durchgeführt.

Abb. 3: Vergleich der Kosten in der Simulation zwischen einer herkömmlichen, erfahrungsbasierten Steuerung und gemischt-ganzzahliger Fahrplanoptimierung (MILP).



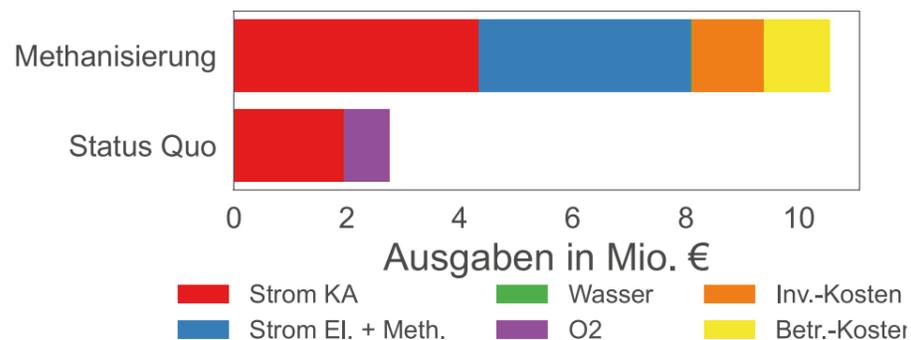
Erneuerbare Energiequelle entscheidend (Invest vs. OPEX)

Bereits in anfänglichen Kostenabschätzungen wurde deutlich, dass ein Konzept ohne eigene, günstige Stromproduktion wirtschaftlich nicht tragbar sein kann. Netzentgelte und Stromnebenkosten erhöhen den Preis dahingehend, dass trotz Entlastungen für stromintensive Industrien und Rabattierungen für elektrolytische Wasserstoffherzeugung bei gegenwärtigen Marktbedingungen keine Aussicht auf Rentabilität bestand.

Im Projektverlauf wurde deshalb eine zusätzliche Stromproduktion über Photovoltaik mitkalkuliert. Die Anlage wurde in Rücksprache der Projektpartner mit 2,4 MWp zu 1200 €/kWp in einer aufgeständerten Auslegung berücksichtigt, um den beengten Bedingungen auf dem Kläranlagenstandort Rechnung zu tragen. Es wurde angenommen, das Produktgas als REDII-zertifizierten Kraftstoff in den Trans-

portsektor zu verkaufen – eine Praxis, die bei Betreibern von Biomethananlagen üblich ist. Die Investitionskosten für alle Anlagenkomponenten wurden über 20 Jahre mit einem Zinssatz von 5% abgeschrieben. Alle Konzepte wurden hinsichtlich ihrer Kosten mit dem Status Quo, also dem originären Klärwerkssystem verglichen. Abbildung 3 zeigt die Ausgabe-seite eines Methanisierungsszenarios und dem Status Quo für ein Jahr. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stromkosten des Klärwerks bei Einbau einer Methanisierung deutlich steigen. Dies liegt daran, dass das Klärgas nicht mehr nur zur Stromerzeugung in BHKWs genutzt wird. Deshalb muss für den Klärwerksbetrieb mehr Strom zugekauft werden. Weiterhin benötigt die Elektrolyse große Strommengen. Die Ausgaben für Investitionskosten sind aufgrund der langen Abschreibung eher gering. Eine größer dimensionierte PV-Anlage könnte hier noch weitere Kosteneinsparungen bieten, war aber aufgrund des begrenzten Platzangebots nicht machbar.

Abb. 4: Ausgaben über die Simulationslaufzeit für ein Methanisierungs-Szenario und den Status Quo.



Sauerstoff derzeit nebensächlich

Das Klärwerk Nürnberg bezieht derzeit Reinsauerstoff aus einer Luftzerlegungsanlage. In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass die Sauerstoffproduktion in diesem Anwendungsfall nur eine kleine Kostenersparnis für das Klärwerk bedeutet, obwohl mit optimistischen

Preisen von 18 ct/kg O₂ gerechnet wurde. Regulatorische Verpflichtungen zu einer 4. Reinigungsstufe zur Mikroschadstoffelimination könnte den Sauerstoffbedarf jedoch deutlich erhöhen und so einen besseren Business-Case für elektrolytische Sauerstoffherzeugung schaffen.

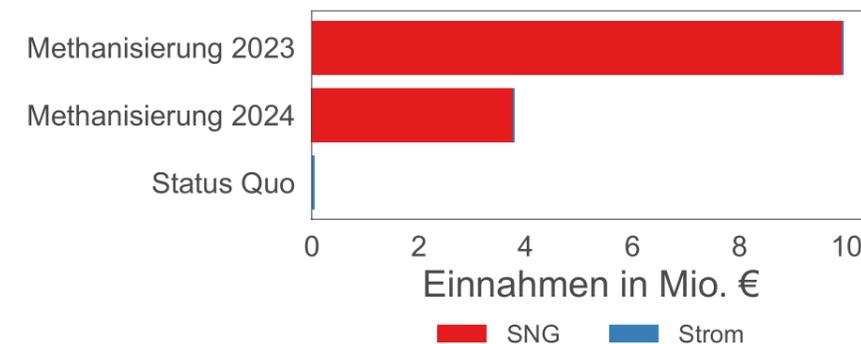
HERAUSFORDERUNGEN bzw. HEMMNISSE

Sensitivität auf Gas- und Strompreise

Den größten Einfluss auf die Kosten des Konzepts stellen die Strompreise dar. Zwar wurde im Projekt großer Wert auf die realistische Abbildung von Preisen gelegt, jedoch müssen auch Strompreisentwicklungen für die kommenden Jahrzehnte mit betrachtet werden. Diese sind spekulativer Natur; aus diesem Grund muss bei der praktischen Umsetzung mit großer Umsicht vorgegangen werden. Ebenfalls sind die erzielbaren Gaspreise volatil. Insbesondere zwischen den Jahren 2023 und 2024 erlebte der CO₂-Preis (welcher für die Erlöse aus dem THG-Quoten-

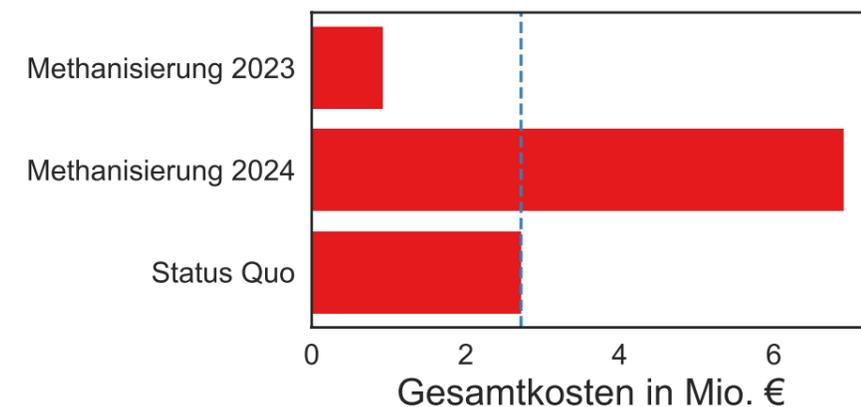
verkauf relevant ist) einen Verfall von knapp 250 €/tCO₂ auf etwa 100 €/tCO₂. Entsprechend unterschiedlich sind die Einnahmen – siehe Abbildung 5.

Abb. 5: Einnahmen des Konzepts in zwei unterschiedlichen Jahren



Eine solch starke Abhängigkeit führt dazu, dass das Konzept im Jahr 2024 insgesamt Mehrkosten verursachen würde, es jedoch 2023 die Kosten des Klärprozesses gesenkt hätte – siehe Abbildung 6.

Abb. 6: Gesamtkosten des Prozesses in zwei unterschiedlichen Jahren mit Benchmark



Unter der Annahme, dass die CO₂-Preise derzeit nur eine zwischenzeitliche Senke erleben und die Strompreise sich wie erwartet entwickeln, könnte das Konzept perspektivisch nicht nur zur Sektorkopplung, sondern sogar zur Kostenreduktion des Klärprozesses beitragen.

