Abschlussbericht – Teil der AsH2Gas

Förderkennzeichen:	03KB097A
Förderzeitraum:	15.12.2014 bis 31.05.2018
Voller Vorhabentitel:	Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus der thermischen Vergasung von Biomasse mit Nährstoffen aus Vergasungsrückständen („Ash-to-Gas“)
Projektleiter:	Prof. Dr. Raimund Brotsack
Projektbetreuer:	M. Sc., Dipl.-Ing. (FH) Yvonne Gmach
Kooperationspartner:	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg
Gefördert durch das:	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie Projektträger Jülich Forschungszentrum Jülich DBFZ

Danksagung

Wir möchten uns beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit „Forschung und Entwicklung (FuE) zur Optimierung der energetischen Biomassenutzung“ für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens bedanken, ohne diese das Projekt Ash-to-gas bei der Firma MicroPyros GmbH nicht möglich gewesen wäre.

Des Weiteren möchten wir uns auch beim Projektträger Jülich (PtJ) für die stets angenehme und entgegenkommende Zusammenarbeit bedanken. Die durchwegs professionelle fachliche und administrative Betreuung des Projekts verhalf uns jegliche Hürden zu meistern und das Projekt schließlich erfolgreich zu beenden.

Ein weiterer Dank geht an die Firma Holzner Druckbehälter, mit deren Hilfe der Booster für neue Aufgaben gewappnet und betreut wurde.

Ein großer Dank gebührt auch unseren Kooperationspartnern, ohne deren Mitwirken das Projekt nicht stattgefunden hätte:

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik,
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr. Andreas Hornung
Institutsteil Fraunhofer UMSICHT,
Sulzbach-Rosenberg

Und schließlich möchten wir uns bei unseren Kollegen bedanken, die geduldig in Theorie und Praxis am Projekt mitgearbeitet haben.

Straubing, den 28.11.2018

Die Autoren: Yvonne Gmach und Simon Schneller

Inhalt

Danksagung ... 2

Zusammenfassung ... 5

Kurzfassung der Aufgabenstellung ... 8

Voraussetzungen für die Bearbeitung der Aufgabenstellung bei der MicroPyros GmbH ... 8

Planung und Ablauf des Vorhabens ... 9

Wesentliche Unterschiede zur Antragsstellung ... 9

Stand von Wissenschaft und Technik seit der Antragsstellung ... 10

Stand der Technik – Vergasung von Biomasse ... 10

Die allotherme Wasserdampfvergasung von biogenen Rest- und Rohstoffen ... 11

Stand der Technik – Biologische Methanisierung ... 13

Power to Gas ... 13

Methanisierung ... 13

Methanbildende Mikroorganismen ... 13

Zusammenarbeit mit anderen Stellen ... 14

Detaillierte Ergebnisse ... 15

Ergebnisse und Ziele nach Arbeitspaketen ... 15

Änderungen zum Projektantrag ... 15

Arbeitspaket 1: Konzeption und Design eines mobilen MicroPyros-Booster-Fermenters ... 15

Task 1.1: Auslegung und Konstruktion MicroPyros-Booster-Fermenter – Erklärung zur Änderung (1) ... 15

Task 1.2: Bau und Inbetriebnahme ... 16

Task 1.3: Adaption des Fermenters an die Ergebnisse des Projekts ... 16

Arbeitspaket 2: Adaption der Mikroorganismen für die fermentative Methanisierung biogener Synthesegase ... 17

Task 2.1: Screening mit Modellgas ... 17

Task 2.2: Evaluierung der Adaptionsversuche ... 18

Task 2.3: Dauerkultivierung von optimierten (Ko)Kulturen ... 18

Arbeitspaket 3: Adaption der Mikroorganismen für die fermentative Methanisierung biogener Synthesegase mit Aschesubtraten ... 18

Task 3.1: Screening mit Aschesubstraten ... 18

Task 3.2: Screening mit Aschesubstraten mit erhöhten CO-Konzentrationen ... 18

Task 3.3: Evaluierung der Adaptionsversuche ... 18

Task 3.4: Dauerkultivierung von optimierten (Ko-)Kulturen ... 19

Task 3.5: Generierung von Nährsubstraten ... 19

Arbeitspaket 4: Dauertests mit synthetischen und realen Synthesegasen im Labor und Technikumsmaßstab ... 20

Task 4.1: Dauertests mit synthetischem Holzgas mit repräsentativen Teerkomponenten (Toluol, Naphthalin, Acenaphten) ... 20
Task 4.2: Dauertests mit partikelfreiem realem Holzgas aus Holzpellets mit unterschiedlichen Teergehalten ... 21
Task 4.3: Dauertests mit partikelhaltigem realem Holzgas aus kontaminierten Holzpellets mit unterschiedlichen Teergehalten ... 22
Arbeitspaket 5: Erstellen einer Mikroorganismen-Kulturenbank für CO-haltige Gase ... 22
Task 5.1: Dauerkultivierung, Ermittlung von Transferintervallen, Medienzusammensetzung ohne Verlust von Aktivität beim Einsatz unter Realbedingungen ... 22
Task 5.2: Anwendung anaerober Konservierungsmethoden auf reale Medien (d.h. Holzgas + Ascheslurry) und Tests der Aktivität der konservierten Mikroorganismen ... 22
Task 5.3: Transfer der Mikroorganismen in Standardmedien und Applikation anaerober Konservierungsmethoden in Verbindung mit Tests der Aktivität der konservierten Mikroorganismen beim erneuten Einsatz unter Realbedingungen ... 23
Arbeitspaket 6: Proof-of-Concept ... 23
Task 6.1: Modifikation der Vergasungsanlage ... 24
Task 6.2: Durchführung des Dauerversuchs ... 24
Arbeitspaket 7: Ökologische und wirtschaftliche Evaluierung des Anlagenkonzeptes ... 26
Task 7.1: Ökologische und wirtschaftliche Evaluierung ... 27
Task 7.2: Machbarkeitsstudie 1 MW Maßstab ... 31
Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ... 34
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ... 35
TCR-Technologie ... 35
Biologische Methanisierung ... 35
Nutzen und Verwendung der Ergebnisse ... 36
Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten ... 36
Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende ... 36
Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ... 36
Fortschritt bei anderen Stellen ... 37
Mitbewerber im Bereich Power to Gas ... 37
Veröffentlichungen der Ergebnisse ... 38
Abkürzungsverzeichnis ... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
Abbildungsverzeichnis ... 39
Tabellenverzeichnis ... 39
Formelverzeichnis ... 39

Zusammenfassung

Dieser Abschlussbericht stellt die wesentlichen Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt “Ash-to-Gas“ der Firma MicroPyros GmbH dar. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Projektpartner:

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik,
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr. Andreas Hornung
Institutsteil Fraunhofer UMSICHT,
Sulzbach-Rosenberg

ebenfalls ihre Teilberichte zu diesem Projekt veröffentlichen werden. Das gesamte Projekt wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit „Forschung und Entwicklung (FuE) zur Optimierung der energetischen Biomassenutzung“ im Zeitraum Dezember 2014 bis Mai 2018 gefördert und vom Projektträger Jülich (PtJ) sowie dem Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) administrativ und wissenschaftlich begleitet.

Das wesentliche Ziel des Forschungsvorhabens war es durch einen innovativen Prozess Methan aus holz- und halmgutartiger Biomasse auch Abfälle, wie z.B. Gärreste aus Biogasanlagen zu erzeugen. Hierfür wurden verschiedene Verfahren der thermischen und thermochemische Vergasung vom Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und dem Institutsteil Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg (TCR-Reaktor), mit der Technologie zur mikrobiologischen Methanisierung der Firma MicroPyros gekoppelt.

Die MicroPyros GmbH hatte sich bisher mit der „konventionellen“ biologischen Methanisierung im Rahmen des Power to Gas Konzepts beschäftigt. Mit der Nutzung einer alternativen Wasserstoffquelle in Form von Synthesegas wurde ein neuer Weg in der Geschichte der Firma und in der Verwertung des Synthesegases gegangen. In Abbildung 1 werden die möglichen Input- und Output-Ströme in den MicroPyros Booster gezeigt und ein besonderer Fokus auf das „AsH2Gas“-Projekt gelegt.

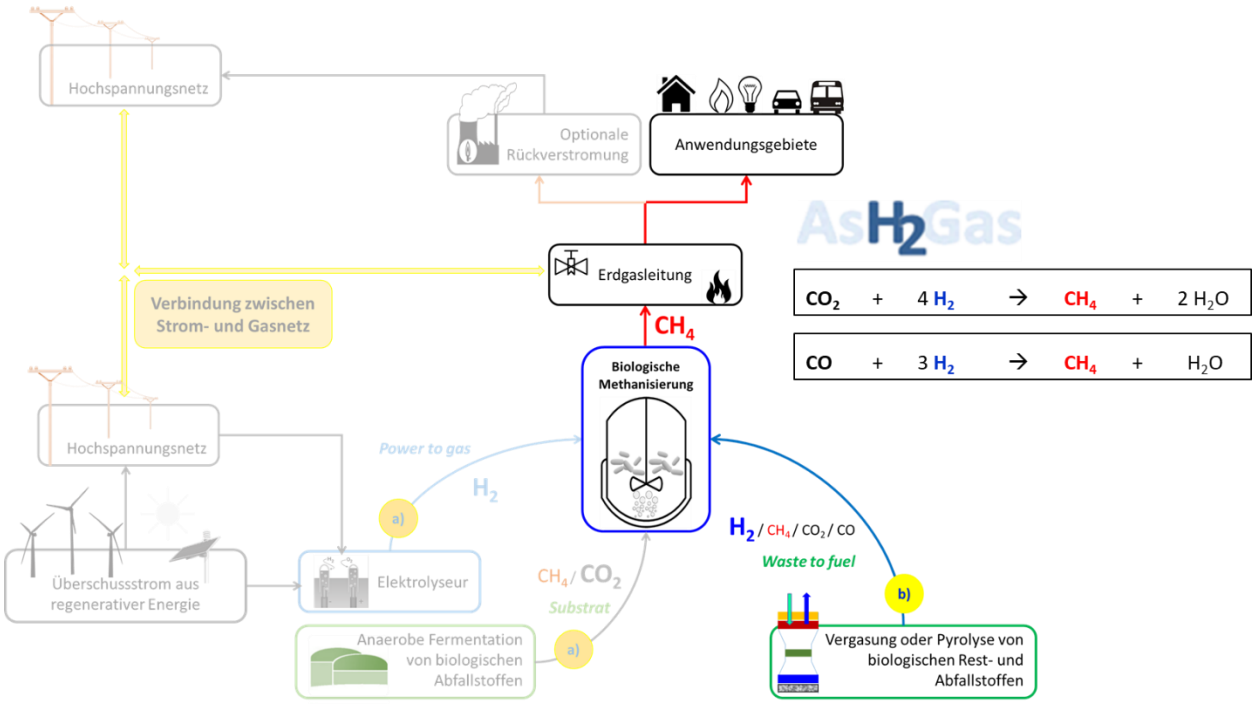

Abbildung 1: Portfolio der MicroPyros GmbH mit Ash-to-Gas (AsH2Gas)

Die größte Hürde auf dem Weg zum Proof-of-Concept des Projektes war die Verwertung des ungereinigten, erzeugten Synthesegases, da dieses neben den herkömmlich genutzten Feed-Gas-Bestandteilen, wie Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4), auch Kohlenmonoxid (CO), Teere und andere Begleitstoffe aus der Vergasung enthielt. Neben verfahrenstechnischen Problemen bei der Einbringung des noch heißen Gases in den Methanisierungsfermenter (Booster), war mikrobiologisch zu klären, ob die verwendeten thermophilen und hyperthermophilen methanogenen Archaeen/Bakterien mit den erschwerten Lebensbedingungen zurechtkommen würden. Es sollte zudem ergründet werden in wie weit CO, CO_2 und die anfallenden Teere von den Mikroorganismen für die Methanproduktion genutzt werden können.

Im Rahmen des Projektes fanden daher umfangreiche Labor-Untersuchungen mit verschiedenen in Frage kommenden Stämmen statt. Versuche mit synthetischem und realem Synthesegas führten zu optimierten Prozessbedingungen und einem speziell angepassten Mikroorganismenstamm, der im 16-tägigen Proof of Concept auf dem Gelände der SER in Straubing getestet wurde. Hierfür wurde der 110 L Fermenter (Booster) der Firma MicroPyros GmbH mit dem mobilen 2 kg TCR-Vergaser von Fraunhofer UMSICHT verbunden und insgesamt an 9 Tagen frisches TCR-Gas ins Booster-System eingebracht.

Es zeigte sich, dass die eingesetzten Mikroorganismen während des ganzen Dauerversuchs vital und lebensfähig waren und trotz der wechselnden Gaszusammensetzung keine gravierenden Auswirkungen auf die Methanisierung messbar waren. Die Begleitstoffe des TCR-Gases (Teere, Aromaten, höherwertige Kohlenwasserstoffe) bewirkten eine fortlaufende Verschmutzung des verwendeten Mineralmediums, zeigten aber keine negative Wirkung auf die Methanproduktion.

So konnte folgende Szenarien problemlos und ohne erneutes Beimpfen des Fermenters getestet werden:

- TCR-Gas mit und ohne aktiver Begasung
- Handbetrieb und Automatikbetrieb
- Temperatur- und Druckveränderungen
- Standzeit für mögliche Reparatur- und Instandhaltungsmaßnahmen
- Verschiedene Mischungsverhältnisse mit zusätzlichem H_2
- Unterschiedliche Zielmethangehalte

Die umfangreichen Vorarbeiten im Labor erwiesen sich als zielführend. Die Methanogenen waren in der Lage das TCR-Gas zu verstoffwechseln und Methan zu produzieren. Das Projekt konnte in diesem Punkt erfolgreich beendet werden.

Neben der Versorgung mit Synthesegas sollte auch geklärt werden, ob die ausreichende und effiziente Versorgung der Mikroorganismen mit den in Asche und Kokspartikeln enthaltenen Nährstoffen, wie z.B. Mineralien und Spurenelementen, möglich ist. Hierfür wurden verschiedene Aschen von EVT bereitgestellt und in wässrigen Gemischen (Slurries) den Medien der Mikroorganismen zugegeben.
Als weiteres Arbeitsziel sollten akkumulierte Schwermetalle und Schadstoffe aus den Aschen in der Biomasse festgestellt und bilanziert werden. Die Anreicherung der Referenzstoffe Blei und Chromat konnten nicht nachgewiesen werden, da die Mikroorganismen kein Wachstum in den präparierten Medien zeigten und somit die Konzentration in den Mikroorganismen unter der Nachweisgrenze für die Stoffe lagen.
Seitens der MicroPyros konnte die Nutzung der Mineralien aus den Aschen bisher nicht festgestellt werden. Es ist jedoch festzuhalten, dass dies aufgrund der Komplexität der Aufgabenstellung im Rahmen des Projektes nicht möglich war. Viele weitere Ansätze, wie beispielsweise die Verwendung von anderen Lösungsmitteln für das Mobilisieren der Mineralien in den Aschen, blieben unversucht.

In einer abschließenden Machbarkeitsstudie sollte für drei Standorte der wirtschaftlich rentable Einsatz dieses neuartigen Anlagenkonzeptes in der Größenordnung einer 1 MW-Anlage berechnet werden. Für die Firma MicroPyros stellt dieses innovative Konzept eine Erweiterung des Portfolios dar und dient der Vorbereitung für ein erstes Demonstrationsvorhaben. Dabei wurden unter anderem die Verfügbarkeit von biogenen Roh- und Reststoffen im Umfeld des jeweiligen Standortes, sowie die Flexibilität der Ausgangssubstrate berücksichtigt. Das gesteckte Ziel von 8 ct/kWh für die spezifischen Produktionskosten des Erdgassubstituts konnte in den meisten Szenarien eingehalten werden. Der Grundstein für die Realisierung erster Pilotprojekte ist mit erfolgreichem Abschluss des Projektes Ash-to-Gas seitens der MicroPyros gelegt.

Diese Studien beinhalten neben den rein wirtschaftlichen Berechnungen auch Abschätzungen zu Umweltpotentialen möglicher Anlagen in marktfähigen Größen. In Verbindung zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnten zudem mögliche CO_2-Vermeidungskosten errechnet werden. Als wesentlicher Bezugswert wurde dafür der Preis für fossiles Erdgas von Industriekunden angenommen. In sehr vielen Szenarien fällt die Ökobilanz, bezogen auf Treibhausgase, versauernde Emissionen, Staub sowie Primärenergiebedarf sehr gut aus. Allerdings ist immer der Einzelfall zu betrachten; so kann etwa die Staubemission bei einem staubreichen Gewinnungsprozess wie bei Miscanthus oder Stroh auch vergleichsweise hoch ausfallen. Der öffentlichkeitswirksamste Parameter, die eingesparten CO_2-Äquivalente, sind aber in jedem untersuchten Szenario sehr gut und liegen über 90 % Einsparung.

Kurzfassung der Aufgabenstellung

In dem vom Bundesministerium für Forschung und Energie geförderten Forschungsvorhaben (FKZ 03KB097A) „Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus der thermischen Vergasung von Biomasse mit Nährstoffen aus Vergasungsrückständen“ (Ash-to-Gas) sollte gezeigt werden, dass durch die Kopplung der thermischen Vergasung mit der mikrobiologischen Methanisierung Biomethan erzeugt werden kann.

