

# Standardisierte Biogasaufbereitung und Methanisierung

**Katrin Salbrechter<sup>1</sup>, Markus Lehner, Sascha Grimm\***

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Franz Josef Straße 18, 8700 Leoben, +43 3842/402 5001, [katrin.salbrechter@unileoben.ac.at](mailto:katrin.salbrechter@unileoben.ac.at), [www.vtiu-unileoben.at](http://www.vtiu-unileoben.at)

(\*) Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach, Schuberting 14, 1030 Wien, [www.oevgw.at](http://www.oevgw.at)

## **Kurzfassung:**

Rohbiogas enthält je nach verwendetem Substrat zwischen 20 und 55 Vol.% CO<sub>2</sub>, welches mittels der Power-to-Gas Technologie durch Zugabe von Wasserstoff zu einspeisefähigem Methan umgewandelt werden kann. Diese Umsetzung kann sowohl biologisch als auch chemisch-katalytisch erfolgen und wird als Methanisierung bezeichnet. Das Rohbiogas muss vor dem jeweiligen Umwandlungsschritt von Katalysatorgiften und Schadstoffen befreit werden. Für die Kopplung einer Methanisierung an bestehende Biogasanlagen werden für zwei Biogas-Anlagengrößen (klein und mittel) Massen- und Energiebilanzen erstellt und die Investitionskosten grob abgeschätzt. Der Vergleich von katalytischer und biologischer Methanisierung für die Aufbereitung von Biogas für die Einspeisung in das Gasnetz ergibt, dass die biologische Methanisierung in dieser Anwendungsumgebung vorteilhaft ist. Die katalytische Methanisierung benötigt einen erhöhten Bedarf an Wasserstoff im Gegensatz zur biologischen Methanisierung und ist vor allem bei größeren Anlagen (> 1 MW<sub>th</sub>) zu bevorzugen.

**Keywords:** Biogas, katalytische Methanisierung, Konditionierung, Einspeisung

## **1 Motivation - Biogasaufbereitung mittels Methanisierung**

Die Umsetzung von grünem Wasserstoff, der aus einer mit erneuerbarem Strom betriebenen Wasserelektrolyse stammt, und Rohbiogas nutzt den im Biogas enthaltenen CO<sub>2</sub>-Anteil als Kohlenstoffquelle zur Herstellung von synthetischem Erdgas (synthetic natural gas= SNG) und wird als Methanisierung bezeichnet. Dieses als Power-to-Gas bezeichnete Konzept ist eine Möglichkeit, Rohbiogas zu einer einspeisefähigen Mischung aus Biogas und synthetischen Methan umzuwandeln und damit die eingespeiste Gasmenge signifikant zu erhöhen. Zudem wird die Möglichkeit eröffnet, die Speicherkapazität des Erdgasnetzes zur indirekten Speicherung von überschüssigem, erneuerbarem Strom (aus Wind- und Solarenergie) zu nutzen, wobei das erzeugte SNG in verschiedenen Sektoren des Energiesystems (z.B. Wärme, Mobilität, Rückverstromung) eingesetzt werden kann.

Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Biogasaufwertung werden mittels biologischer oder chemisch-katalytischer Methanisierung inklusive notweniger Biogasaufbereitung untersucht und evaluiert. Für zwei spezifisch ausgewählte Anlagengrößen (50 und 250 Nm<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Jungautor

Rohbiogas/h) werden die Anlagenkapazitäten, Massen- und Energiebilanzen als auch Kosten abgeschätzt.