Inertgasanteil im Klärgas relevant

Für typische Klärgasgemische (40% CO₂, 60% CH₄) konnte im Labor ein speisefähiges SNG erzeugt werden. Im Fall der Nürnberger Kläranlage wurde jedoch ein Anteil von ca. 4,8% Stickstoff und 1,4% Sauerstoff im Klärgas festgestellt. Während diese Komponenten die Verbrennung in BHKWs nur unwesentlich stören, beeinträchtigen sie die Produktreinheit bei der Erzeugung von SNG stark. Zwar konnte in Experimenten nachgewiesen werden, dass enthaltener Sauerstoff mit Wasserstoff

katalytisch zu Wasser umgewandelt wird, jedoch erschwert das Inertgas Stickstoff das Erreichen der Einspeisevorschriften [DVGW G260], welche eine Methankonzentration von über 95% im H-Gasnetz vorsehen. Dieser Wert kann selbst mit sehr hoher Ausbeute nur sehr schwer erreicht werden. In den durchgeführten Experimenten konnte ein Anteil von 92,5% Methan erreicht werden. Da in Literatur Stickstoff als Spurenstoff lediglich in geringen Konzentrationen <1% Erwähnung findet, handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit um einen Einzelfall - eine Machbarkeit des Konzepts ist dennoch denkbar. Vor der praktischen Umsetzung müssen die verwendeten Klärgase jedoch auf ihre Zusammensetzung geprüft werden.

AUSBLICK

Das Konzept der katalytischen Direktmethanisierung kann, angewendet auf die größten 25% der deutschen Kläranlagen, über 45% der derzeitigen Biomethanherzeugung in Deutschland durch CO₂-arme Nutzung biogener Rest- und Abfallstoffe ersetzen [BDEW 2022] und besitzt demnach großes Potenzial zur langfristigen Besicherung der erneuerbaren Energieversorgung der BRD.

Aus diesem Grund beginnen ab Oktober 2024 Arbeiten am Folgeprojekt »KLÄFFIZIENTER«, welches die Konkurrenzsituation von Klärgasverbrennung durch BHKWs und der stofflichen Nutzung durch die Methanisierung entschärfen soll. Durch Betrachten von Flexibilisierungsmaßnahmen im Stromverbrauch des Klärwerks sollen zusätzliche Optimierungsmöglichkeiten geschaffen werden, die das Potenzial der Technologie weiter erhöhen.

LITERATUR

Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (2021): Technische Regel-Arbeitsblatt DVGW G260 (A), »Gasbeschaffenheit«.

BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. (2022): »Positionspapier - 10 Punkte für eine Beschleunigung der Biomethaneinspeisung«



KRAFTSTOFFE AUS REST- & ABFALLSTOFFEN

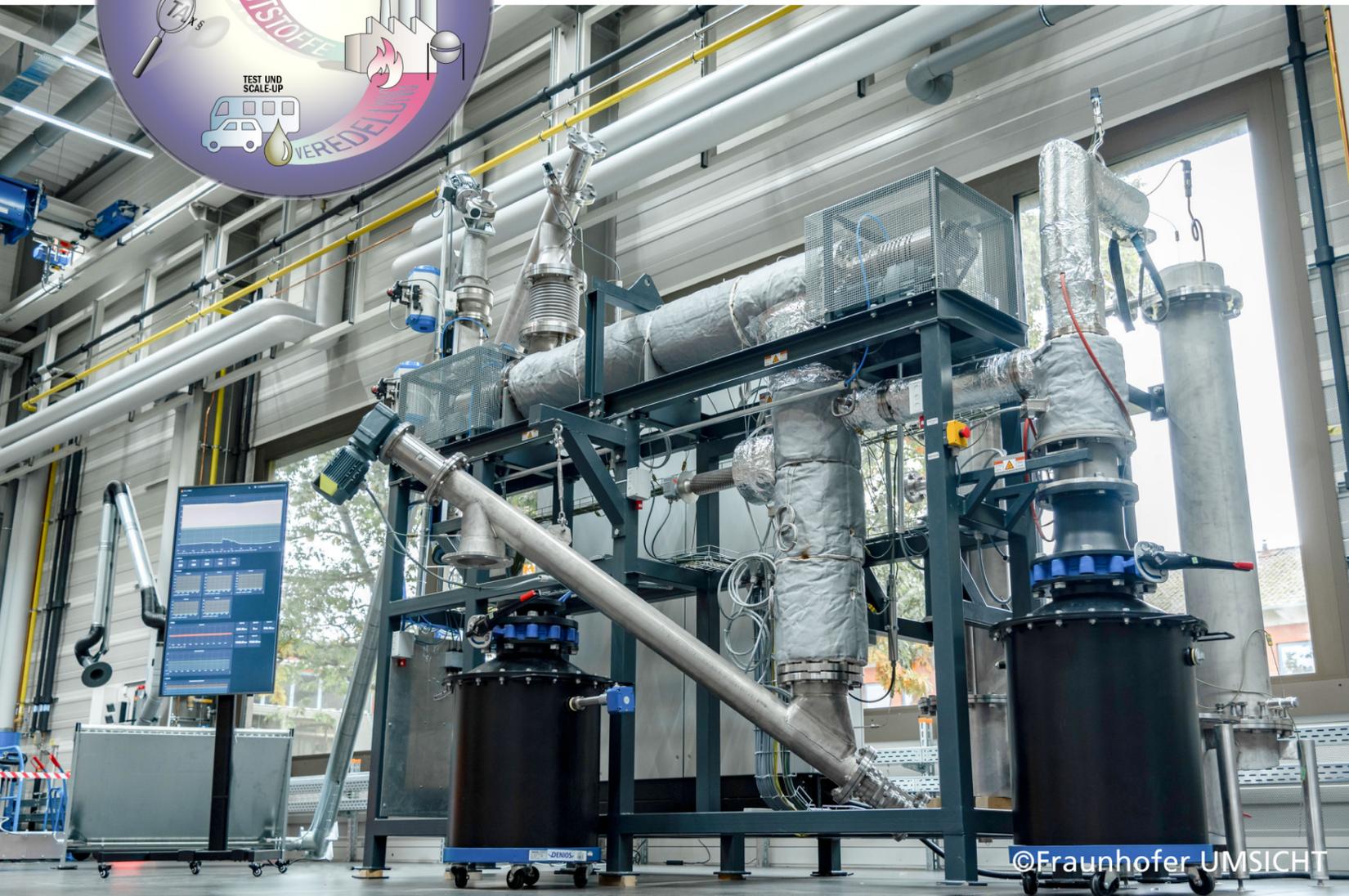
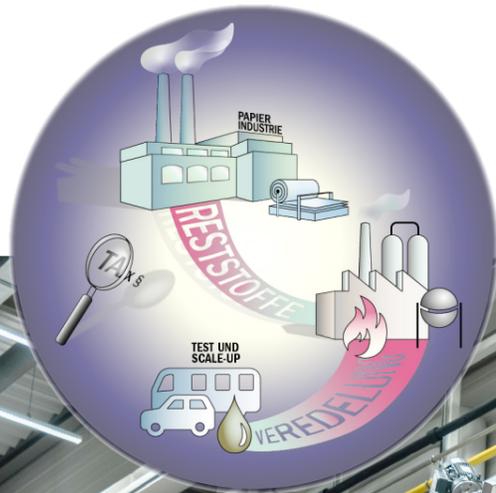


**Überwindung von Markthemmnissen:
Fortschritte bei Bioenergieträgern & Kraftstoffen**

Dr. Holger Müller, Dr. Andreas Apfelbacher

Reststoff2Kraftstoff

Energieeffiziente Reststoffverwertung zur Erzeugung
neuartiger erneuerbarer Kraftstoffe - Tankfüllung aus
Papierreststoffen



©Fraunhofer UMSICHT

KONTAKT

Projektleitung: Gisbert VandeZande
Telefon: +49 841 508-520
E-Mail: Gisbert.VandeZande@gunvor-deutschland.de