Voraussetzungen für die Bearbeitung der Aufgabenstellung bei der MicroPyros GmbH

Die MicroPyros GmbH ist noch ein junges, aber sehr innovatives Unternehmen, das 2012 in Straubing gegründet wurde. Auf der Basis der Vorarbeiten von Prof. Dr. Robert Huber (Gesellschafter der MicroPyros GmbH) konnte MicroPyros in eigenen Arbeiten geeignete Mikroorganismen finden, welche das in Bio- und Klärgas enthaltene Kohlendioxid zusammen mit Wasserstoff im Temperaturbereich von 50 °C bis 110 °C zu Methan umzusetzen. Durch jahrelange Adaptierungs- und Kultivierungsversuche konnten bisher mehr als 70 verschiedene Mikroorganismenstämme gesammelt und konserviert werden. Die Firma ist somit in der Lage Mikroorganismen für die verschiedensten Einsatzfelder in Bezug auf Medienzusammensetzungen z.B. Gärreste und/oder Gasphasen bereit zu stellen.

Die Kernkompetenz der MicroPyros GmbH liegt in der biologischen Methanisierung als Bestandteil der Power to Gas Technologie. Zu diesem Zweck verfügt die MicroPyros GmbH über ein eigenes Labor mit geeigneter Ausrüstung für die Kultivierung und Untersuchung methanbildender Mikroorgansimen. Dazu gehören unter anderem:

- Inkubatoren (Volumina von 88 L – 240 L) für die Kultivierung der methanbildenden Mikroorganismen bei unterschiedlichen Temperaturen
- Autoklav als Grundlage für das sterile Arbeiten in biologischen Laboratorien
- Fluoreszenzmikroskop mit passenden Filtern für die Untersuchung der methanbildenden Mikroorganismen
- Gaschromatograph für die quantitative Erfassung von Gasen wie Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid
- Anaerobenkammer für Arbeiten unter Schutzgas

Zudem entstand während des Projektes „Technikumsphase“ (BayINVENT, IET-1212-0006) eine Methanisierungsanlage mit einem 110 l Fermenter. Diese Technikumsanlage (Booster) wurde zusammen mit dem Geschäftspartner Holzner Druckbehälter GmbH entwickelt und gebaut. Für den Proof of Concept des Projektes Ash-to-Gas wurde diese auf die speziellen Anforderungen für die Verwertung von TCR-Gas umgerüstet und am Standort Straubing betrieben.

Die Zusammenarbeit mit den erfahrenen Projektpartnern Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl (EVT) und Herrn Prof. Dr. Andreas Hornung (Institutsteil Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg) erwies sich als sehr konstruktiv und zielführend. So konnte das Projekt schließlich erfolgreich bearbeitet und beendet werden.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Untersuchungen im Projekt Ash-to-Gas wurden in sieben Arbeitspakete geteilt, der Zeitraum auf 36 Monate begrenzt. Durch zeitliche Verzögerungen und Umstrukturierungen während des Projektes, änderte sich der ursprüngliche Zeitplan mehrmals. Das Projekt wurde schließlich innerhalb von 41 1/2 Monaten (15.12.2014 bis 31.05.2018) realisiert.

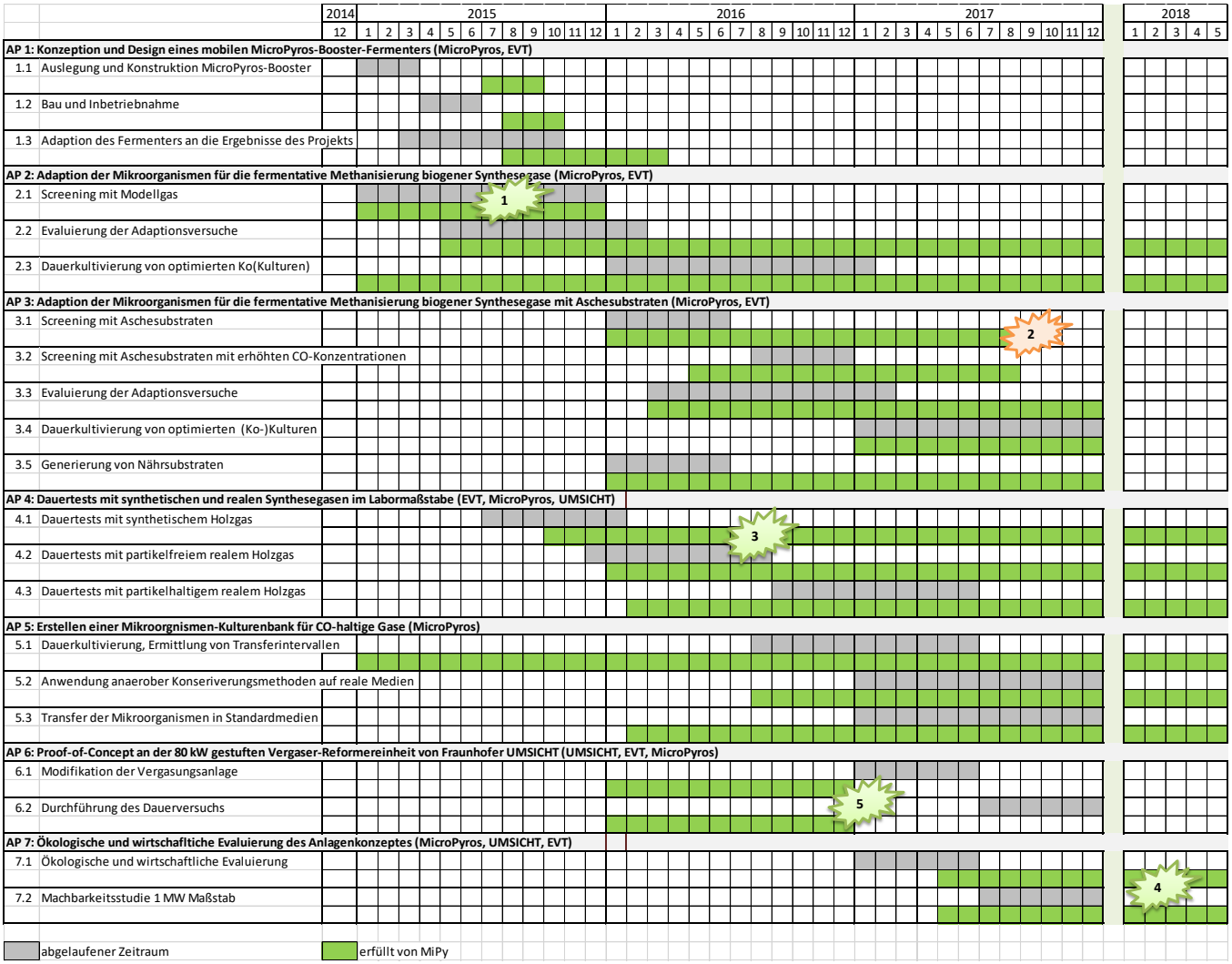

Abbildung 2: Zeitplan Ash-to-Gas geplant und durchgeführt

Die Abbildung 2 zeigt die geplanten Zeiteinheiten für die jeweiligen Arbeitspakete (grau) und die tatsächlich geleisteten Zeiten (grün). Die grün hinterlegten Sterne zeigen den Zeitpunkt der Erfüllung der Meilensteine an. Der Meilenstein 2, rot hinterlegt, konnte im Rahmen dieses Projekts nicht erfüllt werden.

Dieser Zeitplan ist auf die Arbeiten der MicroPyros abgestimmt. Die Erfüllung der Arbeitspakete durch die anderen Projektpartner wurde hier nicht berücksichtigt.

Wesentliche Unterschiede zur Antragsstellung

Aufgrund von umfangreichen Recherchen ergab sich in den ersten Monaten des Projektes, dass der mobile Fermenter für den Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl (EVT) weitaus komplexer und verfahrenstechnisch anspruchsvoller gestaltet werden müsste, als dies im Budget der Firma MicroPyros GmbH geplant war. Um das Projekt weiter voran zu bringen beschloss Herr Prof. Karl, Leiter des Lehrstuhls EVT, selbst einen Fermenter zu konstruieren, der den besonderen Anforderungen der

methanogenen, thermophilen Archaeen/Bakterien gerecht werden würde. Die Firma MicroPyros GmbH steuerte im Rahmen des veranschlagten Budgets Sonden, Pumpen usw. zu und verpflichtete sich bei der Planung und Konzeption des mobilen Fermenters zu helfen.

Der Proof of Concept fand auf dem Gelände der SER in Straubing statt und nicht wie geplant bei Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg. Somit konnte auch nicht die 80 kW gestufte Reformereinheit im Technikum genutzt werden. Stattdessen wurde der Booster der Firma MicroPyros GmbH (110 L Fermenter) mit einer mobilen 2 kg TCR-Einheit in Straubing verbunden. Durch diese Kombination ergab sich ein wesentlicher Unterschied in der Reinheit und Zusammensetzung des TCR-Gases. Denn die mobile TCR-Einheit verfügt generell nicht über eine zusätzliche Gasreinigung und die Wasserstoffkonzentration kann verfahrenstechnisch auch nicht weiter gesteigert werden, als sie durch die thermochemische Umwandlung des Substrates natürlich vorliegt.

Für das Projekt und in erster Linie für die Mikroorganismen bedeutete dies, dass sie mit weniger H_2 und mehr TCR-Gas Begleitstoffen zurechtkommen mussten. Somit konnte aber im Umkehrschluss bewiesen werden, dass die Methanisierung auch mit erheblich verschmutztem Gas und einer größeren Menge an Teerkomponenten zurechtkam.

Stand von Wissenschaft und Technik seit der Antragsstellung

Im Wesentlichen werden im Projekt Ash-to-Gas die (allotherme) Vergasung von Biomasse mit der biologischen Methanisierung verknüpft. Beide Technologien sind nicht neu und daher bis zu einem gewissen Grad ausgereift. Sie dienen aber auch in diesem Projekt als Grundlage für die ausgeführten Arbeiten.

Stand der Technik – Vergasung von Biomasse

Generell werden bei einer Vergasung feste oder auch flüssige Brennstoffe in v.a. gasförmige Brennstoffe überführt. Dies kann über verschiedenste Vergasungssysteme erfolgen, die sich vor allem hinsichtlich der folgenden Parameter unterscheiden:

- Art des Vergasungsmittels
- Art der Wärmebereitstellung
- Reaktortyp
- usw.

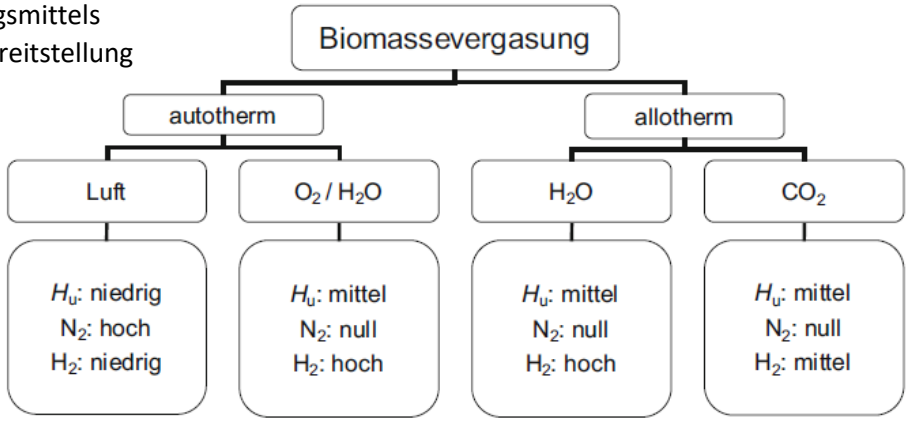

Abbildung 3: Übersicht über einige Vergasungssysteme für Biomasse unterteilt in verschiedene Ebene. Die erste Ebene charakterisiert die Art der Wärmebereitstellung: autotherm und allotherm. In den darunter folgenden Ebenen werden die verschiedenen Vergasungsmittel und die daraus resultierende Zusammensetzung der Produktgase beschrieben.

Aufgrund der Produktgaszusammensetzung sind vor allem allotherme Vergasungssysteme für die weitere Verarbeitung zu Kraftstoffen von Bedeutung. [1]

[1] Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren, 3. Auflage; Kaltschmitt, Hartmann, Hofbauer; Springer Vieweg 2016

Die allotherme Wasserdampfvergasung von biogenen Rest- und Rohstoffen

Die allotherme Wasserdampfvergasung ist das Vergasungsverfahren mit dem höchsten H_2/CO Verhältnis im Synthesegas[2]. Nachdem das stöchiometrische H_2/CO Verhältnis der CO-Methanisierung 3:1 beträgt, eignet sich die allotherme Wasserdampfvergasung wegen des hohen H_2/CO Verhältnisses im produzierten Synthesegas besser für die Methanisierung als andere Vergasungsverfahren[3]. Gleichzeitig liefert dieses Verfahren auch den höchsten CH_4 Anteil im Synthesegas, wodurch der nötige Umsatz im Methanisierungsreaktor niedriger ausfällt. Biomassen eignen sich besser als Kohle für die Vergasung in Wirbelschichten. Restkoks aus Biomasse zeigt mit 40 – 50 % eine deutlich höhere Porosität als Kohle, wodurch selbst bei den relativ niedrigeren Temperaturen von ca. 800 °C in der Wirbelschichtvergasung eine hohe Reaktivität vorliegt[4].

Verschiedene Pilotanlagen demonstrieren die allotherme Wasserdampfvergasung in Wirbelschichten im industriellen Maßstab. Bei der wohl bekanntesten Anlage handelt es sich um den Güssing-Vergaser. Dieser besteht aus zwei zirkulierenden Wirbelschichten, wodurch die Vergasung und Verbrennung getrennt stattfinden[5] [6]. Weiter Beispiele sind:

- Der Biomass Heatpipe-Reformer der Fa. Agnion[7] [8], mit dem sich auch die FAU Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik, Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl (Projektpartner) beschäftigt.
- Das Thermo-Katalytische-Reforming (TCR) des Forschungsinstituts Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg (Projektpartner)[9].
- Die gestufte Reformierung in der Pilotanlage „Blauer Turm“ in Herten[10] und das Projekt GoBiGas in Göteborg[11].

In allen Fällen führt die räumliche Trennung von Pyrolyse und Vergasung dazu, dass keine Verdünnung der Synthesegasbestandteile Kohlenmonoxid und Wasserstoff durch Luftstickstoff auftritt. Das Ziel aller Anlagen ist es letztendlich synthetische Gase und Treibstoffe herzustellen, die auf dem Energiemarkt fossile Brennstoffe langfristig ersetzten können.

Auch das Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung (ZSW, Dr. Jürgen Brellochs) befasst sich intensiv mit dem Thema der Vergasung. Mit Hilfe des Absorption Enhanced Reformings (AER-Verfahren: absorptionsunterstützte Wasserdampfreformierung) können biogene Reststoffe in ein wasserstoffreiches Produktgas umgewandelt werden. Aufgrund der Zusammensetzung des Produktgases eignet es sich zur Herstellung von Methan.[12]

---

[2] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2009

[3] T. Kienberger, T. Mühlberger, J. Lettner und J. Karl, „Methanation with an allothermal smart lab-scale gasification system,“ in *17th biomass conference*, Hamburg, 2009

[4] J. A. Ruiz, M. C. Juárez, M. Morales, P. Munoz und M. Mendivil, „Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.18,* pp. 174-183, 2013.

[5] H. Knoef, Handbook Biomass Gasification Second Edition, Enschede: BTG Biomass Technology Group BV, 2012

[6] H. e. a. Hofbauer, „Energiezentrale Güssing - Projektbericht im Rahmen der Programmlinie Energiesysteme der Zukunft,“ Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien, 2005.