## 1.1 Biogas

Biogas ist ein Gasgemisch, das bei der Umsetzung von organischem Material entsteht und hauptsächlich aus Methan (CH<sub>4</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Spurengasen besteht. Das aus dem Fermenter entnommene Rohbiogas ist vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Der Wassergehalt kann zusammen mit Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und CO<sub>2</sub> bei Kondensatbildung zu Korrosion führen. Daher wird Biogas vor einer weiteren Anwendung zunächst entschwefelt und mittels Kondensatöpfen durch Abkühlung getrocknet. Die Ammoniakkonzentration im Biogas ist generell sehr niedrig (< 0,1 mg/m<sup>3</sup> Biogas), jedoch können beim Einsatz hoher Mengen an Co-Substraten (z.B. Geflügelkot) die Konzentrationen 1-1,5 mg/m<sup>3</sup> Biogas überschreiten. Hohe Ammoniakkonzentrationen >150 mg/m<sup>3</sup> können die Verbrennungseigenschaften und Standzeiten von Motoren negativ beeinflussen. Aufgrund der Entschwefelung, welche meist über die gezielte Zugabe von Luft in den Fermenter auf mikrobiellem Wege erfolgt, finden sich im Biogas meistens Spuren von Sauerstoff und Stickstoff. Die Konzentration von Chlor, Fluor, Mercaptanen bzw. Thiolen sowie BTEX und PAKs liegen meist unter den Nachweisgrenzen der gängigen Analysemethoden (0,1 mg/m<sup>3</sup> für Chlor, Fluor und Thiole sowie 1 mg/m<sup>3</sup> für BTEX und 0,01 µg/m<sup>3</sup> für PAKs). Organische Silikonverbindungen (Siloxane) sind typischerweise in Kosmetika, Detergentien, Druckfarben und Baumaterialien enthalten und finden den Weg über die Kanalisation in die Abwasserbehandlungsanlagen. Vor allem bei der Vergärung von kommunalem Klärschlamm aber auch beim Einsatz von manchen Lebensmittelrückständen und Industrieabfällen als Co-Substrate können Siloxankonzentrationen im Biogas das Limit von 0,2 mg/m<sup>3</sup> übersteigen. [1]

## 1.2 Methanisierung

Methanisierung ist eine (bio-)chemische Reaktion (Gl.1), bei der Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und/oder Kohlenmonoxid (CO), mit Hilfe eines Katalysators oder von Mikroorganismen in Methan (CH<sub>4</sub>) und Dampf (H<sub>2</sub>O) umgewandelt werden.



Dies kann in biologischen oder katalytischen Reaktoren durchgeführt werden. In einem biologischen Reaktor dienen methanogene Mikroorganismen als Biokatalysatoren, während bei der katalytischen Methanisierung verschiedene Metalle die Rolle des Katalysators übernehmen. Im folgenden Unterkapitel wird separat auf die jeweilige Technologie eingegangen und abschließend folgt eine Gegenüberstellung von katalytischer und biologischer Methanisierung für die Anwendung an Biogasanlagen.

### 1.2.1 Biologische Methanisierung

Bei der biologischen Methanisierung dienen methanogene Mikroorganismen (Archaeen) als Biokatalysatoren. Methan wird hier über die hydrotrophe Methanogenese aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> hergestellt. Die Methanisierung erfolgt unter anaeroben Bedingungen bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C (mesophil und thermophil) und bei Drücken bis 10 bar. Üblicherweise wird eine biologische Methanisierung bei Temperaturen zwischen 40-60 °C, pH-Werten von

6-9 und Umgebungsdruck betrieben. Da die Mikroorganismen in einer Fermentationsbrühe vorliegen, findet die Methanisierungsreaktion in einer wässrigen Lösung statt. Daher gibt es einen Gas-Flüssigkeits-Stoffübergangswiderstand. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von  $H_2$  in Wasser im Vergleich zu  $CO_2$ , ist der Stofftransport von  $H_2$  in die Flüssigkeit der limitierende Schritt. Im Vergleich zur katalytischen Methanisierung, läuft die Methanbildung viel langsamer ab, resultierend in deutlich geringeren Raumgeschwindigkeiten (GHSV: gas hourly space velocity). Daraus resultiert ein höherer Raumbedarf für die Reaktoren. Ein Vorteil dieses Prozesses ist die mögliche Integration in die bereits bestehende Infrastruktur (Biogas- oder Fermenter bei Kläranlagen) und die prozessintegrierte Methananreicherung des Biogases. Dadurch kann eine Abscheidung von Kohlendioxid umgangen werden. [2]

Die biologische Methanisierung wird derzeit mit Hilfe von zwei Technologiekonzepten umgesetzt.