FKZ-NR.: 03EI5429
LAUFZEIT: 01.03.2021-29.02.2024
ZUWENDUNGSSUMME: 1.500.000 €

Direkte Ansprechperson: Dr. Andreas Apfelbacher
Telefon: +49 9661-8155-419
E-Mail: andreas.apfelbacher@umsicht.fraunhofer.de

Autor:innen des Beitrages:
Dr. Andreas Apfelbacher, Fraunhofer UMSICHT
Dr. Holger Müller, Gunvor Raffinerie Ingolstadt

PARTNER

Fraunhofer Institut UMSICHT
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg
An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg
<https://www.umsicht-suro.fraunhofer.de/>

Bayerische Motoren Werke AG
Petuelring 130
80809 München
<https://www.bmwgroup.com/de.html>

Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
Postfach 3931
90020 Nürnberg
<https://www.wiso.rw.fau.de/>

LEIPA Georg Leinfelder GmbH
Kuhheide 34
16306 Schwedt/Oder
<https://www.leipa.com/de/start>

Ostbayerische Technische Hochschule
Amberg-Weiden
Kaiser-Wilhelm-Ring 23
92224 Amberg
<https://www.oth-aw.de>

MAN Truck & Bus SE
Dachauer Strasse 667
80995 München
<https://www.man.eu/global/en>

Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Budapesterstr. 2
94315 Straubing
<https://www.clariant.com/de/Corporate>

ASSOZIIERTE PARTNER

Fraunhofer Institut UMSICHT
Institut für Wärme und Mobilität
An der Maxhütte 1
92237 Sulzbach-Rosenberg
<https://www.umsicht-suro.fraunhofer.de/>

Zitat der Projektleitung: Dr. Robert Daschner,

Abteilungsleiter Advanced Carbon Conversion Technologies

» Um die Klimaziele im Mobilitätssektor zu erreichen, benötigen wir schnell CO₂-neutrale Kraftstoffe – auch um die tausende LKW, die noch Jahrzehnte betrieben werden müssen, möglichst rasch klimaneutral zu machen. «

Zitat der Projektleitung: Dr. Andreas Apfelbacher,

Projektleiter bei Fraunhofer UMSICHT

» Biogene Reste aus der Industrie oder Landwirtschaft sind ideale Einsatzstoffe, da hier definitiv keine Konkurrenz zur Agrar-Industrie hinsichtlich der Flächennutzung besteht. Bisher verrotten diese Abfallstoffe meist ungenutzt oder werden verbrannt und setzen so CO₂ frei. Im Projekt Reststoff2Kraftstoff wandeln wir diese Reststoffe in klimaneutrale Kraftstoffe um. «

SUMMARY

The annual volume of residual waste from the paper industry in Germany is around four million tons, the disposal of which generates costs of 160 million euros per year. Thermal recycling releases 500 kg of fossil CO₂ per tonne, a total of approx. 1.5 million tons per year – this is where the potential for saving CO₂ emissions lies.

The »Reststoff2Kraftstoff« project tested how climate-friendly fuels can be produced from paper waste.

The aim was to recycle waste materials in an energy-efficient way to produce new types of renewable fuels - while at the same time creating alternatives to fossil fuels.

In the »Reststoff2Kraftstoff« project, 8 partners produced a sustainable fuel from fiber residues from the paper and pulp industry. The partners from industry and science processed a total of 50 tons of input material from the paper and pulp industry. A thermo-catalytic conversion process (TCR process) first converted the residual materials into a CO₂-neutral crude oil equivalent. It was then hydrogenated to produce standard-compliant petrol and diesel, evaluated and engine tests were carried out. The results were promising, but also revealed challenges and potential for optimization.

KEY MESSAGES

- Paper sludge as a residual material is suitable as a feedstock for the TCR process; however, the low oil yields limit its application
- Conversion of biogenic materials yields hydrogenatable oils
- Hydrogenation must take place at high temperatures and pressures
- Engine tests have shown that the naphtha fraction must be reformed or isomerized in order to achieve the required octane number; the diesel fraction must be subjected to deep hydrogenation

ZIELE

Ziel des Forschungsprojekts Reststoff2Kraftstoff war es, die Faserreststoffe aus der Papier- und Zellstoffindustrie mit Hilfe eines thermo-katalytischen Konversionsverfahrens (TCR-Verfahren) zunächst in ein Roh-Öl-Äquivalent umzuwandeln und anschließend in einer Raffinerie zu nachhaltigen Norm-Kraftstoffen aufzubereiten. Dabei sollte eine ganzheitliche technische, wirtschaftliche, ökologische und rechtliche Betrachtung der Veredelung fester Reststoffe zu erneuerbaren Kraftstoffen und deren Erprobung in Motoren stattfinden.

Der Fokus liegt auf der Substitution von fossilem Rohöl und der Erzeugung von Kraftstoffen mit optimierten Eigenschaften hinsichtlich der Schadstoffemission beim Einsatz in Verbrennungsmotoren.

ZUSAMMENFASSUNG

Das jährliche Reststoffaufkommen aus der Papierindustrie in Deutschland beträgt ca. vier Millionen Tonnen, deren Entsorgung Kosten von 160 Mio. Euro pro Jahr verursacht. Durch die thermische Verwertung werden 500 kg fossiles CO₂ pro Tonne freigesetzt, insgesamt ca. 1,5 Millionen Tonnen im Jahr – hier liegt das Potenzial zur Einsparung von CO₂-Emissionen.

Im Projekt »Reststoff2Kraftstoff« wurde erprobt, wie aus Papierabfällen klimafreundliche Kraftstoffe hergestellt werden können. Ziel war die energieeffiziente Reststoffverwertung zur Erzeugung neuartiger erneuerbarer Kraftstoffe - gleichzeitig würden Alternativen zu fossilen Energieträgern geschaffen.

Aus Faserreststoffen der Papier- und Zellstoffindustrie erzeugten 8 Partner im Projekt »Reststoff2Kraftstoff« einen nachhaltigen Kraftstoff. Die Partner aus Industrie und Wissenschaft verarbeiteten insgesamt 50 Tonnen Einsatzmaterial aus der Papier- und Zellstoffindustrie. Ein thermo-katalytisches Konversionsverfahren (TCR-Verfahren) wandelte die Reststoffe zunächst in ein CO₂-neutrales Rohöl-Äquivalent um. Anschließend wurde es durch eine Hydrierung zu normgerechtem Benzin und Diesel aufbereitet, bewertet und Motorentests durchgeführt. Die Ergebnisse sind vielversprechend, zeigten jedoch auch Herausforderungen und Optimierungspotenzial.

KERNBOTSCHAFTEN

- Papierschlamm als Reststoff ist als Einsatzstoff für das TCR-Verfahren geeignet; die geringen Ölausbeuten schränken aber die Anwendung ein.
- Umsetzung von biogenen Materialien liefert hydrierfähige Öle
- Die Hydrierung muss bei hohen Temperaturen und Drücken stattfinden
- Motorentests ergaben, dass die Naphtafraktion reformiert bzw. isomerisiert werden muss, um die nötige Oktan-Anzahl zu erreichen; die Dieselfraktion muss einer Tiefenhydrierung unterzogen werden

THEMEN SCHWERPUNKTE

- Herstellung von klimaneutralen Rohkraftstoffen aus Faserreststoffen (Papierschlamm)
- TCR-Öl Hydrierung
- Bewertung der Kraftstoffe
- Motorentests
- Konzeptübertragung auf den Standort von LEIPA

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

- thermo-katalytische Konversion (TCR) von Papierschlamm
- Gewinnung von TCR-Öl (Rohöl-Äquivalent)
- Hydrierung von TCR-Öl
- Destillative Auftrennung in Rohbenzin und Diesel
- Analysen gemäß EN 228 und EN 590
- Motorentests
- Bewertung der Kraftstoffe
- Juristische Einschätzung der zollrechtlichen Einstufung und Besteuerung
- Evaluierung des Gesamtkonzepts

ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

- Anlagen:
 - Pilot-Anlage
 - Technikumsanlage
- Weitere Ergebnistypen:
 - Evaluation oder Validierung
- **Schlussbericht**

Biomasse (0-30% Wasser)

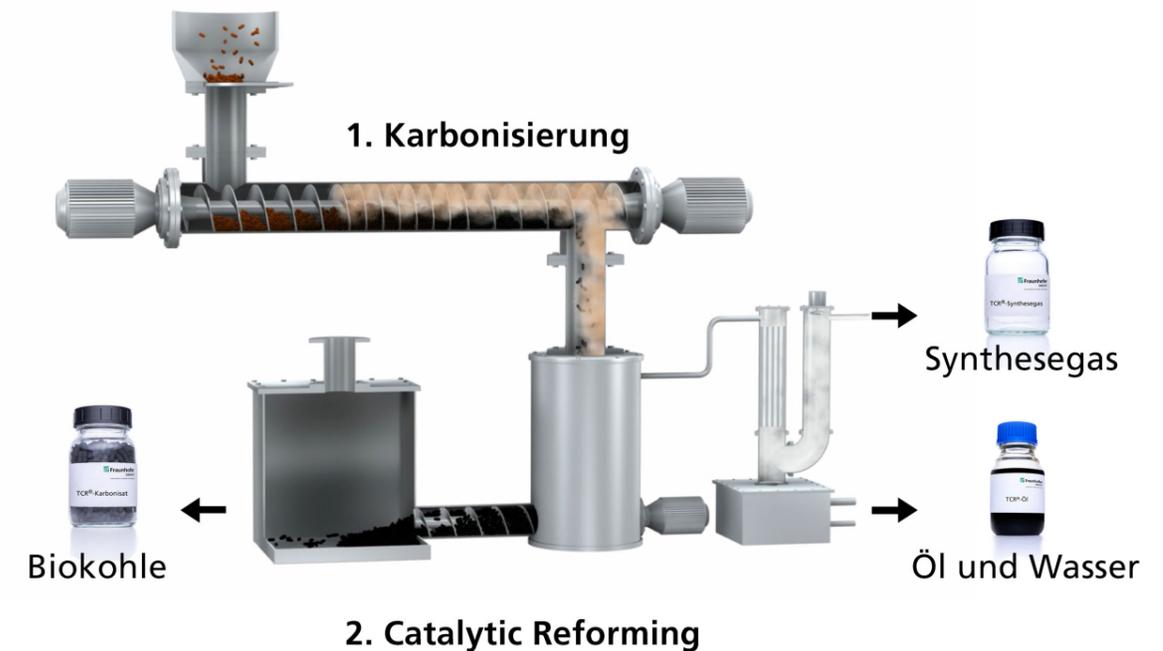


Abb. 1: Schaubild des TCR-Verfahrens, das Papierschlamm in Rohöl-Äquivalent, Gas und Karbonisat umwandelt

WEITERE INFORMATIONEN

- [Pressemitteilung](#) auf Fraunhofer Umsicht
- Projekt Reststoff2Kraftstoff auf energiesystem-forschung.de
- [Reststoff2Kraftstoff](#) auf UTN
- Fraunhofer Institut: [Kraftstoff aus Papierreststoffen](#) auf sprit-plus.de
- Verbundprojekt »[Reststoff2Kraftstoff](#)« will Abfälle der Papierindustrie für erneuerbare Kraftstoffe nutzen auf oth-aw.de
- [Reststoff2Kraftstoff](#); Lehrstuhl für Volkswirtschaftslehre, insbes. Wirtschaftstheorie auf fau.de
- [Tankfüllung aus Papierreststoffen](#): Synthetische Kraftstoffe aus Rest- und Abfallstoffen auf fibers-in-process.de
- [Forscher arbeiten an Sprit aus Papierreststoffen](#) auf top agrar online

zu einem Rohöl umgewandelt. Dabei wurden die Faserreststoffe zunächst in einem Schneckenreaktor pyrolysiert (intermediäre Pyrolyse). In der zweiten Stufe, dem katalytischen Reforming, wurden die entstehende Kohle und die Dämpfe gezielt in Verbindung gebracht, was die Gasausbeute und Qualität verbesserte. Es wurden mehrere Versuche im Pilotmaßstab mit der Technikumsanlage durchgeführt. (Abbildung 2, 3).

Das Rohöl ging anschließend an die bayerische Gunvor Raffinerie in Ingolstadt. Anhand von Laboruntersuchungen und Simulationen wurde ermittelt, ob und wie das regenerative TCR-Öl als »Drop-In-Fuel« ein fossiles Rohöl in einer konventionellen Raffinerie 1:1 substituieren kann. Die Produktqualität des Öls, insbesondere seine thermische Stabilität, ist hierfür ausschlaggebend.

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Die Kernfragen des Projekts waren:

1. Können Reststoffe zu Kraftstoffvorstufen thermochemisch umgewandelt werden?
2. Können diese Vorstufen mittels Hydrierung zu Kraftstoffen veredelt werden?
3. Kann die Veredelung in einer Raffinerie durchgeführt werden?
4. Wie sieht die Besteuerung dieser Kraftstoffe aus?

Im Projekt Reststoff2Kraftstoff wurden Faserreststoffe (Papierschlamm) vom Papierhersteller LEIPA zunächst vorbehandelt, also getrocknet und pelletiert.

Das Einsatzmaterial wurde anschließend im Technikum von Fraunhofer UMSICHT Sulzbach-Rosenberg mit der patentierten thermo-katalytischen Reforming (TCR)-Technologie (Abbildung 1)

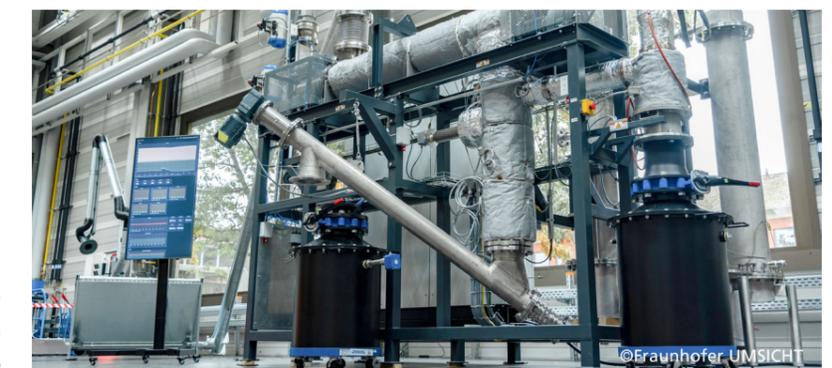


Abb. 2: TCR-Technikumsanlage am Forschungsinstitut Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg

Die fertigen Kraftstoffe wurden anschließend an BMW-Versuchsmotoren auf Rollenprüfständen an der OTH Amberg-Weiden erprobt.

Motorversuche mit der Dieselfraktion konnten nach tiefer Hydrierung (>380 °C, 120 bar) und sorgfältiger Destillation (Abbildung 6) durchgeführt werden, wodurch das benötigte Zündverhalten erreicht werden konnte.

Neben der technischen Machbarkeit und Bewertung der Gesamteffizienz der Verwertungskette, wurden im Projekt auch die gesetzlichen Rahmenbedingungen für einen Kraftstoff aus Papierrückständen beleuchtet. Die Projektpartner der Friedrich Alexander Universität Nürnberg analysierten hierfür insbesondere die geltenden Entlastungsmöglichkeiten nach dem Energiesteuergesetz, sowie die steuerliche Förderung von Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Energieträgern. Die technischen, ökonomischen und juristischen Ergebnisse aus dem Projekt können als Ausgangspunkt für die Konzeption einer großtechnischen Anlage zur Verwertung von Faserreststoffen und Herstellung von regenerativem Rohöl dienen.

Das Projekt Reststoff2Kraftstoff startete im Frühjahr 2021 und endete Anfang 2024. Es wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft BMWi im Förderbereich »Energetische Biomasse-nutzung« gefördert.