[7] J. Karl, „Vorrichtung zur Vergasung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe.“. TU München, Lehrstuhl für thermische Kraftanlagen Patent EP1187892 B1, 2000

[8] https://www.evt.tf.fau.de/forschung/forschungsschwerpunkte/verbrennung_vergasung/heatpipe-reformer/; aufgerufen am 30. Mai 2018

[9] M. e. a. Franke, „Dezentrale Bioenergiekraftwerke mit kombinierter Biokohle-Erzeugung,“ in *Bioenergie-Handlungsoptionen im Umgang mit Grüngut und Bioabfall*, Bayreuth: ForumZ, 11.-12. Juni 2013

[10] T.-M. Sonntag, „Energie und Wasserstoff aus Biomasse – Die Gestufte Reformierung - Der Blaue Turm,“ *Aufbereitungs Technik 44 Nr. 9,* pp. 47-50, 2003

[11] I. Gunnarsson, *The GoBiGas Project - Efficient transfer of biomass to biofuels,* York: IEA Bioenergy EXCO66 meeting, 2010

[12] https://www.zsw-bw.de/projekt/regenerative-kraftstoffe/aer-gaserzeugung-aus-biomasse.html; aufgerufen am 30. Mai 2018

Darüber hinaus forscht auch das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (Fachgebiet Alternative Brennstoffe, Dr.-Ing. Ralph-Uwe Dietrich) im Bereich der Biomassevergasungs- und Syntheseprozesse für alternative Kraftstoffe. Hier wird vor allem die Konversion von Produktgas in flüssige Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese genannt (Power&Biomass-to-Liquid). [13, 14]

Am besten beschrieben ist das Verbundvorhaben Res2CNG - Innovative Erzeugung von SNG und CNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen (Förderkennzeichen BWB 15001 - BWB 15004) – der Kooperationspartner: DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT, Universität Stuttgart (Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik und Institut für Energiewirtschaft und rationelle Energieanwendung) und EIFER Europäisches Institut für Energieforschung EDF-KIT EWIV. Ziel des Projekts ist die experimentelle und theoretische Betrachtung der methanbasierten Kraftstofferzeugung aus biogenen Rest- und Abfallstoffen unter Einbindung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Der Fokus liegt hierbei auf einer möglichst vollständigen und effizienten Kohlenstoffausnutzung der Biomasse ($CO + CO_2$). Im Verlauf des Projekts werden verschiedene Szenarien, die sich hinsichtlich der eingesetzten Biomasse und die Entwicklung verschiedener Verfahren (z.B. Elektrolyse, Methanisierung, Vergasung) unterscheiden, untersucht. Allerdings werden nur katalytische Methanisierunsprozesse (Festbettkaskade, Dreiphasenmethanisierung, katalytische Wabenkörper) betrachtet. [15]

Zudem gibt es in Deutschland einige Forschungseinrichtungen und Unternehmen, die in den beiden Bereichen Vergasung und Power to Gas tätig sind bzw. eine Weiterverarbeitung des erzeugten Produktgases in SNG bereits im Blick haben. So nennt SteEnova als Einsatzmöglichkeit ihres Produktgases des OptiGas-Verfahrens beispielsweise explizit die Umwandlung in Erdgasersatz (SNG) oder synthetische Treibstoffe. [16] Das Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum (CUTEC) forscht neben der Wasserstoffherstellung und Methanisierung (Dr.-Ing. Andreas Lindermeir) auch im Bereich der Hochtemperaturprozesse, wozu auch die Vergasung zählt (Dr.-Ing. Stefan Vodegel).

International betrachtet gibt es gewiss noch etliche weitere Forschungseinrichtungen und Firmen, die sich mit dem Thema der Vergasung und anschließender Veredelung zu Methan befassen. Eine kleine Auswahl ist nachfolgend aufgelistet:

- Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) – Vergasung von Biomasse mit anschließender katalytischer Methanisierung [17]
- University of California – Thermochemical synthesis of fuels for storing thermal energy (katalytische Methanisierung) [18]
- University College London - autotherme Vergasung von Abfallstoffen mit O_2 und Wasserdampf im Wirbelschichtreaktor[19]
- Montanuniversität Loeben[20] – Kombination aus Elektrolyse und Vergasung

[13] http://www.dlr.de/tt/de/desktopdefault.aspx/tabid-7747/13220_read-33600/; aufgerufen am 30. Mai 2018
[14] http://elib.dlr.de/113377/1/20170629_Dietrich_Petroleum%20Engineering%20clean.pdf; aufgerufen am 30. Mai 2018
[15] http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/122141/bwb15001_4_veroeffentlichung.pdf?command=downloadContent&filename=bwb15001_4_veroeffentlichung.pdf&FIS=203; aufgerufen am 30. Mai 2018
[16] http://www.steenova.eu/de/home/produkte/optigas/; aufgerufen am 30. Mai 2018
[17] Green Gas Roadmap, ECN und Groen Gas Nederland, Juli 2014
[18] http://www.freepatentsonline.com/8480923.html; aufgerufen am 6. Juni 2018
[19] Production of BioSNG from waste via plasma assisted gasification; Materazzi M.; 4th Methanation and 2nd generation Biofuels Workshop 24-25 May 2018 Nuremberg, GERMANY
[20] Combined Power-to-Gas and biomass gasification integrated to a steel plant; Lehner M., et al.; 4th Methanation and 2nd generation Biofuels Workshop 24-25 May 2018 Nuremberg, GERMANY

Stand der Technik – Biologische Methanisierung

Power to Gas

Das bekannteste System wurde von Prof. Sterner als „Power to Gas“ skizziert[21]. Mittels erneuerbarem, überschüssigem Strom wird Wasser durch Elektrolyse zu Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Wasserstoff kann als Rohstoff und Energieträger lediglich vor Ort oder, unter erheblichen Energieverlusten, weiter entfernt eingesetzt werden. Eine Einspeisung in Erdgasnetz ist je nach Standort problematisch, da teilweise Einspeisegrenzen von maximal 2% Wasserstoff vorgegeben werden. Eine Konversion von Wasserstoff in eine speicherbare Form ist daher sinnvoll. Methanisierung ist die Konversion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid in Methan. Methan kann ohne weitere Einschränkungen in das Erdgasnetz eingespeist werden und dient so als Speicherquelle für überschüssigen Strom.

Methanisierung

Methanisierung selbst kann über zwei Prozesswege durchgeführt werden: biologisch (z.B. durch den MicroPyros – Booster) und chemisch (über den Sabatier-Prozess). Tabelle 1 zeigt die Unterschiede dieser beiden Prozesse für die CO_2 Methanisierung. Die mikrobiologische Konversion zu Methan ist der chemischen Konversion in (fast) allen Belangen deutlich überlegen.

Tabelle 1: Vergleich chemische- mikrobielle Konversion von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan[22]

Methanisierung	**Sabatier-Prozess**	**Methanogene Archaeen**
Katalysator	Metalle / -dotierte Träger (Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Re)	Biologische Katalyse
Prozessbedingungen	200-600°C, 1-8 bar	20 – 95 °C, Normal- und Überdruck
Konversion CO_2	85 – 90%	Bis 100 %
Vergleich der Prozesse	Vergiftung des Katalysators durch Schwefelverbindungen und Siloxane Hochpreisige Katalysatoren Geringe Lebenszeit Erhebliche Störung durch Sauerstoff	Keine Störung durch Schadgase wie H_2S, NH_3 Kostengünstige Biokatalysatoren Kontinuierlicher Betrieb möglich Auch hier Störungen durch Sauerstoff

Biologische Prozesse laufen in der Regel 100.000 bis 1.000.000-mal schneller als rein chemische Prozesse ab.

Methanbildende Mikroorganismen

Methanogene produzieren aus einer Kohlenstoffquelle und Wasserstoff Methan. Sehr viele dieser Mikroorganismen sind in der Lage, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid[23] zu methanisieren. Kohlenmonoxid kann nicht nur als Kohlenstoffquelle genutzt werden, auch die sogenannte Wassergas-

[21] M. Sterner und M. Specht, „Erneuerbares Methan,“ *Solarzeitalter 1,* pp. 51 - 58, 2010.
[22] Patent DE102012221286 A1; www.dvgw-forschung.de; F. Graf, A. Krajete, . Schmack; Abschlussbericht Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten, Oktober 2014
[23] E. C. Bugante und et. al, „Methane production from hydrogen and carbon dioxide and monoxide in a column bioreactor of thermophilic methanogens by gas recirculation,“ *Journal of fermentation and bioengineering,* pp. 419 - 421, 1989 67(6)

Shift-Reaktion kann von den (hyper)thermophilen Mikroorganismen genutzt werden, um Wasserstoff zu erzeugen[23] [24].

Methanogene (d.h. methanbildende Mikroorganismen) leben in einer Vielzahl von Biotopen und unter teilweise extremen Bedingungen. Natürliche Vorkommen sind z.B. in den Verdauungssystemen von Termiten[25] und Säugetieren[26], in Reisfeldern[27] oder in marinen vulkanischen Gebieten, z.B. Black Smokern in der Tiefsee[28].

Kommerzielle Anwendung finden diese Mikroorganismen vor allem in der Vergärung von bio- und anthropogenen Roh- und Reststoffen, z.B. in Bio- und Klärgasanlagen, oder Abfallvergärungsanlagen. Die hier eingesetzten Mikroorganismen verwerten am Ende der Nutzungskaskade des Abbaus von Biomasse vor allem kurzkettige Fettsäuren, Kohlendioxid und Wasserstoff zur Produktion von Methan.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Firma MicroPyros GmbH arbeitet seit der Gründung 2012 mit vielen verschiedenen Instituten, Hochschulen, Universitäten und Förderbehörden zusammen. Im Projekt Ash-to-Gas wurde vor allem mit den Projektpartnern EVT und Fraunhofer UMSICHT und dem Geschäftspartner Holzner Druckbehälter kooperiert.

Im Laufe des Projektes wurden von der MicroPyros GmbH zwei Masterarbeiten in Zusammenarbeit mit der Hochschule Augsburg und der TUM, Campus Straubing, betreut.

Das Projekt wurde aktiv beim Forschungskolloquium Bioenergie in Straubing (Februar 2015) und der 6. Statuskonferenz Bioenergie in Leipzig (November 2015) vorgestellt.

Im Rahmen der Firmenvorstellung wurde Ash-to-Gas bei folgenden Veranstaltungen kurz erklärt:

- Bundesarbeitsgemeinschaft (BAG) Energie von Bündnis 90 / Die Grünen; 17.02.18; Kassel
- egrid; 01.02.18; Kempten
- Vortrag im Master Energietechnik, Hochschule Kempten; 13.06.18
- Vorstellung der Power to Mobility Anlage in Peißenberg; 26.04.18
- VKU Start-Up-Night; 11.09.18; Bundeswirtschaftsministerium Berlin
- Tagung Gasfahrzeuge; 25.10.17
- Club der Landwirte e. V.; 09.11.17
- Fachverband Biogas; Ende 2017
- Biogasstammtisch; 08.05.18; Pocking

[24] M. Gerhardt und et. al, „Bacterial CO utilization with H2 production by the strictly anaerobic lithoautotrophic thermophilic bacterium Carboxydothermus hydrogenus DSM 6008 isolated from a hot swamp," *FEMS microbiology letters,* pp. 267-271, 1991 - 83(3)

[25] J. R. Leadbetter, L. D. Crosby und J. A. Breznak, „*Methanobrevibacter filifornis sp. nov*., a filamentous methanogen from termite hindguts," *Archives of microbiology,* pp. 287 - 292, 1998 - 169(4)

[26] B. Morvan und et. al, „Quantitative determination of H2-utilizing acetogenic and sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea from digestive tract of different mammals," *Current microbiology,* pp. 129-133, 1996 - 32(3)

[27] S. Sakai und et. al, „*Methanocella arvoryzae so. nov*., a hudrogenotrophic methanogen isolated from rice field soil," *Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology,* pp. 2918 - 2923, 2010 - 60(12)

[28] R. Huber und et. al, „*Methanopyrus kandleri, gen. and sp. nov*. represents a novel group of hyperthermophilic methanogens, growing at 110°C," *Archives of Microbiology,* pp. 239-247, 1991 - 156(4).

Detaillierte Ergebnisse

Ergebnisse und Ziele nach Arbeitspaketen

In diesem Abschnitt werden die im Antrag festgelegten Ziele und die Ergebnisse nach Arbeitspaketen gegliedert ausführlich dargestellt.

Änderungen zum Projektantrag

(1) Für das Arbeitspaket 1 war geplant, dass die Firma MicroPyros GmbH einen **mobilen Methanisierungs-Fermenter** für den Einsatz im Labormaßstab an einer vorhandenen Kleinvergaseranlage am EVT konzipiert und konstruiert.

→ **EVT hat den Bau des mobilen Methanisierungs-Fermenters übernommen (siehe AP 1)**

(2) Darüber hinaus sollte ein MicroPyros-Booster (ausgelegt für einen Synthesegasstrom von 1 Nm^3/h) für einen **Langzeittest (Proof-of-Concept)** an der 80 kW gestuften Vergaser-Reformereinheit **bei Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg** zur Verfügung gestellt werden. Die Auslegung des Boosters sollte gezielt für einen späteren Dauerbetrieb an den Versuchsanlagen der Projektpartner erfolgen.

→ **Der PoC fand in Straubing mit dem TCR-2 von Fraunhofer UMSICHT (siehe AP 6) statt**

(3) Es war zudem vorgesehen, die **Fütterung** wahlweise **mit einem extern vorgemischten Asche-Slurry oder durch den Eintrag von Asche- und Kokspartikeln aus dem Vergaser** zu ermöglichen.

→ **Die Verwertung von Asche-Medien war nicht erfolgreich (siehe AP 3)**

Arbeitspaket 1: Konzeption und Design eines mobilen MicroPyros-Booster-Fermenters

In diesem Abschnitt sollte nach umfangreichen Recherchen ein mobiler Fermenter für den Einsatz am EVT konzeptioniert und gebaut werden.

Task 1.1: Auslegung und Konstruktion MicroPyros-Booster-Fermenter – Erklärung zur Änderung (1)

Den eigentlichen Arbeiten im Labor gingen intensive Recherchen in Bezug auf die Wahl der geeigneten Mikroorganismen, die Risikobewertung der Versuche (Sicherheitsdokumente), den Aufbau der erforderlichen Laborinfrastruktur (z.B. Installation einer Begasungsstation für die Begasung mit CO, CO_2, H_2 und später auch TCR-Gas), die Bestellung von Gasgemischen für die Laborversuche (CO einzeln und ein Gemisch: $CO/H_2/CH_4/CO_2$ mit 20 % CO – später synthetisches Vergasergas genannt), sowie weitere organisatorische Maßnahmen voraus.

Zeitgleich wurden mit den Kooperationspartnern die Prozessparameter für die Konzeption des Laborfermenters geklärt und ein Lasten- und Pflichtenheft erstellt.

Für die endgültige Konzeption des mobilen Labor-Fermenters wurden die Ergebnisse aus dem Grobscreening der Mikroorganismen auf die CO-haltigen Gase (Arbeitspaket 2) abgewartet. Erst damit war es möglich, die benötigte Technik für den Fermenter zu bestimmen. Es stellte sich heraus, dass vor allem strikt anaerobe Mikroorganismen mit CO-haltigem Gas lebensfähig waren. Für die Kultivierung dieser Mikroorganismen können nur geschlossene, druckdichte Behälter (bestenfalls bis 4 $bar_Ü$) verwendet werden. Dieses Fermentersystem stellte sich als weitaus komplexer heraus, als dies ursprünglich von MicroPyros geplant war und überstieg die verfügbaren finanziellen Mittel um Einiges.

Diese Problematik wurde beim 1. Projekttreffen in Nürnberg am Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT) diskutiert. Prof. Karl vom EVT hat sich kurzentschlossen dazu bereit erklärt, den Bau des Rührfermenters zu übernehmen und dadurch mehr als bisher vorgesehen zu diesem Arbeitspaket beizutragen. MicroPyros verpflichtete sich daraufhin Sensoren, Pumpen, Einbauten usw. bis zu einem Wert von 4.500,- EUR (eingeplantes Budget) zu bezahlen und bei der Planung und Konzeption des Fermenters eng mit EVT zusammenzuarbeiten.

EVT hat für einen Technologievergleich zudem einen zweiten Laborfermenter (Rieselbettfermenter) geplant. MicroPyros hat auch hier bei der Planung und der Wahl der Mikroorganismen zugearbeitet.

Anfang des Jahres 2016 wurden Bewuchsflächentestes für EVT durchgeführt. Durch diese Tests sollte herausgefunden werden, welche Mikroorganismenkultur sich auf welcher Bewuchsfläche im Fermenter am besten ansiedeln ließe. Das Screening auf die zur Prüfung bereitgestellten Bewuchsflächen viel negativ aus. Während der Dauer des Versuches haben sich keine erkennbaren Mengen der Mikroorganismen auf den Oberflächen festgesetzt.

Task 1.2: Bau und Inbetriebnahme

Der Bau und die Inbetriebnahme der beiden geplanten Fermenter fanden bei EVT in Nürnberg statt. MicroPyros hat ergänzend zugearbeitet und versucht Hilfestellungen zu geben.

Für die Inbetriebnahme und den späteren Betrieb der Fermenter wurden zwei Mitarbeiter von EVT im Labor der MicroPyros in Straubing eingelernt. Ebenso wurden Laborausstattung, der Kauf eines Fluoreszenzmikroskops, die Beschaffung der Mineralien für die Medien usw. besprochen und angeleitet. Es fand ein wesentlicher Wissenstransfer von Seiten der MicroPyros an den Lehrstuhl EVT statt.

MicroPyros hat EVT über die gesamte Projektlaufzeit mit frischen Mikroorganismenkulturen aus der eigenen Mikroorganismen-Kulturenbank sowie bestellten Mikroorganismen der Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen[29] (DSMZ) beliefert und war bei den ersten Beimpfungen des Fermenters in Nürnberg maßgeblich beteiligt.

Task 1.3: Adaption des Fermenters an die Ergebnisse des Projekts

Die Adaption der Fermenter an die laufenden Ergebnisse des Projekts fand über einen regen Emailverkehr, bedarfsmäßige Treffen und die Projekttreffen mit allen Kooperationspartnern statt. Die Rückfragen der Partner wurden stets in firmeninternen Besprechungen diskutiert und (unter Berücksichtigung der Geheimhaltung) beantwortet. Mit fortschreitendem Projektstand war die Unterstützung von EVT durch die MicroPyros immer seltener notwendig.

