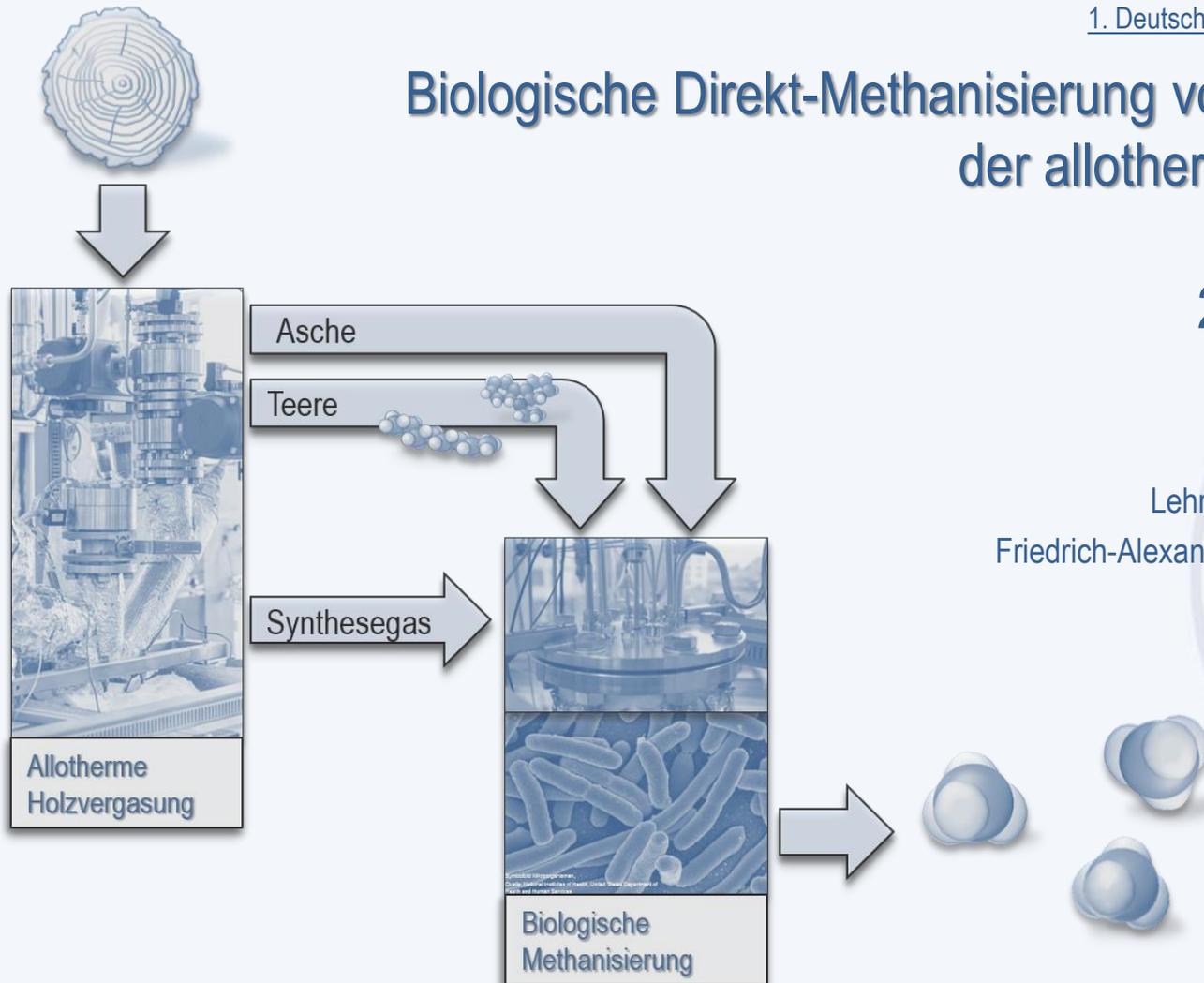


1. Deutsches Doktorandenkolloquium Bioenergie

Biologische Direkt-Methanisierung von Synthesegas aus der allothermen Holzvergasung

20. September 2018

Thomas Trabold M.Sc.
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

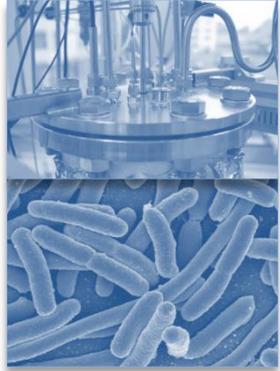


BMW Projekt 03KB097

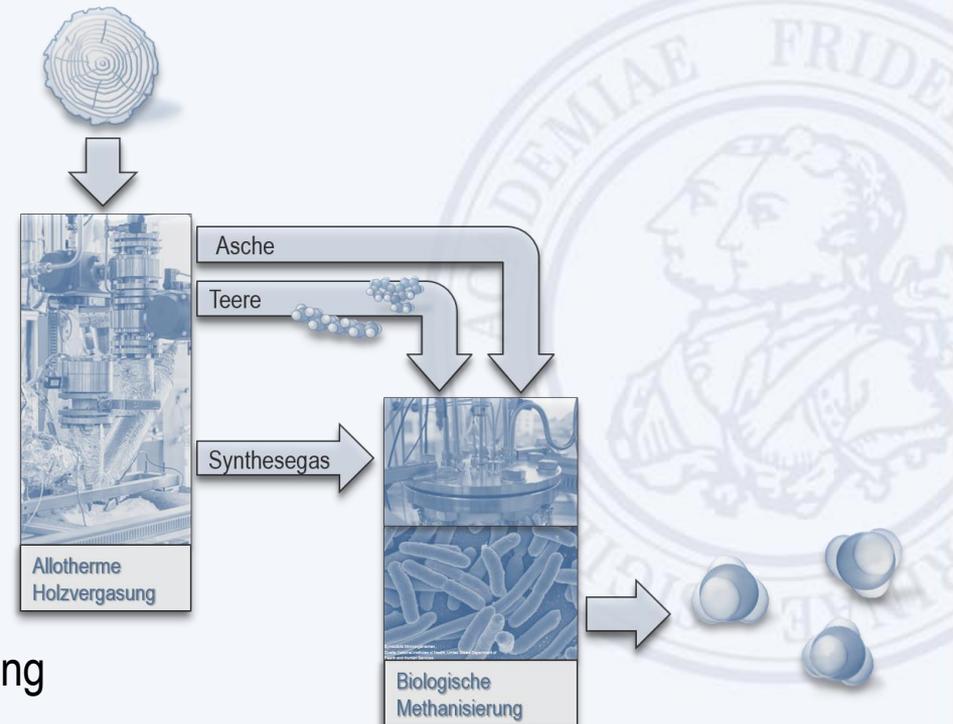
Ash-to-Gas

Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus der thermischen Vergasung von Biomasse mit Nährstoffen aus Vergasungsrückständen

