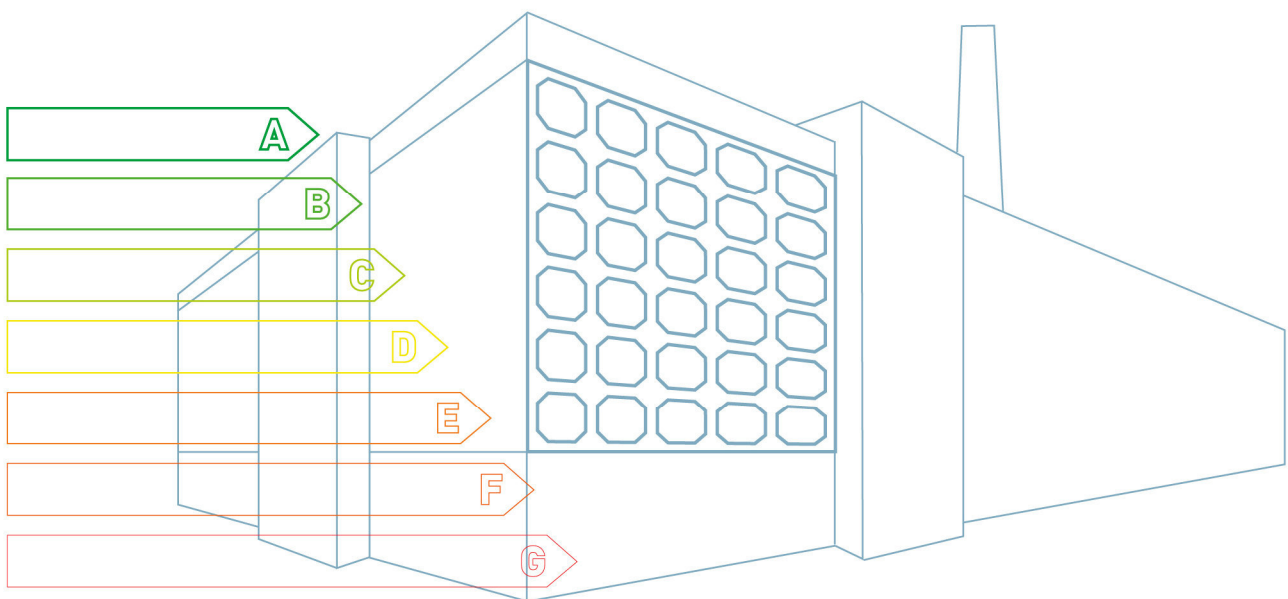




## KombiGas

Kombinierte Methan- und Wasserstoffproduktion für den Einsatz im Stationärmotor



## VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage [www.klimafonds.gv.at](http://www.klimafonds.gv.at) zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel  
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ingmar Höbarth'.

Ingmar Höbarth  
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds



## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	2
Summary .....	3
1 Einleitung .....	4
2 Inhaltliche Darstellung .....	6
3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	12
4 Ausblick und Empfehlungen .....	16
5 Literaturverzeichnis.....	17

## Kurzfassung

Im Projekt KombiGas wird die Verwendung eines Biowasserstoff-Biomethan-Gemischs in einem Gasmotor untersucht und hinsichtlich der Emissionen, des Treibstoffverbrauchs bzw. des Wirkungsgrads optimiert. Die Optimierung erfolgt durch die Variation der Bestandteile Biowasserstoff und Biomethan im Mischgas und ist ausschließlich auf den stationären Bereich ausgerichtet.

Die beiden biogenen Gase werden in einem neuartigen Verfahrenskonzept biologisch durch Fermentation von biogenen Reststoffen erzeugt. Dazu wird der theoretisch vierstufige Prozess der anaeroben Vergärung verfahrenstechnisch in zwei Stufen geteilt, wobei in der ersten Stufe Wasserstoff und Acetat, sowie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und höhere Säuren entstehen. Das entstehende Gas enthält nach stöchiometrischer Berechnung bis zu 66 % H<sub>2</sub>. Bezogen auf das Gesamtbiogas kann hier eine Wasserstoff-Konzentration von bis zu 10% erreicht werden.

Das Acetat wird in der 2. Stufe zu Biomethan umgesetzt, dessen Konzentration theoretisch 50 % beträgt. Durch Reduktion des gleichzeitig gebildeten CO<sub>2</sub> durch noch verbliebenen, gelösten Wasserstoff entsteht zusätzliches Biomethan.

Die Trennung der Fermentationsstufen ermöglicht es, den am jeweiligen biologischen Prozess aktiven Bakterien optimale Milieu-Bedingungen zu schaffen. Demnach wird in der ersten Stufe ein saurer pH-Wert vorliegen, wohingegen in der zweiten Stufe ein neutraler pH-Wert eingestellt wird. Die Wasserstoff produzierenden Organismen unterscheiden sich von den methanogenen Organismen des Weiteren in den höheren Wachstumsraten. D. h., um einen kontinuierlichen Prozess zu erreichen, kann der Wasserstofffermenter um einen Faktor 10 kleiner dimensioniert werden. Dies gilt im Falle von einfachen Reaktorsystemen (z. B. Rührkessel).

Die Variation des Verhältnisses von Biowasserstoff zu Biomethan durch die Veränderung verschiedener Parameter in der Verfahrenstechnik ist Ziel des Projekts. Das Verbrennungsverhalten des produzierten kombinierten Gases wird an einem speziellen Gasmotor getestet und die Vorteile zur konventionellen Biogasverbrennung herausgearbeitet.

## Summary

The project deals with the investigation of the use of a bio-hydrogen – bio methane mixture in gas-powered engines. A special focus is laid on the optimization of emissions and fuel consumption efficiency. The optimization will be achieved by the variation of the components bio-hydrogen and bio-methane in the gas mixture and will be applied to stationary units.

Both gases are generated biologically in a new fermentation concept of biogenic residual substances. For that purpose the theoretical four-level process of the anaerobic fermentation is divided into two stages, whereby in the first stage hydrogen and acetate (as well as CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and higher acids) are produced. The developed gas contains up to 66% H<sub>2</sub> according to a stoichiometric calculation based on the acetate concentration. Related to the total fermentation gas, a hydrogen concentration of up to 10% could be reached.

In the second stage the acetate is converted to bio-methane, whose concentration is theoretically 50%. The reduction of coval-formed CO<sub>2</sub> by the remaining dissolved hydrogen produces additional bio-methane.

The separation of the process steps creates optimal conditions for the bacteria involved in the single process. According to this the first stage will be characterized by an acidic pH, whereas the second stage shows a neutral pH. The hydrogen-producing organisms differ from the methanogenic organisms in the higher growth rates. To reach a continuous process, the hydrogen fermenter can be dimensioned 10 times smaller. This applies in the case of simple reactor systems (e.g. stirred tank reactors).

The variation of the mixing proportion of bio-methane and bio-hydrogen by changing process parameters in the procedure concept is a goal of the project. The combustion behaviour of the produced combined biogas will be tested in special gas engines. The proposed advantages compared to combustion of conventional methane containing biogas will also be evaluated.