- In-Situ: Integrierte Methanisierung des  $CO_2$  im Biogasprozess
- Ex-situ: Methanisierung in externen Reaktoren

Bei der In-situ Methanisierung wird  $H_2$  direkt in den Biogasprozess eingespeist und das im Biogasprozess gebildete Kohlendioxid durch die vorhandenen methanogenen Archaeen zu Methan reduziert. Diese Art der Bereitstellung von Biomethan bedarf daher immer der „Kombination“ der herkömmlichen Biogaserzeugung aus organischen Reststoffen oder nachwachsenden Rohstoffen mit der Einspeisung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff oder wasserstoffreichen Prozessgasen. Der große Vorteil dieses Konzeptes besteht darin, dass die vorhandene Biogasanlage ohne zusätzliche Reaktoren für das PtG-Konzept eingesetzt werden kann. Ein Nachteil des Verfahrens sind sicherheitstechnische Aspekte beim Einbringen von  $H_2$  in Bestandanlagen (z.B. Leckagen direkt an der Fermenterabdeckung oder zwischen Abdeckung und Wand). Der  $H_2$  kann einen negativen Einfluss auf den Biomasseabbau haben, da einzelne Abbauschritte thermodynamisch gehemmt werden können, wodurch es zu einer Versäuerung des Reaktors kommen kann. Zusätzlich stellt die gleichmäßige Einbringung des  $H_2$  in den Fermenter eine Herausforderung dar. Dies kann durch Erhöhung der Rührerdrehzahl verbessert werden. Dies führt aber zu einem erhöhten Energieverbrauch und zu höheren Betriebskosten. [3]

Im Vergleich zum In-Situ Verfahren hat das Ex-Situ Verfahren den Vorteil, dass die Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur und Druck) auf die an der Reaktion beteiligten Mikroorganismen in externen Reaktoren abgestimmt werden können. Am häufigsten wird in Demonstrationsanlagen der kontinuierliche Rührkesselreaktor verwendet, wobei ebenfalls auch Trickle Bed Reaktoren und Blasensäulen eingesetzt werden. [4]

Die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff ist nach wie vor notwendig. Inwiefern zur Erreichung von Methangehalten  $>90\%$  eine nachträgliche Entfernung von Kohlendioxid entfallen kann, hängt von der Effektivität der biologischen Methanisierung ab. Die Methanbildungsrate (MBR) ist abhängig von der Kohlendioxidbereitstellung im Biogasprozess und damit relativ langsam ( $< 0.1\text{ h}^{-1} - 1\text{ h}^{-1}$ ). Das benötigte  $CO_2$  kann prinzipiell aus verschiedensten Quellen stammen, muss aber, genau wie der Wasserstoff, aktiv und in konzentrierter Form dem Prozess zugeführt werden, in Kombination mit einer Biogasanlage wird das Rohbiogas in den Fermenter eingeleitet. [5]

Bei einer Integration in eine bestehende Biogasanlageninfrastruktur ist die biologische Methanisierung aus technoökonomischer Sicht bis zu einer Anlagengröße von 1 MW geeignet. [6]

### 1.2.2 Katalytische Methanisierung

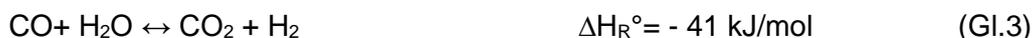
Bei der katalytischen Methanisierung kommt es zur thermochemischen Umwandlung von CO<sub>2</sub> und/oder CO mit H<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> mit Hilfe eines Katalysators. Es ist eine ausgereifte Technologie (TRL 9), die ursprünglich zur Entfernung von Spuren von CO bei der Ammoniak-Herstellung und später auch zur Herstellung von SNG aus Synthesegasprodukten einer Kohlevergasung eingesetzt wurde [7]. Die größte Herausforderung besteht im Umgang mit der enormen Wärmefreisetzung. Dies stellt hohe Anforderungen an das Design des Katalysators, das Reaktorsystem und den Grad der Wärmeintegration.