Nach der Herstellung des Öls wurde eine Hydrierung im Technikumsmaßstab bei Fraunhofer UMSICHT durchgeführt, in der das Rohöl zu erneuerbaren Kohlenwasserstoffen umgewandelt wurde. Mittels Destillation wurde die Kohlenwasserstofffraktion in Rohbenzin und eine Dieselfraktion aufgetrennt.

Es zeigte sich bei den Versuchen im Pilotmaßstab jedoch, dass die Ölausbeuten (Abbildung 4) im Gegensatz zu den Laborversuchen gering waren. Vergleichsweise konnten aus Klärschlamm deutlich größere Ölmengen als aus Papierschlamm gewonnen werden. Die Hydrierung (Abbildung 5) beider Öle – aus Papierschlamm und Klärschlamm – sowie die Trennung in eine Naphtha- und eine Dieselfraktion konnten durchgeführt werden.

Die resultierende Naphtha-Fraktion glich hinsichtlich der Oktanzahl eher dem Rohbenzin; es zeigte sich, dass eine Isomerisierung oder Reformierung notwendig ist.

Abb. 3: Vom Einsatzstoff zum Rohöl, Karbonisat und Gas, über das aufbereitete Öl zu den nachhaltigen Kraftstoffen



Abb. 5: Kontinuierliche Hydrieranlage mit 3 Reaktoren am Fraunhofer UMSICHT



Abb. 4: gewonnenes TCR-Rohöl versus aufbereitetes TCR Bio-Oil (HBO)

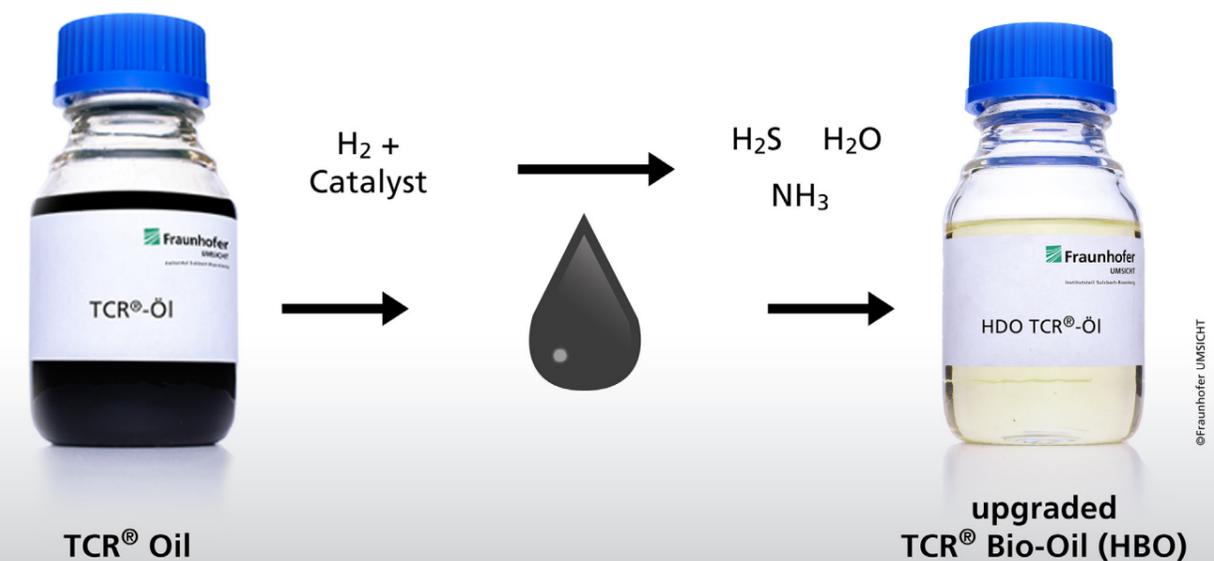




Abb. 6: 20 Liter Batch-Destillation am Fraunhofer UMSICHT

Synthetische Kraftstoffe der nächsten Generation

Synthetisch hergestellte Kraftstoffe aus Rest- und Abfallstoffen weisen ein signifikant geringeres Äquivalent an CO₂-Emissionen auf als fossile Treibstoffe. Ihre Produktion steht nicht in Konkurrenz mit der Nutzung landwirtschaftlicher Nutzfläche und damit der Erzeugung von Lebensmitteln. Die erschließbaren Potenziale von Biomasse aus Rest- und Abfallstoffen sind zwar grundsätzlich begrenzt, allein in Deutschland gibt es allerdings ein technisches Potenzial von über 20 Millionen Tonnen ungenutzter biogener Rest- und Abfallstoffe, die sich prinzipiell für die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen nutzen ließen.

Mit der Möglichkeit, den beim TCR-Verfahren anfallenden Kohlenstoff zu sequestrieren, werden bilanziell sogar negative CO₂-Emissionen möglich, d.h. das in den biogenen Einsatzstoffen gebundene CO₂ wird nicht vollständig wieder freigesetzt, sondern gespeichert.

HERAUSFORDERUNGEN BZW. HEMMNISSE

Die Herausforderung des Projekts war die geringe Ausbeute der Öle beim Einsatzstoff Papierschlamm. Hier wurde anfangs eine größere Menge angenommen, wie es z.B. beim Einsatzstoff Klärschlamm der Fall ist.

Außerdem konnten die Motorenversuche nur eingeschränkt durchgeführt werden. Die gewonnene Naphtafraktion ähnelte bezüglich seiner Oktan-Anzahl mehr einem Rohbenzin. Dadurch wurde deutlich, dass eine Isomerisierung oder ein Reforming nötig sein wird, um Probleme beim Zündverhalten der Motoren zu vermeiden. Dies stellte sich erst im Projektverlauf heraus und war daher auch nicht Teil der Forschungsarbeit. Hinsichtlich der Eigenschaften der Dieselfraktion konnte ein klarer Trend beobachtet werden. Die Performance der Dieselpben wie z.B. Zündverhalten, NOx-Emissionen etc. hängt deutlich von der Tiefe der Hydrierung ab. Proben, welche bei hohen Drücken und Temperaturen hydriert wurden, verbrannten gut im Motor und zeigten einen ähnlichen Verbrauch bei minimal erhöhten NOx-Emissionen.

AUSBLICK

Obwohl es hinsichtlich der Hydrierung noch Optimierungspotenzial gibt, indizieren erste Nutzenabschätzungen ein hohes Potential der TCR-Öle: Die innovative Nutzung von biogenen Reststoffen ermöglicht eine jährliche Einsparung Transport- und Entsorgungskosten im Millionenbereich; weitere Mehrwerte betreffen die Schaffung neuer Arbeitsplätze sowie erhebliche CO₂-Einsparungen im Mobilitätssektor. Im Projekt zeigte sich, dass die Nutzung des TCR-Kokeses als Kohlenstoffsenke einen entscheidenden Beitrag zur CO₂-Einsparung leistet. Dies wurde gerade bei den Faserreststoffen deutlich - wo im Vergleich zu einer Verbrennung - im Reststoff vorhandenes, gebundenes Karbonat beim TCR-Prozess nicht freigesetzt wird und somit einen deutlichen CO₂ Einsparungseffekt bewirkt.