## 1 Einleitung

Bei state-of-the-art Verbrennungskraftmaschinen, die mit Gas (z. B. Methan ( $\text{CH}_4$ ) aus Erd- oder Biogas) betrieben werden, fallen Abgase wie Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) oder Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) durch die Oxidation von Luftstickstoff an. Durch die Beimischung von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zum Verbrennungsgas wird der Schadstoffausstoß, speziell im Hinblick auf  $\text{CO}_2$ , aber auch  $\text{NO}_x$  reduziert. Des Weiteren kommt es zu einer Minimierung des Kraftstoffverbrauchs und folglich zur Erhöhung der Gesamtausbeute der Verbrennungskraftanlage (Effizienzsteigerung).

Aufgrund dessen wird im vorliegenden Projekt eine Forschungsarbeit an Motoren durchgeführt bei der die Verbesserung des mittleren Wirkungsgrades einer Gasmotor-Kraft-Wärmekopplung (KWK) durch Ausnutzung der besseren Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff im Verbrennungsgas untersucht wird. Es wird geprüft, ob moderne Gas-Brennverfahren im Vollastbetrieb für ein Biogas-Wasserstoff-Gasgemisch geeignet sind. Insbesondere wird die Empfindlichkeit gegenüber schwankenden Gaseigenschaften (variierender Wasserstoff-Anteil) und dessen Auswirkungen auf die Klopfbarkeit des Gases untersucht. Außerdem wird die Schadstoffemission analysiert.

Im Projekt „Best Biogas Practice - Biogas-Monitoring und Benchmarks zur Etablierung eines Qualitätsstandards für die Verbesserung des Betriebs von Biogasanlagen“ wurde der Stand der Technik der derzeit gebauten österreichischen BGA erhoben, mit dem Ergebnis, dass ein massiver Forschungsaufwand hinsichtlich der Verfahrenstechnik besteht. Bislang arbeiten die meisten BGA mit einem Rührkessel, in dem alle Stufen der anaeroben Fermentation parallel in einem Fermenter stattfinden. Das größte Problem dieser gängigen BGA liegt in der Stabilität des Prozesses, da die Zwischenprodukte der versäuernden Fermentationsstufen hemmend auf die methanogenen Organismen wirken. Aufgrund dessen wird im vorliegenden Projekt zur Stabilisierung des gesamten Biogasprozesses eine räumliche Trennung der Fermentationsstufen vorgenommen. Dem methanogenen Prozess wird ein hydrolysierender und versäuernder Prozess vorgeschaltet. Das Inputsubstrat wird somit durch zwei Fermenter geschleust.

Im ersten Fermenter wird durch die Aktivität von acetogene und acidogene Mikroorganismen biogener Wasserstoff produziert. Die Zwischenprodukte (flüchtige Fettsäuren, u.a.) und Reststoffe werden in den zweiten Fermenter geführt und dort wird daraus Biogas produziert. Durch die Modifizierung des bekannten Biogasprozesses wird in einer Prozesskette Biogas und biogener Wasserstoff produziert, die anschließend zu einem gemeinsamen Verbrennungsgas zusammengeführt werden. Dieses Verbrennungsgas stellt die Basis der vorab beschriebenen Motorenversuche dar.

Ziel des Projekts KombiGas ist es die stationäre Anwendung bestehender Gasmotoren in Hinblick auf die Emissionen und den Treibstoffverbrauch zu optimieren. Dies erfolgt durch die Optimierung der Beimischung von Wasserstoff zum Biogas. Beide Gase werden in einem neuartigen Verfahrenskonzept biologisch durch Fermentation von biogenen Reststoffen erzeugt.

Ziel der geplanten Motor-Forschungsarbeiten ist die Verifizierung der Verbesserung des mittleren Wirkungsgrades einer Gasmotor-Kraft-Wärmekopplung (KWK) durch Ausnutzung der besseren Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff im Gasgemisch. Es soll untersucht werden, ob moderne Gas-Brennverfahren für ein Biogas-Biowasserstoff-Gasgemisch geeignet und gegenüber schwankenden Gaseigenschaften unempfindlich sind.

Die Entwicklung eines neuen zweistufigen Verfahrenskonzepts zur biologischen Produktion der Verbrennungsgase Biogas und Biowasserstoff sind ebenso Ziel von KombiGas. Die Erfüllung dieses

Ziels ist die höchste wissenschaftliche Herausforderung des Projekts. Aufgrund dessen stellte sie auch das größte Risiko dar.

Ein weiteres Ziel des Projekts ist die Durchführung einer umfassenden Substratcharakterisierung auf Basis derer die Inputsubstrate/Reststoffe für den Fermentationsprozess ausgewählt werden. Hierbei werden charakteristische Substratmerkmale (Pumpfähigkeit, potentielle Gaserträge, Zusammensetzung, u.a.), als auch Verfügbarkeiten bzw. Potentiale ermittelt. Des Weiteren wird für jedes Substrat, falls notwendig, eine adäquate Aufbereitungstechnik ermittelt und dargestellt.

## 2 Inhaltliche Darstellung

Zu Beginn des Projektes fanden eine umfassende Substratcharakterisierung, die Ermittlung von Substrataufbereitungstechniken und eine österreich- bzw. EU-weite Potentialerhebung der Reststoffe, die zur Verwertung im neuen zweistufigen Verfahrenskonzept herangezogen werden können, statt.

In der Substratcharakterisierung wurden folgende Parameter berücksichtigt: Trockensubstanzgehalt, organischer Trockensubstanzgehalt, Stickstoffgehalt, Biogasertrag, Methangehalt im Biogas, stoffliche Zusammensetzung (Fette, Eiweiße, Kohlenhydrate), physikalische Konsistenz, Pathogenität, Fermentative Störstoffe, Saisonalität, Lagerfähigkeit und qualitative Verwertung (Erlöse/Kosten). Danach wurden Substrate aus der Kategorie „organische Abfälle aus der Lebensmittelindustrie“ ausgewählt: Biertreber, Rübenschnitzel, Melasse, Kartoffelpülpe, Kartoffelschalen, Schlempen, Trester, Presskuchen, Ernte- und Verarbeitungsrückstände, Teig und Altbrot, Molke, Fett und Frittieröl, Küchen- und Speiseabfälle, Schlachtabfälle, Flotatschlamm und Fettabscheiderreste. Anschließend wurde die Parameterliste mit Hilfe von Literaturdaten gefüllt. Anschließend wurde eine Potentialerhebung für Österreich und die gesamte EU durchgeführt. Die Erhebung basiert auf dem Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006 [13] des österreichischen Umweltbundesamt und Daten aus „Eurostat“, dem Statistischen Amt der Europäischen Gemeinschaften [14].

Als wichtigster Parameter für die Substratauswahl stellte sich die Saisonalität bzw. die Lagerfähigkeit heraus, da saisonal anfallende Reststoffe, die nicht lagerbar sind, für eine kontinuierliche Monofermentation nicht geeignet sind. Des Weiteren wurden folgende Kriterien für die Substratauswahl herangezogen:

- Potential des  $H_2/CH_4$  – Ertrages: Welche Substrate haben einen hohen Kohlenhydrat- bzw. Zuckeranteil, der für die biogene Wasserstoffherzeugung notwendig ist?
- Vergärbarkeit: Wie hoch sind die Gaserträge? Liegen fermentative Störstoffe vor?