Laufzeit 12/2015-05/2018



- Projekt adressiert die Erdgassubstitution: Biologische Methanisierung von Holzgas
- Projektziel: Proof-of-Concept für eine Kopplung zwischen Holzvergasung und biologischer Methanisierung; Verwendung der Vergasungsrückstände als Nährmittel
- Methoden: Aufbau eines Fermenters zur biologischen Methanisierung, experimentelle Untersuchungen, Mikroskopische Vitalitätsprüfung



Archaeen und ihre Stoffwechselgleichungen

Grundlagen

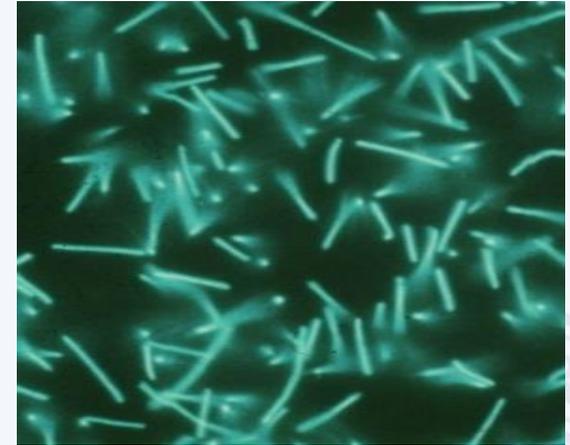
Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung

- Neben Bacteria und Eukaryoten sind Archaeen eine der drei Domänen des zellulären Lebens
- Einzelne Archaeenstämme sind Methanbildner (Methanogene) und können aus Edukten wie H_2 , CO_2 , CO , Acetat, uvm. Methan erzeugen
- Methanogene nutzen ökologische Nischen (Sümpfe, Kuhmagen, schwarze Raucher,...)



Quelle: Institute of Microbiology and Archaea Centre, University of Regensburg

Stoffwechselfad CO_2 :



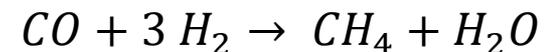
Stöchiometrie: H_2/CO_2 -Verhältnis 4:1

Methane production rate (MPR):

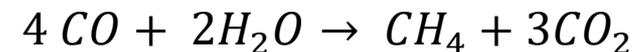
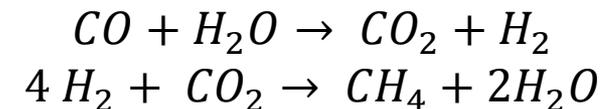
$$MPR = \frac{\text{erzeugtes Methan bei Normbed.}}{\text{Fermentervolumen} \cdot \text{Zeit}}$$

Stoffwechselfad CO :

direkt:

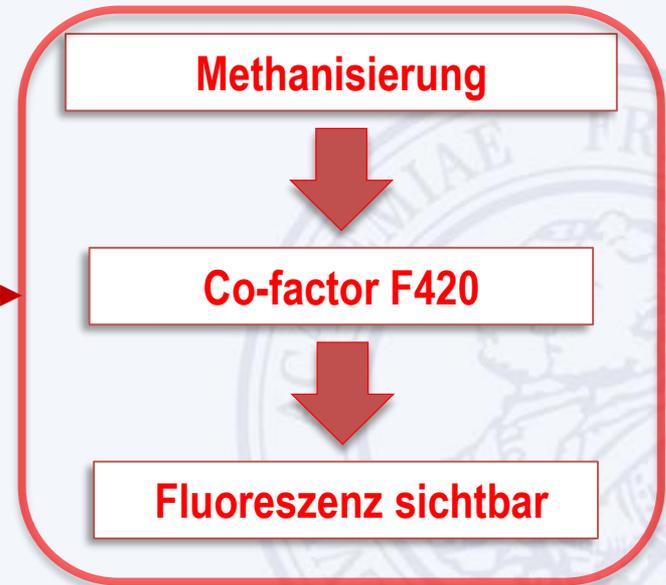
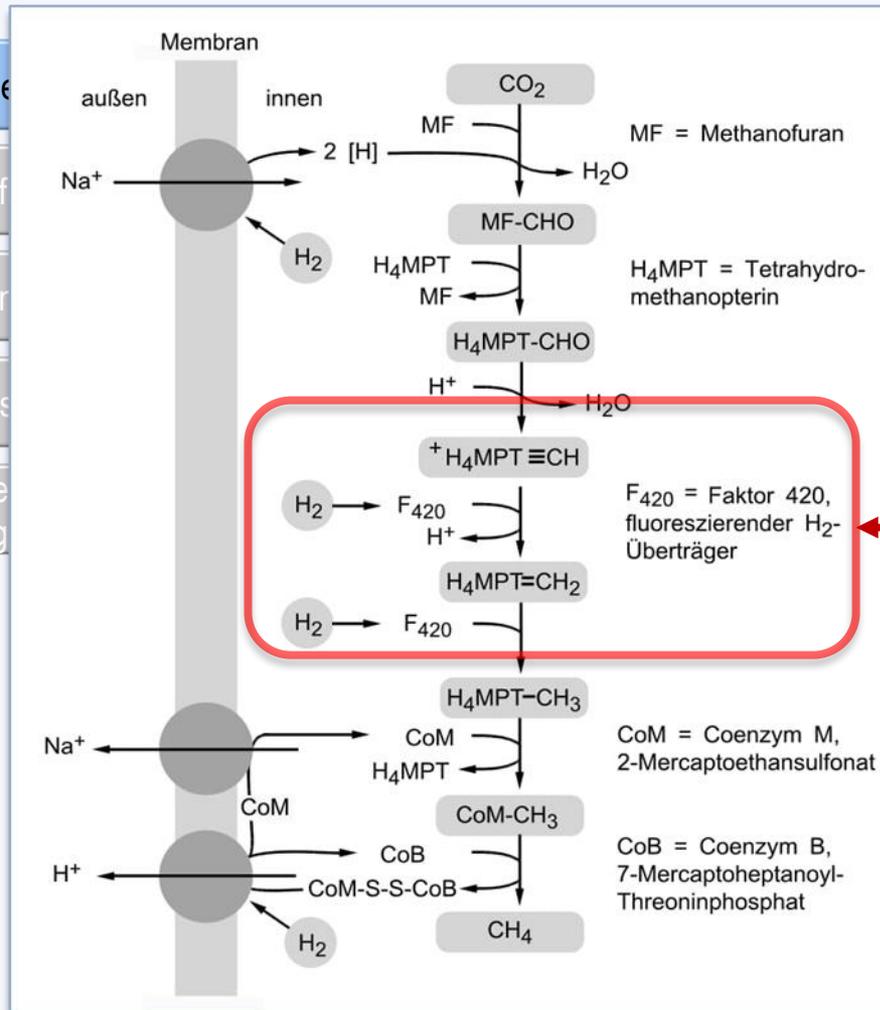


Indirekt:



Biochemie der biologischen Methanation

Grundlage
Anlagenauf
Experimen
Ergebniss
Zusamme
fassung



Aktivität der Archaeen kann immer durch Fluoreszenzmikroskopie bei 420nm sichtbar gemacht werden.

[1] Cypionka, H. (2010). *Grundlagen der Mikrobiologie* (4th ed.). Springer. pp. 210-211

Continuously stirred tank reactor (CSTR)

Grundlage

Anlagenaufbau

Experiment

Ergebnisse

Zusammenfassung

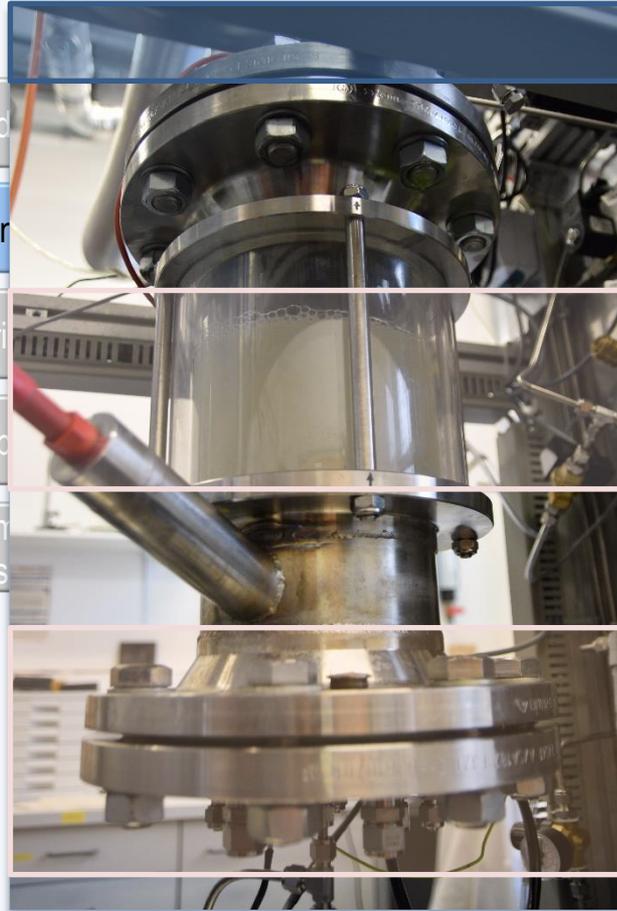


Parameter:

- Volumen: 6,8 l
- Druck: bis zu 3,6 bar(a)
- Temperatur: 30 bis 80°C
- Rührgeschw.: bis zu 3000rpm
- Betriebsmodus: kontinuierlich oder batch
- Edukte: H₂, CO₂, CO
- Gasstrom: 50 bis 300 NmL/min
- Rührer: Begasungsrührer
Ø 72 mm
- Stahl: 1.4307, 1.4404

CSTR: Einzelne Komponenten

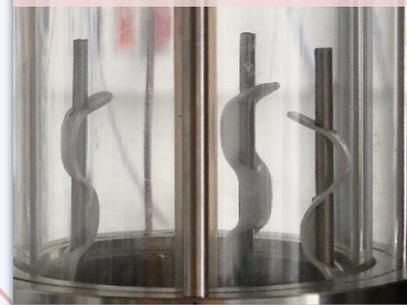
- Grund
- Anlagen
- Experi
- Ergeb
- Zusan
- fass



Magnetkupplung



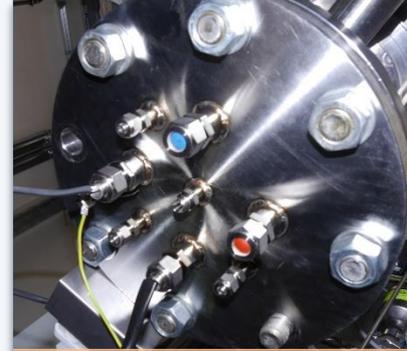
Stromstörer



Fermenterbrühe



- Hermetische Abriegelung
- Regelbare Temperatur und Druck
- Verbesserter Gas-Flüssig-Übergang



Heizpatronen



Begasungsrührer

Experimentelles Vorgehen

Grundlagen

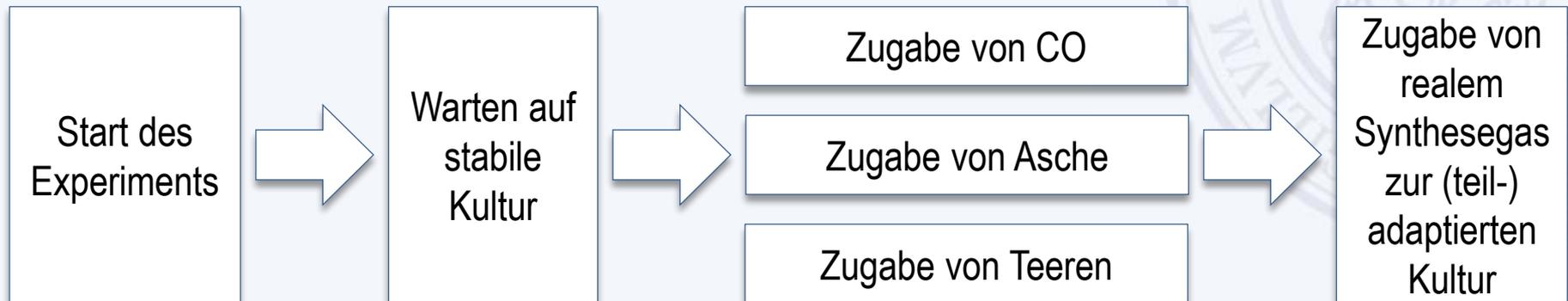
Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung

- Ausgangspunkt:
Stoichiometrisches Feedgas mit $H_2:CO_2=4:1$
- Vorgehen:
 - Zugabe synthetischer Komponenten, zur Annäherung an reales Synthesegas
 - Zugegebene Komponenten:
 - CO
 - Vergaserasche
 - Teere (Toluol, Methylnaphtalin, Acenaphten)
 - Zudosierung realen Synthesegases



Parameter der Experimente: Synthetische Zusätze

Grundlagen

Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung

- CO:
 - Zugabe von 20 vol.-% zum stöchiometrischen Verhältnis von $H_2:CO_2$
 - Wechsel zur erwarteten Zusammensetzung des Vergasergases ($H_2 = 40$, $CO_2 = 24$, $CO = 18$ und N_2 (enthält den Anteil an CH_4 , da CH_4 als inert angenommen wird) = 18 vol.-%)
- Vergaserasche:
 - Unter definierten Parameter produziert
 - Dosierung: 0.043 g/d
 - Annahmen: MPR = 10 NL/(L·d), Holzpellets als Brennstoff mit einem Aschegehalt von 0.5%-weight, Syngas enthält den gesamten Ascheanteil
- Teere:
 - 150h Dauerversuch pro Teerkomponente
 - Dosierung: 6.3 g/d für Toluol und Methylnaphtalin, Annahmen wie bei der Vergaserasche, plus Feedgas-Strom enthält 20 g/Nm³ der jeweiligen Komponente
 - Dosierung Acenaphten: einmalig 2 g

Parameter der Experimente: Reales Synthesegas

Grundlagen

Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung

Drucksenkung im Fermenter:

Vergaser bietet einen Vordruck von 1,6 bar. Deshalb Adaption der Kultur von 3,6 bar auf 1,6 bar in zwei Schritten.

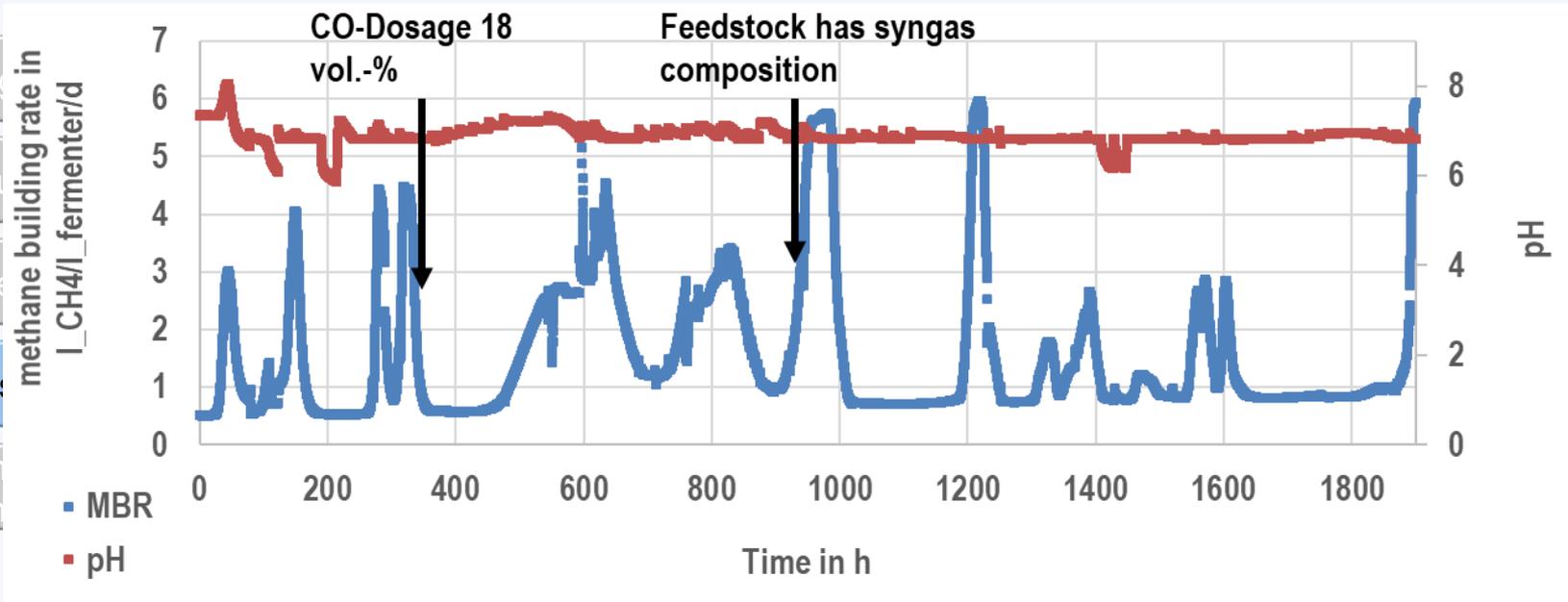
Kopplung zwischen Fermenter und Vergaser:

- Quasi-kontinuierliche Zufuhr (periodisch in ca. 15s)
- Kopplungsdauer durchschnittlich 3h
- Volumenstrom: ca. 100ml/min

Vergasungsparameter

Brennstoff	Holzpellets
Brennstoffleistung	0,7 kW
Brennstoffmassenstrom	0,14 kg/h
Vergasungsmittel	Wasserdampf
Dampfmassenstrom	0,35 kg/h
Wasserdampfüberschuss Sigma	13
Vergaserdruck	0,6 bar
Variation der Vergasungstemperatur	750°C, 775°C, 800°C, 830°C

Ergebnisse der CO-Zugabe

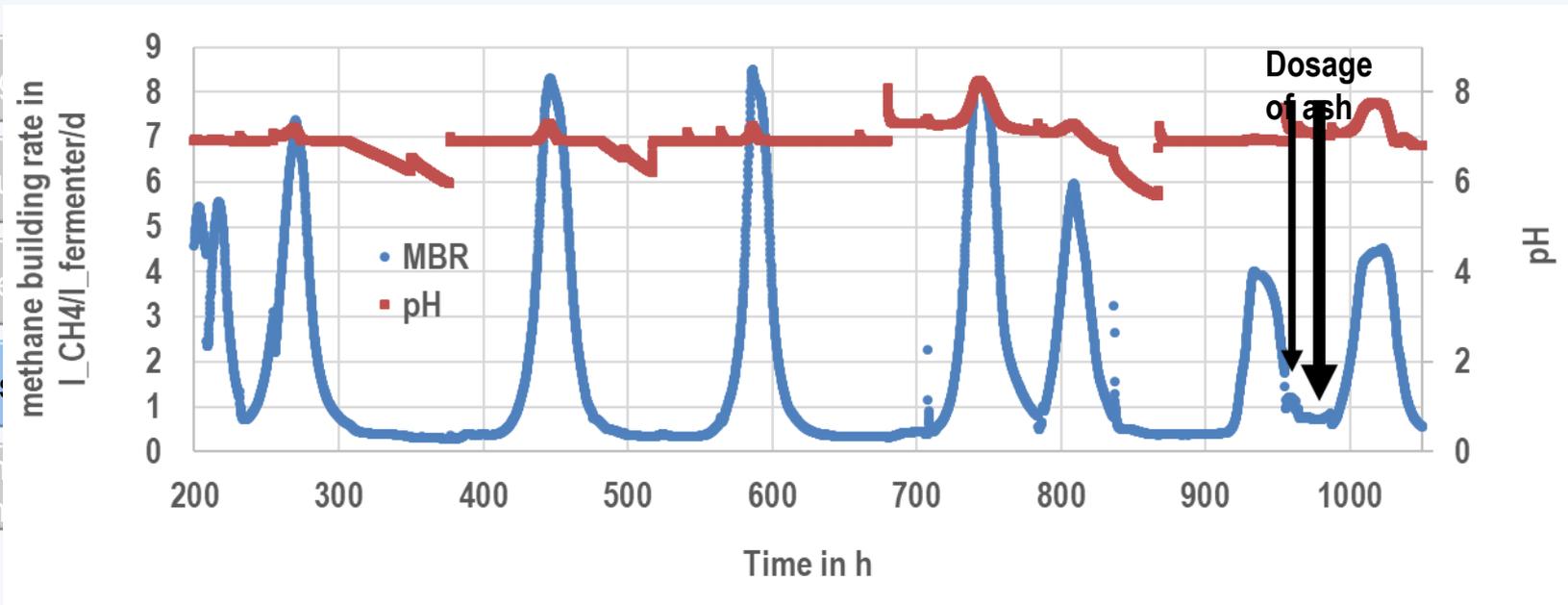


- Schwankungen der MPR ist im üblichen Umfang, der in allen CSTR-Messungen zu finden ist. Ursachen der Schwankungen sind bisher noch nicht geklärt. Mögliche Auslöser: Eingelöste Stahlbestandteile, Inhibition durch Nebenprodukte
- Lag-Phasen der MPR sind unter CO-Einfluss länger
- MPR bleibt auf dem üblichen Level
- Gasanalyse zeigt: CO wird verstoffwechselt



CO ist unkritisch und kann sogar zu CH₄ umgesetzt werden

Ergebnisse der Aschezugabe



- Schwankungen der MPR ist im üblichen Umfang
 - Aschezugabe in einem parallel aufgebauten Rieselbettreaktor führte zum Absterben
 - Aschezugabe im CSTR hat keinen sichtbaren Einfluss
 - Möglicher Grund: Sub-optimale Lebensbedingungen führen zu unvollständiger Zellwandbildung. Hohe Scherkräfte des Rührers verhindern ein Zusammenkleben.
- Aschezugabe hat keinen sichtbaren Effekt im CSTR**

Ergebnisse der Teerzugabe

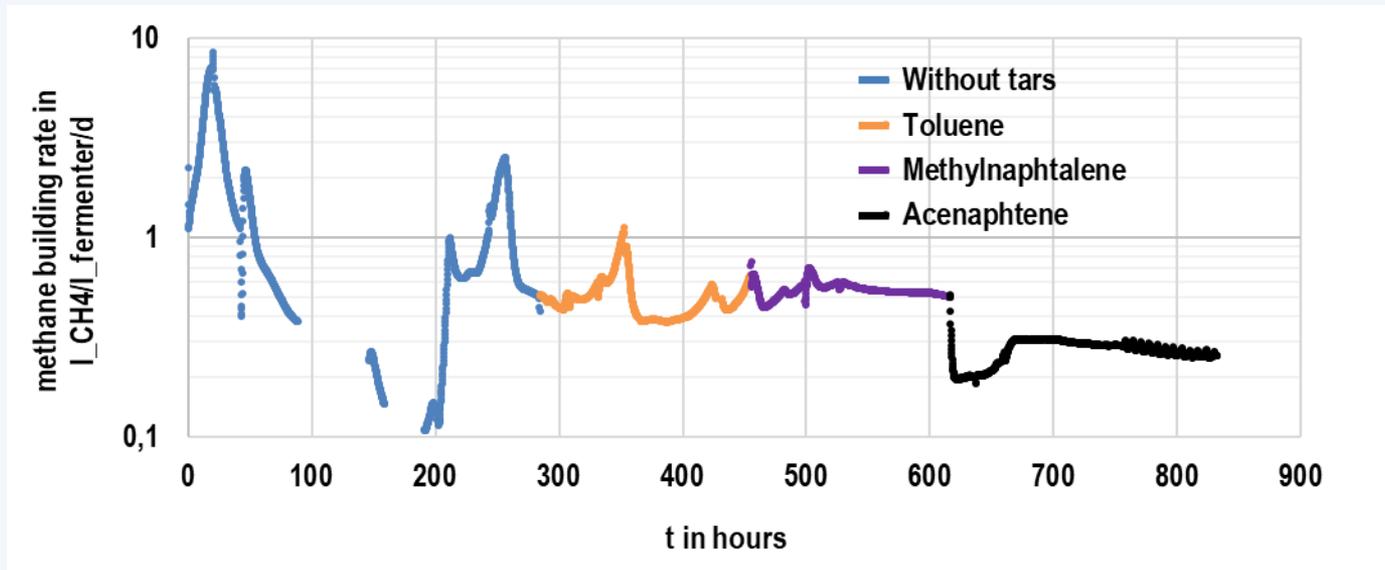
Grundlagen

Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung



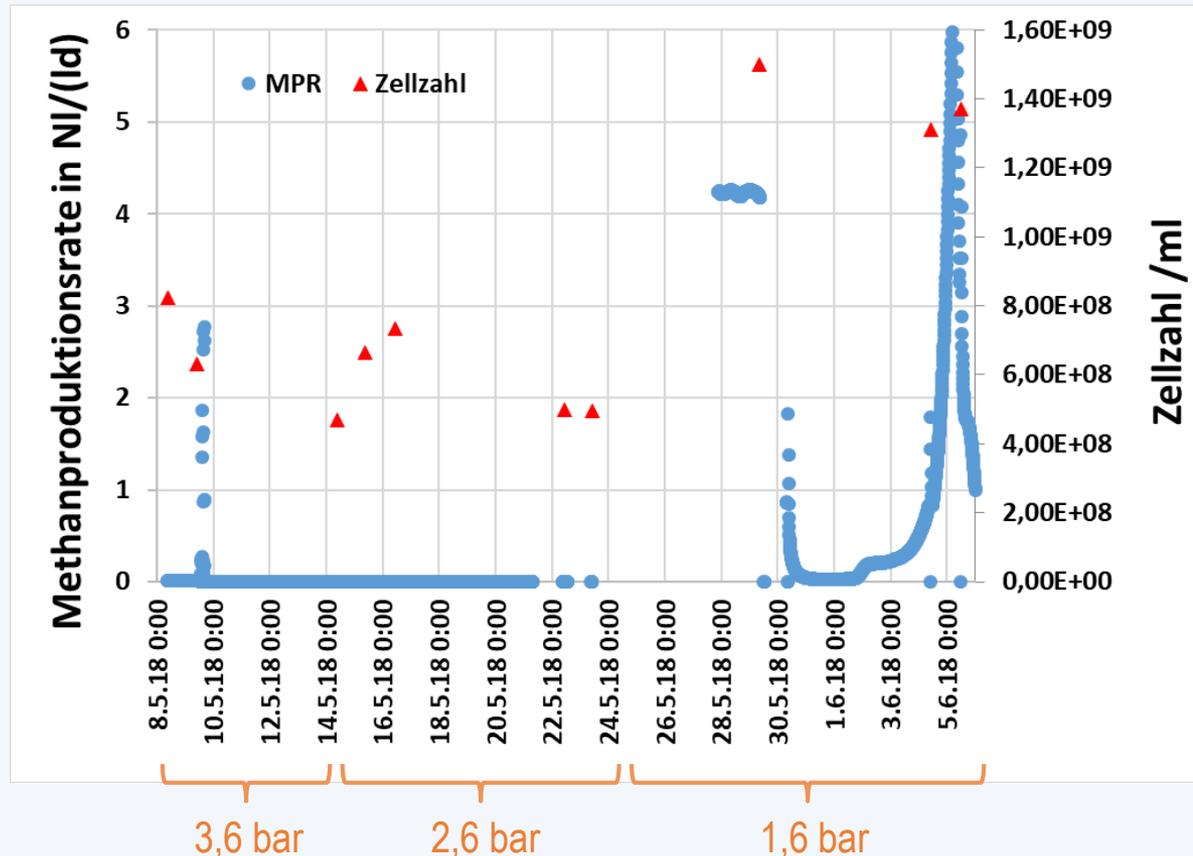
- Toluol und Methylnaphtalin (tägl. Zugabe):
 - Ähnlicher Effekt
 - Keine hohen MPR-peaks mehr; stabile MPR auf niedrigem, aber:
 - Kein Absterben der Kultur
- Acenaphten (Einmaldosierung):
 - Einbruch der MPR binnen Stunden
 - MPR stabilisiert sich auf sehr geringem Niveau



Teere sind DIE Herausforderung der biolog. Methanisierung von realem Synthesegas

Ergebnisse der Zugabe realen Synthesegases

Adaption an niedrigeren Druck:



- Die MPR-Schwankungen sind im üblichen Ausmaß
- Kein Zellsterben
- Zellzahl folgt den MPR-Schwankungen
- MPR-Peaks sind bei niedrigem Druck nicht mehr so hoch

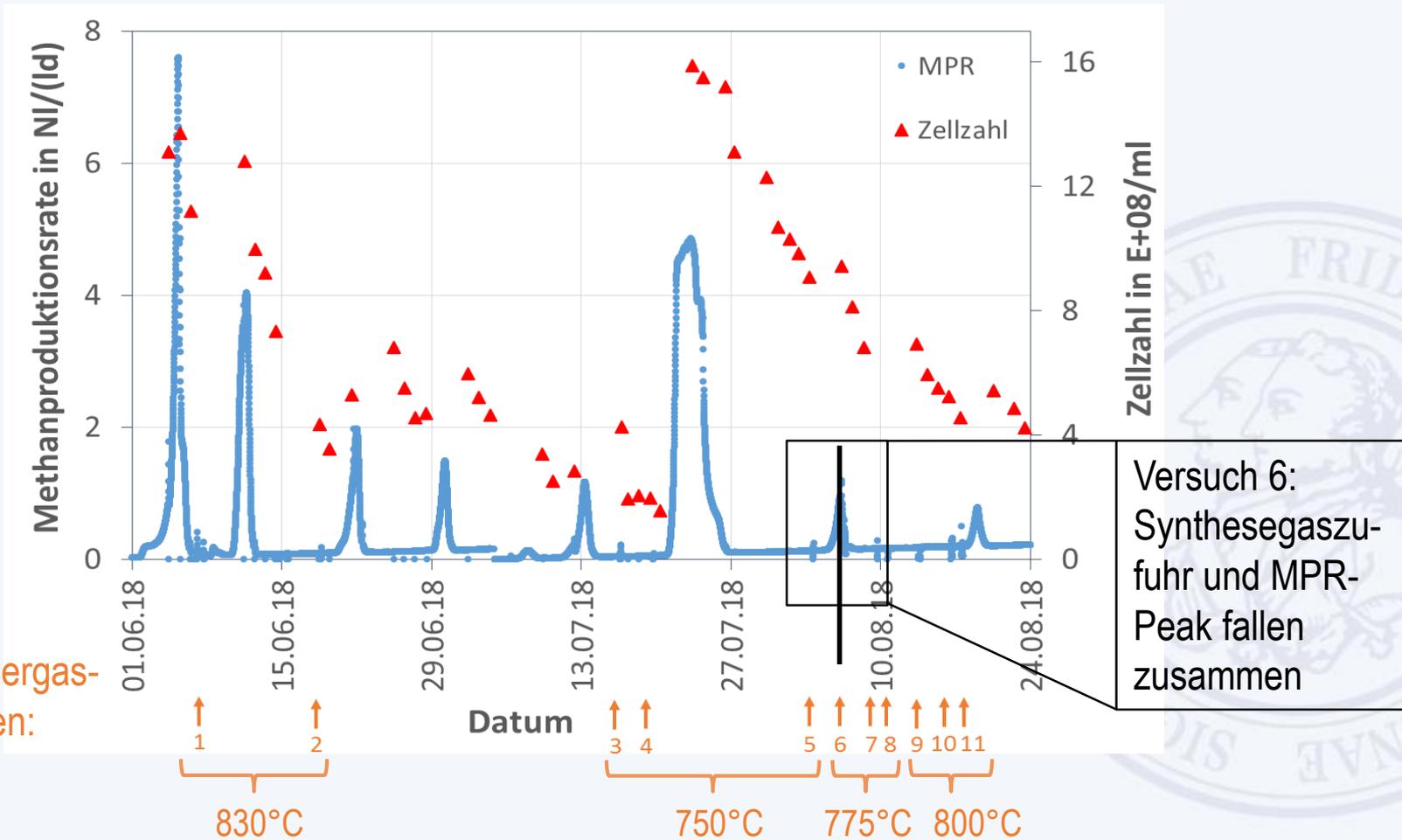


Druckabsenkung wird von den Archaeen toleriert

Ergebnisse der Zugabe realen Synthesegases

Versuchszusammenfassung:

- Grundlagen
- Anlagenaufbau
- Experimente
- Ergebnisse**
- Zusammenfassung

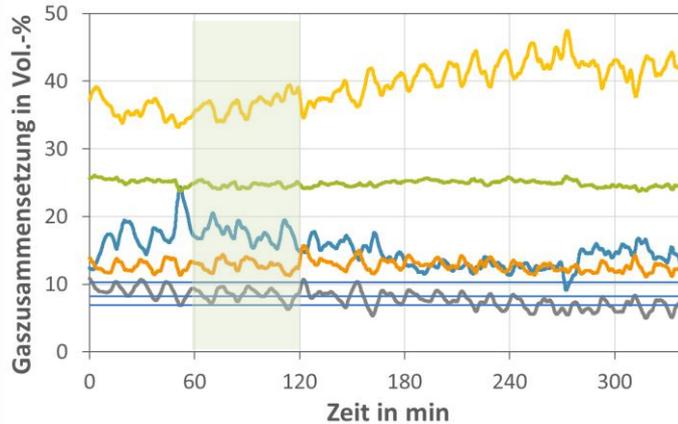


Kultur überlebt; Aktivität schwach, aber vorhanden

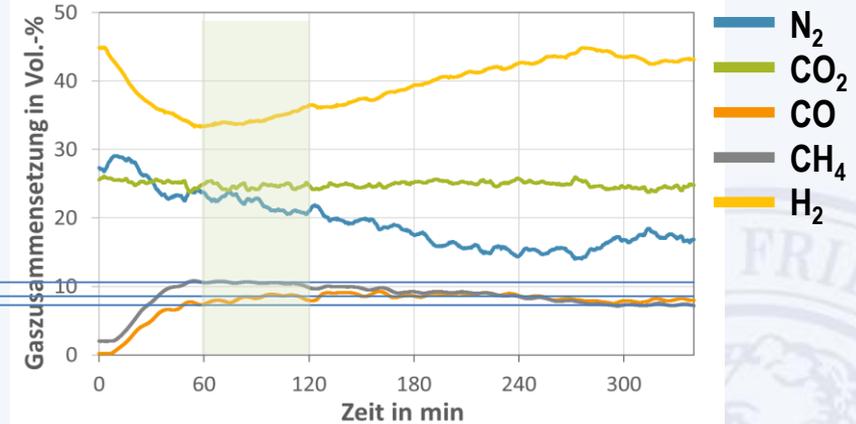
Ergebnisse der Zugabe realen Synthesegases

Gaszusammensetzungen Versuch 6:

Vergaser:



Fermenter:



- Anfangs im Fermenter erzeugtes CH_4 : ca. 3%
- Methanerzeugung nimmt über die Versuchszeit kontinuierlich ab
- Peak der MPR war schon erreicht. Langsames Absinken ist zu erwarten.
- Sollte Synthesegaszufuhr zu direkter Inaktivität führen, muss der Einbruch abrupt sein; s. Zugabe von synthetischem Acenaphten.



Teerzufuhr führt nicht zu direkter Inaktivität



Kultur ist erfolgreich an Teerzufuhr adaptiert

Ergebnisse der Zugabe realen Synthesegases

Entwicklung der MPR-Peaks:

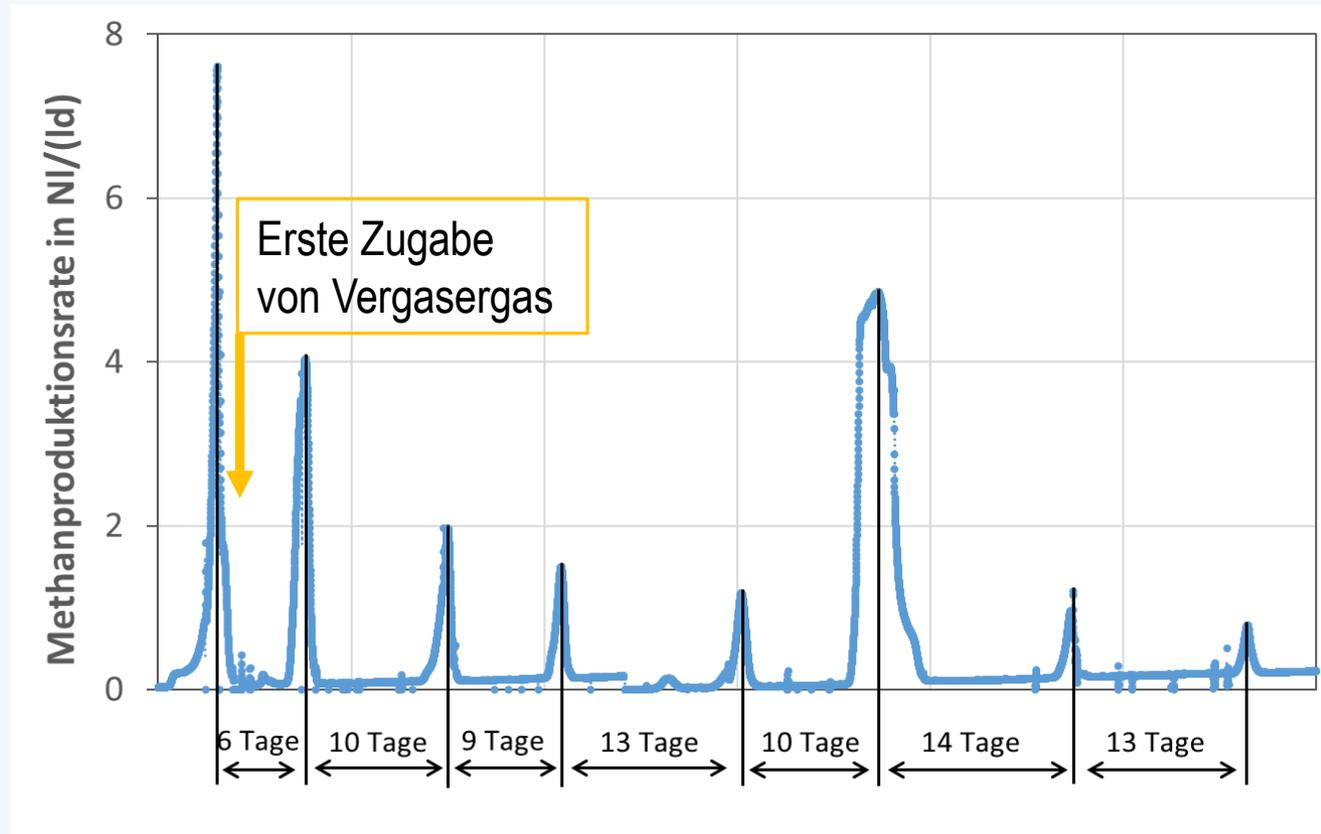
Grundlagen

Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung



- MPR-Peaks sind flacher als vor Zugabe des Synthesegases
- Peaks durchschnittlich weiter auseinander



Aktivität der Kultur ist durch Synthesegas eingeschränkt



Ergebnisse der Zugabe realen Synthesegases

Abbau der Vergasungsteere:

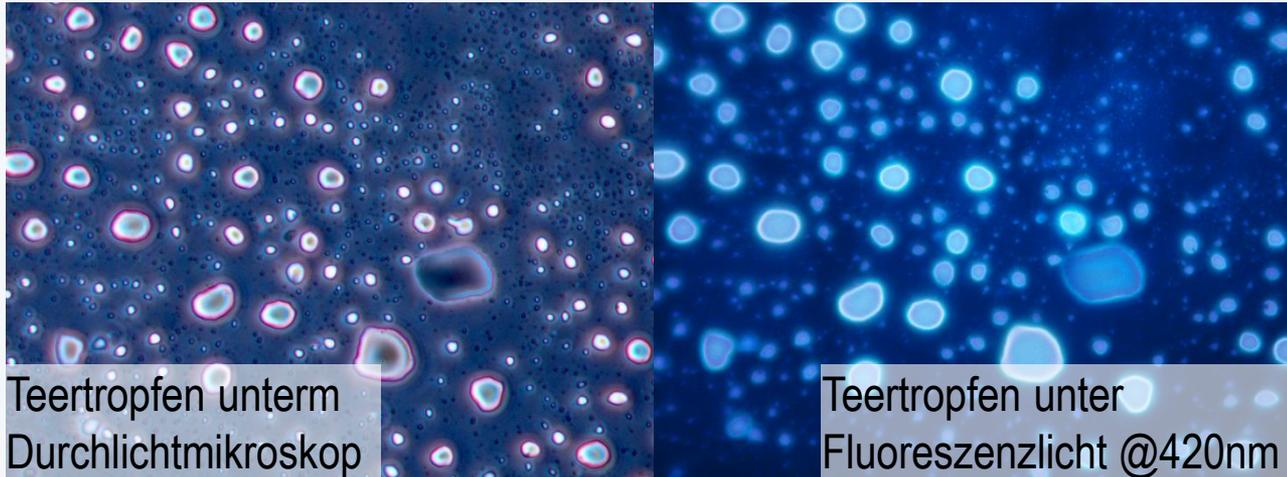
Grundlagen

Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung



Teertropfen unterm
Durchlichtmikroskop

Teertropfen unter
Fluoreszenzlicht @420nm

- Teere sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
- Je nach Größe des Moleküls zeigen sie bei unterschiedlichen Wellenlängen Fluoreszenz
- So können sie unter dem Mikroskop leicht erkannt werden
- Es zeigt sich nach den Versuchen jeweils ein Abbau über die Folgetage



**Kultur ist in der Lage
Teere abzubauen?**

Zusammenfassung

Grundlagen

Anlagenaufbau

Experimente

Ergebnisse

Zusammenfassung

- Es werden Versuche mit methanogenen Archaeen in einem CSTR durchgeführt
 - Dem synthetischen Feedgas werden Bestandteile und Verunreinigungen hinzugefügt:
 - CO ist unkritisch und wird sogar zu CH₄ verstoffwechselt
 - Vergasungsasche zeigt keinen sichtbaren Effekt im CSTR, ist in anderen Fermenterarten jedoch problematisch
 - Teere stellen die zentrale Herausforderung der biologischen Methanisierung dar:
 - Verschiedene Substanzen führen zu unterschiedlichen Effekten
 - Die Kultur muss entweder adaptiert, oder die Teere abgetrennt werden
 - Versuche mit realem Synthesegas zeigen:
 - Eine Adaption der Archaeen ist möglich
 - Teere können sogar abgebaut werden
 - Die Aktivität der Kultur sinkt jedoch
- Ausblick:
- Zugabe von realem, ungefiltertem Synthesegas (Aschegehalt)
 - Quantifizierung des Teerabbaus