Volker Heil, Ulrike Schümann, Nils Rettenmaier, Fanny Langschwager,
Kimberley Matschuk, Martin Peters, Tim Schulzke

PyroMar

Marine Kraftstoffe durch Pyrolyse biogener Reststoffe und
Veresterung mit biobasierten höheren Alkoholen

FKZ-NR.: 03E15412
LAUFZEIT: 01.01.2020–30.09.2023
ZUWENDUNGSSUMME: 1.300.886 €

Autor:innen des Beitrages:

Volker Heil, Kimberley Matschuk, Martin Peters, Tim Schulzke, Fraunhofer Umsicht
Ulrike Schümann, Fanny Langschwager, Universität Rostock
Nils Rettenmaier, ifeu

KONTAKT

Projektleitung/ Direkte Ansprechperson: Dr.-Ing. Volker Heil
Telefon: +49 208 8598-1163
E-Mail: volker.heil@umsicht.fraunhofer.de

KOORDINATION

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Str. 3, 46047 Oberhausen
www.umsicht.fraunhofer.de

PARTNER

Universität Rostock, Lehrstuhl für
Kolbenmaschinen & Verbrennungsmotoren (LKV)
Albert-Einstein-Straße 2, 18059 Rostock
www.lkv.uni-rostock.de

ifeu – Institut für Energie- & Umweltforschung gGmbH
Wilckensstraße 3, 69120 Heidelberg
www.ifeu.de

Foto: Bunkerschute (Quelle: Ulrike Schümann,
Bearbeitung: Volker Heil, Fraunhofer UMSICHT)

» **Zitat der Projektleitung:** Dr.-Ing. Volker Heil

Der reststoffbasierte PyroMar-Blendkraftstoff konnte erfolgreich in nennenswerter Menge erzeugt werden, und die Herausforderungen bei der Normkompatibilität wurden gemeistert. Die Erwartungen an einen stabilen Motorbetrieb als Reinkraftstoff oder im Blend mit konventionellem, unpolarem Schiffsdiesel ließen sich letztlich leider nicht erfüllen. Zukünftig kann das Konzept eine neue Relevanz erhalten, wenn stattdessen polare PtL-Kraftstoffe die Basis für den Blend bilden. International gesehen ist zudem der Einsatz von Restholz eine interessante Perspektive, die durch Laborergebnisse gestützt wird. «



ZUSAMMENFASSUNG

Aus verschiedenen biobasierten Reststoffen wurde im mehrstufigen PyroMar-Verfahren Marinodiesel-Blendstock hergestellt. Landschaftspflegeheu, Waldrestholz, Strauchschnitt, Reisspelzen, Raps- und Getreidestroh konnten erfolgreich in einer ablativen Schnellpyrolyse umgesetzt werden, ebenso Herbstlaub gemischt mit Getreidestroh. Eine Biomassepotenzialanalyse wies Getreidestroh für Deutschland als aussichtsreichsten Einsatzstoff aus, sodass Gersten-Weizen-Stroh für die Technikumsproduktion von letztendlich 68 kg Blendstock ausgewählt wurde. Hierbei wurde das Pyrolyseöl mit einem hexanoloptimiertem Alkoholgemisch aus einer katalytischen Kondensationsreaktion verestert. 5 Gew.-% Blendstock, 1 Gew.-% Additiv und 94 Gew.-% Schweröl ergaben einen stabilen Blendkraftstoff nach DIN ISO 8217. Motorversuche waren jedoch weder mit Blendkraftstoff noch mit reinem verestertem Pyrolyseöl erfolgreich, unter anderem wegen Ablagerungen im Injektor und wiederholten Filterverblockungen.

Für Regionen außerhalb Deutschlands mit einem hinreichend hohen Aufkommen an Rest-Laubholz könnte dieser Einsatzstoff, wie die Analytikergebnisse zeigen, eine vielversprechende Chance bieten, die beobachteten Schwierigkeiten mit dem strohstämmigen Produkt zu vermeiden. Insbesondere im Hinblick auf Skandinavien wäre zudem der Einsatz von Rest-Nadelholz zu prüfen.

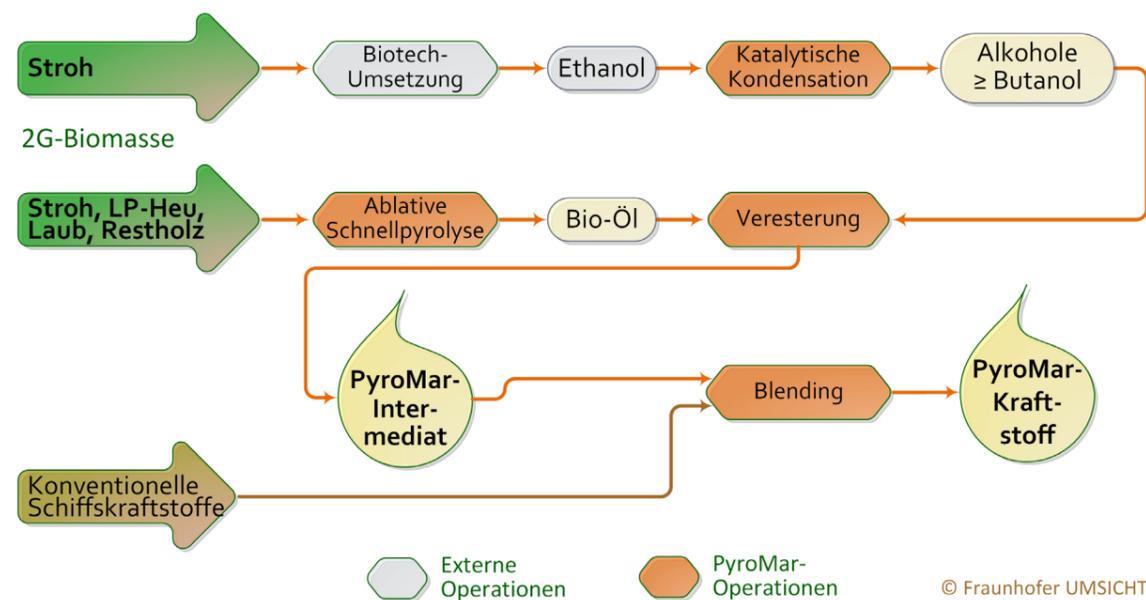
ZIELE

Ziel des Vorhabens ist die Herstellung »defossilisierter« und schwefelarmer, normgerechter Kraftstoffe aus biogenen Reststoffen für den Betrieb von Hochseeschiffen.

Aus Stroh, Herbstlaub, Landschaftspflegeheu, Waldrestholz und Strauchschnitt sollte ein Blendkraftstoff zum Zumischen zu fossilen Schiffskraftstoffen hergestellt und der Mischkraftstoff in einem Forschungsmotor getestet werden.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, wurden diese Reststoffe mittels ablativer Schnellpyrolyse zu Pyrolyseöl umgesetzt, das mit länger-kettigen Alkoholen verestert wird, welche wiederum katalytisch aus strohstämmigem Ethanol erzeugt worden waren.

Begleitend wurden ökologische und ökonomische Nachhaltigkeitsbewertungen vorgenommen, Biomassepotenziale und Absatzmärkte analysiert, rechtliche Rahmenbedingungen untersucht und Ansätze für den Weg in eine nachfolgende privatwirtschaftliche Realisierung des PyroMar-Ansatzes erarbeitet.



SUMMARY

Blendstock for marine diesel was produced from landscaping hay, forest residues, shrub cuttings, rice husks, autumn leaves and rapeseed as well as cereal straw in the multi-stage PyroMar process.

Based upon a biomass potential analysis for Germany, barley-wheat straw was chosen to produce 68 kg of blendstock in validation scale. The pyrolysis oil was esterified with a hexanol-optimised alcohol mixture gained by catalytic condensation. 5 wt.-% blendstock, 1 wt.-% additive and 94 wt.-% heavy fuel oil resulted in a stable blend fuel according to DIN ISO 8217. However, engine tests were not successful with either blend fuel or pure esterified pyrolysis oil, partly due to deposits in the injector and filter blockages. For countries with a sufficient amount of residual hardwood, analytical results indicate this feedstock as a promising opportunity to avoid the difficulties observed with the straw-based product. Utilising residual coniferous wood should also be examined, particularly for Scandinavia.