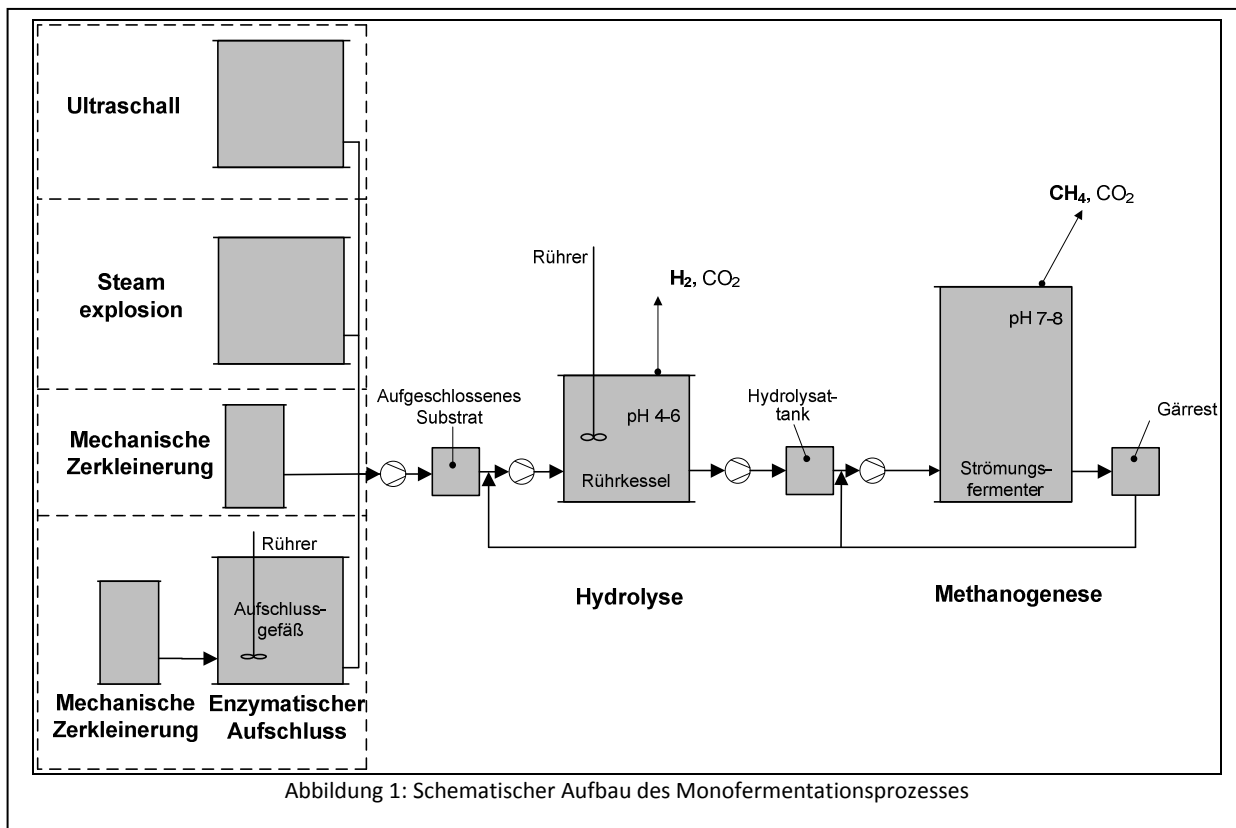
Zusätzlich entstand folgende Frage, die bei der Substratauswahl herangezogen werden sollte:

- Welche Substratmengen fallen jährlich in Österreich bzw. in der EU an?

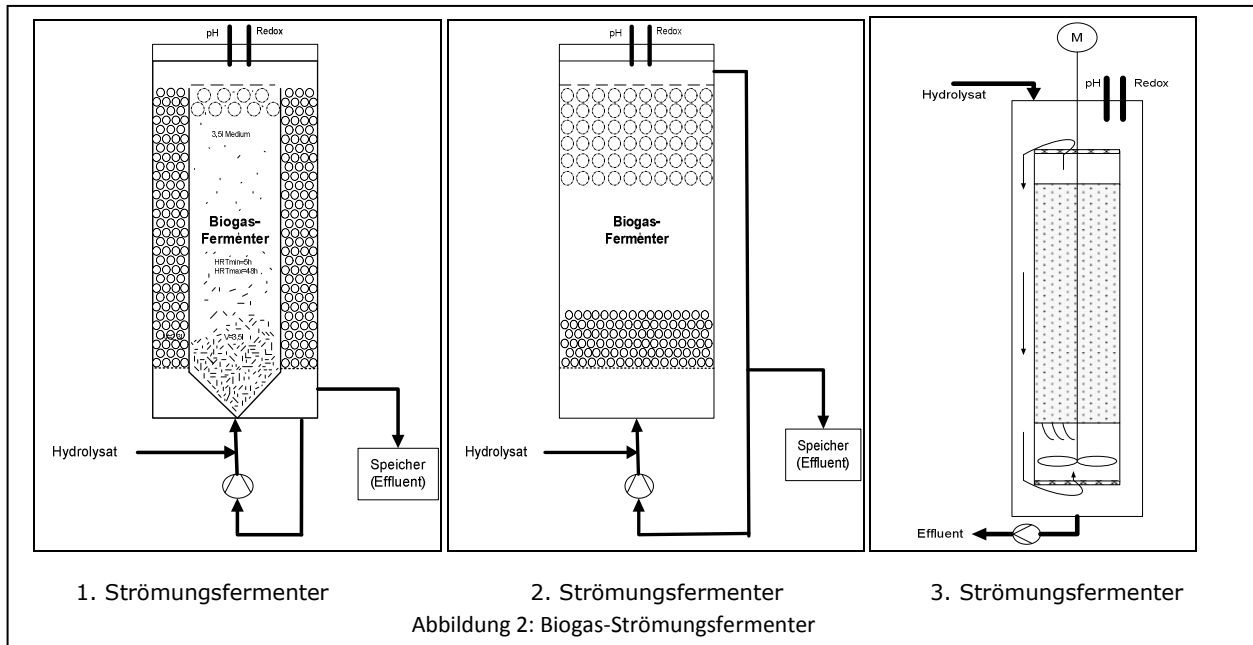
Es wurden vier Substrate ausgewählt, die vier Gruppen von Substraten repräsentieren: Biertreber (faserhaltige Substrate) [10], Melasse (zuckerhaltige Substrate), Altbrot und Teigabfälle (stärkehaltige Substrate) und Speiseabfälle (fett- und proteinhaltige Substrate).

Anschließend fand eine Festlegung der Parameter für das neue zweistufige Verfahrenskonzept statt. Die wichtigsten Parameter waren die Prozesskette, das Fermenterdesign, die Temperatur und die Mikroorganismen. Im Folgenden wird die Festlegung der genannten Parameter detailliert dargestellt.





**Prozesskette:** Der Fermentationsprozess dient der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion. Der bekannte anaerobe Biogasfermentationsprozess, welcher aus vier Phasen besteht, wurde hierbei in zwei Stufen unterteilt, in denen die beiden Produktgase getrennt voneinander entstanden. Die ersten drei Phasen der Biogasproduktion (Hydrolyse, Acidogenese und Acetogenese) wurden in der ersten Fermentationsstufe zusammengefasst. Als Produkte entstanden Wasserstoff, Kohlendioxid und ein Hydrolysat, welches hauptsächlich aus Acetat und weiteren flüchtigen Fettsäuren bestand. Das Hydrolysat wurde in die zweite Fermentationsstufe überführt und in der Methanogenese zu Methan und Kohlendioxid gewandelt. Durch die räumliche Trennung der Fermentationsphasen wurde gewährleistet, dass für die am jeweiligen Prozess beteiligten Mikroorganismen optimale „Milieu“-Bedingungen vorlagen [11]. In Abhängigkeit der Hydrolysatzufuhr wurde der zweiten Stufe Flüssigkeit entnommen, die den Gärrest der Prozesskette darstellte. Die Substrat- und Hydrolysatzufuhr wurde zeitlich geregelt. Laut Literaturdaten sind Verweilzeiten von 4-48 Stunden ausreichend für eine Wasserstoffproduktion [5]. Um dem System eine Flexibilität zu verleihen und einzelne Prozessstufen unabhängig optimieren zu können, wurden Speichermöglichkeiten zwischen den Prozessstufen angebracht. In Abhängigkeit des Substrats wurde dem gesamten Prozess eine Substrataufbereitung vorgeschaltet. Diese konnte im Fall von lignocellulosehaltigem Material eine mechanische Zerkleinerung, eine Thermodruckhydrolyse (TDH), eine Ultraschallbehandlung oder ein enzymatischer Aufschluss [12] kombiniert mit einer mechanischen Zerkleinerung sein.



**Fermenterdesign:** Der zuvor beschriebene Fermentationsprozess wurde mit zwei unterschiedlichen Fermenter betrieben. Die erste Fermentationsstufe wurde als Rührkessel ausgeführt, wohingegen für die zweite Fermentationsstufe mit dem Ziel der Ertragssteigerung ein Strömungsfermenter gewählt wurde [9]. Die Wahl dieser Fermenter wird wie folgt begründet: Im Strömungsfermenter umströmt das Substrat mehrere Füllkörperschichten. Ein zu hoher Anteil an Faserstoffen bzw. großen Partikeln führt zu einer Verstopfung dieser Schichten und behindert den Fermentationsprozess. Aufgrund dessen sollte dem Strömungsfermenter ein optimal aufgeschlossenes Substrat zugeführt werden. Der optimale Aufschluss des Substrats wurde zum einen durch die Substrataufbereitung und zum anderen durch die Wasserstofffermentation erzielt. Die Wasserstofffermentation stellte in diesem Zusammenhang die zweite Instanz des Substrataufschlusses dar, denn hier wurden die restlichen langkettigen Polymere in kurzkettige umgesetzt. Eine Ausführung der Wasserstofffermentation als Strömungsfermenter hätte Verstopfungen der Füllkörperschichten nach sich geführt. Deshalb wurde hier der Rührkessel gewählt.

Ein weiterer Grund für die Ausführung der methanogenen Stufe als Strömungsfermenter ist die Biomasserückhaltung [7]. Liegt in der Methanogenese ein aufgeschlossenes Material vor, so kann eine rasche Umsetzung zu Methan erfolgen. Dies bedeutet, dass sehr kurze hydraulische Verweilzeiten vorliegen und in kurzer Zeit viel Substrat durch den Fermenter gefahren wird. Folglich werden auch viele methanogene Bakterien aus dem Fermenter ausgetragen. Da die methanogenen Bakterien mindestens 15 Tage zur Verdopplung ihrer Population benötigen, können sich diese nicht nachbilden. Es musste deshalb eine Biomasserückhaltung in der Methanogenese installiert werden. Diese wurde in Form von Füllkörpern realisiert. Die verwendeten Füllkörper von der Firma „Vereinigte Füllkörper Fabrik“ (VFF) sind speziell für biologische Prozesse geeignet und boten den methanogenen Mikroorganismen ausreichend Aufwuchsfläche ( $350\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

In den Realversuchen wurden drei Strömungsfermenter untersucht. Die Theorien der drei Fermenter sind wie folgt:

1. Strömungsfermenter: Das Hydrolysat mit geringem, zerkleinertem Faseranteil gelangt über einen Zulauf von unten ins Innenrohr des Strömungsfermenters. Dort schweben die Faserstoffe in Abhängigkeit ihrer Dichte auf unterschiedlichen Höhen. Die rein flüssigen Bestandteile des

Hydrolysats (Acetat und flüchtige Fettsäuren) strömen das Innenrohr komplett hinauf und gelangen ins mit Füllkörpern gefüllte Außenrohr. Dort werden sie von den an den Füllkörpern zurückgehaltenen methanogenen Mikroorganismen zu Methan und Kohlendioxid gewandelt. Die Faserstoffe im Innenrohr weisen wie schon das Ausgangssubstrat Bestandteile auf, die nicht komplett abbaubar sind. Diese nicht abbaubaren Substanzen werden in Abhängigkeit ihrer Partikelgröße im Innenrohr gehalten und dienen den methanogenen Organismen dort als zusätzliche Aufwuchsfläche. Aufgrund dessen wird im Fermenterinnenrohr eine Flockenbildung einsetzen, wodurch eine zusätzliche Anzahl an Mikroorganismen im Fermenter gehalten wird. Nicht abgebaute Substanzen werden im System rezykliert und gelangen wieder ins Innenrohr des Fermenters.

2. Strömungsfermenter: Das Hydrolysat mit geringem, zerkleinertem Faseranteil gelangt über einen Zulauf in den unteren Teil des Fermenters. Dort wird es gegen eine enggepackte Schicht von Füllkörpern geströmt. Kleine Partikel passieren die Schicht und gelangen in die weniger turbulente Zentralschicht ohne Füllkörper. Große Partikel werden vom passieren der ersten Schicht abgehalten bis eine weitere Zersetzung stattgefunden hat. Nicht abbaubare Substanzen passieren somit diese Schicht nicht und können aus dem Sumpfbereich des Fermenters abgezogen werden. In der Zentralschicht schweben die restlichen Partikel und eine Flockenbildung kann einsetzen. Am oberen Ende des Strömungsfermenters ist eine weitgepackte Füllkörperschicht installiert. Sie dient der Biomasserückhaltung und der Reduzierung der Strömung in der Zentralschicht. Nicht abgebaute Substanzen werden im System rezykliert und umströmen die Füllkörper und Flocken erneut.

3. Strömungsfermenter: Das Hydrolysat mit geringem, zerkleinertem Faseranteil gelangt über den Zulauf von oben in das Außenrohr des Fermenters. Hier wird es zuerst nach unten und anschließend ins Innenrohr gesaugt. Im Innenrohr ist eine weitgepackte Füllkörperschicht installiert, an der die Biomasse anwachsen soll. Alle Partikel können die Füllkörperschicht problemlos passieren und werden anschließend im Kreislauf rezykliert. Die Strömung wird durch einen Probeller initiiert. In Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Drehzahl setzt eine zusätzliche Flockenbildung in allen Bereichen des Fermenters ein.

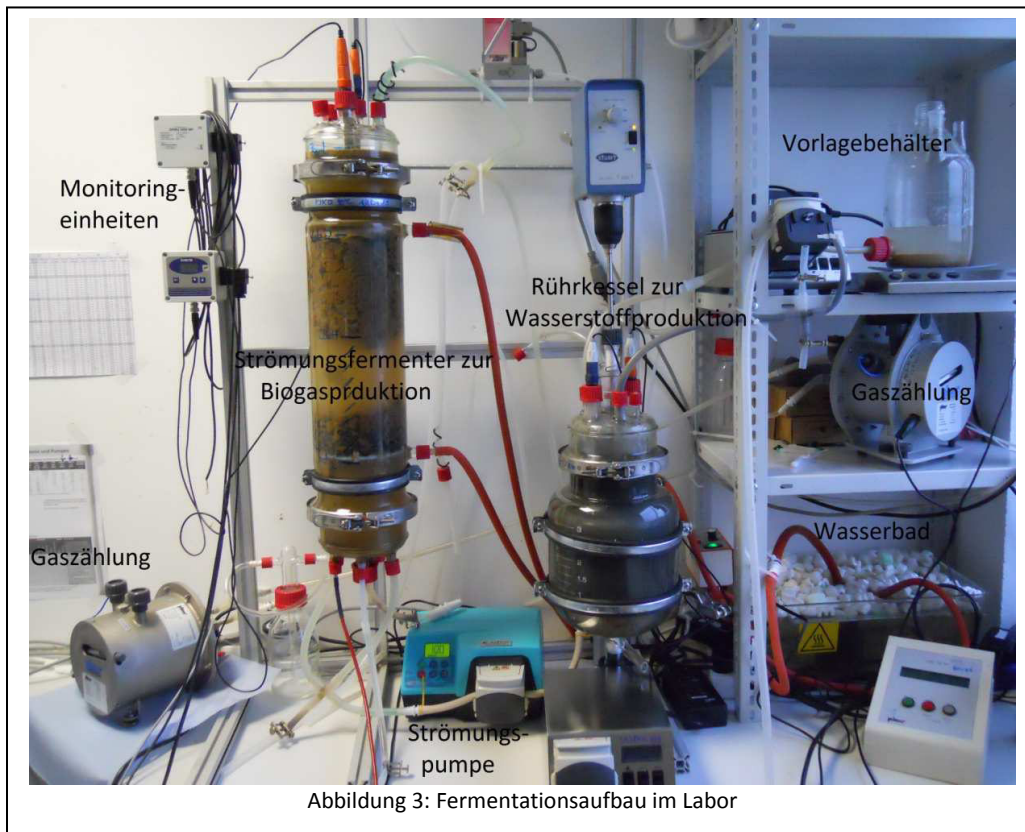
Mikroorganismen: Die Produktion von Wasserstoff und Biogas wurden in diesem Punkt getrennt voneinander betrachtet. Es wurde eine Literaturrecherche zur biogenen Wasserstoffproduktion durchgeführt, die zwei Monokulturen zur Produktion von Wasserstoff aus lignocellulosehaltigem Substrat (Biertreber) hervorbrachte: *Caldicellulosiruptor kristianssonni* [3] und *Clostridium thermocellum* [4]. Des Weiteren stellte sich heraus, dass eine Mischkultur in Form von hitzeinaktiviertem Gärrest oder Klärschlamm gut für die Wasserstoffproduktion geeignet ist [6]. Aufgrund von internen Ergebnissen der Profactor GmbH, die im Rahmen des EU-Projekts HYVOLUTION erarbeitet wurden, wurde von der Verwendung einer Monokultur abgesehen. Die Ergebnisse dieses Projekts zeigen, dass die Reinhaltung einer Monokultur zur Wasserstoffproduktion im mittelgroßen Maßstab kaum möglich und zur Erzeugung eines Energieträgers nicht wirtschaftlich ist. Die ausgewählten Monokulturen wurden zwar kultiviert und untersucht, allerdings wurden sie nicht zur Anwendung im kontinuierlichen Fermentationssystem herangezogen. Als Inokulum der ersten Fermentationsstufe wurde hitzeinaktivierter Klärschlamm gewählt. Des Weiteren wurde ermittelt, dass sich der Einsatz von Panseninhalt zur Wasserstoffproduktion eignet [5]. Aufgrund dessen wurde ein Mix aus Panseninhalt und hitzeinaktiviertem Klärschlamm zur Wasserstoffproduktion untersucht. Da sich keine Verbesserung der Wasserstoffproduktion einstellte, wurde die Zugabe des Panseninhalts eingestellt. Zur anschließenden Biogasproduktion wurde in Abhängigkeit des Substrats (Biertreber oder Speiseabfälle) ein Gärrest aus einer passenden BGA als Inokulum eingesetzt.

Temperatur: Die Temperaturen für die Wasserstoff- und Methanproduktion wurden ebenso getrennt voneinander betrachtet. Die Wasserstoffproduktion weist bei einer thermophilen Temperatur im

Gegensatz zur mesophilen Temperatur eine höhere Wasserstoffausbeute auf [1]. Aufgrund dessen wurde zur Wasserstoffproduktion eine thermophile Temperatur gewählt. Die Wasserstoffproduktion aus Biertrebern fand bei einer Temperatur von 60°C statt [6], wohingegen die Speiseabfälle bei einer Temperatur von 70°C fermentiert wurden. Im Falle der Speiseabfälle wurde somit ein Hygienisierungsschritt vermieden [11].

Die Biogasproduktion weist bei höheren Temperaturen ebenso wie die Wasserstoffproduktion einen höheren Substratumsatz auf. Es ist allerdings bekannt, dass die meisten Methanbakterien mesophile Organismen sind, die ihre maximale Stoffwechselaktivität bei 30 bis 40°C haben. In großtechnischen Anwendungen wurde in letzter Zeit vermehrt ein thermophiler Temperaturbereich gewählt, allerdings nicht wegen der höheren Stoffwechselaktivität, sondern wegen der verbesserten Abtötung von pathogenen Keimen [2]. Da in der KombiGas-Prozesskette die erste Fermentationsstufe bei einer thermophilen Temperatur stattfindet und somit eine Hygienisierung stattfindet, konnte eine mesophile Temperatur von 37 bis 40°C für die methanogene Stufe gewählt werden.

In Abbildung 3 ist das reale Fermentationssystem abgebildet.



Im Rührkessel wurde der pH-Wert in Anlehnung an die Literaturdaten auf 5,5 bzw. 4,5 eingestellt [11]. In den Versuchen mit Biertrebern wurde die pH-Werteinstellung manuell mit hitzeinaktiviertem Klärschlamm vorgenommen. Bei den Versuchen mit Speiseabfällen wurde jedoch eine automatisierte pH-Werteinstellung mit Natronlauge vorgenommen [6]. Die maximale hydrolytische organische Belastung mit Speiseresten betrug 15,4 g oTS/l\*d. Im Falle der Biertreber konnte die organische Belastung wegen der schwierigen Pumpfähigkeit nicht über 1,04 g oTS/l\*d eingestellt werden. Nach umfangreicher Parametervariation wurden sechs stabile Prozesse mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen („KombiGas“-Mischungen) erzielt. Diese sind in Kapitel 3 zusammengefasst.

Anschließend fand eine Bewertung der Gaseignung des wasserstoffreichen Biogases statt. Aufgrund eines schweren Schadens des vorhandenen Versuchsmotors konnten leider keine Motorversuche mit den exakten Gasqualitäten (wie im Labormaßstab erzielt) durchgeführt werden. Für die Bewertung der „KombiGas“-Mischungen wurden Motorversuchsergebnisse herangezogen, die mit zwei 2 Gasqualitäten gemäß Tabelle 1 erzielt wurden und von denen das Gas 1 eine gute Näherung für die „KombiGas“-Mischung mit höherem H<sub>2</sub>-Anteil darstellt. Die Untersuchungen wurden an einem typischen Vollast Betriebspunkt durchgeführt. Der erreichte indizierte Mitteldruck entspricht heute üblichen Mitteldrücken für Biogasmotoren bei Nennleistung.

Tabelle 1: Untersuchte Gasqualitäten

Gaszusammensetzung	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
	Vol%	Vol%	Vol%
Gas 1 (Typ H <sub>2</sub> & Biogas)	53	20	27
Gas 2 (Typ Biogas)	79	21	

## 3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Projektergebnisse aus KombiGas zeigen sehr deutlich, dass das neue zweistufige Verfahrenskonzept zur parallelen Wasserstoff- und Methanproduktion funktioniert und dass das wasserstoffhaltige Biogas bessere Verbrennungseigenschaften im Vergleich zum herkömmlichen Biogas hat.

Aus technischer Sicht kann eine Vielzahl von organischen Reststoffen zur Verwertung im KombiGas-System herangezogen werden. In den realen Laborversuchen stellte sich jedoch heraus, dass das KombiGas-System mit Speiseabfällen sehr viel effizienter als mit faserhaltigen Reststoffen (Biertreber) ist. Dies ist vor allem durch die bessere Wasserstoffproduktion und die höheren Methanerträge ersichtlich. Außerdem benötigt die zweistufige Fermentation von Speiseabfällen neben der Hygienisierung keine weitere Substrataufbereitung, da das Substrat homogen und für Bakterien zugänglich ist. Das KombiGas-System mit Biertrebern erzielt niedrigere Wasserstoff- und Methanerträge und zum Aufschluss des Substrats ist eine energieintensive Aufbereitungstechnologie (z.B. TDH) notwendig.

In Tabelle 2 sind die kombinierten Gaserträge und die wichtigsten Prozesseinstellung der sechs stabilen Fermentationsbetriebe dargestellt. Im Betrieb mit Biertrebern stellten sich zwei stabile Betriebspunkte ein. Der größte Unterschied zwischen diesen Betriebspunkten liegt im pH-Wert der hydrolytischen Stufe. Durch ein Absenken des pH-Werts von 5,5 auf 4,5 wurde mehr Wasserstoff freigesetzt und die Gesamtgasausbeute auf 251,1 NI/kg oTS erhöht. Der Wasserstoffanteil in diesem kombinierten Gas betrug 3,98 %. Nichtsdestotrotz liegt dieser höchste Gesamtgasertrag unter dem Gasertrag einstufiger methanogener Gärversuche. Die stabilen Betriebspunkte wurden mit dem 2. Strömungsfermenter erzielt. Im Betrieb des 1. Strömungsfermenters stellte sich leider kein Biomasseaufwuchs auf den Füllkörpern ein und dadurch war die Biogasproduktion äußerst gering.

Tabelle 2: Kombinierte Gaserträge der kontinuierlichen Fermentation

		KombiGas 1	KombiGas 2	KombiGas 3	KombiGas 4	KombiGas 5	KombiGas 6	
Substrat		Biertreber	Biertreber	Speiseabfälle	Speiseabfälle	Speiseabfälle	Speiseabfälle	
Hydrolytische Belastung	[g oTS/l*d]	0.97	1.04	6.51	9.78	9.78	15.37	
Hydrolytische HRT	[d]	3.10	3.02	3.10	3.10	2.00	2.00	
pH-Wert in der Hydrolyse		5.5	4.5	5.5	5.5	5.5	5.5	
Methanogene Belastung	[g oTS/l*d]	0.30	0.45	1.71	2.57	2.33	3.67	
Methanogene HRT	[d]	5.70	4.60	11.9	11.9	8.3	8.3	
Gaserträge	Gesamter Gasertrag	[l/kg oTS]	225.91	251.06	368.52	485.84	491.4	349.92
	H2-Ertrag	[l H2/kg oTS]	2.40	10.00	18.57	30.99	13.48	10.34
	CH4-Ertrag	[l CH4/kg oTS]	158.80	175.49	250.77	313.87	355.25	228.32
	CO2-Ertrag	[l CO2/kg oTS]	49.40	55.22	88.31	123.47	109.52	73.74
Gasbildungsproduktivitäten	H2-Produktivität	[ml H2/l*h]	0.10	0.51	1.73	4.35	1.89	2.28
	CH4-Produktivität	[ml CH4/l*h]	7.20	8.78	11.7	22.02	22.66	22.88
	CO2-Produktivität	[ml CO2/l*h]	2.20	3.04	4.8	10.36	7.61	8.24
Prozentuelle Erträge	H2-Ertrag	%	1.00	3.98	5.04	6.38	2.74	2.95
	CH4-Ertrag	%	70.30	69.90	68.05	64.6	72.29	65.25
	CO2-Ertrag	%	21.90	22.00	23.96	25.41	22.29	21.07

Die stabilen Betriebszustände bei der Fermentation von Speiseabfällen variierten hauptsächlich in der organischen Belastung der Wasserstoffproduktion. Der höchste Gesamtgasertrag wurde bei einer hydrolytischen organischen Belastung von 9,8 g oTS/l d erzielt. In Abhängigkeit der hydraulischen Verweilzeit veränderte sich die Wasserstoffausbeute. In der verkürzten Verweilzeit von zwei Tagen wurde weniger Wasserstoff produziert als in der längeren Verweilzeit von 3,1 Tagen. Im Gegensatz dazu erhöhte sich die anschließende Methanproduktion trotz einer Verkürzung der methanogenen Verweilzeit. Aufgrund dessen wurde in dieser Variante das energetisch hochwertigste Gas erzeugt. In der zuvor geschilderten Variante wurde jedoch der höchste Wasserstoffanteil im kombinierten Gas erzeugt. In der zweiten Fermentationsstufe wurde der 3. Strömungsfermenter eingesetzt. Dieser Fermenter wurde zuvor für eine einstufige Fermentation mit selbigem Substrat verwendet und somit konnte ein direkter Vergleich der ein- und zweistufigen Prozessführung vorgenommen werden.

Im Allgemeinen entsteht durch das zweistufige Verfahrenskonzept ein höherer Energiebedarf des KombiGas-Systems, da zwei Prozesse geheizt werden müssen und ein höherer Pumpaufwand erforderlich ist. Im Falle der Verwertung der Speiseabfälle kann jedoch die energieintensive Substrathygienisierung in die Wasserstoffproduktion inkludiert werden. Die Temperatur beträgt hier 70 °C und die Verweilzeit des Substrats liegt zwischen zwei und drei Tagen, sodass die Abtötung der pathogenen Keime wahrscheinlich stattfindet. Durch diese Synergie entsteht im Vergleich zur einstufigen BGA kein energetischer Mehraufwand bei der Verwertung von Speiseabfällen im KombiGas-System. Bei der Verwertung von Biertrebern im KombiGas-System kann die Substrataufbereitung in keinen der Prozessschritte inkludiert werden, sodass ein höherer Energiebedarf im Vergleich zur einstufigen BGA entsteht. Dies und die niedrigeren Gaserträge bewirken, dass das KombiGas-System mit Biertrebern eine niedrigere Effizienz als die vergleichbare einstufige Fermentation hat. Bei der Verwertung von Biertrebern konnte keine Effizienzsteigerung erzielt werden, wohingegen die Effizienzsteigerung beim Einsatz von Speiseabfällen 25,1% beträgt.

Die Ergebnisse der Verbrennungsuntersuchungen zeigen, dass die Verbrennung eines wasserstoffreichen Biogases Vorteile gegenüber der Verbrennung von herkömmlichem Biogas hat: Die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Abgas sinken bei gleichbleibendem Wirkungsgrad oder der Wirkungsgrad steigt bei gleichbleibenden NO<sub>x</sub>-Konzentrationen. Dieser Effekt wird jedoch erst ab einer Wasserstoffkonzentration von 10 Vol.-% spürbar.

Da die Wasserstoffkonzentrationen im KombiGas-System mit Speiseabfällen generell höher waren als mit Biertrebern, können die besseren Verbrennungseigenschaften hier spürbar werden. Dies ist somit ein weiteres Argument für die Verwertung von Speiseabfällen im KombiGas-System.

Tabelle 3 gibt die Erkenntnisse der Verbrennung zusammengefasst wieder:

Tabelle 3: Vergleich der Meßergebnisse der Motorenversuche (Zusammensetzung von Gas 1 und Gas 2 siehe Tabelle 1)

Parameter		Gas 1	Gas 2	Bemerkung
Zündzeitpunkt ZP	°KW vor OT	20	27	Bei $\lambda=1,7$ (Betriebsgrenze Gas 2) und optimalem Wirkungsgrad Früher ZP von Gas 2 ist Hinweis auf langsame Verbrennung
Brenndauer	°KW	35	39	Lange Brenndauer weist auf verschleppte Verbrennung hin → schlechter Wirkungsgrad
Zündverzug	°KW	15	22,5	Deutlich längerer Zündverzug bei Gas 2
Variation des indizierten Mitteldruckes *)	%	0,45	0,7	Schlechtere Stabilität der Verbrennung und höhere Zyklusschwankungen bei Gas 2
Indizierter Wirkungsgrad		0,44	0,40	4% besserer Wirkungsgrad bei Gas 1 Bei weiterer Abmagerung steigt der Wirkungsgrad weiter an → Grenze der Verbrennungsstabilität ist noch nicht erreicht
NO <sub>x</sub> -Emission	ppm	950	650	Schnellere Verbrennung bei Gas 1 führt bei gleichem $\lambda$ zu höherer NO <sub>x</sub> -Emission → für gleiche NO <sub>x</sub> muß bei Gas 1 auf $\lambda=1,78$ abgemagert werden
THC-Emission	ppm	750	1400	Durch die schnellere Verbrennung und den geringeren Anteil an CH <sub>4</sub> ist die THC-Emission bei Gas 1 deutlich niedriger
CO-Emission	ppm	400	450	Kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Gasen

\*) Maß für die Stabilität der Verbrennung (ermittelt über 100 Zyklen)

Die Ergebnisse zeigen ganz klar den positiven Einfluss der H<sub>2</sub>-Zugabe auf die Motorbetriebswerte. Hervorzuheben sind der kürzere Zündverzug, die bessere Verbrennungsstabilität und vor allem der deutlich bessere indizierte Wirkungsgrad.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der beiden KombiGas-Systeme gibt ein weiteres Argument für die Verwertung von Speiseabfällen im KombiGas-System. Die Beschaffung der Speiseabfälle ist in der Regel mit einer Einnahme verbunden, wohingegen die Beschaffung der Biertreber Kosten verursacht. Dies wirkt sich auf die Wirtschaftlichkeit aus, sodass das KombiGas-System mit Speiseabfällen schon ab dem ersten Jahr gewinnbringend betrieben werden kann. Der Einsatz von Biertrebern im KombiGas-System verlängert die Amortisationszeit deutlich.

Die Investitionskosten für beide KombiGas-Systeme liegen mit 1,76-1,78 Mio. EURO über den Investitionskosten einer einstufigen BGA für selbige Substrate. Die einstufigen Anlagen erwirtschaften beide schon nach dem ersten Betriebsjahr Gewinne. Die Gewinne einer einstufigen BGA mit Speiseabfällen liegen aufgrund der niedrigen Investitionssumme über den Gewinnen des KombiGas-Systems, allerdings nur im sehr geringen Ausmaß. Da bei der Verwendung des



KombiGas-Systems eine neue umweltschonendere Technologie zum Einsatz kommt, liegen die Vorteile auf Seiten des KombiGas-Systems.

Durch weitere vertiefte Forschung auf diesem Thema kann das durchaus vorhandene Potential des KombiGas-Systems, vor allem auch der Einsatz von Birtreber in demselben, durch Verbesserung der wirtschaftlichen Auswirkungen ausgeschöpft werden.

Die Verwendung eines faserhaltigen Reststoffes in den Fermentationsversuchen hat einen Fokus auf die Aufbereitungstechnologien selbiger Substrate gelegt. Es wurde die mechanische Zerkleinerung, der enzymatische Aufschluss, die TDH und die Ultraschallintegration untersucht. Die Thermodruckhydrolyse hat als einzige Vorbehandlungsmethode einen Gasmehrertrag bei den späteren Fermentationen hervorgebracht. Die mechanische Zerkleinerung und die Ultraschallintegration brachten zwar eine optisch wahrnehmbare Veränderung und Zerkleinerung des Substrats, allerdings führten diese physikalischen Veränderungen zu keiner Steigerung des Gasertrags. Die enzymatische Vorbehandlung des Birtrebers brachte weder eine optisch wahrnehmbare Veränderung des Substrats noch eine Gasertragssteigerung. Folglich kann nur die TDH zur Gasertragssteigerung von faserhaltigen Reststoffen empfohlen werden. Da diese jedoch sehr energieintensiv ist, werden die Betriebskosten, als auch die Investitionskosten für ein KombiGas-System weiter steigen. Dies verschlechtert die gesamte Wirtschaftlichkeit des KombiGas-Systems mit Birtrebern.

Die Verwendung von Strömungsfermentern zur Methanproduktion zeigt sehr deutlich, dass eine Biomasserückhaltung zu einem stabilen Prozess führt und höhere Belastungen des Systems im Vergleich zu einstufigen Anlagen möglich sind. Die Tatsache, dass sich Granulate im Fließbett gebildet haben, weist darauf hin, dass optimale Bedingungen für die Methanogenese bzw. für die methanogenen Bakterien vorliegen [8]. Dabei kommen, neben den positiven Effekten der räumlichen Prozesstrennung (zwei Stufen), vor allem die Vorteile von Strömungsfermentern wie höhere Prozessstabilität, höhere organische Belastungen bzw. kürzere hydraulische Verweilzeiten sowie bessere Geometrie gegenüber Standard-Rührkessel-Anlagen zum Tragen. Aufgrund dessen sollte die Erforschung des Strömungsfermenter zur Methanproduktion weiter vertieft werden.

Als wichtigste Regelparameter für die zweistufige Fermentation haben sich der pH-Wert, die hydraulische Verweilzeit und die organische Belastung in der Wasserstofffermentation erwiesen. Verläuft die Wasserstofffermentation optimal, so werden ausreichend Fettsäuren gebildet. Diese gebildeten Zwischenprodukte sind wichtig für die Methanproduktion, da nur so eine sofortige Methanogenese stattfinden kann. Ein weiterer wichtiger Regelparameter ist der pH-Wert in der Methanogenese. Wird zu viel Hydrolysat in die Methanogenese gegeben, so versäuert diese und die Methanproduktion verringert sich oder erlischt. Wird der pH-Wert als Steuerparameter für die Zufuhr von Hydrolysat verwendet, so kann einer Übersäuerung der Methanogenese entgegen gewirkt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das KombiGas-System zur Verwertung von Speiseabfällen sehr gut geeignet ist, da eine spürbare Effizienzsteigerung im Vergleich zur einstufigen BGA vorliegt. Außerdem kann eine Reduzierung der Emissionen bei der Verbrennung erzielt werden, was sich positiv auf Mensch und Umwelt auswirkt. Allerdings weichen die Amortisationszeiten von denen einer einstufigen BGA ab.

## 4 Ausblick und Empfehlungen

Wie aus den Projektergebnissen hervorgeht, eignet sich das KombiGas-System sehr gut zur Verwertung von Speiseabfällen, da eine deutliche Effizienzsteigerung erzielt werden kann oder niedrigere NO<sub>x</sub>-Emissionen verursacht werden.

Da die Wasserstoffkonzentrationen in den Laborversuchen nicht über 7% lagen und erst ab einem Anteil von 10% eine Verbesserung der Verbrennungseigenschaften nachweisbar ist, muss die Wasserstoffproduktion im KombiGas-System erhöht werden. Dies könnte z.B. durch den Einsatz von Strömungsfermentern in der Wasserstoffproduktion erreicht werden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Ergebnisse des Projekts an einer realen BGA umzusetzen und weiter zu erforschen. Durch geringfügige Modifikationen einer bekannten Anlage könnte aus vorhandenen Mixing-Tanks Wasserstofffermentern gemacht werden und diese könnten wiederum mit einem Gasleitsystem versehen. Somit könnte das wasserstoffreiche Gas zum Biogas hinzu geführt werden und anschließend im vorhandenen BHKW verbrannt werden. Der BGA-Betreiber ist grundsätzlich am KombiGas-System interessiert und könnte sich eine Modifizierung seiner Anlage vorstellen. Da jedoch noch kein Upscaling des Systems aus dem Labormaßstab stattgefunden hat, besteht ein Risiko der Umsetzung. Die Umsetzung würde gleichzeitig mit einem großen Forschungsanteil behaftet sein. Aufgrund dessen wird mit den Projektpartnern derzeit die Weiterführung des Projektes als Forschungsprojekt auf EU-Ebene bzw. in einem bilateralen Projekt eruiert.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] J. Wang, et al. 2008. Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures. *International Journal of hydrogen energy* 33, p. 5392 – 5397
- [2] W. Bischofsberger, et al. 2005. *Anaerobtechnik*. Springer-Verlag
- [3] S. Bredholt. 1999. *Caldicellulosiruptor kristjanssonii* sp. Nov., a cellulolytic, extremely thermophilic, anaerobic bacterium. *International Journal of Systematic Bacteriology* 49, p. 991-996
- [4] D. Freier, et al. 1988. Characterisation of *Clostridium thermocellum* JW20. *Applied and Environmental Microbiology*, p.204-211
- [5] Z.-H. Hu, et al. 2004. Anaerobic degradation of cellulose by rumen microorganisms at various pH values. *Biochemical Engineering Journal* 21, p. 59–62
- [6] D. Rechtenbach. 2009. *Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen*. Verlag: Abfall aktuell
- [7] N. Stalinm, H. J. Prabhu1. 2007. Effect of microbial growth on biogas generation using carrier material in the self circulating biogas plant. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 2, p. 8-11
- [8] A. Franco, et al. 2006. Granulation in high-load denitrifying upflow sludge bed (USB) pulsed reactors. *Water research* 40, p. 871 – 880
- [9] N. Stalinm, H. J. Prabhu1. 2007. Effect of microbial growth on biogas generation using carrier material in the self circulating biogas plant. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 2, p. 8-11
- [10] A. J. Jay, et al. 2008. A systematic micro-dissection of brewers' spent grain. *Journal of Cereal Science* 47, p. 357–364
- [11] D. Liu. 2008. *Bio-hydrogen Production by Dark Fermentation from Organic Wastes and Residues*. PhD Thesis, Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering
- [12] G. Pesta, et al. 2006. *Verzuckerung von Biertrebern durch Mischenzyme zur Steigerung der spezifischen Gasausbeute bei der anaeroben Vergärung*. Abschlussbericht für den Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, Technische Universität München
- [13] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. 2007. *Das Aufkommen von Abfällen in Österreich gemäß Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006*. [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at)
- [14] Statistisches Amt der Europäischen Union (EUROSTAT). 2008. DS-073153-table: Abfallaufkommen

## IMPRESSUM

### **Verfasser**

PROFACTOR GmbH

Im Stadtgut A2, 4407 Steyr-Gleink

E-Mail: sekretariat@profactor.at

Tel.: +43 (0)7252 885-0

Fax: +43 (0)7252 885-101

Web: [www.profactor.at](http://www.profactor.at)

### **Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber**

Klima- und Energiefonds

Gumpendorfer Straße 5/22

1060 Wien

[office@klimafonds.gv.at](mailto:office@klimafonds.gv.at)

[www.klimafonds.gv.at](http://www.klimafonds.gv.at)

### **Disclaimer**

Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Der Klima- und Energiefonds ist nicht für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

### **Gestaltung des Deckblattes**

ZS communication + art GmbH