[29] *https://www.dsmz.de/*

Arbeitspaket 2: Adaption der Mikroorganismen für die fermentative Methanisierung biogener Synthesegase

In diesem Arbeitspaket sollten durch umfangreiche Laborversuche die optimalen Mikroorganismen für den späteren Einsatz im Proof-of-Concept gefunden werden.

Task 2.1: Screening mit Modellgas

Grobscreening

Durch die umfangreiche Recherche aus Task 1.1 und den Vorarbeiten der Firma MicroPyros GmbH standen für das „Grobscreening“ mehr als 70 verschiedene Mikroorganismenkulturen, darunter gekaufte thermophile und hyperthermophile Reinkulturen, aber auch aus der Natur isolierte methanogene Mikroorganismen (z.B. aus heißen Quellen oder Klär- und Biogasanlagen) zur Verfügung.

Vorversuche mit 100 Vol-% CO in der Gasphase haben ergeben, dass viele der verwendeten methanogenen Mikroorganismen CO zwar tolerieren, aber nicht als alleinige Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen können.

Um die Wachstumsbedingungen der Kulturen und die Methanproduktion verbessern zu können, mussten ausgiebige Versuchsreihen (mit Mehrfachansätzen zur besseren Validierung der Ergebnisse) durchgeführt werden. Dabei wurden die Mikroorganismen zuerst mit einem synthetischen, sauberen, CO-haltigen Gasgemisch und erprobten Substraten aus den Vorarbeiten der MicroPyros versorgt. Die Gaszusammensetzung wurde im ersten Projekttreffen mit den Kooperationspartnern, angelehnt an die realen Synthesegase mit 10 Vol-% CH_4, 20 Vol-% CO_2, 20 Vol-% CO, 50 Vol-% H_2, festgelegt. Im Vordergrund der ersten Bewertung stand die CO-Verträglichkeit der Mikroorganismen.

Die Versuche haben ergeben, dass die meisten getesteten methanogenen Mikroorganismen in Gegenwart von 20 Vol-% CO gleich gut oder sogar noch besser als in der Vergleichsprobe mit 80 Vol-% H_2 und 20 Vol-% CO_2 wachsen können. Nur einige wenige Mikroorganismen zeigten schlechteres oder gar kein Wachstum. Aufgrund der guten Ergebnisse wurde auf ein weiteres Screening mit 10 Vol-% CO verzichtet.

Feinscreening

Mit den gewonnenen Erkenntnissen und den vorselektierten Mikroorganismen wurde ein abschließendes „Feinscreening“ durchgeführt und die vielversprechendsten Kulturen nochmals miteinander verglichen. Hier lag das Hauptaugenmerk auf der CO-Verstoffwechselung, weiter im Temperaturbereich, der Vitalität und Teilungsfähigkeit und natürlich auf der Methanbildungsrate der Mikroorganismen.

Ko-Kulturen

Zusätzlich zu diesem Projekt wurden in einer parallel laufenden Doktorarbeit von Matthias Kohlmayer[30] Ko-Kulturen mit CO-verstoffwechselnden Mikroorganismen untersucht. Diese sollten die Gesamtausbeute an Methan steigern und die „Gasqualität“ erhöhen. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit wurden noch nicht endgültig veröffentlicht.

[30] https://www.biorxiv.org/content/early/2018/05/20/326561

Task 2.2: Evaluierung der Adaptionsversuche

Die Ergebnisse der adaptierten Mikroorganismen wurden immer wieder auf die in Task 2.1 festgelegten Kriterien bewertet und die adaptierten Mikroorganismen für weitere Untersuchungen genutzt. Schließlich konnte mit einigen wenigen Kulturen und Mischungen in Task 2.3 weitergearbeitet werden.

Task 2.3: Dauerkultivierung von optimierten (Ko)Kulturen

Es erfolgte eine Dauerkultivierung der optimierten Kulturen, die aus dem Grob- und Detailscreening hervorgingen, unter realitätsnahen Bedingungen. Diese Dauerkultivierung führte einerseits zu einem Langzeit-Monitoring der Mikroorganismen und zum anderen wurde dadurch ein Grundstock an stets verfügbaren Mikroorganismen für die Versuche im Technikumsmaßstab sichergestellt.

Meilenstein 1

Wie bereits erwähnt, konnte der erste Meilenstein „Organismen überleben für 72 h bei Fütterung mit CO-haltigem Synthesegas“ von Seiten der MicroPyros erfüllt werden. Die Kultivierung mit einer 20 Vol-% CO-haltigen Gasphase konnte mehrfach über mehr als 72 h gezeigt werden.

Arbeitspaket 3: Adaption der Mikroorganismen für die fermentative Methanisierung biogener Synthesegase mit Aschesubtraten

Arbeitspaket 3 beschäftigte sich mit der Bereitstellung von Nährstoffen für die Mikroorganismen aus den durch Vergasung/Verbrennung anfallenden Aschen. Aufgrund der feinen und porösen Struktur der Asche- und Kokspartikel wurde davon ausgegangen, dass die darin enthaltenen Nährstoffe, insbesondere die enthaltenen Stickstoff-, Schwefel- und Phosphorverbindungen für die Mikroorganismen hochverfügbar sind. Die Nährstoffversorgung sollte mit Asche- und Koks-Slurries einfach und effizient realisiert werden und schließlich den Einsatz von Mineralien in den Medien ersetzten.

Task 3.1: Screening mit Aschesubstraten

Es wurde versucht die 12 besten Mikroorganismen aus Arbeitspaket 2 von synthetischen Medien oder auch Gärresten auf Nährmedien aus den Rückständen von Verbrennung und/oder Vergasung zu adaptiert.

Die Versuche umfassten folgende Ansätze:

- 3 verschiedene Temperaturen
- 42 verschiedene Medien
- 5 verschiedene Gasphasen
- 5 verschiedene Asche und Eluat-Konzentrationen

Task 3.2: Screening mit Aschesubstraten mit erhöhten CO-Konzentrationen

Das Screening mit Aschesubstraten mit erhöhten CO-Konzentrationen fand analog der Versuche von Task 3.1 statt.

Task 3.3: Evaluierung der Adaptionsversuche

Das Hauptaugenmerk bei der Evaluierung der Adaptionsversuche von Task 3.1 und Task 3.2 lag auf der Überlebensrate der Mikroorganismen, dem Aufbau von Biomasse sowie der Methanausbeute.

Die Mikroorganismen sollten daraufhin klassifiziert und die vielversprechendsten unter ihnen für die folgenden Dauertests ausgewählt werden. Ziel wäre es auch gewesen, eine maximal mögliche Substitutionsrate des Nährmediums durch Asche für jeden Stamm an Mikroorganismen zu ermittelt. Die Analysen hierzu ergaben keine wesentlichen Veränderungen an der Mineralienkonzentration. Oftmals lagen die einzelnen Bestandteile leider auch unter der Nachweisgrenze des Tests.

Die Evaluierung der Adaptionsversuche ergab, dass sich bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 der Asche-Eluate und dem ursprünglich verwendeten Mineralmedium keine negativen Auswirkungen auf die Mikroorganismen gezeigt haben. Ein späterer Kontrollversuch mit nur der Hälfte der Mineralien im ursprünglichen Medium zeigte aber genau das gleiche Ergebnis. Deshalb kann nur von einer Akzeptanz, aber nicht von der Verwertung der Mineralien aus den Aschen gesprochen werden.

Wachstumsversuche mit 100 % Eluat anstatt des Mineralmediums hatten gravierende Folgen. Nur sehr wenige Mikroorganismen konnten auf den Eluaten kultiviert werden. Nach mehr als 3 Transferstufen waren alle Mikroorganismen lysiert. Eine Wiederholung der Versuche glückte nicht.

Eine weitere Variation der Versuche wurde mit der direkten Zugabe der Aschen ins Mineralmedium versucht. Anfangs zeigten die Mikroorganismen leichtes Wachstum, mit zunehmender Transferstufe konnten aber immer mehr Schäden an den Zellwänden festgestellt werden. Schließlich lysierten alle noch verbliebenen Mikroorganismen.

Versuche mit Blei-kontaminierten Eluaten

Zusätzlich sollten die Auswirkungen von verschiedenen Konzentrationen an Schwermetallen (exemplarisch Blei und Chromat) in den zur Verfügung gestellten Rückständen untersucht werden. Es sollte hierbei untersucht werden, ob sich Schwermetalle in den Mikroorgansimen anreichern und welchen Einfluss diese mögliche Aufkonzentrierung auf die Lebensdauer hat.

Auch die Versuche mit denen von EVT hergestellten Eluaten (100:1, 100:2 und 100:3 an Medium zu Bleikonzentration) waren nicht erfolgreich. Die Methanogenen zeigten weder gutes Wachstum noch Vitalität, so dass nach dem dritten Transfer alle Versuche abgebrochen wurden.

Task 3.4: Dauerkultivierung von optimierten (Ko-)Kulturen

Durch die Dauerkultivierung der optimierten Kulturen sollten realitätsnahe Bedingungen nachgestellt und ein Grundstock an stets verfügbaren Mikroorganismen für die Inokulation der Labor- und Technikumsversuche sichergestellt werden. Die schlechten Ergebnisse der Adaptionsversuche machten eine Dauerkultivierung langfristig nicht möglich. Es wurde versucht mit schnellen Transfers die Mikroorganismen am Leben zu erhalten und trotz der schlechten Bedingungen eine Adaption zu erzielen. Dieser Versuch ist leider bei allen Versuchsansätzen fehlgeschlagen.

Task 3.5: Generierung von Nährsubstraten

Am EVT wurden für die Ascheversuche in der existierenden Technikumsanlagen Filteraschen aus der Vergasung- und Verbrennung von Holz, Heu und Straßenbegleitgrün generiert.

Die Rückstände wurden gesammelt, analysiert, klassifiziert und anschließend MicroPyros für die Laborversuche übergeben. Das besondere Augenmerk lag hierbei auf den Konzentrationen von Schwermetallen und anderen Mineralien in den verschiedenen Vergasungs- und Verbrennungsrückständen, die als Nährstoffe für die Mikroorganismen geeignet sein könnten. Durch Elementaranalysen konnte die jeweilige Zusammensetzung der Aschen herausgefunden werden.

(Hiermit hat sich der Projektpartner EVT eingehend beschäftigt. Nähre Informationen werden sicherlich im Endbericht des Lehrstuhls zu lesen sein.)

Schließlich wurden folgende Aschen für die Herstellung von Eluaten und als direktes Agens zu den Mineralmedien verwendet:

- Fröling Flugasche Holzpellets
- LAPIS Flugasche Holzpellets
- Verbrennungs-Asche Holz
- Verbrennungs-Asche Straßenbegleitgrün
- Verbrennungs-Asche Heu
- Vergasungs-Asche Heupellets
- Vergasungs-Asche Holzpellets
- 3 unterschiedlich stark mit Blei kontaminierte Vergasungs-Aschen aus Heupellets

Die mit Blei kontaminierten Eluate wurden von EVT mit den Konzentrationen 100:1, 100:2 und 100:3 zur Verfügung gestellt.
Auf die mit Chromat kontaminierten Aschen wurde aufgrund der generell schlechten Ergebnisse verzichtet.

Herstellung der Eluate

Es wurde 1 g der jeweiligen Asche mit 1 L Wasser vermengt. Nach 3 Stunden gerührter Temperierung bei 60 °C wurde das Gemisch abfiltriert. Dieses Eluat wurde für die späteren Versuche verwendet.

Meilenstein 2

Der 2. Meilenstein: „Organismen setzen Asche um“ konnte nicht erfüllt werden. Während der Projektlaufzeit konnte kein ökonomisch und ökologisch optimaler Mix aus Nährstoffsubstraten und Vergasungs- und/oder Verbrennungsrückständen für die kommerzielle Umsetzung erstellt werden.

Arbeitspaket 4: Dauertests mit synthetischen und realen Synthesegasen im Labor und Technikumsmaßstab

Für die Dauertests der Mikroorganismen wurden verschiedene synthetische Gasgemische bestellt oder selbst gemischt, Gasproben bei EVT und UMSICHT entnommen und schließlich ein Vorversuch (Feldversuch) am Standort der MicroPyros GmbH in Straubing mit dem TCR-Reaktor von Fraunhofer UMSICHT durchgeführt.

Parallel zu den Labortests der MicroPyros wurden am Standort der Vergaseranlage an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Dauertests (je ca. 150 h) mit den selbst gebauten Fermentern durchgeführt. (Diese Ergebnisse sind dem Teilbericht von EVT zu entnehmen.)

Task 4.1: Dauertests mit synthetischem Holzgas mit repräsentativen Teerkomponenten (Toluol, Naphthalin, Acenaphten)

Dauertests mit synthetischen Gasen

In einem Dauerkultivierungsversuch wurden, seit der Anschaffung der synthetischen Gase (H_2, CO_2, CO, CH_4 und Mischungen aus CO und anderen Gasen) Mikroorganismenkulturen mit diesen Gasphasen adaptiert und kultiviert. Es wurden ihre Lebensfähigkeit, die Methanproduktion, ihr Wachstum und die Optimierung der Kultivierungsmethoden überprüft. Mit diesem Versuch konnte der Einsatz eines

„sauberen“ TCR-Gases über 3 Jahre hinweg simuliert und die Adaption der Mikroorganismen immer weiter vorangetrieben werden.

Versuche mit repräsentativen Teerkomponenten

Dieser Versuch hatte zum Ziel die Verträglichkeit der Mikroorganismen aus dem Arbeitspaket 2 auf einzelne Kohlenwasserstoffe zu testen. Hierfür wurden Aceton, Isopropanol, Toluol und der Inhalt einer Waschflasche (Vergaser EVT) verwendet.

Bei einem reinen Verträglichkeitstest konnte bis ca. 5 % der Lösungsmittel im Nährmedium der Mikroorganismen anfänglich Wachstum festgestellt werden. Mit voranschreitender Kultivierungszeit wurde die Vitalität der Methanogenen immer schlechter, bis sie schließlich nach einem Tag lysierten.

Um den Bedingungen im Methanisierungsfermenter, der mit Vergasergas gespeist wird, näher zu kommen, wurde der Inhalt einer Waschflasche (hier wurde Vergasergas mehrere Stunden durch VE-Wasser geleitet) getestet. Mit dem VE-Wasser aus der Waschflasche wurde ein Nährmedium hergestellt und Mikroorganismen darin kultiviert. Es gelang die Mikroorganismen über 5 Transferstufen problemlos in dem angereicherten Medium zu inkubieren. Aufgrund dessen konnte davon ausgegangen werden, dass die Mikroorganismen unter diesen Bedingungen dauerhaft kultiviert werden können und Versuche mit realen, verschmutzten Gasen möglich sind.

Task 4.2: Dauertests mit partikelfreiem realem Holzgas aus Holzpellets mit unterschiedlichen Teergehalten

Für Laborversuche mit realem Vergasergas musste dieses bei den Projektpartnern erst abgefüllt werden. Hierfür wurden vorbereitete Kultivierungsgefäße mit dem Gas beaufschlagt.

Es zeigte sich bereits während weniger Transferstufen, dass sich das Gas von Fraunhofer UMSICHT besser für die Kultivierung der Mikroorganismen von MicroPyros eignen würde. Die Gase der Projektpartner unterschieden sich wesentlich in ihrer Gaszusammensetzung, dem Reinheitsgrad und den Gas-Begleitstoffen wie z.B. Teeren und Aromaten.
Es wurde nach einer Möglichkeit gesucht das Gas (unter Druck) zu speichern. Dies war notwendig, um weitere Adaptionsversuche für den späteren Proof-of-Concept durchführen zu können. Da eine Apparatur für das Abfüllen und Speichern CO-haltiger, explosiver und brennbarer Gases zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung stand, entschieden sich die Projektpartner UMSICHT und MicroPyros einen Feldversuch (Feldversuch 15.02.-25.02.2016) in Straubing durchzuführen.

Hierfür wurde (wie im späteren Proof-of-Concept) der 2 kg TCR-Reaktor von UMSICHT mit dem MicroPyros Booster (Technikumsanlage) in Straubing gekoppelt und ein erster Dauerversuch unter realen Bedingungen durchgeführt.

Eckdaten zum Feldversuch:

- Vergaster Einsatzstoff im 2 kg TCR-Reaktor: Pellets aus Biogasanlage 80 % Maissilage und 20 % Gülle
- bis zu 2 m³ TCR-Gas Einspeisung in den Booster mit einer Befüllung des TCR-Reaktors (2 kg Einsatzstoff) möglich

Erreichte Ziele des Feldversuchs:

- Animpfen des Reaktors mit Mikroorganismen
- Wechsel von Biogas/H_2-Mischung zu reinem TCR-Gas im Booster (Technikumsreaktor)
- Verwertung des H_2, Toleranz des CO im TCR-Gas, Methanproduktion messbar
- Standzeiten bis zu 24 h mit erneutem Anfahren der Anlage

- TCR-Gas Speicherung für weitere Versuche ermöglicht
- Medienversuche: Mineralmedium, Klärschlamm und Mischungen daraus
- Versuche mit verschiedenen Mikroorganismen
- Kopplung TCR-Reaktor mit Booster

Das restliche TCR-Gas wurde in einem speziellen Druckbehälter der Technikumsanlage verdichtet und für weitere Laborversuche konserviert.

Dank dieser Initiative von UMSICHT war es möglich, den optimalen Mikroorganismenstamm für den Proof-of-Concept zu finden und speziell auf das TCR-Gas zu adaptieren.