KERNBOTSCHAFTEN

- Das Pyromar-Verfahren erzeugt Blendstock für Schiffskraftstoffe in einem dreistufigen Verfahren aus trockener Biomasse und Lignozellulose-Ethanol
- In Deutschland besitzt von den untersuchten Reststoffen einzig Stroh ein hinreichendes Potenzial an nutzbarer Biomasse, um als Einsatzstoff relevant zu sein
- Das Verfahren wurde im Technikumsmaßstab umgesetzt
- 68 kg strohbasiertes PyroMar-Intermediat konnten hergestellt und mit Marineschweröl normgerechter Blendkraftstoff erzeugt werden
- In den Motortests konnte kein stabiler Betrieb erreicht werden
- Perspektivisch ist das Blenden zu polaren PtL-Kraftstoffen sowie in anderen Regionen der Einsatz von Wald(rest)holz zur Pyrolyse vielversprechend

KEY MESSAGES

- The PyroMar process produces blendstock for marine fuels in a three-stage process from dry biomass and lignocellulosic ethanol
- In Germany, of the residues analysed, only straw has sufficient potential in terms of usable biomass to be relevant as a feedstock
- The process was implemented on a pilot plant scale
- 68 kg of straw-based PyroMar intermediate could be produced for mixing with marine heavy fuel oil to produce standard-conforming blended fuels
- Stable operation could not be achieved in the engine tests
- For future applications, blending to polar PtL fuels and the use of forest wood for pyrolysis is promising in other regions

Abb. 1:
Das PyroMar-Verfahrenskonzept – Blockfließbild
(LP-Heu: Landschaftspflegeheu; Kondensation: chemische Reaktion unter Wasserabspaltung)

ERGEBNISSE AUF EINEN BLICK

- **Publikationen:**
 - Artikel in Fachzeitschrift: K. Schleaf (LKV), »Neues Konsortium erforscht Bio-Kraftstoffe«, Hansa – International Maritime Journal, 01.03.2020; <https://s.fhg.de/PyroMar-Hansa-2020>
 - Zeitungsartikel/Presse: Pressemeldung aller beteiligten Forschungsstätten, z.B. <https://s.fhg.de/PyroMar-PM-FhG-D>
 - Beiträge für den gesellschaftlichen oder politischen Diskurs (Positionspapiere etc.), Projektsteckbrief für den Bundesbericht Energieforschung 2021; <https://s.fhg.de/Bundesbericht-Energieforschung-2021>
 - Weitere: Internetauftritte der Institute: <https://s.fhg.de/PyroMar-web-FhG-D>; <https://s.fhg.de/PyroMar-web-LKV-D>; <https://s.fhg.de/PyroMar-web-ifeu>
 - Gemeinsamer Schlussachbericht, DOI: [10.24406/publica-2593](https://doi.org/10.24406/publica-2593)
- **Konzepte/Machbarkeitsstudien:**
 - Studie zu verfahrenstechnischen Konzepten und zur Maßstabsvergrößerung
 - Umsetzungskonzept
 - Handlungsempfehlungen für Forschung und Industrie
 - Schutzrechtsstudie
- **Anlagen:**
 - Technikumsanlage
 - Laboranlage
 - Verfahren
- **Daten & Methoden:**
 - Messreihe oder Messprogramm
 - Massenbilanz, abgeschätzte Energiebilanz
- **Weitere Ergebnistypen**
 - Studie zu Biomassepotenzialen, konkurrierende Verwendungen und Absatzpotenzialen
 - Ökobilanz/Lebenszyklusanalyse (LCA)
 - Wirtschaftlichkeitsanalyse
 - Wissenschaftsworkshop im Rahmen der Vortragsreihe »Bioenergetalk« des Begleitvorhabens Energetische Biomassenutzung am 14.09.2023

WEITERE INFORMATIONEN

Zum Vorhaben sind verschiedene Publikationen in Vorbereitung. Diese werden im Repositorium »Zenodo«, das vom CERN (Europäische Organisation für Kernforschung) in Genf betrieben wird, verlinkt. Sie sind nach der jeweiligen Veröffentlichung gesammelt unter <https://zenodo.org/communities/pyromar> zu finden.

Der [Schlussbericht](#) ist veröffentlicht.

METHODIK bzw. MASSNAHMEN

- Ablative Schnellpyrolyse von Getreidestroh, Landschaftspflegeheu, Reisspelzen, Waldrestholz und Strauchschnitt sowie Buchenholz als Vergleichsmaterial
- Ablative Schnellpyrolyse von Herbstlaub in verschiedenen Misch- und Aufbereitungsformen
- Kontinuierliche katalytische Umsetzung von strohstämmigem Lignozellulose-Ethanol zu butanol- und hexanoloptimiertem Alkoholgemisch
- Auftrennung von Alkoholgemischen durch atmosphärische Rektifikation
- Veresterung der Pyrolyseöle mit Reinalkoholen (Screening in 3 Maßstäben) und hexanoloptimiertem Alkoholgemisch (Validierung) zum »PyroMar-Intermediat«
- Blending der Pyrolyseöle mit verschiedenen konventionellen Schiffskraftstoffen
- Untersuchungen zu Mischungsstabilität und Korrosionstests
- Reinkraftstoff- und Blendanalytik
- Motortests am mittelschnelllaufenden Einzylinder-Forschungsmotor
- Begleitende Nachhaltigkeitsbewertungen in Form von Ökobilanz und Wirtschaftlichkeitsanalyse

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Alle untersuchten Einsatzstoff-Biomassen ließen sich in der ablativen Schnellpyrolyse umsetzen; Herbstlaub jedoch nur mit Zugabe von Gersten-Weizen-Stroh. Die höchste Massenausbeute in der ablativen Schnellpyrolyse wies Landschaftspflegeheu mit 27,6 Gew.-% auf, gefolgt von Gersten-Weizenstroh mit 20,2-25,0 Gew.-%.

Strohstämmiges Lignozellulose-Bioethanol ließ sich in der katalytischen Alkoholkondensation sowohl zu butanoloptimiertem als auch zu hexanoloptimiertem Alkoholgemisch umsetzen.

Die Umsetzung zum hexanoloptimiertem Alkoholgemisch ist jedoch deutlich komplexer und erfordert eine zweifache Destillation. Hier konnte mit Recycling der leichten organischen Phasen eine Ausbeute von 0,64 Gew.-%, bezogen auf das insgesamt eingesetzte Ethanol, erzielt werden. Der Energiebedarf ohne Wärmeintegration beträgt ca. 5.700 MJ pro t Produkt, wobei mittels Wärmeverschalung jedoch ein deutliches Einsparpotenzial gehoben werden kann. Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff als Nebenprodukte lassen sich perspektivisch zur Prozessbeheizung sowie stofflich nutzen.

Bei der Veresterung eignen sich Polystyrol-Sulfonsäuren gut als Katalysatoren. Die Säurezahl des Produktes ist von dem verwendeten Alkoholgemisch in erster Linie von seiner Hauptkomponente (1-Butanol oder 1-Hexanol) abhängig. Die Veresterungsreaktion konnte vom 250 mL-Kolben über den 2 L-Kolben bis zum 20 L-Rührkessel als Reaktionsgefäß um einen Faktor 100 hochskaliert werden.

Durch Veresterung von Pyrolyseöl aus Gersten-Weizen-Stroh (je 50 Gew.-%) im Gewichtsverhältnis 3:1 mit hexanoloptimiertem Alkoholgemisch wurden 68 kg PyroMar-Intermediat für Motortests erzeugt.

Alle mit hexanoloptimiertem Alkoholgemisch hergestellten und untersuchten PyroMar-Intermediate wiesen einen Flammpunkt von > 60 °C und konnten damit die wesentlichste sicherheitstechnische Anforderung der relevanten Kraftstoffnorm DIN ISO 8217 einhalten. Bei Blendverhältnissen von 5-10 Gew.-% zu Marinekraftstoffen wurden auch die Grenzwerte für Säurezahl (TAN, Total Acid Number) und Wassergehalt eingehalten. Die übrigen Grenzwerte erwiesen sich als unkritisch für das Produkt.

Im Gegensatz zu Messing und Baustahl S355 erwies sich Edelstahl 1.4571 als beständig gegenüber PyroMar-Intermediat. Gegenüber einem Blend aus 5 Gew.-% PyroMar-Intermediat, 1 Gew.-% Additiv und 94 Gew.-% Schweröl zeigten sich alle drei Werkstoffe beständig.

Mit der genannten Zusammensetzung konnte auch ein mischungsstabiler Blendkraftstoff erstellt werden. Die Motortests am mittelschnell laufenden Einzylinder-Forschungsmotor waren jedoch nicht erfolgreich, wie unter »Herausforderungen und Hemmnisse« beschrieben wird.

