

5. Netzwerktreffen des BayWISS Verbundkollegs Energie

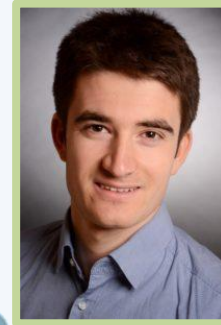
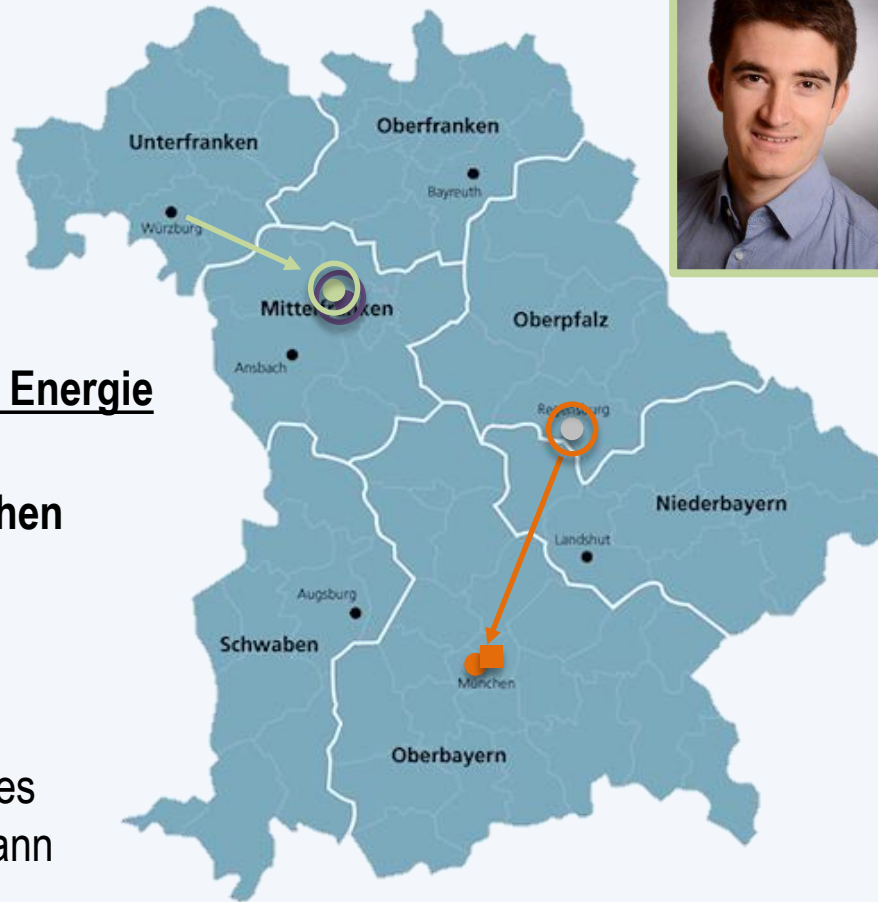
Bioenergie und Geothermie im VK Energie

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

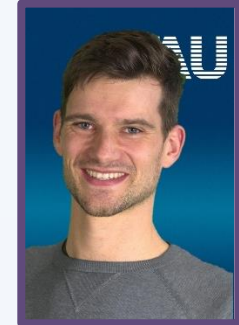
Bioenergie und Geothermie im VK Energie

FAU Erlangen Nürnberg

- Standort heute
- Studium
- Zwischenstation



Tobias
Weidlich



Thomas
Trabold

Geothermie im VK Energie

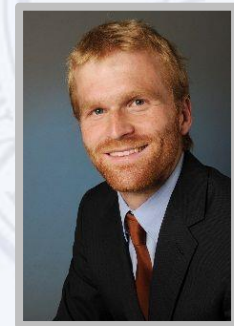
Hochschule München



Johannes
Rossmann

Bioenergie im VK Energie

OTH Regensburg



Martin
Thema

Promoviert am 10.11.2020:

„Optimierung eines Rieselbett-Bioreaktors für die dynamische mikrobielle Biosynthese von Methan mit Archaeen in Power-to-Gas-Anlagen“

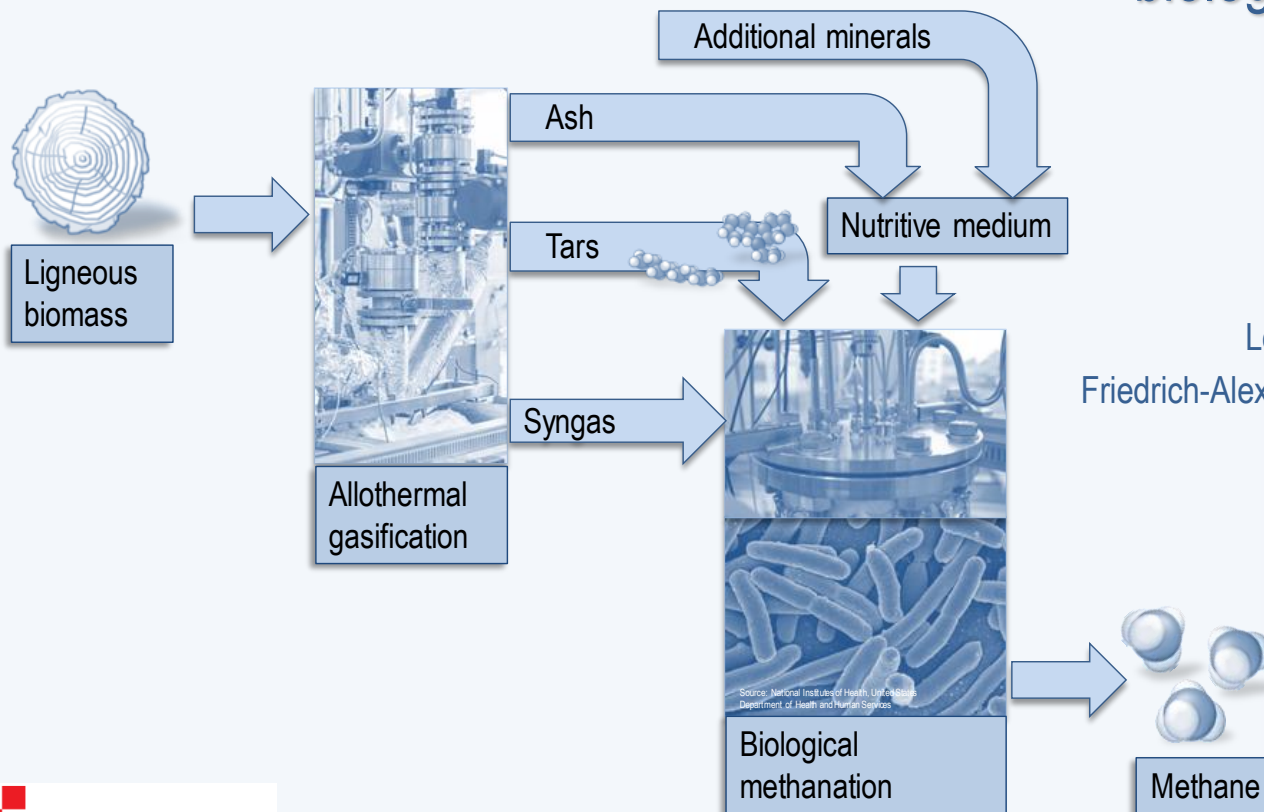
Zum Einfluss von Vergasungsteeren auf die biologische Methanisierung

29. Oktober 2021

Thomas Trabold M.Sc.

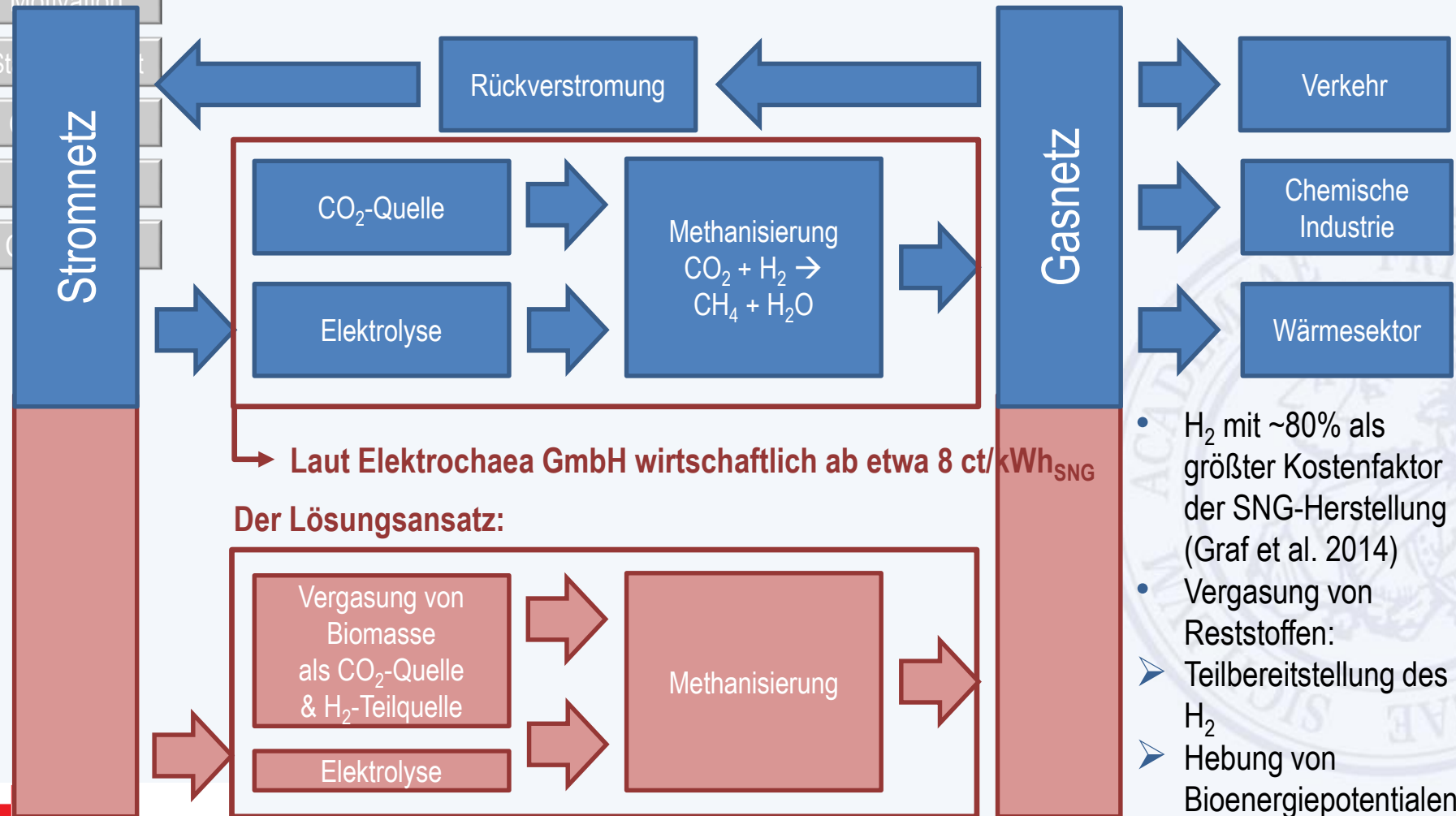
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Das wirtschaftliche Problem der biologischen Methanisierung

Eine vereinfachte Skizze des Power-to-Gas (im Sinne von ‚-to-Methane‘)



- H₂ mit ~80% als größter Kostenfaktor der SNG-Herstellung (Graf et al. 2014)
- Vergasung von Reststoffen:
 - Teilbereitstellung des H₂
 - Hebung von Bioenergiepotentialen

Archaeen: Die Minions der biologischen Methanisierung

Motivation

State-of-the-art

Challenges

other

Conclusion

Wahrheiten aus den '70

~~Archaeen sind Bakterien~~ ✓

Bis 1977

~~Archaeen leben extremophil~~ ✓

Bis ~2000

Archaeen machen Methan
aus H_2 und CO_2 ✓

Sie können das aber auch mit Methyl- und Säuregruppen.

~~Es gibt keine Archaeen die
nur mit CO wachsen können~~ ✓

Bis 1977 (Daniels 1977)

Archaeen hassen O_2 ✓

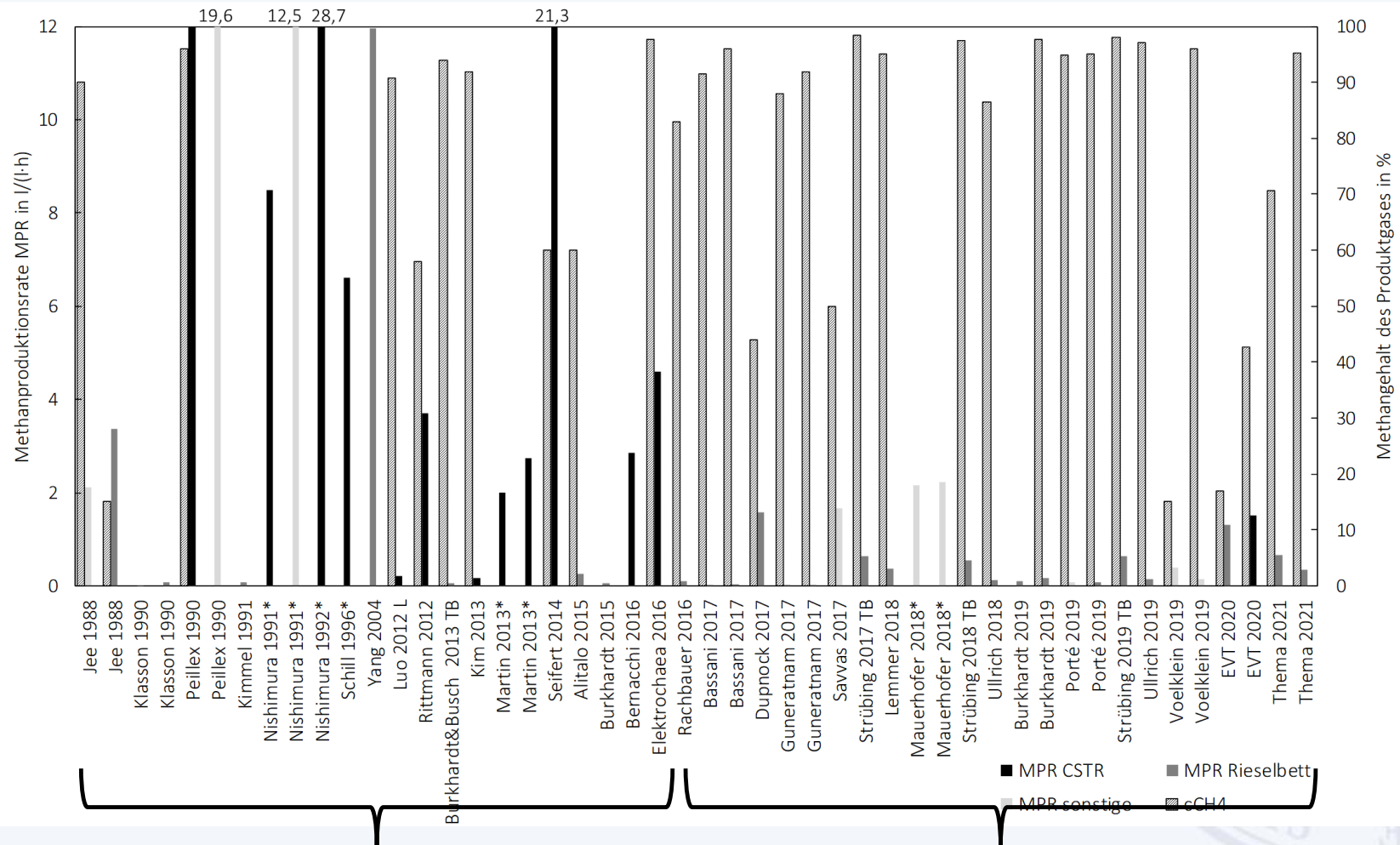
Wahrheiten von heute

✗ Archaeen sind eine eigene
Domäne des Lebens
(Woese und Fox 1977)

✗ Archaeen leben
mehrheitlich in gemäßigten
Habitaten (z.b. Liu 2008)

✗ Heute sind vier Spezies
bekannt, deutlich mehr
vermutet (O'Brien
1984, Rother 2004,
Diender 2016)

Biologische Methanisierung: State-of-the-Art



- Mehrheitlich CSTRs
- Hohe MPR
- Methangehalt nicht relevant
- Zunehmende Untersuchung von Rieselbettreaktoren
- Methangehalt steigt, MPR sinkt

Hard- und Software: CSTR und Kultur



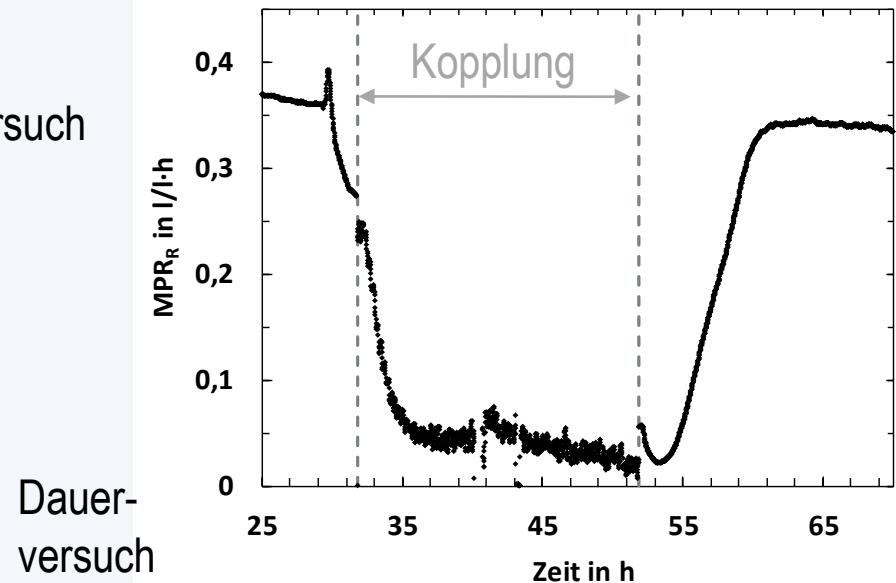
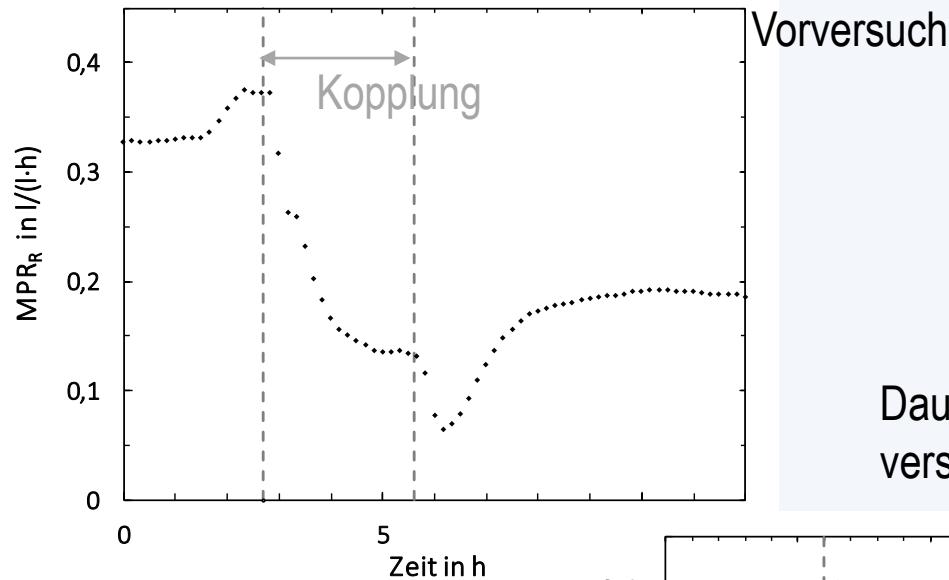
Continuously stirred tank reactor (CSTR):

- 6,8 Liter
- Bis 3,6 bar
- 30-80 °C
- 24/7-Betrieb und Datenaufzeichnung
- Konti-Betrieb
- Begasungsrührer

Kultur:

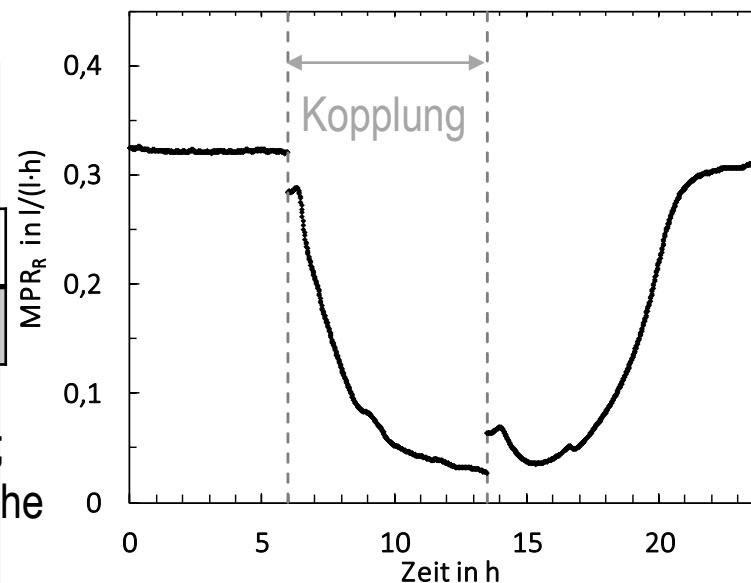
- Hochleistungskultur der MicroPyros GmbH
- Ergänzung durch Nachgärschlamm einer Biogasanlage
- Vorteil der Mischkultur: stabiler gegenüber Schwankungen/Verunreinigungen

Synthesegas und biologische Methanisierung: Erste Annäherungsversuche



Ø-Synthesegas-
zusammensetzung in Vol.-%

N ₂	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
21	41	24	8	6



Ähnliche Ergebnisse:

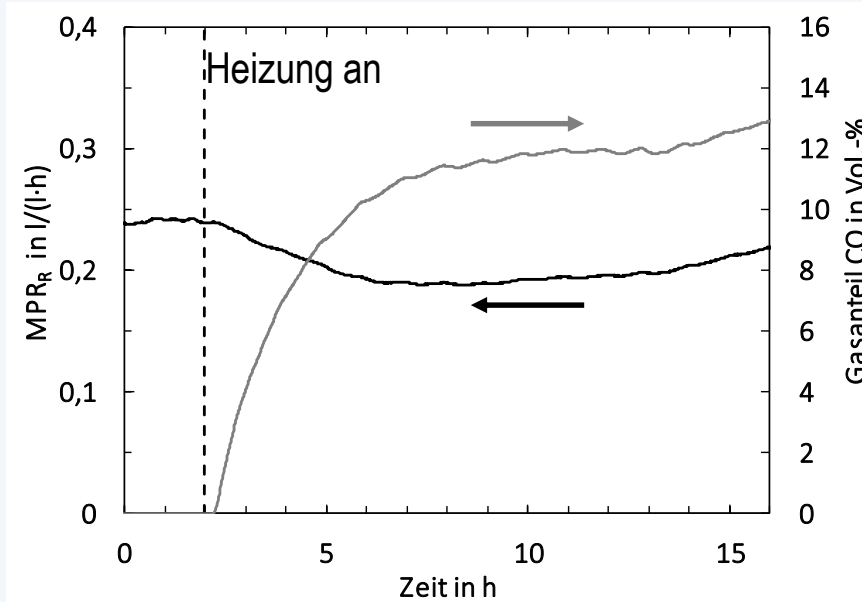
- Einbrechen
 - der MPR
 - Fluoreszenz
- Mikroskopisch sichtbare Teerperlen

Liegt es an:

- der Temperatur?
- dem CO?
- den Teeren?

Dauerversuch;
stöchiometrische
H₂-Zugabe

Synthesegas in der biologischen Methanisierung: Wo ist das Nadelöhr?

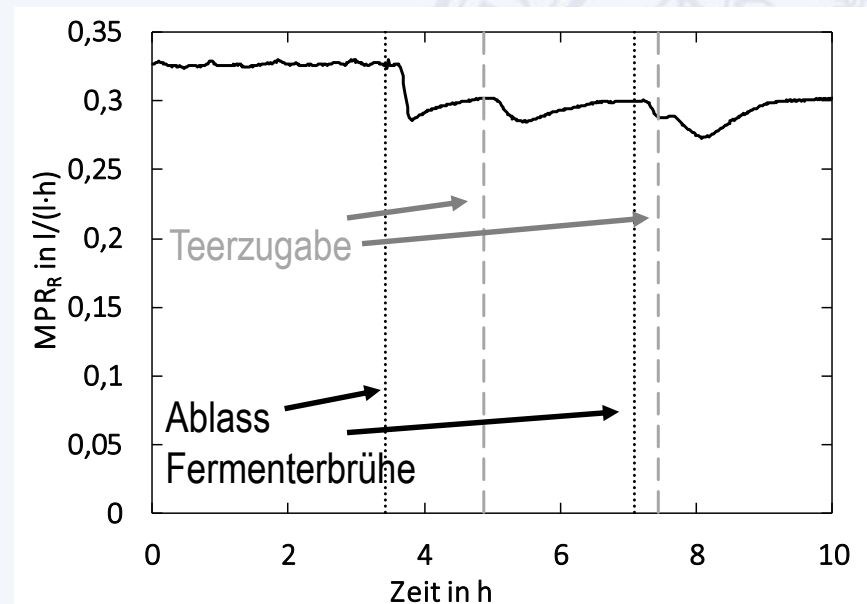


Untersuchung auf Temperatur und CO:

- Vorheizen der (synthetischen) Gaszufuhr
 - 400 °C Rohrtemperatur
 - CO-Bildung durch Temperatur und katalytische Wirkung des Stahlrohres

Zugabe von realem Vergaserteer:

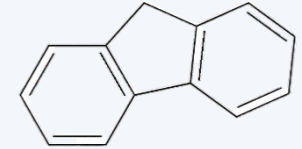
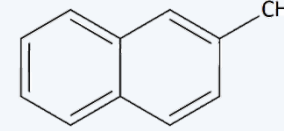
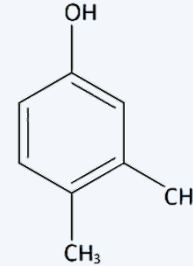
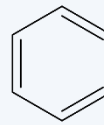
- Auskondensieren der Teere aus dem Synthesegas
- Zugabe kleinster Mengen durch Septum



**Teere sind die Herausforderung
für die biologische
Methanisierung von Synthesegas**

Was sind Vergasungsteere?

Teere sind alle organischen Bestandteile des Synthesegases, die schwerer als Benzol sind.
 (Li et al. 2008)



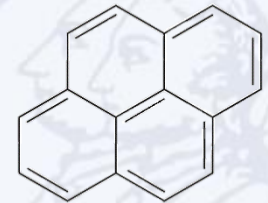
Mittlung einer Sammlung von Milne et al. 1998)

Reaktorart	Festbett, Gegenstrom	Festbett, Gleichstrom	Wirbelschicht
Ø-Teermenge in g/Nm ³ (Standardabweichung)	41,3 (32,1)	1,03 (0,80)	17,6 (25,3)

In dieser Arbeit wird ein allothermer Wirbelschicht-Wasserdampfvergaser verwendet.

Trade-off: höhere Teergehalte

Hohe H₂-Gehalte



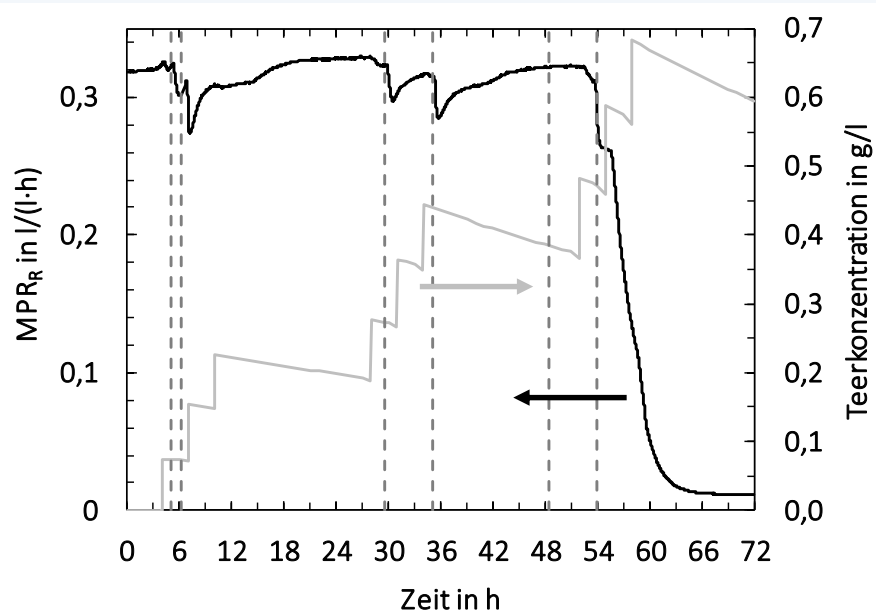
Teergehalte des verwendeten Vergasers:

Vergasungstemperatur in °C	750	775	800	830
Teermenge in g/Nm ³	6,7	4,5	4,2	4,1

Den Synthetischen Teerversuchen zugrundeliegender Betriebspunkt (ergänzt durch Neubert et al. 2017)

Zugabe synthetischer Teere: Mischungen

- Bildung eines repräsentativen Vergasungsteeres
- Aufteilung in 4 Gruppen:
nach Ringzahl und Gesamtcocktail
- Zudosierung zu den Fragestellungen:
 - Dauerbelastung
 - Max. zulässige Konzentration
 - Zugabepausen & Teeralterung



Zugabe des Gesamtcocktails

--- Betriebsbedingte Eingriffe

Verwendete Komponenten Menge in mg/Nm³

Benzol	402,2
Toluol	358,5
Phenol	899,3
m/p-Xylol	250,0
o-Xylol	371,0
m/p-Kresol	400,0
o-Kresol	300,0
2,6-Xylenol	43,3
2,4/2,5-Xylenol	420,0
3,5-Xylenol	130,0
2,3-Xylenol	25,0
3,4-Xylenol	1000,0

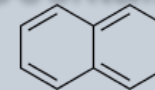
Cocktail 1



Inden	1027,4
Indan	30,0
Naphthalin	2173,7
Biphenyl	105,1
1-Methylnaphthalin	200,0
2-Methylnaphthalin	278,0

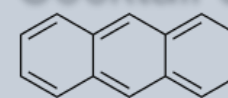
Gesamtcocktail

Cocktail 2

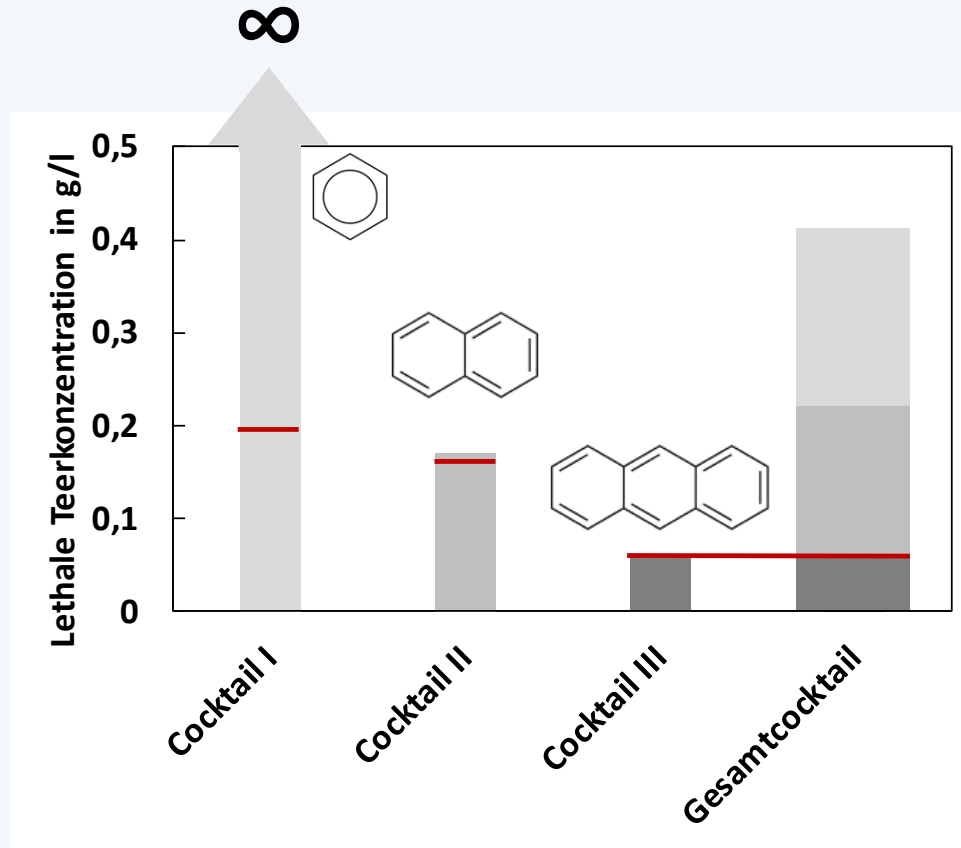


Acenaphthylen	278,7
Acenaphthen	650,0
Fluoren	80,0
Phenanthren	162,7
Anthracen	74,3
Fluoranthren	70,5
Pyren	54,3

Cocktail 3



Zugabe synthetischer Teere: Mischungen



Steigende Toxizität
Sinkender Anteil im Teer

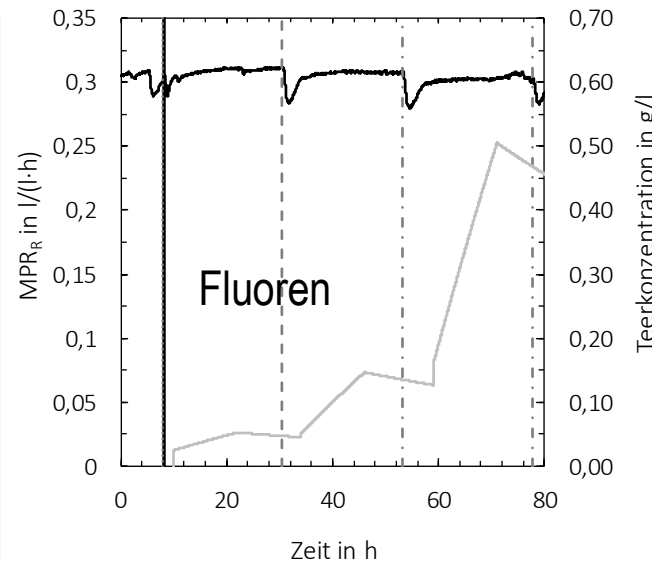
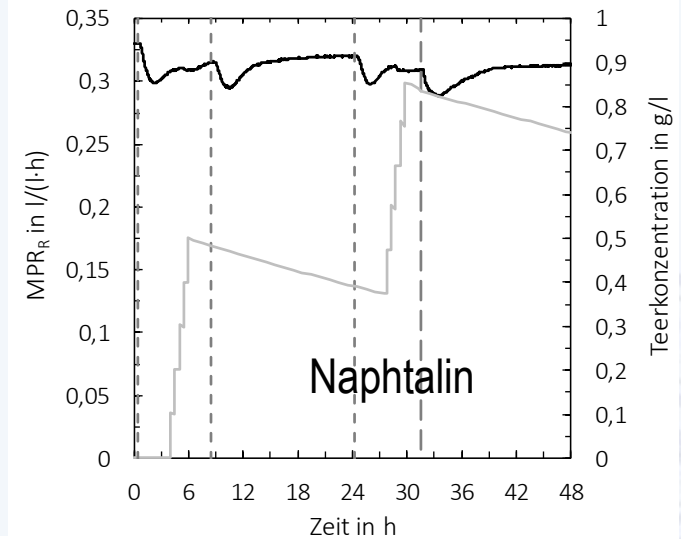
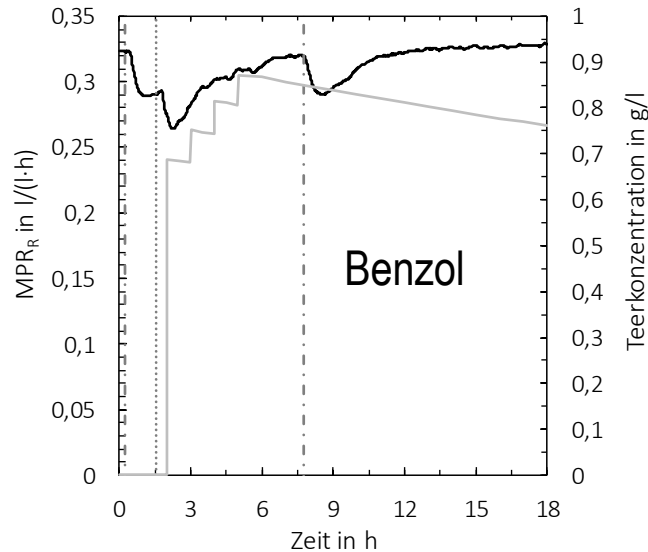
Je schwerer der Teer, desto toxischer die Wirkung

Weitere Versuche zeigen:

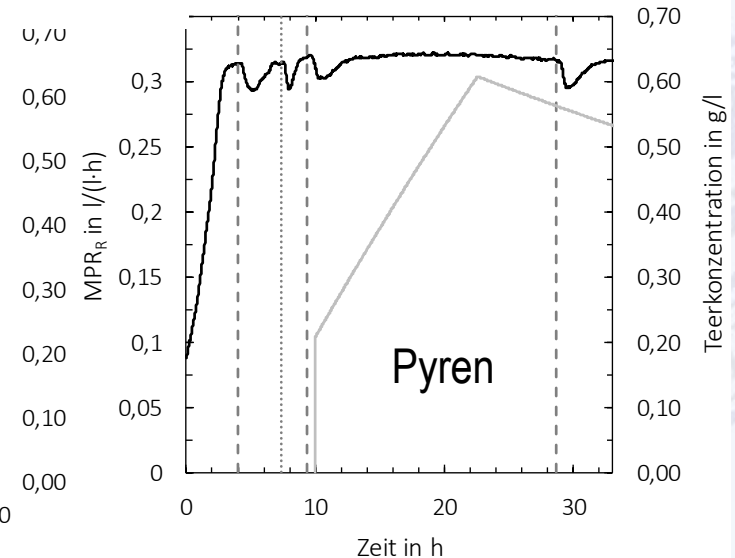
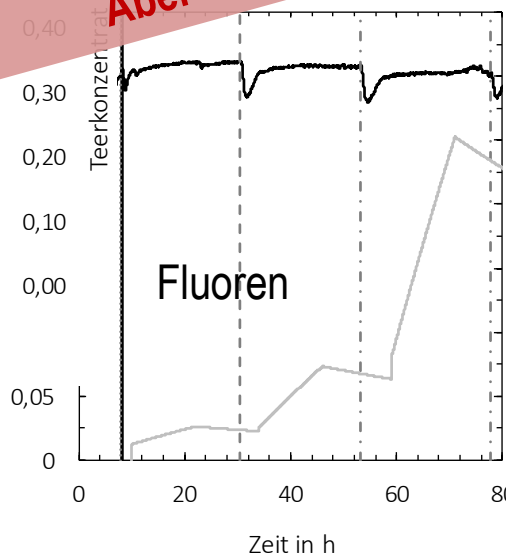
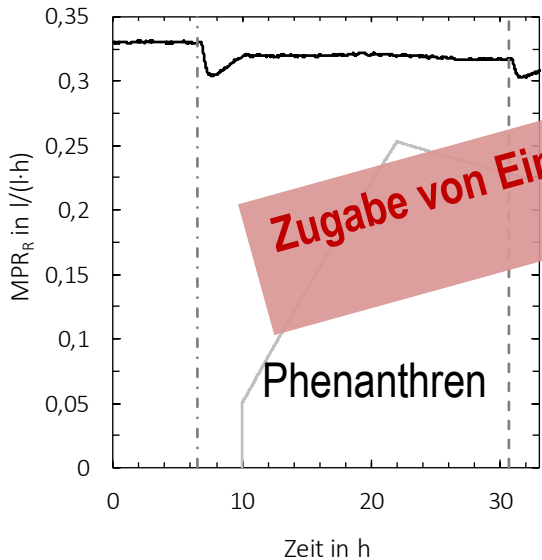
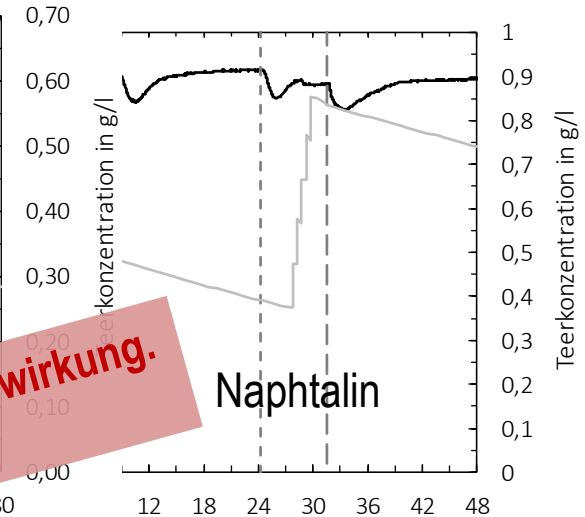
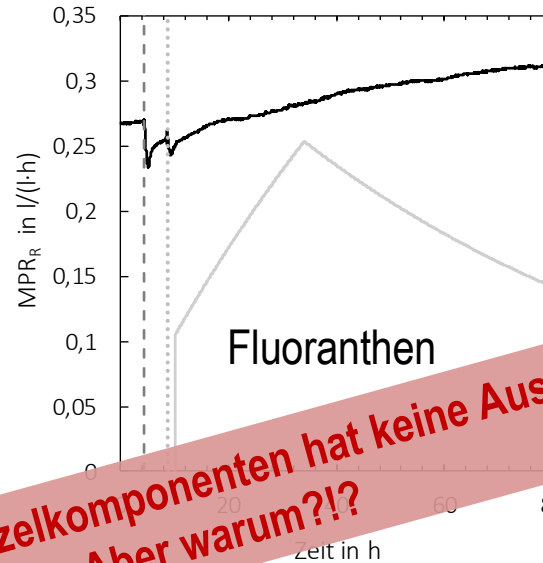
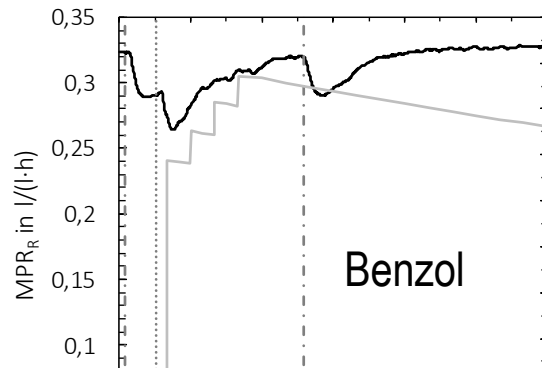
- Je älter das Teergemisch, desto weniger toxisch
- Je dauerhafter die Exposition, desto toxischer
- Je größer die Zugabepausen, desto höher die Resilienz

Wenn eine Einzelgruppe an Teerkomponenten so relevant ist, lässt sich das auf einzelne Komponenten herunter brechen?

Zugabe synthetischer Teere: Einzelkomponenten

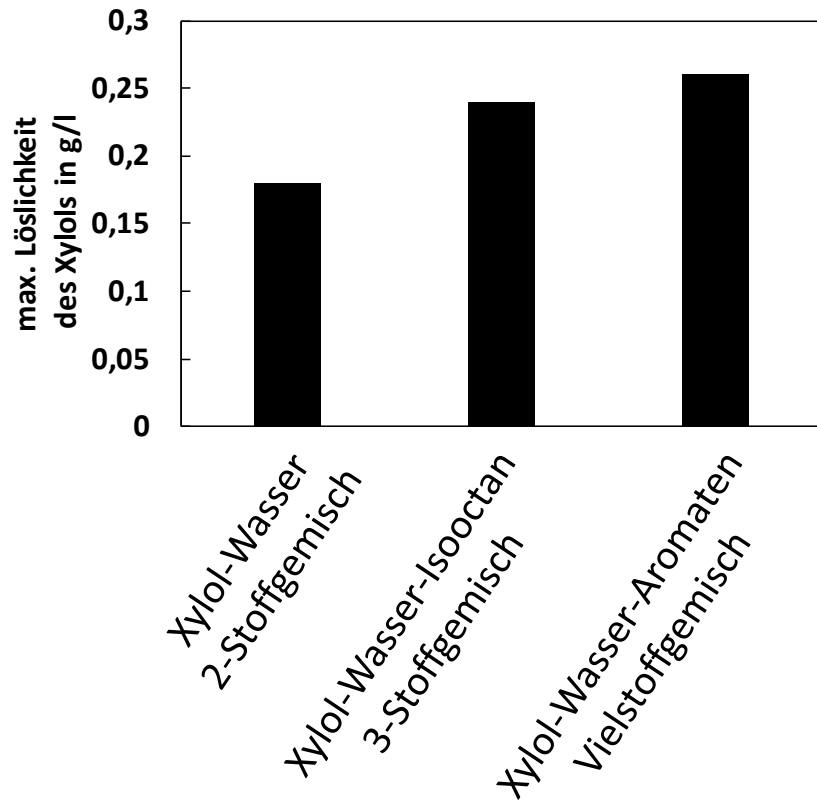


Zugabe synthetischer Teere: Einzelkomponenten



**Zugabe von Einzelkomponenten hat keine Auswirkung.
Aber warum?!?**

Zugabe synthetischer Teere: Einzelkomponenten



(Heermann 1998)

- Sehr niedrige Teerlöslichkeit in Wasser (unpolar ↔ polar)
- Archaeen verstoffwechseln nur Stoffe aus der Flüssigphase. (Burkhardt 2013)
- Teerkomponenten beeinflussen sich gegenseitig positiv in ihrer Löslichkeit.

- Einzelkomponenten erreichen keine toxischen Konzentrationen in der Flüssigphase.
- Einzelzugaben sind ein methodischer Fehler.
- Herangehensweise müsste ein „Ausschlussprinzip“ sein.

Zusammenfassung

- Biologische Methanisierung von Synthesegas aus der Biomasse-Vergasung als Substraterweiterung und Wirtschaftlichkeitsszenario für Power-to-Gas
- Archaeen als Biokatalysator der Methanisierung
- Aufbau einer (bewährten) Rührfermentereinheit
- Kopplung mit der Biomasse-Vergasung führt zum sofortigen Performance-Einbruch
- Verantwortlich dafür sind die Teerbestandteile im Synthesegas
- Zugabe einer synthetischen Nachbildung eines Teergemisches zur biologischen Methanisierung zeigt: Die Toxische Wirkung der Teere...
 - ...steigt mit Molekülgröße und Dauer der Exposition
 - ...sinkt mit dem Alter des Teergemisches und den Pausen in der Zugabe
- Zugabe einzelner Teerbestandteile bleibt zunächst ergebnislos
- Biologische Methanisierung von Synthesegas nur mit teearmen, monoaromatischen Vergasern denkbar

Was noch interessant wäre...

1. Welche einzelnen Teerkomponenten sind relevant?
 - Versuchsaufbau nach dem Ausschlussprinzip
 - Zugabe aller Teere, jeweils ohne eine Komponente
 - Erstellen einer Matrix „erlaubter“ Teerkomponenten

2. Was geschieht mit den Teeren im Fermenter?
 - Verstoffwechselung, Abkapselung, chemische Weiterreaktion, Akkumulation?
 - Monitoring der Teere und Abbau-/Zwischenprodukte in der Fermenterbrühe (z.b. via HPLC)
 - Mögliche Aussagen zu Entsorgung der Fermenterbrühe

3. Kreuzen von Kulturen und Vergasern der relevanten Marktteilnehmer
 - Gas- & Teermessung an allen marktrelevanten Vergasungsanlagen
 - Synthetische Nachbildung der Gase und Kreuzversuch mit den Kulturen im Dauerversuch
 - Erlaubt Potentialaussagen für die Anbieter und bietet direkte Vernetzungsmöglichkeiten zur Hebung der Potentiale