Task 4.3: Dauertests mit partikelhaltigem realem Holzgas aus kontaminierten Holzpellets mit unterschiedlichen Teergehalten

Mit dem gespeicherten TCR-Rest-Gas aus dem Feldversuch und später auch dem Proof-of-Concept (28.11. bis 12.12.2017) konnten weitere Versuche mit den selektierten Mikroorganismen gestartet werden. Einerseits wurden die bisher adaptierten Kulturen weiter kultiviert, um auch hier einen längeren zeitlichen Verlauf zu simulieren und die Wirkung der Begleitstoffe des Gases und der Teerkomponenten zu prüfen. Andererseits wurden mit dem TCR-Gas Asche-Eluat- und Asche-Medien-Versuche (Arbeitspaket 3) getätigt.

Meilenstein 3

Der 3. Meilenstein: „Organismen setzten Holzgas um“ konnte erfüllt werden. Die Mikroorganismen setzten synthetisches und reales Synthesegas aus dem TCR-Reaktor um.

Arbeitspaket 5: Erstellen einer Mikroorganismen-Kulturenbank für CO-haltige Gase

Arbeitspaket 5 beinhaltete die Erstellung einer Kulturenbank zur Langzeitkonservierung von erfolgreich adaptierten Mikroorganismen, die hocheffizient Methan aus Vergasergas/TCR-Gas produzieren können und auf Aschemedien kultivierbar sind.

Task 5.1: Dauerkultivierung, Ermittlung von Transferintervallen, Medienzusammensetzung ohne Verlust von Aktivität beim Einsatz unter Realbedingungen

Task 5.1 geht im Wesentlichen aus den Ergebnissen der Dauerkultivierungsversuche aus Arbeitspaket 4 hervor. Hier wurden bereits die optimalen Kultivierungsbedingungen für die verschiedenen Stämme erarbeitet. In weiteren Versuchen, teils Wiederholungen aus Arbeitspaket 4, wurden die optimalen Transferbedingungen, die Medienzusammensetzungen und weitere Parameter verfeinert. So war es möglich, die adaptierten Kulturen optimal für die Konservierung vorzubereiten und nach dem Auftauen auch wieder erfolgreich zu kultivieren.

Task 5.2: Anwendung anaerober Konservierungsmethoden auf reale Medien (d.h. Holzgas + Ascheslurry) und Tests der Aktivität der konservierten Mikroorganismen

Um die Methanogenen auf realen Medien/Gasphasen konservieren zu können, musste zuerst eine Methode entwickelt werden, die Anaerobier haltbar zu machen. Hierfür wurden verschiedene Methoden, wie z.B. die Kryokonservierung getestet. Mithilfe eines Masteranden konnte eine neue Methode erarbeitet werden, mit der die speziell auf TCR-Gas adaptierten Methanogenen, aber auch alle anderen Mikroorganismen der Kulturenbank von MicroPyros konserviert werden konnten.

Task 5.3: Transfer der Mikroorganismen in Standardmedien und Applikation anaerober Konservierungsmethoden in Verbindung mit Tests der Aktivität der konservierten Mikroorganismen beim erneuten Einsatz unter Realbedingungen

Im Laufe des Projekts wurde diese Kryo-Methode weiter verbessert. Nach Ablauf verschiedener Zeitspannen wurden die weggefrorenen Mikroorganismen wieder aufgetaut und auf ihre Lebensfähigkeit, Teilungsfähigkeit, Methanproduktion usw. geprüft. Langfristig soll festgestellt werden, wie lange sich die Mikroorganismen in diesem konservierten Zustand aufbewahren lassen, bevor sie ihre Lebensfähigkeit einbüßen. Diese Methode erspart zukünftige Laborkosten und ermöglicht adaptierte Kulturen im optimalen Zustand für einen späteren Einsatzzeitpunkt zu konservieren. Somit kann die Stammsammlung der Firma MicroPyros erweitert und dadurch ein eindeutiger Vorteil gegenüber der Konkurrenz hergestellt werden.

Arbeitspaket 6: Proof-of-Concept

Der finale "Proof-of-Concept" fand nicht wie ursprünglich geplant an der 80 kW gestuften Vergaser-Reformereinheit bei Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg, sondern in Straubing am Standort der Technikumsanlage von MicroPyros statt. (siehe auch „Änderungen zum Projektantrag")

Der Versuchsaufbau erfolgte wie bereits im Feldversuch (siehe Task 4.2) erklärt durch Kopplung des 2 kg TCR-Reaktors an den Booster. In Abbildung 4 sind beide Anlagen zu sehen.

Abbildung 4: Kopplung des Boosters mit dem TCR-Reaktor

Im Vordergrund des Dauerversuchs lagen insbesondere die Reaktion der Mikroorganismen auf schwankende Gaszusammensetzungen, Anlagenstillstände, sowie An- und Abfahrprozesse. Die Nährstoffzugabe während des Proof-of-Concepts basierte auf den Ergebnissen vorangegangener Arbeitspakete.

Um die Zufuhr des TCR-Gases in den Booster zu ermöglichen, waren Umbauarbeiten an der vorhandenen Technikumsanlage nötig. So musste beispielsweise die Gasmessung an die besondere Gaszusammensetzung und die teerhaltigen Begleitstoffe des TCR-Gases angepasst werden.

Task 6.1: Modifikation der Vergasungsanlage

Die Modifikationen an der Vergasungsanlage waren Aufgabe von Fraunhofer UMSICHT. (Diese sind dem Teilbericht des Projektpartners zu entnehmen.)

Task 6.2: Durchführung des Dauerversuchs

Vor Beginn des eigentlichen Proof-of-Concepts wurde eine Methanisierung von Biogas/H_2 und Mineralmedium in der Technikumsanlage der MicroPyros durchgeführt. Sie diente für die späteren Versuche mit TCR-Gas als Positivkontrolle.

Währenddessen wurde der TCR-Reaktor aufgebaut und die erste Einspeisung von TCR-Gas in das Booster-System am 29.11.2016 um ca. 15:30 Uhr gestartet. Nach knapp 13 ½ Tagen (320 ½ Stunden) wurde der Versuch am 13.12.2016 um 24 Uhr beendet.

Substrat für den TCR-Reaktor

Als Einsatzstoff für den 2 kg TCR-Reaktor wurden Gärrest-Pellets aus einer Biogasanlage verwendet. Diese wurde mit 80 % Maissilage und 20 % Gülle gefüttert. Für den Proof-of-Concept wurde dieses Substrat ausgewählt, da es erfahrungsgemäß den höchsten H_2-Gehalt im TCR-Gas versprach. Während eines Tages konnten bis zu 2 m³ TCR-Gas in den Booster eingespeist werden. Hierbei wurde nicht nur der Fermenter befüllt, sondern das Gas auch in einem Druckbehälter für die Versorgung bis zur nächsten Befüllung gespeichert.

Verwendete Mikroorganismen

Für den Proof-of-Concept wurden die speziell auf TCR-Gas adaptierten und optimierten Mikroorganismen (Arbeitspaket 4) verwendet. Sie konnten in den Vorarbeiten in zahlreichen Wiederholungs-Versuchen das TCR-Gas erfolgreich verstoffwechseln und lieferten gute Methanbildungsraten.

Methanisierung

Die vorbereiteten Mikroorganismen zeigten schon kurz nach der Beimpfung des Reaktors eine gute Vitalität und vermehrten sich zusehends. Innerhalb weniger Stunden konnte das Gas zu Methan umgesetzt werden und der Dauerbetrieb der Anlage aufgenommen werden. Im Diagramm (Abbildung 5) ist deutlich zu erkennen, dass H_2 (grüne Linie im Diagramm) mit CO_2 (gelb) zu CH_4 (dunkel blau) umgesetzt wurde, als auch CO (rot) zu CH_4 verstoffwechselt werden konnte.

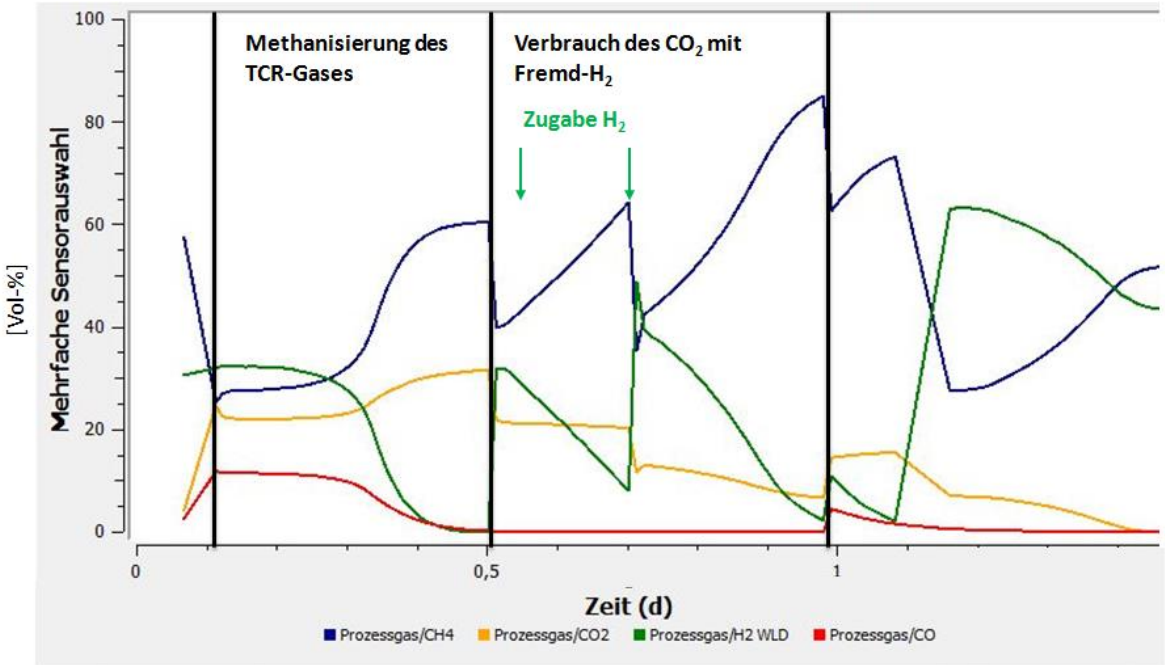

Abbildung 5: Abschnitt der Gasmessung während des Proof-of-Concepts

Im Diagramm der Gasmessung ist anfangs deutlich die TCR-Gas-Zusammensetzung zu erkennen. Während des Dauerversuchs konnten folgende Konzentrationsbereiche gemessen werden.

Tabelle 2: Zusammensetzung des TCR-Gases- Messung im Booster

Gase	Konzentrationsbereiche [v%]
H_2	34,1 – 34,9
CO_2	31,4 – 31,8
CH_4	12,0 – 13,8
O_2	0 – 0,02
Rest (CO, C_xH_y,...)	19,5 – 20,7

Die unterschiedlichen Konzentrationen der Gase im Feed-Gas wirkten sich nicht negativ auf die Methanisierung aus.

Das Diagramm vermittelt den Eindruck, dass nach jedem Gasaustrag und der Einspeisung von Frischgas in System die Mikroorganismen erst langsam anfingen aus CO_2, CO und H_2 Methan zu produzieren. Möglicherweise mussten sich die Methanogenen erst an die neue Charge an TCR-Gas gewöhnen, wahrscheinlicher ist jedoch, dass eine Kombination aus folgenden Umständen eine Verzögerung bewirkt:

- Druckänderung im System
- Trägheit durch stationäre Phase der Mikroorganismen
- Zunehmende Belastung mit TCR-Begleitstoffen (Teere, Aromaten, usw.)

Des Weiteren werden folgende Stoffwechselreaktionen (hier vereinfacht als Reaktionsgleichungen dargestellt) angenommen:

Formel 1: Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid

$$4\ H_2 + 1\ CO_2 \rightarrow 1\ CH_4 + 2\ H_2O$$

Formel 2: Mögliche Stoffwechselwege mit CO

$$CO + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (2)$$

Da die CO_2-Konzentration im Reaktor anstieg, wurde angenommen, dass CO wie in Formel 2 (2) beschrieben umgesetzt wurde. Anhand der TCR-Gas-Zusammensetzung war schon im Vorfeld zu erkennen, dass für einen Vollumsatz der Gase zu Methan nicht genügend H_2 zur Verfügung stehen würde. Das Verhältnis von CO und CO_2 zu H_2 könnte laut UMSICHT durch die größeren TCR-Anlagen verbessert werden. Der 2 kg TCR-Reaktor ist für eine höhere H_2-Produktion nicht konzipiert worden.

Um das Rest-CO_2 im Reaktor in Methan verwandeln zu können, wurde reines H_2 aus Flaschenbündeln zugegeben. Dies simuliert die Option an einen Elektrolyseur angeschlossen zu sein, der bei Bedarf H_2 durch die Spaltung von Wasser herstellen kann. Es zeigte sich, dass die Mikroorganismen auch zur „ursprünglichen“ Methanisierung wieder fähig waren und das CO_2 mit H_2 in CH_4 umgesetzt wurde. Dieser Wechsel, sowie die direkte Zugabe von H_2 zum TCR-Gas wurden mehrfach erprobt und stellten kein Problem für die Methanogenen dar.

Erreichte Ziele beim Proof-of-Concept

Der Dauerversuch konnte ohne eine weitere Beimpfung des Reaktors durchgeführt werden, die Mikroorganismen kamen mit den besonderen Lebensbedingungen im Booster klar und konnten fortlaufend Methan produzieren. Sie büßten weder Vitalität, noch die Fähigkeit Methan zu produzieren, ein.

So konnten während des Dauerversuchs eine Reihe von Szenarien, Betriebsbedingungen und Variationen des Feed-Gases getestet werden. Es konnten folgende Ergebnisse erreicht werden:

- Animpfen des Reaktors mit Mikroorganismen
- Reaktorbetrieb mit optimalen Bedingungen – Biogas/H_2 – Positivkontrolle
- Umstellung von optimalen Bedingungen auf TCR-Gas
- Wachstum mit reinem TCR-Gas, Biogas/H_2 und einer Mischung aus TCR-Gas und H_2
- Vollständiger Umsatz des H_2 und CO aus dem TCR-Gas zu CH_4 und CO_2
- Umsatz des verbleibenden CO_2 mit Fremd-H_2 zu CH_4
- Wechseln der Systeme – rein TCR – TCR/H_2 – Biogas/H_2
- Methanproduktion bei allen 3 Systemen
- Anfahr- und Stillstandszeiten mit Konservierung der Mikroorganismen
- Revitalisierung der Mikroorganismen nach der Stillstandszeit (bis zu 24 h) ohne erneutes Beimpfen
- Messung der Gaskomponenten CH_4, CO_2, CO, H_2, O_2 und N_2 mit teerhaltigem Gasgemisch
- Aufnahme des TCR-Gases ins Reaktorsystem und regulierte Abgabe teerhaltiger Gase
- Automatikbetrieb – CO_2/H_2 Verhältnis mit TCR-Gas/H_2 – TCR-Gas ohne H_2

Meilenstein 5

Der fünfte Meilenstein „Proof-of-Concept“ fand erfolgreich vom 28.11. bis 13.12.2016 am Gelände der SER Straubing statt. Die Kopplung der beiden Anlagen „MicroPyros Technikumsanlage“ mit Booster-System (110 l Fermenter) und dem 2 kg TCR-Reaktor von Fraunhofer UMSICHT gelang. Es konnte an 9 Tagen TCR-Gas eingespeist werden und die Mikroorganismen setzten dieses mehr als 200 h (insgesamt 320 ½ Stunden) lang in Methan um. Vom 28. auf den 29.11. wurde mit Biogas/H_2 und Mineralmedium methanisiert, um einen Vergleichswert für die Methanisierung des TCR-Gases zu haben.

Arbeitspaket 7: Ökologische und wirtschaftliche Evaluierung des Anlagenkonzeptes

Das Arbeitspaket 7 diente der Vorbereitung eines ersten Demonstrationsvorhabens. Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurden drei mögliche Standorte für eine Demoanlage im 1 MW-Maßstab wirtschaftlich und ökologisch evaluiert. Dabei wurden die Verfügbarkeit von biogenen Roh- und

Reststoffen im Umfeld des jeweiligen Standortes, sowie die Flexibilität der Ausgangssubstrate berücksichtigt.

In erster Linie wurde für die Erarbeitung dieses Arbeitspakets mit Fraunhofer UMSICHT zusammengearbeitet, da der Proof-of-Concept auch mit dem TCR-Reaktor von UMSICHT erfolgreich durchgeführt werden konnte und die Verbindung der beiden Technologien nun schon ansatzweise erprobt ist.

Task 7.1: Ökologische und wirtschaftliche Evaluierung

Für die ökonomische und ökologische Betrachtung musste, aufgrund der vielen möglichen Systeme, eine Einschränkung auf eine spezielle, mit Fraunhofer UMSICHT zusammen entwickelte Konfiguration stattfinden. Diese ist in Abbildung 6 dargestellt. Dabei handelt es sich um ein fast geschlossenes und daher rechnerisch ideales System mit Elektrolyseur und einem Vergaser, der die im TCR-Reaktor anfallende Biokohle weitervergast. Zudem wird ein Teil des TCR-Gases und das Bio-Öls zum Betrieb eines BHKWs inkl. gesonderter Verbrennung zur Erzeugung von Hochtemperaturwärme genutzt. Die Elektrolyse wurde hierfür so groß dimensioniert, dass der anfallende Sauerstoff genau den Bedarf des Kohlevergasers deckt.

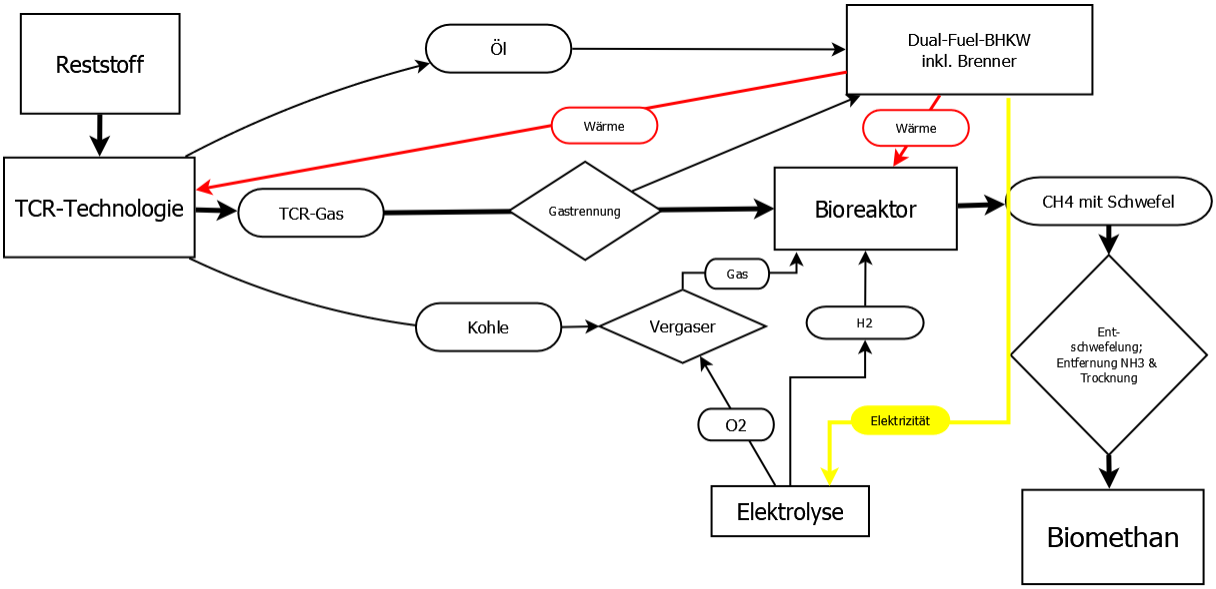

Abbildung 6: Ausgangsprozess für die Berechnung (eigene Darstellung, Grundlagen erarbeitet mit Herrn Thorsten Hornung)

Alle weiteren Betrachtungen erfolgten mit diesem System. Eine Untersuchung verschiedenartigster Auslegungen hätte den zeitlichen Rahmen des Projekts gesprengt.

Systemgrenzen und betrachtetes System

Ein jeder Energiespeicher besteht aus den drei Komponenten Einspeicher-, Speicher- und Ausspeichertechnologie:

Tabelle 3: Erläuterungen zu den Prozessschritten

Einspeicher	Speicher	Ausspeicher
Elektrolyseur	CH_4 in Tank	BHKW
Vergaser	H_2	Brennkessel
Methanisierung		Kraftwerk
		Tankstelle –> Fahrzeug

Grundsätzlich wäre es möglich gewesen die Systemgrenzen über den kompletten Prozess, mit allen Schritten, zu ziehen. Da das Produkt nach der Methanisierung aber ein 1:1-Substitut für fossiles Erdgas darstellt, wurden nur die Stufen bis vor der Speicherung betrachtet.

Alle weiteren Stufen sind identisch mit einem fossilen Vergleichsprozess und werden daher nicht betrachtet.

Da der untersuchte Prozess nur den Einspeichervorgang mit Speichermöglichkeit beinhaltet, soll der Ausspeicherschritt auch außerhalb der Systemgrenzen bleiben.

Für den Prozess wurden folgende FEs (Funktionelle Einheit) festgelegt, die sich ineinander umrechnen lassen:

- kg_{Methan}
- m^3_{Methan}
- kWh_{Methan}

Die Szenarien und Ziele

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Szenarien bezüglich ihrer Ökobilanz und ihrer ökonomischen Rentabilität betrachtet. Hierfür wurde speziell ein Excel-Tool entwickelt, das die Berechnung beider Größen vornehmen kann.

Ziele des Arbeitspaketes

Wesentliche Ziele der Betrachtung waren auf ökonomischer Seite das Abbruchkriterium von 8 ct/kWh. Dieser Preis sollte eingehalten werden. Auf ökologischer Seite sollten das Einsparpotential für Treibhausgase, Versauerung, Partikel und Primärenergiebedarf dargestellt werden.

Standorte

Für die Betrachtungen wurden die folgenden drei Standorte herangezogen:

- Straubing: Hier befand sich die erste Versuchsanlage im Bereich der Kläranlage.
- Altenstadt an der Iller: Am Standort der Firma Emter bzw. Ökopower GmbH befindet sich eine Abfallvergärungsanlage.
- Augsburg: Als Beispiel für die Stadtwerke.

Für jeden Standort wurden mindestens zwei Substrate und mehrere Stromtarife in die Berechnung mit einbezogen. Zudem wurde bei den Substraten neben den jeweilig geplanten Abfallstoffen ein weiteres Produkt angenommen, dass meist als Koppelprodukt eines Prozesses angesehen werden konnte und deshalb auch anders betrachtet werden musste.

Zur Erläuterung wurden hier zwei Beispiele herausgegriffen:

Standort Straubing - Klärschlamm

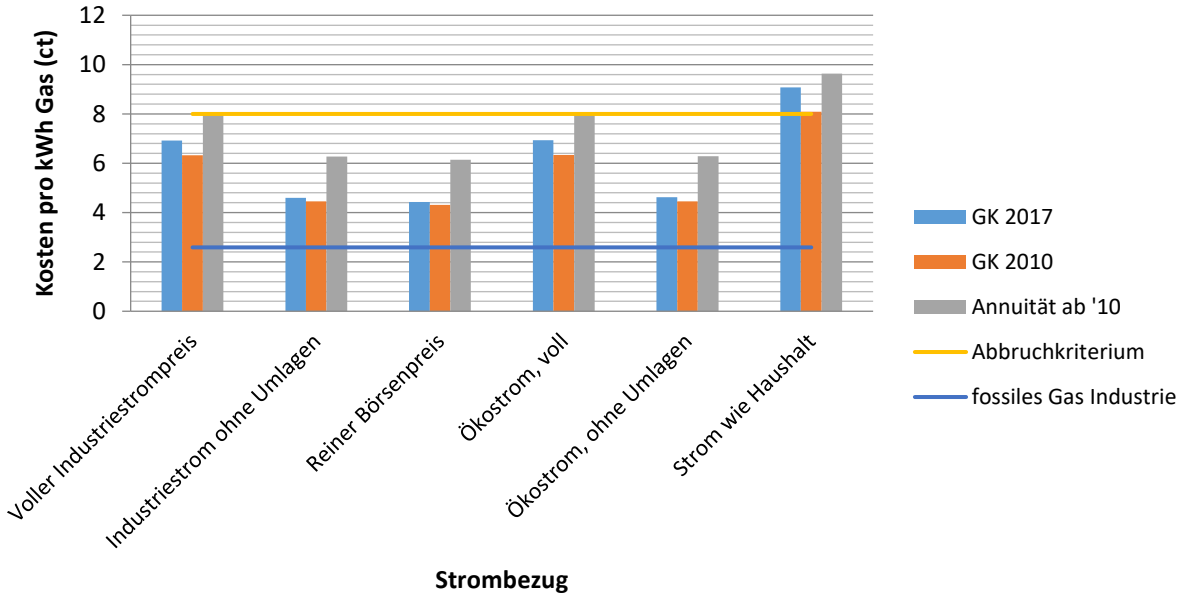

Abbildung 7: Standort Straubing, Klärschlamm

Im Balkendiagramm (Abbildung 7) wurden die Kosten für das regenerative Gas aufgeführt. Es finden sich jeweils die Gestehungskosten für 2017 (blau) und 2010 (rot) sowie der Wert der Annuität ab 2010 (grau) in der Abbildung. Zudem wurden zwei horizontale Linien eingefügt. Die obere Linie (orange) spiegelt das im Antrag festgelegte Abbruchkriterium bei 8 ct/kWh wieder und die untere Linie (blau) steht für den Vergleichswert zu konventionellem Erdgas für Industrieabnehmer.

Standort Straubing - Miscanthus

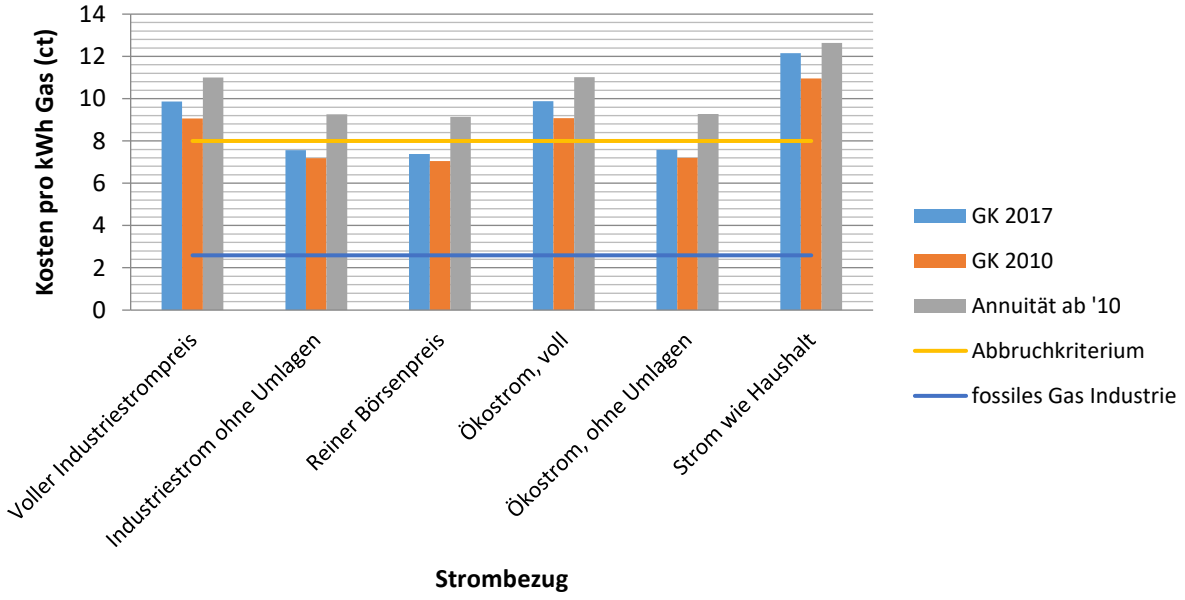

Abbildung 8: Standort Straubing, Miscanthus

Im Vergleich zu Abbildung 7 wurde hier mit dem Substrat Miscanthus, einer Energiepflanze, gerechnet; die Anfahrtswege und die Anlagengröße bleiben für beide Beispiele in etwa gleich.

Tabelle 4: Analyse der Ökobilanz am Standort Straubing

Szenario	THG	AP	Staub	KEV_{ne}
Substrat: Klärschlamm				
Strommix	99,89%	99,38%	99,71%	44,33%
Strom aus Wasserkraft	99,96%	99,56%	99,83%	96,26%
Substrat: Miscanthus				
Strommix Deutschland	93,12%	10,03%	-11,73%	45,53%
Strom aus Wasserkraft	93,18%	10,21%	-11,60%	95,46%
Alle Prozentangaben geben das Einsparpotential des jeweiligen Potentials im Vergleich zu fossilem Erdgas an.				

Bei einem denkbaren Szenario an der Kläranlage in Straubing unter Einsatz von Klärschlamm und mit dem Ökostromtarif der örtlichen Stadtwerke könnten laut unsere Berechnung Substitutionskosten von etwa 7,25 Cent/kWh erreicht werden, womit auch hier das Abbruchkriterium unterschritten würde. Auch die Ökobilanz fiel sehr gut aus. Bei Versauerung, Treibhausgasen, Primärenergie und Staub könnten rechnerisch über 99,5% eingespart werden.

Die Ergebnisse der ökologischen Untersuchung lassen den recht geringen Einfluss des bezogenen Stroms und die deutlich markantere Ausprägung des im TCR-Reaktor pyrolisierten Substrats beim Einfluss auf Treibhausgase erkennen. Die Wirkkategorien fallen hierbei deutlich verschieden aus. Vor allem bei Staub und Versauerungspotential hat das Substrat einen wesentlichen Einfluss, beim Primärenergiebedarf schlägt die Stromart erkennbar durch.

Standort Augsburg - Grünschnitt

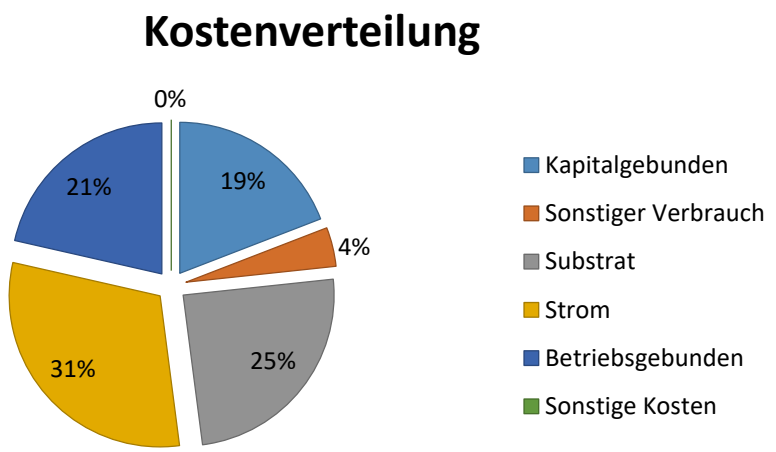

Abbildung 9: Kostenverteilung für Gestehungskosten am Standort Augsburg, Strom mit allen Gebühren und Grünschnitt als Substrat

Am Beispiel Augsburg kann deutlich erkannt werden, dass der Strom einen wesentlichen Kostenpunkt darstellt, allerdings deutlich geringer ausfällt als bei Anlagen mit sehr großem Elektrolyseur.

Die Anteile können je nach angenommenen Strom- und Substratkosten relativ stark abweichen. Hier sollte hauptsächlich die Tendenz im Vergleich zu Systemen mit reiner Wasserstoffgewinnung aus Elektrolyse, wo die Stromkosten oft über 98% der Gesamtkosten betragen, dargestellt werden.

Task 7.2: Machbarkeitsstudie 1 MW Maßstab

Für ein Szenario mit einer 1MW-Anlage wurden folgende Randbedingungen festgelegt: Der Strom wird von Photovoltaik-Paneelen bezogen und mit Ökostrompreisen der Stadt Straubing berechnet.

Einfluss der Substratpreise

Nachfolgend soll der Einfluss verschiedener Substrate dargelegt werden. Unter die hochpreisigen Substrate für den Einsatz im TCR-Reaktor fallen (Schnitt-)Holz, Maissilage und Stroh, welches als Koppelprodukt eher noch teuer zu beschaffen ist. Die Kosten für reine Abfallprodukte sind trotz der vollen Gebühren und Umlagen beim Strom um einiges geringer.

Besonders auffallend ist der hohe Wert des Versauerungspotentials der Maissilage. Hier ist in der GEMIS-Datenbank ein sehr hoher Wert hinterlegt, der vermutlich von Düngemitteln herrührt.

Tabelle 5: Analyse des Einflusses des Substrats

THG (% Ersparnis)	AP (% Ersparnis)	Staub (% Ersparnis)	KEV (ne) (% Ersparnis)	GK 2017 (ct/kWh)
Siebgut ZAW				
99,95	99,52	99,75	92,90	7,41
Fichtenholz				
99,94	99,37	99,63	91,98	11,45
Grünschnitt aus Grünland				
99,94	99,34	99,36	66,00	9,77
Maissilage				
65,95	-1760,66	-215,71	82,17	12,59
Straßenbegleitgrün				
99,95	99,48	99,73	92,56	7,70
Stroh				
98,69	81,18	63,02	92,30	9,88

Einfluss der Anlagengröße

Im Folgenden wurde der Einfluss der Anlagengröße auf die Gestehungskosten überprüft. Als Grundlage diente dabei ein (in Straubing) aufgestelltes System mit Strom aus dem deutschen Mix und einem Transportweg für das Substrat Stroh von 20 km.

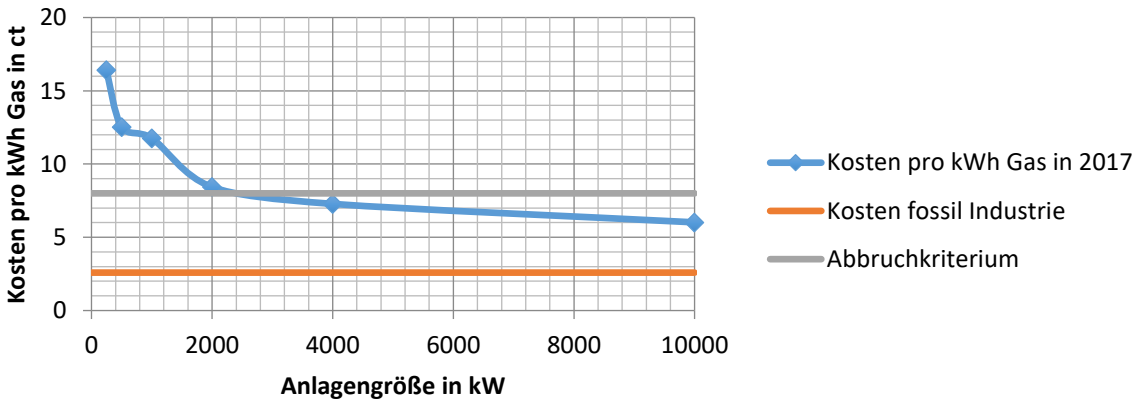

Tabelle 6: Analyse des Einflusses der Anlagengröße

Die Skalierungseffekte sind deutlich zu erkennen. Ab etwa 2 MW Vergaserleistung ist auch in dieser nicht idealen Konfiguration eine Unterschreitung des Abbruchkriteriums möglich. Bei der Anlagengröße von 10 MW wäre es sogar möglich, Gas zu dem Preis bereitzustellen, bei dem auch Haushalte ihren Strom beziehen können (etwa 6 ct/kWh). Bezüglich des Treibhausgaspotentials ist in diesem Modell keine Änderung erkennbar.

Berechnungen mit Strom aus überschüssiger Wind- oder Solarenergie haben sehr günstige Werte ergeben. Ein mögliches Problem stellt hier das untersuchte System dar. Es benötigt regelmäßig elektrische Energie. Dafür ist die volatile Überschussenergie unter Umstände nicht passend, auch wenn der Strom nicht immer vollständig konstant gebraucht werden würde und durchaus fluktuierende Energiemengen genutzt werden könnten. Generell wäre hierzu ein System mit größerem Elektrolyseur und Wasserstoffspeicher überlegenswert.

Vermeidungskosten

Die Vermeidungskosten wurden im Vergleich zu Bezugspreisen für Industrieabnehmer berechnet. Diese stammen von der Bundesnetzagentur, beziehen sich auf das Jahr 2017 und liegen damit bei 2,69 ct/kWh für Industrie bzw. 6,07 ct/kWh für Haushalte.

Die entscheidenden Vermeidungskosten wurden hier im Vergleich zu Industriekunden erstellt. Dabei fällt auf, dass diese eine sehr große Spannweite haben. So können sich bei idealen Szenarien, mit geringen Substrat- und Stromkosten, Vermeidungskosten von unter 80 €/t ergeben. Verglichen dazu können Vermeidungskosten mit dem Haushaltsbezugspreis sogar deutlich negative VK erreichen.

Bei der Umsetzung von wertvoller Biomasse mit Stromkosten wie für einen Haushalt, ergeben sich Vermeidungskosten jenseits der 300€/t; in der Spitze wurden über 400 €/t ermittelt.

Der Einfluss des Nährsubstrats bzw. Nährmediums

Für die Bewertung des Nährmediums (Mineralmedium für Mikroorganismen) konnten keine Daten gefunden werden.

Könnten Aschen oder sonstiger Klärschlamm für die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen verwendet werden, sind diese praktisch mit 0 anzusetzen. Da im Rahmen dieses Projektes keine alternativen Nährmedien für die Mikroorganismen generiert werden konnten (Arbeitspakets 3), musste auf Mineralmedien zurückgegriffen werden. Die notwendigen Mineralien für Medien werden aufwendig gereinigt und können im Fachhandel bezogen werden. Leider gibt es auch für die einzelnen Mineralien keine brauchbaren Ökobilanzdaten. Aus diesem Grund erfolgte die Berechnung bisher ohne die Kosten und die Umwelteinflüsse des Nährsubstrats.

Zusammenfassung

Es fällt deutlich auf, dass das Substrat sowohl in der ökologischen als auch in der ökonomischen Betrachtung eine entscheidende Rolle spielt. Zu empfehlen ist daher eine möglichst große Auswahl an verschiedenen Lieferanten und Substraten oder eine große Sicherheit in der Substratversorgung. Ideal wäre natürlich eine dauerhafte Versorgung aus dem eigenen Unternehmen, wo keine Preisschwankungen auftreten können.

Ebenso wichtig ist der Strompreis, wohingegen der verwendete Strom nicht die entscheidende Rolle bei der Ökobilanz spielt. Hier verändert sich etwa die THG-Vermeidungsleistung im Vergleich zu fossil gewonnenem Erdgas nur im Zehntel-Prozent-Bereich. Bei der Gestehungskostenberechnung schlagen die Stromkosten deutlich durch und treiben den kWh-Preis teils um mehrere Cent nach oben. Zu diesem Zweck wurde auch der Betrieb mit dem Stromtarif wie für Haushaltskunden in Straubing

durchgeführt. Diese Berechnung zeigt auf, dass ein solcher Betrieb kaum wettbewerbsfähige Erdgassubstitute liefern dürfte.

Die Ökobilanz gibt für Prozesse mit Rest- und Abfallstoffen sehr gute Werte aus, vor allem für die THG-Emissionen. Prozesse mit Koppelprodukten aus der Landwirtschaft, wie Stroh oder Energiepflanzen wie Miscanthus, fallen zwar immer noch gut aus, liefern aber keine Einsparungen von 99% der Emissionen oder mehr. Ausnahme hier ist der Grünschnitt, der am Standort Augsburg mituntersucht wurde. Die guten Ökobilanzdaten sind einigermaßen überraschend.

Zu erwähnen gilt es zudem noch, dass das System als vollkommen dicht betrachtet wurde. Auch etwaige Emissionen beim Start oder bei der Revision wurden vernachlässigt. Aufgrund des derzeitigen Entwicklungsstandes erschien dies sinnvoll; in Zukunft sollte das fertige System aber auch auf Methanschlupf oder andere schädliche Emissionen für die Umwelt untersucht werden.

Zukunft

Es hat sich herausgestellt, dass der Prozess Ash-to-Gas in vielen Konfigurationen eine sinnvolle und auch im Wettbewerb mögliche Technologie zur Energieeffizienz, Energiespeicherung und zur Reststoffverwertung ist. Unter anderem wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Strom- und Substratpreis.
- Eine Befreiung von der EEG-Umlage und anderer Gebühren beim Strombezug würden sich positiv auf die Rentabilität der Anlage auswirken.
- Auch sollte eine sichere und preisstabile Substratbezugsquelle gefunden werden.
- Es hat sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Gestehungskosten und Anlagengröße herausgestellt. Eine größere Anlage ist hierbei sinnvoller, jedoch müssen auch die Substratmengen in dieser Menge zu einem stabilen Preis erhältlich sein.
- Das Kriterium von 8 ct/kWh Methan kann in vielen Szenarien eingehalten werden. Demnach ist der „Meilenstein Nr. 4: Anlagenkonzept ist wirtschaftlich“, erfüllt worden.

Allerdings ist der Vorgang auch eindeutig von Strom- und Substratpreis abhängig. Daher muss unbedingt geklärt werden, ob eine Befreiung von der EEG-Umlage und anderen Gebühren beim Strombezug möglich ist. Auch sollte eine sichere und preisstabile Substratbezugsquelle gefunden werden.

Große Anlagen wie die 10 MW-Anlage scheinen derzeit kaum sinnvoll. Die dadurch notwendige hohe Substratmenge erhöht vermutlich den Einzugskreis und damit die Anfahrtswege, was negativ zu bewerten ist. Zudem ist eine derart große Anlage kaum rein mit Reststoffen zu betreiben, wenn diese nicht sehr weit befördert werden sollen.

Für die Zukunft scheinen die Aussichten gut zu sein. Einerseits kann der Prozess noch weiterentwickelt werden, was Wirkungsgrade und Herstellungskosten weiter verbessern könnte. Zudem erscheinen alternative Energiequellen für Mobilität, Wärme- und Stromgewinnung sehr wichtig, da der Ausstieg aus der Kernenergie bereits beschlossene Sache ist und auch der Kohleausstieg derzeit von vielen Seiten gefordert wird. Werden diese Planungen in die Tat umgesetzt, erscheint die Zukunft für dezentrale Strom- und Energiegewinnung bereitet. Auch der Anstieg der fluktuierenden Energien aus Wind und PV dürfte die Zukunft von Power-to-Gas stärken, wobei hier Prozesse mit deutlich größerem Elektrolyseur und einem Wasserstoffspeicher noch passender erscheinen.

Für eine Teilnahme am Regelenergiemarkt zur Erbringung von Netzdienstleistungen ist das System in dieser Form nur bedingt geeignet, da konstant Energie benötigt wird. Dies ist für viele PtG-Systeme mit Elektrolyseur eine relevante Einnahme. Zwar kann die Energie mit geringem Aufwand jederzeit abgegeben werden, aber es ist eher schwer möglich, bei Stromüberschuss im Netz hier relevante

Mengen abzunehmen, um das Netz zu entlasten. Dies wäre prinzipiell eine sehr lukrative Möglichkeit, allerdings ist das nur mit einem deutlich größeren Elektrolyseur möglich. Da dies das komplette System wesentlich verändern würde, müsste diese Variante in einem anderen Rahmen komplett eigenständig betrachtet werden.

Derzeit stellt das Verfahren eine effiziente Möglichkeit zur Nutzung von Abfallstoffen dar, die sich sehr gut im Markt etablieren könnte. Die Zukunft der Technologie hängt aber auch von politischen und wirtschaftlichen Entwicklungen ab, wie etwa der weiteren Befreiung von der EEG-Umlage für energieintensive Unternehmen. Zwar sind die Stromkostenanteile deutlich niedriger als bei Systemen, die nur mit Elektrolyseur funktionieren, aber doch noch deutlich im zweistelligen Prozentbereich der Gesamtkosten. Zum Vergleich: Bei einem 500 kW-System mit reiner Elektrolyse ist mit Stromkostenanteilen von jenseits der 98% zu rechnen.

Bemerkenswert ist auch die Abhängigkeit der Gestehungskosten von der Anlagengröße, die wesentlich deutlicher ausfällt als vermutet wurde. Anlagen sollten also prinzipiell möglichst groß ausgelegt werden. Dabei muss aber die Substratversorgung, wenn möglich mit Reststoffen, gesichert sein.

Schwer zu beurteilen ist die Entwicklung der Substratpreise in Zukunft. Je nachdem, wie stark und wie schnell die Umstellung anderer Industrien auf Nachwachsende Rohstoffe erfolgt, können auch bisherige Neben- und sogar Abfallprodukte einen Wert erlangen, da diese auch anderswo eingesetzt werden können und sich damit ein Markt mit mehreren Bewerbern ausbilden kann.

Schlussendlich bleibt vor allem festzuhalten, dass das Abbruchkriterium von 8 ct/kWh Methan in vielen Szenarien eingehalten werden kann. Ein hoher Strompreis und hohe Substratpreise sind aber oft ein Grund, warum einige Szenarien das Kriterium zum Teil deutlich nicht erreichen.

Meilenstein 4

Der 4. Meilenstein: „Anlagenkonzept ist wirtschaftlich“ konnte unter Einhaltung der spezifischen Produktionskosten für Erdgassubstitute von 8 ct/kWh erreicht werden.

Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In diesem Abschnitt werden die drei größten finanziellen Posten der Firma MicroPyros GmbH aufgezeigt.

Die drei größten Budgetposten sind die Personalkosten (ca. 380.000 Euro), die Materialkosten (ca. 28.000 Euro) und die F&E-Fremdleistungen (ca. 15.000 Euro).

Während der Laufzeit des Projektes waren bis zu 15 verschiedene Mitarbeiter an Laborarbeiten, Versuchsplanung, Auswertung, Anpassung der Technikumsanlage an das TCR-Gas, Abrechnung und vielen anderen Themenfelder beschäftigt. So entstanden auch zwei Masterarbeiten im Rahmen von Ash-to-Gas, es wurden Berufspraktika durchgeführt und studentische Hilfskräfte beschäftigt.

Für die Anaerobentechnik im Labor waren spezielle Verbrauchsmaterialien und Gase notwendig, da diese Art der mikrobiologischen Arbeit unter Ausschluss von Sauerstoff erfolgen muss. Dieser Umstand ist den anaeroben methanogenen Mikroorganismen zu verdanken, die bereits in Gegenwart von Spuren an Sauerstoff absterben. Dieser Kostenpunkt findet sich in den Materialkosten wieder.

Schließlich musste der Booster (Technikumsanlage der MicroPyros) für die speziellen Anforderungen des Betriebs mit TCR-Gas (CO-haltiges Gas) sicherheits- und verfahrenstechnisch umgerüstet werden. Da die Anlage zuvor mit Biogas und H_2 betrieben wurde, musste z.B. die Gasmessung, Dichtungen und

die Zwischenspeicherung des Gases angepasst werden. Diese Kosten entstanden im Bereich F&E-Fremdleistungen.

Die Kosten der Projektpartner müssen den jeweiligen Berichten entnommen werden.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Projekt Ash-to-Gas verbindet die Vergasung von Biomasse mit der biologischen Methanisierung. Beide Technologien für sich alleine gestellt können bereits einen Beitrag zur Energiewende Deutschlands leisten. Die Kombination aus beiden eröffnet ganz neue Einsatzmöglichkeiten und Perspektiven auf dem Energiemarkt.

TCR-Technologie

So kann mithilfe der TCR-Technologie von Fraunhofer UMSICHT nicht nur ein wasserstoffreiches Synthesegas hergestellt werden, sondern ebenfalls auch TCR-Öl und Kohle, auf deren Verwertung vermutlich im Bericht des Projektpartners Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg eingegangen wird. Interessant bei dieser Technologie ist das weite Spektrum an Einsatzstoffen, welche mittlerweile thermochemisch umgewandelt werden können. In Schwandorf soll etwa eine TCR-Anlage zur Verwertung von Klärschlämmen entstehen.[31] Es können demnach nicht mehr nur Nachwachsende Rohstoffe und Biomasse eingebracht werden, sondern auch Abfallstoffe wie Straßenbegleitgrün mit einer erheblichen Menge an Schwermetallen, Gärreste aus kommunalen Kläranlagen und es wird sogar mit Elektroschrott experimentiert.

In Verbindung mit der biologischen Methanisierung kann daraus im weitesten Sinne Methan erzeugt werden und sogar als Energiespeicher ins Erdgasnetz eingebracht werden (Konzept: Power to Gas). Dies ist dank des großen Spektrums an Einsatzstoffen für den TCR-Reaktor nun auch aus „richtigen“ Abfallstoffen möglich. Somit ergibt sich eine neue Wertschöpfungskette mit Rest- und Abfallstoffen, die teilweise als Entsorgungsproblem gelten.

Biologische Methanisierung

Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieser Technologieverknüpfung ergibt sich hier besonders für die biologische Methanisierung, die ursprünglich große Mengen an H_2 und CO_2 für die Methanisierung benötigte. Im Konzept Power to Gas wird H_2 durch Elektrolyse von Wasser hergestellt. Die notwendige elektrische Energie wird dabei vorzugsweise aus dem „Überschussstrom“ von PV- und Windkraftanlagen bezogen. Da das TCR-Gas schon über eine erhebliche Menge an H_2 verfügt, muss für eine (stöchiometrisch) vollständige Methanisierung wesentlich weniger H_2 zugegeben werden, als beispielsweise bei einem reinen Abgasstrom an CO_2 oder Biogas als Feed-Gas. Das TCR-Gas kann aber auch ohne zusätzliches H_2 verwertet werden. Dieser Umstand macht das Anlagenkonzept wesentlich flexibler und unabhängiger, als bei der ursprünglichen biologischen Methanisierung im Power to Gas Konzept.

Im Projekt Ash-to-Gas wurde der Grundstein für diese innovative Kopplung geschaffen. Es konnte gezeigt werden, dass mit den spezialisierten methanogenen Mikroorganismen der Firma MicroPyros ein Einsatz des TCR-Gases als Feed-Gas möglich ist. Eine Weiterführung des Konzepts wird sicher noch spannende Ergebnisse liefern.

Es steht eindeutig fest, dass dieses risikobehaftete Projekt mit hohem personellem Aufwand ohne die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie und dem Projektträger

[31] https://www.z-m-s.de/aktuelles/pressemeldungen/rohstoffe-aus-reststoffen/index.html

Jülich für das kleine Start-Up-Unternehmen MicroPyros nicht möglich gewesen wäre. Während der Projektlaufzeit wurde darauf geachtet, die Kosten im Rahmen zu halten und wenn möglich Verbrauchsmaterialien und finanzielle Mittel einzusparen.

Nutzen und Verwendung der Ergebnisse

Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten

Der Proof-of-Concept hat gezeigt, dass die Booster-Technologie der Firma MicroPyros auch kompatibel mit der TCR-Technologie von Fraunhofer UMSICHT ist und die Mikroorganismen in der Lage sind das erzeugte TCR-Gas in Methan umzusetzen. Diese Kombination ist bisher einzigartig und birgt ein großes Potential für eine weitere Zusammenarbeit.

Als nächster Schritt sollte eine dauerhafte Kopplung der beiden Anlagen erfolgen um noch weitere Erfahrungen im Dauerbetrieb zu sammeln. Zudem müssen die Systeme aufeinander abgestimmt werden, Versuche mit verschiedenen Einsatzstoffen für die thermochemische Umsetzung erfolgen und die Verwertung von TCR-Begleitstoffen noch weiter geklärt werden.

Zukünftig ist eine Gesamtanlage im technischen Maßstab wünschenswert, die mit Partnern weiter ausgebaut und für eine spätere Marktreife optimiert werden kann.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die 3 geprüften Standorte der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (Arbeitspaket 7) wurden so ausgewählt, dass sie repräsentativ für weitere Projekte oder auch als Beispiele für eine Vermarktung verwendet werden können.

Durch die Berechnung in Arbeitspaket 7 konnte ein EXCEL-Tool erstellt werden, welches auch später Verwendung bei möglichen Standortprüfungen findet. So kann mit wenig Aufwand dem Kunden ein Weg zum rentablen Betrieb der Anlage aufzeigt werden. Können Anlagen verkauft werden, werden neue Arbeitsplätze am Anlagenstandort und in der Firma MicroPyros geschaffen.

Ein besonderer Vorteil gegenüber der Konkurrenz ist die Tatsache, dass die generierten Mikroorganismen das Vergasergas (hier TCR-Gas mit einem hohen Anteil an CO) zu Methan umsetzen können. Dies ist bisher ein Alleinstellungsmerkmal und bietet einen eindeutigen Wettbewerbsvorteil.

MicroPyros plant nach Projektende die erarbeiteten Ergebnisse mit alten und neuen Partnern in weiteren Projekten und projektnahen Arbeitsfeldern umzusetzen und weiter zu entwickeln.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Es wurde bereits ein EU-Förderantrag für ein Folgeprojekt im industriellen Maßstab mit mehreren Partnern eingereicht. Mit 12 von 15 Punkten hat der Antrag die grundsätzliche Schwelle für eine mögliche Förderung von 10 Punkten überschritten. Dennoch ist eine Förderung nicht zu erwarten, da noch bessere, konkurrierende Anträge vorliegen.

Die Partner sind weiter im Gespräch und versuchen neue Projekte zu akquirieren. Hierbei steht eindeutig die Verwertung von wasserstoffreichen Gasen aus der thermokatalytischen Umwandlung im Vordergrund. Zudem soll die Anlage vergrößert und der Ash-to-Gas Prozess weiter optimiert werden.

Fortschritt bei anderen Stellen

Mitbewerber im Bereich Power to Gas

Derzeit werden die meisten Power-to-Gas-Anlagen in Deutschland mit einer katalytischen Methanisierung betrieben, doch wie in

Tabelle 7 zu sehen, gibt es auch einige Anlagen mit biologischer Methanisierung.

Tabelle 7: Übersicht der Demonstrationsanlagen zur biologischen Methanisierung in Deutschland[32]

Betreiber und Standort	**Methanisierung/Reaktortyp**	**CH_4 (Nm^3/h)**
Gicon, BTU Cottbus	Ex situ / Rieselbettreaktor	1
MicroPyros GmbH, Straubing	Ex situ	0,4
MicrobEnergy GmbH, Schwandorf	Ex situ	5,3
MicrobEnergy GmbH, Allendorf	Ex situ / Druck-Rührkesselreaktor	15-55
Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Institut für Lebensmitteltechnologie, Lemgo	Ex Situ	unbekannt
Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V:	Ex situ / Druck-Rieselbettreaktor	unbekannt

Neben der MicrobEnergy Gmbh sind die Electrochaea GmbH und Krajete GmbH weitere Mitbewerber im Bereich der Power-to-Gas-Technologie mit biologischer Methanisierung.

Electrochaea teilte im Oktober 2016 mit, dass sie gemeinsam mit dem ungarischen Energieversorgungsunternehmen MVM die weltweit größte Power-to-Gas-Anlage mit einer Leistungsaufnahme von 10 MW bauen wird. Mittelfristig werden Anlagen im Gigawattbereich anvisiert. [33] Außerdem befindet sich eine Anlage in Pfaffenhofen, Deutschland, mit einer Leistung von 1 MW in Planung bzw. Bau.[34] Weitere Anlagen stehen in den USA und in Dänemark (BioCat Project, 1 MW_{el} Eingangsleistung).[35] Dabei verwendet Electrochaea einen patentierten und hoch effizienten Biokatalysator, welcher bei 65 °C unter anaeroben Bedingungen in einem Medium (Salzwasser und Mineralien) CO_2 und H_2 zu Methan umsetzt.[36]

Indessen sind zur Krajete GmbH (mit Sitz in Linz, Österreich) und deren Aktivitäten wesentlich weniger Informationen zu finden. Bekannt ist, dass die Krajete GmbH in den Rührkesselreaktoren die Archaeen *Methanothermobacter marburgensis* zur biologischen Methanisierung nutzt. Als Eduktgase wurden bereits neben Rohbiogas, Biogas nach Wäsche, Automobilabgase und synthetisches Koksgas erfolgreich getestet. [37] Hierbei wird ein chemischer Wirkungsgrad nahe dem theoretisch idealen Wirkungsgrad von 83 % erreicht. [38] Projekte, an denen sich die Krajete GmbH derzeit beteiligt, sind „Celbicon“, „BioHyMe“ und ein Projekt zur Entwicklung mikrobiologischer Bioraffineriekonzepte.[39]

---

[32] Technologie-übersicht TF 4.2b Power-to-Gas (Methaniserung biologisch) innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende; Deutsches Biomasseforschungszentrum GmbH; 15. Dezember 2017
[33] http://www.electrochaea.com/wp-content/uploads/2016/10/20161024_PM_Electrochaea_MVM_JointVenture.pdf; aufgerufen am 6. Juni 2018
[34] http://www.electrochaea.com/wp-content/uploads/2017/11/20171113_PM-Electrochaea_PtoG_fuer_Pfaffenhofen_DE_FIN.pdf; aufgerufen am 6. Juni 2018
[35] http://biocat-project.com/about-the-project/facts-figures/; aufgerufen am 8. Juni 2018
[36] http://www.europeanpowertogas.com/media/files/Meeting%20June%202016/004%20Electrochaea%20Doris%20Hafenbradl%20-%20Biological%20Methanation%20Processes.pdf; aufgerufen am 8. Juni 2018
[37] http://www.krajete.com/technologie/prozessmethanogenese/; aufgerufen am 8. Juni 2018
[38] http://www.krajete.com/technologie/faq/; aufgerufen am 8. Juni 2018
[39] http://www.krajete.com/service/forschungsprojekte/; aufgerufen am 11. Juni 2018

Darüber hinaus gibt es einige internationale Einrichtungen und Firmen, die sich mit dem Thema der biologischen Methanisierung intensiv auseinandersetzen und sich an verschiedenen Forschungsprojekten beteiligen. Zu nennen ist hier beispielsweise das SYMBIO Projekt. Dabei handelt es sich um einen Zusammenschluss der University of Southern Denmark, der University of Montreal, Energienet (dänischer Strom- und Erdgasübertragungsnetzbetreiber) und DTU Environment. Ziel des Projekts ist es vor allem Biogas zu Biomethan zu veredeln.[40]

Ein weiterer internationaler Mitstreiter ist SoCalGas (Southern California Gas Company), der größte Gasversorger der USA. In Zusammenarbeit mit dem National Renewable Energy Laboratory (NREL) wurde im Rahmen eines Projektes (SoCalGas RD & D) eine Pilotanlage (1 MW) mit biologischer Methanisierung errichtet.[41] Darüber hinaus befindet sich in Kooperation mit der University of California at Irvine (UCI) eine Gemeinde mit moderner Energieversorgung sprich Solar- und Windenergie und integrierten Power-to-Gas-Anlagen bereits in Planung. [42]

Veröffentlichungen der Ergebnisse

In Kürze wird ein Beitrag über das Projekt Ash-to-Gas auf einer internationalen Homepage: Export-initiative Energie veröffentlicht. (Bildrechte über den Proof-of-Concept wurden von Fraunhofer UMSICHT und MicroPyros erteilt.)

Da sich das Unternehmen MicroPyros GmbH einen Vorteil aus den erzielten Ergebnissen mit dem Partner Fraunhofer UMSICHT verspricht, werden bis auf weiteres keine Detailinformationen an die Öffentlichkeit getragen, das Projekt wird aber bei den verschiedensten Veranstaltungen kurz vorgestellt (siehe auch „Zusammenarbeit mit anderen Stellen“).

[40] http://www.biogasupgrade.dk/project_description.html; aufgerufen am 11. Juni 2018
[41] https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/4c%202017-08-17%20SoCalGas%20ARPA-e%20P2G%20Presentation%20-%20Gregori.pdf; aufgerufen am 11. Juni 2018
[42] https://www.socalgas.com/smart-energy/renewable-gas/power-to-gas; aufgerufen am 11. Juni 2018

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Portfolio der MicroPyros GmbH mit Ash-to-Gas (AsH2Gas) 5
Abbildung 2: Zeitplan Ash-to-Gas geplant und durchgeführt 9
Abbildung 3: Übersicht über einige Vergasungssysteme für Biomasse unterteilt in verschiedene Ebene. Die erste Ebene charakterisiert die Art der Wärmebereitstellung: autotherm und allotherm. In den darunter folgenden Ebenen werden die verschiedenen Vergasungsmittel und die daraus resultierende Zusammensetzung der Produktgase beschrieben. 10
Abbildung 4: Kopplung des Boosters mit dem TCR-Reaktor 23
Abbildung 5: Abschnitt der Gasmessung während des Proof-of-Concepts 25
Abbildung 6: Ausgangsprozess für die Berechnung (eigene Darstellung, Grundlagen erarbeitet mit Herrn Hornung [53]) 27
Abbildung 7: Standort Straubing, Klärschlamm 29
Abbildung 8: Standort Straubing, Miscanthus 29
Abbildung 9: Kostenverteilung für Gestehungskosten am Standort Augsburg, Strom mit allen Gebühren und Grünschnitt als Substrat 30

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich chemische- mikrobielle Konversion von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan 13
Tabelle 2: Zusammensetzung des TCR-Gases- Messung im Booster 25
Tabelle 3: Erläuterungen zu den Prozessschritten 27
Tabelle 4: Analyse der Ökobilanz am Standort Straubing 30
Tabelle 5: Analyse des Einflusses des Substrats 31
Tabelle 6: Analyse des Einflusses der Anlagengröße 31
Tabelle 7: Übersicht der Demonstrationsanlagen zur biologischen Methanisierung in Deutschland .. 37

Formelverzeichnis

Formel 1: Methanisierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid 25
Formel 2: Mögliche Stoffwechselwege mit CO 25

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A2G	Ash-to-Gas; auch A_2G
AER	Absorption Enhanced Reforming
AP	Acidification Potential; Versauerungspotential
AP	Arbeitspaket
AVA	Abfallverwertung Augsburg
BAG	Bundesarbeitsgemeinschaft
BayINVENT	Bayerisches Energieforschungsprogramm (??)
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
ct	Euro-Cent
CUTEC	Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum
d. h.	das heißt
Dr.-Ing.	Doktoringenieur
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen

DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EIFER	Europäisches Institut für Energieforschung
EVT	Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
evtl.	eventuell
Fa.	Firma
FAU	Friedrich-Alexander-Universität
FE	funktionelle Einheit
FH	Fachhochschule
FKZ	Förderkennzeichen
FuE	Forschung und Entwicklung
GEMIS	Globales Emissions-Modell integrierter Systeme
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ggf.	gegebenenfalls
HT	Hochtemperatur
GWP	Global Warming Potential
GK	Gestehungskosten
KEV	kumulierter Primärenergie-Verbrauch
KEV_{ne}	kumulierter nichterneuerbarer Primärenergie-Verbrauch
LAPIS	Bezeichnung einer Vergasungsapparatur
LCA	Life Cycle Analysis; deutsch: Ökobilanz
LCOE	Levelized cost of energy; Gestehungskosten
LEW	Lechwerke AG
LKW	Lastkraftwagen
LUC	Land use change
Nawaro	Nachwachsende Rohstoffe
PKW	Personenkraftwagen
PoC	Proof-of-Concept
PSA	Druckwechseladsorption (pressure swing adsorption)
PtG	Power to Gas
PtJ	Projektträger Jülich
RED	renewable energy directive
s. o.	siehe oben
SBG	Straßenbegleitgrün
SER	Straubinger Entwässerung und Reinigung
SNG	Synthetic Natural Gas
SWA	Stadtwerke Augsburg
TCR	thermo-katalytisches Reforming
THG	Treibhausgas
TS	Trockensubstanz
u. A.	unter Anderem
u. U.	unter Umständen
UBA	Umweltbundesamt
UMSICHT	Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik
Vol-%	Volumen-Prozent

VE-Wasser	vollenthärtetes Wasser
ZSW	Zentrum für Sonnenergie und Wasserstoffforschung

Chemische Symbole

CH_4	Methan	H_2O	Wasser
C_2H_6	Ethan	H_2S	Schwefelwasserstoff
C_3H_8	Propan	N_2	Stickstoff
C_3H_{10}	Butan	NH_3	Ammoniak
CO	Kohlenmonoxid	Ni	Nickel
Co	Cobalt	O_2	Sauerstoff
CO_2	Kohlendioxid	Re	Rhenium
Fe	Eisen	Rh	Rhodium
H_2	Wasserstoff	Ru	Ruthenium

Literaturverzeichnis

Bugante E. C. und et. al Methane production from hydrogen and carbon dioxide and monoxide in a column bioreactor of thermophilic methanogens by gas recirculation [Artikel] // Journal of fermentation and bioengineering. - 1989 67(6). - S. 419 - 421.

Franke M., et. al Dezentrale Bioenergiekraftwerke mit kombinierter Biokohle-Erzeugung [Konferenz] // Bioenergie-Handlungsoptionen im Umgang mit Grüngut und Bioabfall. - Bayreuth: ForumZ : [s.n.], 11.-12. Juni 2013.

Gerhardt M. und et. al Bacterial CO utilization with H2 production by the strictly anaerobic lithoautotrophic thermophilic bacterium Carboxydothermus hydrogenus DSM 6008 isolated from a hot swamp [Artikel] // FEMS microbiology letters. - 1991 - 83(3). - S. 267-271.

Gunnarsson Ingemar The GoBiGas Project - Efficient transfer of biomass to biofuels. - York : IEA Bioenergy EXCO66 meeting, 2010.

Hofbauer H., et. al Energiezentrale Güssing - Projektbericht im Rahmen der Programmlinie Energiesysteme der Zukunft [Bericht]. - Wien : Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2005.

Huber R. und et. al A novel group of abyssal methanogenic archaebacteria (Methanopyrus) growing at 110 °C [Artikel] // Nature. - 1989 - 342(6251). - S. 833 - 834.

Huber R. und et. al Methanopyrus kandleri, gen. and sp. nov. represents a novel group of hyperthermophilic methanogens, growing at 110°C [Artikel] // Archives of Microbiology. - 1991 - 156(4). - S. 239-247.

Huber R. und Stetter K. O. Discovery of hyperthermophilic microorganisms [Artikel] // Methods in Enzymology. - 2001 - 330. - S. 11 - 24.

Kaltschmitt Martin, Hartmann Hans und Hofbauer Herrmann Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren [Buch]. - Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2009.

Karl Jürgen Vorrichtung zur Vergasung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe. [Patent] : EP1187892 B1. - TU München, Lehrstuhl für thermische Kraftanlagen, 2000.

Kienberger Thomas [et al.] Methanation with an allothermal smart lab-scale gasification system [Konferenz] // 17th biomass conference. - Hamburg : [s.n.], 2009.

Knoef H.A.M Handbook Biomass Gasification Second Edition [Buch]. - Enschede : BTG Biomass Technology Group BV, 2012.

Leadbetter J. R., Crosby L. D. und Breznak J. A. Methanobrevibacter filifornis sp. nov., a filamentous methanogen from termite hindguts [Artikel] // Archives of microbiology. - 1998 - 169(4). - S. 287 - 292.

Morvan B. und et. al Quantitative determination of H2-utilizing acetogenic and sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea from digestive tract of different mammals [Artikel] // Current microbiology. - 1996 - 32(3). - S. 129-133.

Nussbaumer Thomas Jahresbericht "Verbrennung und Vergasung von Energiegras und Feldholz" [Bericht]. - Bern : Bundesamt für Energiewirtschaft, 1997.

Ruiz J. A. [et al.] Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers [Artikel] // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.18. - 2013. - S. 174-183.

Sakai S. und et. al Methanocella arvoryzae so. nov., a hudrogenotrophic methanogen isolated from rice field soil [Artikel] // Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. - 2010 - 60(12). - S. 2918 - 2923.

Sonntag Thomas-M. Energie und Wasserstoff aus Biomasse – Die Gestufte Reformierung - Der Blaue Turm [Artikel] // Aufbereitungs Technik 44 Nr. 9. - 2003. - S. 47-50.

Sterner Michael und Specht M. Erneuerbares Methan [Artikel] // Solarzeitalter 1. - 2010. - S. 51 - 58.