Aus hochauflösenden Massenspektrometernmessungen im APPI-Messmodus sowie im ESI+ Modus lässt sich ableiten, dass buchenholz- und strauchschnittbasierte PyroMar-Intermediate deutlich weniger höhermolekulare oxygenierte Kohlenwasserstoffe und wesentlich weniger nitrierte und oxygenierte Kohlenwasserstoffe aufweisen als strohbasierte PyroMar-Intermediate.

In den Studien zeigte sich, dass von den fünf untersuchten PyroMar-Einsatzstoffen in Deutschland lediglich Stroh ein mengenmäßig relevantes, ungenutztes Biomassepotenzial aufweist. Es gibt hier jedoch potenziell zahlreiche konkurrierende Nutzungen.

Falls sich zukünftig einsatzfähige PyroMar-Intermediate aus den in der Bundesrepublik verfügbaren untersuchten Reststoffen herstellen lassen, so übersteigt der mögliche Absatzmarkt die rohstoffseitig limitierten Potenziale bei Weitem.

HERAUSFORDERUNGEN & HEMMNISSE

Der Limitwert (> 60 °C) der DIN ISO 8217 für den Flammpunkt konnte mit butanoloptimiertem Alkoholgemisch als Veresterungskomponente nicht eingehalten werden. Dies war erst mit dem wesentlich aufwändiger zu erzeugenden hexanoloptimierten Alkoholgemisch möglich.

Die TAN der reinen PyroMar-Intermediate liegen weit außerhalb des nach dieser Norm zulässigen Bereiches. Erst bei Blendverhältnissen von 5-10 Gew.-% zu Marinekraftstoffen kann der Grenzwert für die TAN eingehalten werden.

Ein Gehalt von 5 Gew.-% PyroMar-Intermediat in einem mischungsstabilen Blend mit Marineschweröl ließ sich erst durch Additivierung erzielen.

Bei den Motortests ließ sich weder mit einem schwerölbasierten Blendkraftstoff (7 Vol.-% PyroMar-Intermediat) noch mit reinem PyroMar-Intermediat ein aussagekräftiger Motorbetrieb erzielen. Obwohl beide Einzelkomponenten gut filtrierbar waren, verblockte beim Versuch mit dem Blendkraftstoff wiederholt der Kraftstofffilter, augenscheinlich durch Reaktionsprodukte beider Komponenten miteinander. Beim Versuch mit reinem PyroMar-Intermediat bildete sich Belag am Injektor. Auch mit einer Mischprobe verschiedener PyroMar-Intermediate mit deutlich erhöhtem Alkoholanteil in der Veresterung ließ sich kein stationärer Motorbetrieb erzielen.

Bei der Ökobilanz zeigte sich die Treibhausgasbilanz von PyroMar-Intermediat als richtungssicher positiv – sofern das Einsatzmaterial keiner Alternativnutzung entzogen wird. Die Trocknung der Materialien hat einen großen Einfluss auf die Gesamtbilanz; bei Landschaftspflege und Strauchschnitt ergeben sich Einsparungen vor allem aufgrund der Verwertung der Nebenprodukte.

Beim Phosphatgesteinbedarf zeigt PyroMar-Intermediat ohne Phosphatrückgewinnung deutliche Nachteile. Eine solche Rückgewinnung ist jedoch möglich, da das Phosphat aus den Biomassen bei der Pyrolyse in gewinnbarer Form im Pyrolysekoks anfällt.

Bei der Treibhausgasbilanzierung nach RED II scheint die Einhaltung der geforderten 65%-igen Emissionsreduktion möglich, sofern die Treibhausgasintensität des eingesetzten elektrischen Stroms unter 440 g CO₂-Äq./kWh liegt.

AUSBLICK

Gegen Projektende zeigten wie beschrieben hochauflösende Massenspektrometermessungen, dass buchenholz-basierte PyroMar-Intermediate deutlich weniger höhermolekulare oxygenierte Kohlenwasserstoffe und wesentlich weniger nitrierte und oxygenierte Kohlenwasserstoffe aufweisen als stroh-basierte PyroMar-Intermediate. Mit Buchenholz und Waldrestholz konnten zudem deutlich niedrigere Säurezahlen erreicht werden als mit Stroh, was zusammengenommen auf einen möglichen mechanistischen Zusammenhang beider Ergebnisse hindeuten könnte. Zudem wären mit dem weniger sauren Buchenholzderivat rein rechnerisch höhere Blendraten von bis zu 25 Gew.-% normkonform möglich. In europäischen und außereuropäischen Regionen mit einem nennenswerten nutzbaren Aufkommen an Rest-Laubholz wäre eine Umsetzung des PyroMar-Konzeptes mit diesem Einsatzstoff zu prüfen. Experimentelle Untersuchungen mit Rest-Nadelholz könnten die mögliche Rohstoffbasis noch erweitern. Dabei sind jedoch Herausforderungen zu beachten, die sich speziell bei der Mischbarkeit holzbasierter PyroMar-Intermediate mit Marineschwerölen ergaben. Dem Einsatz von PyroMar als Blendkomponente für (polare) PtL-Kraftstoffe können hingegen nach gegenwärtigem Kenntnisstand gute Erfolgsaussichten sowohl wissenschaftlicher als auch technischer Natur attestiert werden.

EXKURS

Die wichtigste Erfahrung aus dem Vorhaben ist, dass sich aus der augenscheinlichen Eignung von Kraftstoffblends nach Tests bei Umgebungsbedingungen noch keine Eignung bei Motorbedingungen ableiten lässt. Zusätzliche Vortests unter Motorbedingungen vor dem Beginn der Produktion von Kraftstoffmengen zur Validierung könnten hier ein geeignetes Mittel sein, um bei mangelnder Eignung frühzeitig in der Projektplanung gegensteuern zu können.

Die Autorinnen und Autoren dieses Berichtes bedanken sich ganz herzlich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) für die Projektförderung, beim Projektträger Jülich (PtJ) und den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die Begleitung und viele interessante Diskussionen, bei der Firma Clariant, Standort Straubing, für sunliquid®-Ethanol sowie bei der ERC Additiv GmbH, Buchholz, und der Innospec Deutschland GmbH, Herne, für Additivmuster und Beratung zum Einsatz von Additiven.

LITERATUR

DIN ISO 8217 (2018-10): Mineralölerzeugnisse - Kraft- und Brennstoffe (Klasse F) - Anforderungen an Schiffsfahrtsbrennstoffe, Deutsche Fassung ISO 8217:2017. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

HERAUSGEBENDE Tina Händler, Joshua Röbisch

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Str. 116, 04347 Leipzig
www.energetische-biomassennutzung.de

Fokusheft: Energetische Biomassennutzung
Focus on: Bioenergie und Wasserstoff
Projektergebnisses 2023-2024, Leipzig 2025.

GESCHÄFTSFÜHRUNG Prof. Dr. mont. Michael Nelles
(wiss. Geschäftsführer)
Dr. Christoph Krukenkamp
(admin. Geschäftsführer)

REDAKTION/V.I.S.D.P. Tina Händler

LAYOUT & SATZ Joshua Röbisch

BILDER Diverse Bilder, sofern nicht am Bild vermerkt:
© DBFZ.
Titelgestaltung: Joshua Röbisch

Das DBFZ ist nicht verantwortlich für den Inhalt
der eingereichten Beiträge. Die Verantwortung für
die Texte sowie der Bilder/Grafiken liegt bei den
Autor:innen.

FÖRDERUNG Gefördert vom Bundesministerium für
Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund
eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

© 2025 Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Werkes
darf ohne die schriftliche Genehmigung der He-
rausgeberinnen vervielfältigt oder verbreitet wer-
den. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch
die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die
Aufnahme in elektronische Datenbanken und die
Vervielfältigung auf anderen digitalen Datenträgern.

ISSN: 2701-1860 (online)

ISBN: 978-3-949807-12-1

DOI: 10.48480/m18p-ys30

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektträger:

ptj projektträger
jülich

Begleitvorhaben:

