

# BIOLOGISCHE METHANISIERUNG

## METHANOGENESE ALS MIKROBIOLOGISCHE ALTERNATIVE ZUR KATALYTISCHEN METHANISIERUNG

**Die biologische Methanisierung ist eine umweltfreundliche Alternative zur katalytischen Methanisierung, wenngleich noch nicht so weit entwickelt. Sie besitzt in Verbindung mit Power-to-Gas grosse Potenziale zur Umwandlung von Kohlendioxid in Biomethan. Der vorliegende Artikel gibt einen Überblick über Grundlagen und Prinzipien dieser biologischen Variante der Methanisierung.**

*Judith Krautwald\*; Urs Baier, Institut für Chemie und Biotechnologie, ZHAW Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften*

### RÉSUMÉ

#### MÉTHANISATION BIOLOGIQUE – MÉTHANOGENÈSE COMME ALTERNATIVE MICROBIOLOGIQUE À LA MÉTHANISATION CATALYTIQUE

Dans le contexte du Power-to-Gas, la méthanisation biologique constitue une alternative respectueuse de l'environnement à la méthanisation catalytique pour produire du biométhane ou du gaz synthétique à partir d'électricité renouvelable et de dioxyde de carbone. La méthanisation biologique in situ permet la purification directe du biogaz et de transformer celui-ci en biométhane dans un fermenteur anaérobie. Cette forme de méthanisation présente cependant des exigences élevées en matière de dosage de l'hydrogène et de contrôle du processus. Par contre, la méthanisation biologique ex situ et combinée au Power-to-Gas représente une alternative aux procédés conventionnels de décarbonatation du biogaz. Semblable à la méthanisation catalytique, elle peut en outre être combinée avec n'importe quelle source de dioxyde de carbone et ce, indépendamment de la production de biogaz. Du fait du procédé microbiologique, les taux de formation de méthane sont moindres dans la méthanisation biologique que dans la variante catalytique. En revanche, les exigences en matière de conception des appareils et processus sont nettement moins élevées dans la variante biologique. Les réacteurs biologiques privilégiés jusqu'à présent voient leurs capacités réduites par une limitation considérable du transport de substances. Pour effectuer une comparaison crédible, il manque donc actuellement une base de données fiable. Une conception optimale des réacteurs permettrait la mise en œuvre des deux possibilités. Dans le cadre

### MOTIVATION

Die Erzeugung von erneuerbarem Strom ist mit der Herausforderung verbunden, dass dieser in der Regel dann bereitgestellt wird, wenn die Stromnachfrage gerade gering ist. Technologien zur Stromspeicherung sind daher gefragt. Eine Möglichkeit ist Power-to-Gas in Verbindung mit der Erzeugung von synthetischem Erdgas. Dabei wird in einem ersten Schritt Wasser mittels Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Im Anschluss wird Kohlendioxid mithilfe des gewonnenen Wasserstoffs zu Methan umgewandelt, das ins konventionelle Erdgasnetz einspeisefähig ist. Auf diese Weise gelingt eine Transformation von erneuerbarer elektrischer Energie in chemisch gebundene Energie.

Die Umwandlung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan wird als Methanisierung bezeichnet. Sie kann entweder katalytisch oder auf mikrobiologischem Wege erfolgen. Während die katalytische Methanisierung bereits technisch weit entwickelt ist, besteht für die biologische Methanisierung erst wieder im Kontext mit Power-to-Gas ein grösseres Interesse. Dabei ist sie bei Weitem nichts Neues. In der Mikrobiologie ist diese Form der Methanbildung als Methanogenese bekannt. Sie ist ein allgegenwärtiger mikrobiologischer Prozess bei der Zersetzung von organischer Substanz unter anoxischen (sauerstofffreien) Bedingungen. In der Natur läuft sie beispielsweise in Sedimenten von Gewässern, feuchten Böden (z. B. Mooren, Sümpfen), Reisfeldern

\* Kontakt: [judith.krautwald@zhaw.ch](mailto:judith.krautwald@zhaw.ch)

oder im Verdauungstrakt von Tieren (u. a. Panzen bei Wiederkäuern) ab. Technologisch nutzt sie der Mensch bereits seit Jahrzehnten für den anaeroben Abbau von organisch belasteten Abwässern in Kläranlagen oder zur anaeroben Vergärung von biogenen Abfällen in Biogasanlagen. In all diesen Ökosystemen agieren methanbildende Mikroorganismen innerhalb eines komplexen Gefüges verschiedener anaerober Mikroorganismen, um die organische Substanz zu Methan, Kohlendioxid und einem anaerob nicht abbaubaren Rest umzuwandeln. Dabei sind methanbildende Mikroorganismen auch ohne die Anwesenheit anderer Mikroorganismen in der Lage, Kohlendioxid zu methanisieren. Diese Eigenschaft nutzt heute die biologische Methanisierung, obwohl ihr Potenzial bereits in den 70er- und 80er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts entdeckt wurde. So gibt beispielsweise Zeikus (1977) einen Überblick zum Stand des Wissens der Methanbildung durch Mikroorganismen angesichts der «aktuell weltweiten Energiekrise» [1]. Daniel et al. (1977) und Barik et al. (1988) untersuchten sogar das Potenzial von methanbildenden Mikroorganismen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid [2, 3]. Und Strevett et al. (1995) erkennen bereits in den 90er-Jahren das Potenzial von methanbildenden Mikroorganismen, Kohlendioxid im Biogas auf mikrobiologische Weise in Methan umzuwandeln [4]. Trotz der frühen Erkenntnisse zum Potenzial methanbildender Mikroorganismen gibt es bis heute einen nur vergleichsweise geringen Fortschritt auf dem Gebiet der biologischen Methanisierung. Dies liegt vor allem daran, dass Wasserstoff in biologischen Systemen ein limitierender Faktor ist und nicht in erforderlicher Masse zur Verfügung steht. Für eine Methanisierung von Kohlendioxid muss Wasserstoff von extern zugeführt werden. Mit der Möglichkeit, Wasserstoff aus erneuerbarer Energie zu erzeugen, gewinnt die biologische Methanisierung wieder an Attraktivität – dies besonders als umweltfreundliche Alternative zur katalytischen Methanisierung.

## BIOMETHAN AUS KOHLENDIOXID

Ein interessantes Feld für die Anwendung von Power-to-Gas ist die Aufreinigung von Biogas aus der anaeroben Vergärung. Biogas besteht typischerweise aus 50–70 Vol.-% Methan, 30–50 Vol.-% Kohlendioxid, Wasser sowie Spuren von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen Komponenten. Für eine Einspeisung in das Erdgasnetz ist eine Aufreinigung des Methans auf die erforderliche Qualität notwendig (SVGW-Richtlinien G13, G18). Dafür ist insbesondere das Kohlendioxid abzutrennen, wofür eine Reihe etablierter physikalischer und physikochemischer Verfahren existieren. Hierzu zählen u. a. die Druckwechseladsorption, die Amin-Wäsche und in neuerer Zeit auch Membrantrennverfahren. Das Kohlendioxid wird an die Umwelt abgegeben. Als Alternative hierzu verfolgt Power-to-Gas das Konzept einer Methanisierung des Kohlendioxids zu Methan, das dadurch ebenfalls in das Erdgasnetz einspeisefähig wäre.

Unter Methanisierung versteht man die Umwandlung von Kohlendioxid durch Reduktion mit Wasserstoff zu Methan.



Die Reaktion ist als «Sabatier-Reaktion» oder «Sabatier-Prozess» bekannt und geht auf den französischen Chemiker Paul Sabatier

(1854–1941) zurück. Bei Power-to-Gas wird der erforderliche Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser gewonnen.



Der eingesetzte Strom stammt hierbei bevorzugt aus erneuerbaren Quellen wie beispielsweise Wind- oder Solarenergie.

## KATALYTISCHE METHANISIERUNG

Als katalytisches Verfahren wird die Methanisierung bei hohen Temperaturen (280–550 °C), hohen Drücken (5–200 bar) und unter Einsatz eines Katalysators (meist Nickel) durchgeführt. Die Sabatier-Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion und stark exotherm. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Edukte. Für hohe Methanausbeuten muss die freiwerdende Reaktionswärme daher abgeführt werden.

Ein grosses Problem beim Einsatz technischer Katalysatoren ist ihr Aktivitätsverlust im Verlauf der Zeit. Das erfordert einen Austausch des Katalysators nach gewisser Betriebsdauer. Eine Ursache hierfür sind Katalysatorgifte wie beispielsweise Schwefel. Sie müssen aus dem Eduktgas entfernt werden, da sie andernfalls zu einer raschen und irreversiblen Beschädigung des Katalysators führen (Vergiftung). Ist Biogas für die Methanisierung angedacht, muss dem Prozess daher zwingend eine Gasreinigung zur Entfernung von Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff und Siloxane vorausgehen.

Eine weitere Ursache für die Katalysatordeaktivierung sind unerwünschte Nebenreaktionen der Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen, die zu einer Verkokung des Katalysators führen. Diese Reaktionen sind teilweise reversibel und können durch ein geschicktes Reaktordesign auf ein Minimum reduziert werden. In diesem Kontext entwickelt das Paul-Scherrer-Institut (PSI) einen Wirbelschichtreaktor, für den innerhalb eines aktuellen Projektes der Dauerbetrieb dieser Power-to-Gas-Technologie unter realen Bedingungen nachgewiesen werden soll [5].

## BIOLOGISCHE METHANISIERUNG

Bei der biologischen Methanisierung wandeln Mikroorganismen das Kohlendioxid mithilfe von Wasserstoff in Methan um. Die Umwandlung läuft im Vergleich zur katalytischen Methanisierung bei deutlich tieferen Temperaturen (35–65 °C) und Drücken (> 1 bar[a]) ab. Der Druck ist nahe dem Umgebungsdruck, kann bei Bedarf aber an den Leitungsdruck bei der Einspeisestelle ins Erdgasnetz angepasst werden.

### Mikrobiologie

Methanbildende Mikroorganismen (*Archaea*) gehören zu den *Euryarchaeota* und werden allgemein auch als Methanogene bezeichnet. Sie sind strikt anaerobe Mikroorganismen, für die bereits kleinste Mengen an Sauerstoff hoch toxisch sind. Eine grosse Gruppe der Methanogene können Kohlendioxid mithilfe von Wasserstoff als Elektronendonator zu Methan zu reduzieren.



Diese mikrobiologische Form der Methanbildung wird Methanogenese bezeichnet. Die Stöchiometrie der Summgleichung ist gleich der *Sabatier*-Reaktion. Die Mikroorganismen reduzieren das Kohlendioxid jedoch auf mikrobiologischem Wege unter Einsatz einer Vielzahl an Co-Enzymen. Die Reaktion ist exergonisch und läuft unter Freisetzung von Energie ab, die von den Mikroorganismen zur Energiegewinnung in Form von ATP (Adenosinriphosphat) genutzt wird (Fig. 1). Viele Methanogene sind überdies in der Lage, auch die erforderlichen organischen Bausteine für ihr Zellwachstum aus der Reduktion von Kohlendioxid während der Methanogenese zu synthetisieren. Derartige Vertreter werden als chemolithoautotrophe (kurz: chemoautotrophe) Methanogene bezeichnet und sind die bevorzugten Kulturen für die biologische Methanisierung.

Unter den sauerstofffreien (anoxischen) Bedingungen ist die Energiegewinnung für die Methanogene zwar ausreichend, im Vergleich zu anderen Mikroorganismen dennoch sehr gering. Pro Mol Methan können sie immerhin mindestens 1 Mol ATP synthetisieren [6]. Für das Zellwachstum ist jedoch deutlich mehr Energie erforderlich, weshalb bei der Methanogenese nur etwa 4–5% des eingesetzten Kohlendioxids als Kohlenstoff in Form von Biomasse gebunden werden. Der Rest wird zur Energiegewinnung und Aufrechterhaltung der Lebensfunktionen aufgewandt. Methanogene wachsen daher sehr langsam. Im Gegenzug weist die Methanogenese eine hohe Selektivität bzgl. des Methans auf, was aus Sicht der biologischen Methanisierung von Vorteil ist. Sie beträgt in Abhängigkeit der methanogenen Spezies etwa 95% [7].

Abgesehen vom Kohlendioxid benötigen Methanogene für ihren Stoffwechsel verschiedene Nährstoffe. Hierzu zählen Stickstoff und Schwefel, die in Form von Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) aufgenommen werden. Derartige Nährstoffe sind im Biogas bereits als Verunreinigungen enthalten. Methanogene sind demzufolge vergleichsweise unempfindlich gegenüber den konventionellen Verunreinigungen im Biogas.

Noch nicht zweifelsfrei geklärt ist das Auftreten von Reaktionswärme während der Methanogenese. Zwar wurde bei einigen thermophilen Kulturen eine

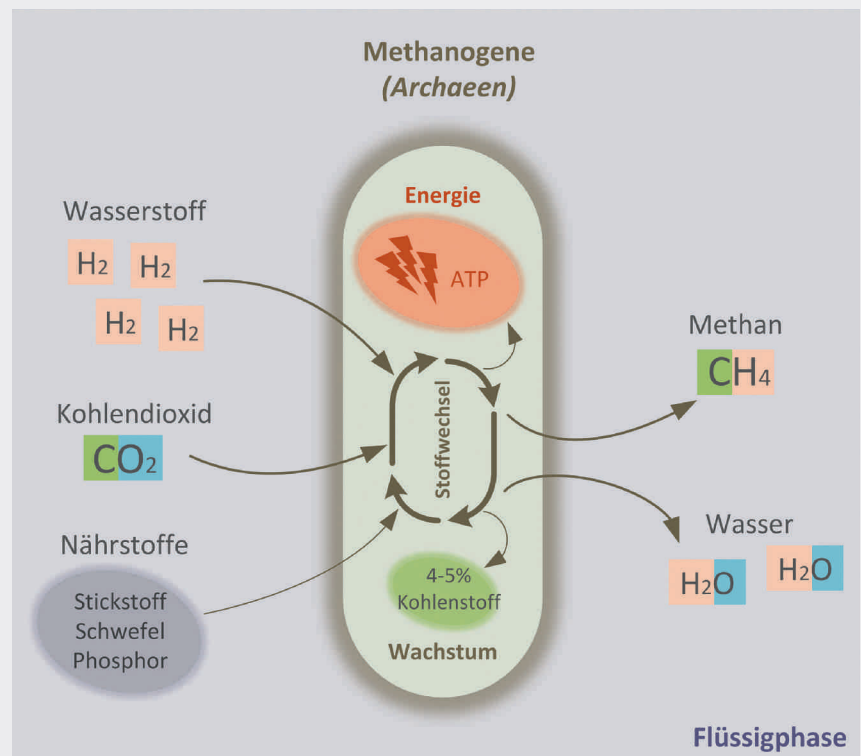


Fig. 1 Vereinfachte Darstellung der Methanogenese von Kohlendioxid durch methanogene Mikroorganismen (Archaea)

Représentation simplifiée de la méthanogenèse du dioxyde de carbone par les microorganismes méthanogènes (Archaea)

Wärmetönung während des Wachstums nachgewiesen [8, 9], allerdings wird dies in der Fachwelt bisher immer noch kontrovers diskutiert. Das Auftreten von freier werdender Reaktionswärme hängt bei der Methanogenese daher massgeblich vom Vorhandensein anderer Kulturen und der Reaktorkonfiguration ab.

## VERFAHENSPRINZIPIEN

Grundsätzlich gibt es zwei Prinzipien der biologischen Methanisierung:

- biologische *In-situ*-Methanisierung innerhalb eines anaeroben Fermenters
- biologische *Ex-situ*-Methanisierung innerhalb eines separaten Bioreaktors

Die *In-situ*-Variante findet parallel zum Vergärungsprozess im Fermenter einer Biogasanlage oder einer Kläranlage statt.

Die *Ex-situ*-Variante wird dagegen in einem separaten Bioreaktor durchgeführt. Sie kann an jede beliebige Anlage gekoppelt werden, in der Kohlendioxid bereitgestellt wird. Hierbei existiert einzig die Bedingung, dass im Feedgas kein Sauerstoff enthalten ist, da er andernfalls die anaeroben Mikroorganismen inhibieren könnte.

## BIOLOGISCHE IN-SITU-METHANISIERUNG

Die *In-situ*-Variante der biologischen Methanisierung beruht auf der Zugabe von Wasserstoff zum anaeroben Vergärungsprozess im Fermenter (Fig. 2). Das Prinzip nutzt die sehr hohe Affinität der Methanogene für Wasserstoff aus, der im normalen Vergärungsprozess nur in kleinsten Mengen entsteht. Da auch Kohlendioxid während der Vergärung entsteht, können die Methanogene dieses durch Zugabe von Wasserstoff unmittelbar in Methan umwandeln. Bei optimaler Wasserstoffzufuhr könnte mit dieser Konfiguration das entstehende Biogas während der Vergärung direkt zu Biomethan aufgereinigt werden. Trotz ihres scheinbar einfachen Funktionsprinzips gibt es bisher nur wenige Untersuchungen zur *In-situ*-Methanisierung, überwiegend im Rührkesselreaktor im Labormassstab unter Verwendung thermophiler Kulturen [10, 11]. Die grösste Herausforderung der *In-situ*-Methanisierung liegt im Auffinden einer optimalen Wasserstoffdosierung: Die Mikroorganismen leben in der wässrigen Phase. Wasserstoff hat gegenüber Kohlendioxid eine deutlich geringere Löslichkeit, was zu einer Stofftransportlimitierung bzgl. des Wasserstoffs führt. In Rührkesselreaktoren kann eine Erhöhung und

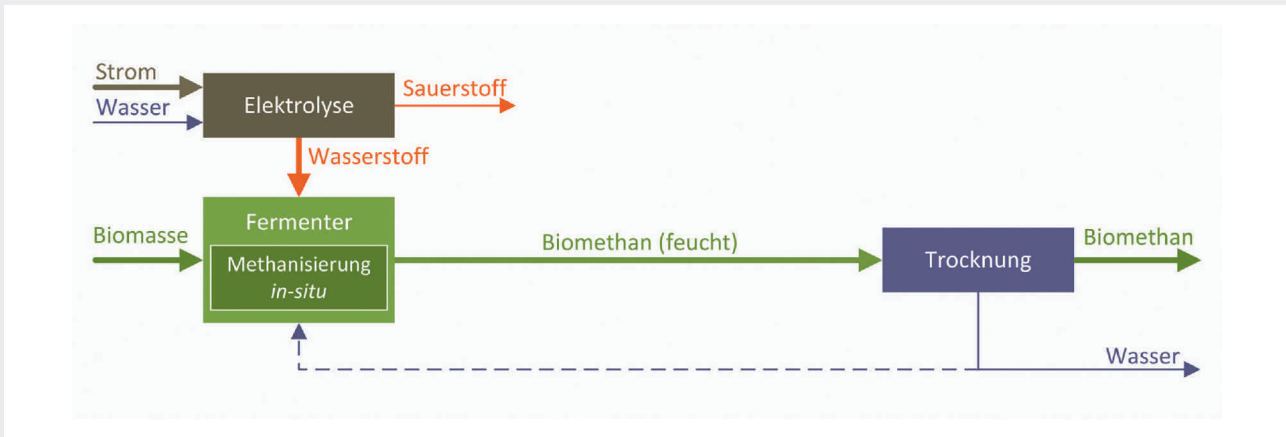


Fig. 2 Prinzip der biologischen In-situ-Methanisierung durch Zugabe von Wasserstoff zum anaeroben Fermenter einer Biogas- oder Kläranlage  
 Principe de la méthanisation biologique in situ par ajout d'hydrogène dans le fermenteur anaérobie d'une installation à biogaz ou d'épuration

Optimierung der Rührerdrehzahl den Stofftransport verbessern. Dem ist jedoch bei Fermentern im technischen Massstab eine gewisse Obergrenze gesetzt. Ein grosses Augenmerk liegt daher in der Entwicklung eines optimalen Gaseintragungssystems, das einerseits feinste Gasblasen erzeugt und andererseits eine gewisse Toleranz gegenüber Verstopfungen aufweist. Werden lokal zu hohe Wasserstoffpartialdrücke im Gärgut erzeugt, kann dies den Vergärungsprozess behindern. Die acetogenen Bakterien, die während des Vergärungsprozesses die höheren organischen Fettsäuren zu Essigsäure abbauen, werden in solch einem Fall thermodynamisch limitiert. Da bei diesem Abbau auch Wasserstoff entsteht, leben acetogene Bakterien oft in enger Symbiose mit den wasserstoffkonsumierenden Methanogenen. Abgesehen von der Stofftransportlimitierung gibt es eine Reihe weiterer Themen, für die noch Forschungsbedarf besteht:

Wie lässt sich die Prozesskontrolle der Wasserstoffzufuhr bei schwankender Fütterung realisieren?

Die *In-situ*-Methanisierung ist abhängig von der Bildung des Kohlendioxids während der anaeroben Vergärung. Fermenter im technischen Massstab unterliegen naturgemäss einer Schwankung in der Fütterung. Dies sowohl bezogen auf die Menge des Substrats als auch auf jahreszeitlich bedingte Schwankungen in der Substratzusammensetzung. Dadurch ergeben sich ganz besondere Herausforderungen an die Prozesskontrolle (z.B. Messung gelöster Gaskomponenten).

Ist eine Kontrolle des pH-Werts erforderlich?

Kohlendioxid besitzt in der Vergärung eine wichtige Pufferwirkung auf den pH-Wert. Durch Entfernung des Kohlendioxids während der Methanogenese erhöht sich der pH-Wert, was sich als problematisch für die acetoklastische Methanogenese erweisen könnte.

Wie hoch sind erreichbare Reinheit und Methangehalt im Produktgas? Damit Kohlendioxid vollständig zu Methan umgewandelt wird, ist eine ausreichende Verweilzeit von sowohl Wasserstoff als auch Kohlendioxid im Gärgut erforderlich. Dabei darf die Wasserstoffzufuhr den anaeroben Abbau der organischen Substanz im Fermenter nicht limitieren. Bisher ist noch unklar, inwieweit das Wachstum der wasserstoffkonsumierenden Methanogene *in situ* optimiert werden kann, ohne die anaerobe Vergärung zu behindern.

Wie hoch ist das Methanbildungspotenzial von mesophilen Mischkulturen?

Bisherige Untersuchungen im Labormassstab konzentrieren sich auf thermophile Kulturen. Rührkesselfermenter werden allerdings in der Regel mesophil betrieben. Bekannt ist, dass thermophile Kulturen zwar eine höhere Methanbildungsrate aufweisen, mesophile Kulturen dafür offenbar einen vollständigeren Umsatz realisieren [12]. Wie sich dies bei einer *In-situ*-Methanisierung im Fermenter verhält, ist bisher noch unklar.

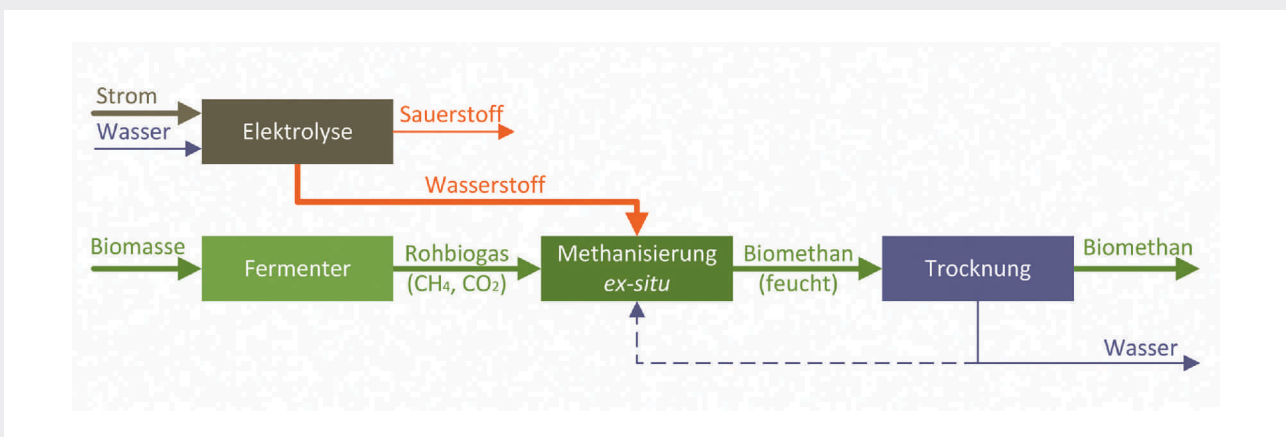


Fig. 3 Prinzip der biologischen Ex-situ-Methanisierung am Beispiel der Aufreinigung von Biogas aus einer Biogas- oder Kläranlage zu Biomethan  
 Principe de méthanisation biologique ex situ, ex. de purification de biogaz en biométhane à partir d'une installation à biogaz ou d'épuration

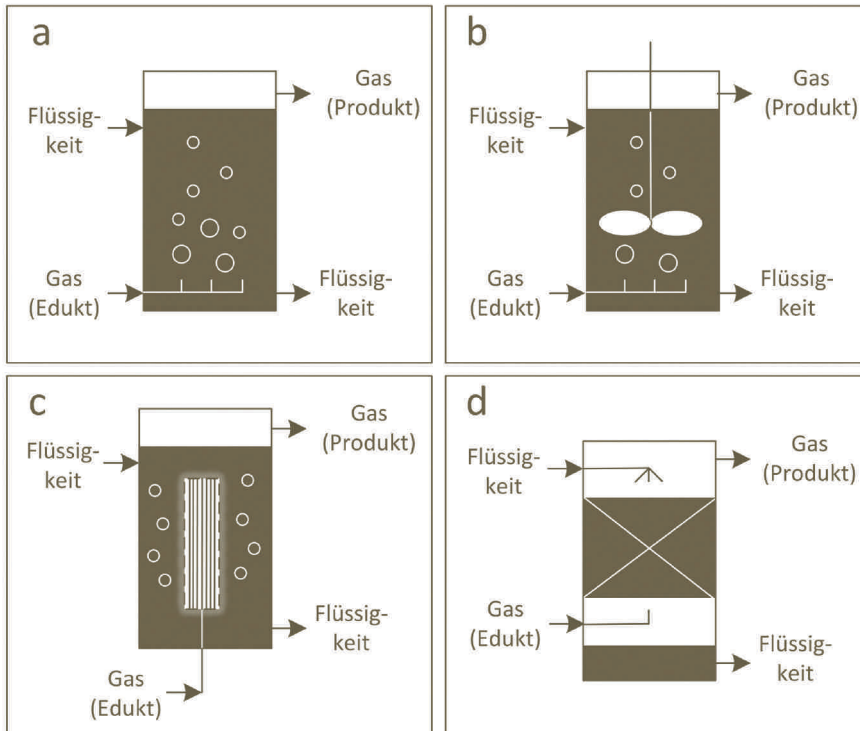


Fig. 4 Reaktortypen für die biologische Ex-situ-Methanisierung: (a) Blasensäulenreaktor, (b) Rührkesselreaktor, (c) Membranreaktor, (d) Rieselbettreaktor

Types de réacteurs utilisés pour la méthanisation biologique ex situ: (a) réacteur à colonne à bulles, (b) réacteur à cuve agitée, (c) réacteur à membrane, (d) réacteur à lit à écoulement

### BIOLOGISCHE EX-SITU-METHANISIERUNG

Die Ex-situ-Variante der biologischen Methanisierung findet in einem separaten Bioreaktor statt (Fig. 3). Der Vorteil dieser Konfiguration ist, dass in einem externen Reaktor gezielt nur jene Methanogene eingesetzt werden können, die auf die Metabolisierung von Kohlendioxid und Wasserstoff spezialisiert sind. In Abhängigkeit von der Reaktorkonfiguration sind Methangehalte von bis 98 Vol.-% im Produktgas erreichbar [13]. Anders als bei der katalytischen Methanisierung stören bei dieser Anwendung Verunreinigungen im Biogas nicht. Im Gegenteil, sie dienen den Methanogenen als wichtige Nährstoffquellen.

Ein weiterer Vorteil der Ex-situ-Variante ist, dass die methanogenen Kulturen längere Fütterungspausen vergleichsweise problemlos überleben können. Sie reduzieren in solchen Fällen ihre Stoffwechselaktivität auf ein Minimum und können andererseits ihre vollständige Aktivität beim Wiederanfahren bereits nach kürzester Zeit zurückgewinnen. Dies er-

möglicht im Kontext zu Power-to-Gas eine hohe Flexibilität beim An- und Abfahren der Anlage im Falle von Versorgungspausen mit Wasserstoff. Kein Wunder also, dass der Fokus der Forschungsaktivität bei der biologischen Methanisierung bisher auf der Untersuchung der Ex-situ-Variante lag.

Figur 4 zeigt die am weitesten verbreiteten Reaktortypen für die Ex-situ-Methanisierung. Die einfachste Bauform ist ein Blasensäulenreaktor. Dieser Reaktortyp weist zugleich die grösste Stofftransportlimitierung auf, sodass für hohe Methanbildungsraten eine Kreislaufführung des Gases erforderlich ist. Zahlreiche Untersuchungen fanden im Rührkesselreaktor statt. Darüber hinaus gibt es vereinzelt Untersuchungen in Membran- und Rieselbettreaktoren. Der Schwerpunkt lag bisher allerdings auf den Rührkesselreaktoren, vorwiegend im Labor- und Pilotmassstab. Die ersten Demonstrationsanlagen im industriellen Massstab sind zurzeit in Erprobung. Allgemein schwanken für diesen Reaktortyp die

bisher publizierten Methanbildungsraten und Methangehalte im Produktgas sehr stark, hauptsächlich verursacht durch unterschiedliche Rührerdrehzahlen und Prozesstemperaturen. Als Hauptproblematik für den Rührkesselreaktor erweist sich zunehmend die starke Stofftransportlimitierung bzgl. des Wasserstoffs. Hohe Methanbildungsraten sind nur in Kombination mit einer hohen Rührerdrehzahl erzielbar. Hinzu kommt eine vergleichsweise hohe Energieaufnahme für das Gaseintragungssystem, um den Wasserstoff als feine Gasblasen in das System einzutragen. Damit lässt der Rührkessel insgesamt eine hohe Energieaufnahme erwarten, zusätzlich zur ohnehin hohen Stromaufnahme der Elektrolyse. Der Rieselbettreaktor weist eine deutlich geringere Stofftransportlimitierung als der Rührkesselreaktor auf, ist dafür kaum für eine Anwendung auf die biologische Methanisierung erforscht. Es ist kein Rühren oder aufwendiges Gaseintragungssystem erforderlich. Der Stofftransport wird durch das Angebot einer hohen spezifischen Oberfläche im Rieselbett realisiert. Dafür ist ein grösserer Reaktor notwendig, was sich in den Investitionskosten, nicht aber in den Betriebskosten niederschlägt. Publizierte Methanbildungsraten werden im Vergleich zum Rührkessel bisher oft schlechter gestellt. Das liegt vor allem daran, dass in der Fachwelt unterschiedliche Bezugssysteme (Volumen) für die Methanbildungsraten verwendet werden. Tatsächlich dürfte der Rieselbettreaktor aber angesichts seines deutlich besseren Stofftransports insgesamt eine höhere Methanbildungsrate aufweisen.

Abgesehen vom Stofftransport gibt es auch im Falle der Ex-situ-Methanisierung noch zahlreiche offene Fragen:

Sind Reinkulturen deutlich effizienter als Mischkulturen?

Zahlreiche Untersuchungen fanden bisher unter Einsatz von Reinkulturen statt, vor allem mit thermophilen Methanogenen wie *Methanobacterium thermoautotrophicum*. Diese Mikroorganismen müssen separat kultiviert werden, wodurch sie teurer sind als Mischkulturen, beispielsweise aus Klärschlamm. Bisher ist angesichts der Stofftransportlimitierung in vielen Reaktoren jedoch noch nicht eindeutig geklärt, ob Mischkulturen tatsächlich wesentlich ineffizienter sind als Reinkulturen.

Wie hoch ist die frei werdende Wärmemenge während der biologischen Methanisierung? Anders als bei der *In-situ*-Methanisierung wird bei der *Ex-situ*-Variante die Bildung von Wärme erwartet. Diese kann aus dem Wachstum von vor allem thermophilen Kulturen resultieren, aufgrund der frei werdenden Energie während der Methanogenese. Bei der *In-situ*-Variante wird keine Wärmetönung erwartet. Bei der *Ex-situ*-Variante ist dagegen aufgrund der höheren Umsatzraten eine Wärmetönung möglich, weshalb ein Kühlen während der Methanisierung erforderlich sein kann. Allerdings scheint dies jeweils von den verwendeten Kulturen und der Reaktorkonfiguration abhängig zu sein, sodass sich bisherige Aussagen hierzu teilweise widersprechen.

Wie hoch sind die erzielbaren Methanbildungsraten im Rieselbettreaktor? Die biologische Methanisierung im Rührkesselreaktor besitzt den Nachteil einer starken Stofftransportlimitierung, die im Rieselbettreaktor deutlich geringer ausgeprägt sein dürfte. Allerdings gibt es bisher kaum Untersuchungen für diesen Reaktortyp, insbesondere unter Einbeziehung der Bilanzierung des mikrobiologischen Systems.

#### DANKSAGUNG

Die Forschung erfolgt im Rahmen der Energieforschung des Schweizer Kompetenzzentrums für Energieforschung *SCCER Biosweet*.



#### In Zusammenarbeit mit der KTI



#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Methanogenese bietet als mikrobiologische Variante der Methanbildung sowohl *in situ* als auch *ex situ* grosse Vorteile im Vergleich zur katalytischen Methanisierung. *Tabelle 1* stellt ausgewählte Aspekte

	Methanisierung		
	biologisch, <i>in situ</i>	biologisch, <i>ex situ</i>	katalytisch
Aktive Spezies	Mikroorganismen	Mikroorganismen	Katalysator
Temperatur	35–55 °C	35–65 °C	280–550 °C
Druck	≈ 1 bar	≥ 1 bar <sup>1</sup>	5–200 bar
Schwefeltoleranz	hoch	hoch	sehr gering
Flexibilität	noch unbekannt	sehr hoch	mittel bis hoch
Selektivität bzgl. Methan	noch unbekannt	> 95%	> 94%
Technologiereifegrad	3–4	4–6	6–8

<sup>1</sup> Adaption an Druck im Erdgasnetz möglich

Tab. 1 Vergleich ausgewählter Aspekte von biologischer und katalytischer Methanisierung  
Comparison de divers aspects des méthanisations biologique et catalytique

beider Wege gegenüber. Die Prozessbedingungen sind bei der biologischen Methanisierung deutlich milder, was sich positiv auf die Anforderungen an den Apparat auswirkt. Die frei werdende Reaktionswärme fällt dafür auf deutlich tieferem Temperaturniveau an. Anders als bei technischen Katalysatoren sind die anaeroben Mikroorganismen weitgehend unempfindlich gegenüber den typischen Katalysatorgiften, sodass eine aufwendige Rohgaskonditionierung in der Regel nicht notwendig ist. Auch wenn die biologische *Ex-situ*-Methanisierung bisher deutlich intensiver untersucht ist als die *In-situ*-Variante, besteht für beide Anwendungen noch ein grosser Forschungsbedarf. Vor allem die erhebliche Stofftransportlimitierung im Rührkesselreaktor lässt beim *Scale-up* Grenzen hinsichtlich der Betriebskosten erwarten. Der Einsatz eines Rieselbettreaktors umgeht diesen Nachteil, stellt jedoch besondere Herausforderungen an die Mikrobiologie und die Verfahrenstechnik. Hier setzt die Fachstelle Umweltbiotechnologie des Instituts für Chemie und Biotechnologie der ZHAW in Zukunft im Rahmen des *SCCER Biosweet* einen ihrer Forschungsschwerpunkte.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Zeikus, J.G. (1977): *The biology of methanogenic bacteria*. *Bacteriol. (Rev. 41)*: 514–541
- [2] Daniels, L. et al. (1977): *Carbon Monoxide Oxidation by Methanogenic Bacteria*. *J. Bacteriol.* (132): 118–126
- [3] Barik, S. et al. (1988): *Biological conversion of coal gas to methane*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* (18): 379–392
- [4] Strevett, K.A. et al. (1995): *Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics*. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* (58): 71–79
- [5] Witte, J. et al. (2016): *Direkte Methanisierung von Biogas*. *Aqua & Gas (aktuelle Ausgabe)*

- [6] Madigan, M.T. et al. (2009): *Brock Mikrobiologie*. 11. Auflage. Pearson Studium
- [7] Leonzio G. (2016): *Process analysis of biological Sabatier reaction for bio-methane production*. *Chem. Eng. J.* (290): 490–498
- [8] Schill, N.A. et al. (1999): *Thermodynamic analysis of growth of Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Biotechnol. Bioeng.* (64): 74–81
- [9] Schill, N. et al. (1996): *Continuous cultures limited by a gaseous substrate: Development of a simple, unstructured mathematical model and experimental verification with Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Biotechnol. Bioeng.* (51): 645–658
- [10] Luo, G. et al. (2012): *Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor*. *Biotechnol. Bioeng.* (109): 1088–1094
- [11] Luo, G. et al. (2012): *Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H<sub>2</sub>: process performance and microbial insights*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (97): 1373–1381
- [12] Strevett, K.A. et al. (1995): *Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics*. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* (58): 71–79
- [13] Leonzio, G. (2016): *Process analysis of biological Sabatier reaction for bio-methane production*. *Chem. Eng. J.* (290): 490–498

#### > SUITE DU RÉSUMÉ

du *SCCER Biosweet* des chercheurs de la ZHAW Wädenswil et de l'Institut Paul Scherrer travaillent sur les bases nécessaires à la compensation et à la modélisation des deux variantes. Ainsi, il sera possible à l'avenir de donner aux installations Power-to-Gas la meilleure configuration possible en fonction de leur emplacement.