Die Sabatier-Reaktionen (Gl.1 und Gl.2) sind stark exotherme Reaktionen, die über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) (Gl.3) gekoppelt sind. Eine konkurrierende Reaktion stellt auch die Bourdouard Reaktion dar (Gl.4), die bei einem ungünstigen C:H:O Verhältnis zu unerwünschten Kohlenstoff-Ablagerungen am Katalysator und im Reaktor führen kann.

Sabatier-Reaktion:



WGSR:



Bourdouard Reaktion:



Als Katalysatoren werden insbesondere die Übergangsmetalle aus der Gruppe VIII-X (Ni, Ru, Fe, Co und Mo) eingesetzt. Aufgrund der höchsten Selektivität, guten Aktivität und einem vergleichsweise niedrigen Preis wird Nickel am häufigsten für kommerzielle Methanisierungskatalysatoren verwendet.

Bei der Anwendung des Katalysators ist die Gewährleistung der Stabilität unter Berücksichtigung des Reaktordesigns, der Betriebsparameter und einer Vorbehandlung des Einsatzgases von großer Bedeutung. Die Mechanismen zur Katalysatordeaktivierung können wie folgt unterteilt werden:

- Mechanisch: Fouling (C-Ablagerung), Abrieb
- Thermisch: Versinterung ( $\geq 500^\circ\text{C}$ )
- Chemisch: Vergiftung (S, Cl, Teer, NH<sub>3</sub>..), Bildung flüchtiger Verbindungen z.B. Ni(CO)<sub>4</sub> ( $\leq 200^\circ\text{C}$ )

Um eine chemische Vergiftung bei der Anwendung von Nickel-Katalysatoren zu unterbinden, muss speziell ein Schwefelanteil im Reaktivgas vermieden werden. Als potenzielle andere Katalysatorgifte neben Schwefel (H<sub>2</sub>S, Mercaptane, COS etc..) sind Staub, Teere, NH<sub>3</sub>, HCl, Alkene/Alkane, K und As bekannt. Auch Sauerstoff gilt als Störstoff in der Methanisierung -

nicht nur wegen des erhöhten Sicherheitsrisikos. Geringe Sauerstoffanteile führen zu einem erhöhten Verbrauch von Wasserstoff, da der Sauerstoff zu Wasserdampf umgewandelt wird.

Die bekannten katalytischen Methanisierungsverfahren lassen sich einteilen in:

2-Phasen-Systeme (Edukte gasförmig, Katalysator fest):

- Festbett (adiabater, polytrop und isotherm)
- Wirbelschicht (isotherm)
- Strukturierte Reaktoren (Waben, micro-channel)

3-Phasen-Systeme (Edukte gasförmig, Wärmeträgermedium flüssig, Katalysator fest):

- Blasensäule (Slurry)
- Wirbelschicht (isotherm)

Stand der Technik sind aktiv gekühlte oder auch adiabate Festbettreaktoren, die auch kommerziell von unterschiedlichen Anbietern erhältlich sind.

### 1.2.3 Vergleich biologische und katalytische Methanisierung

Die biologische Methanisierung ist gegenüber Gasverunreinigungen robuster als die katalytische Methanisierung, da störende Komponenten wie Schwefel und Sauerstoff in den auftretenden geringfügigen Konzentrationen keinen Einfluss auf die Biokatalysatoren aufweisen bzw. diese teilweise verstoffwechselt werden können. Diese Verunreinigungen haben jedoch einen Einfluss auf die Katalysatoren bei der katalytischen Methanisierung, da sie ohne entsprechende Aufbereitung des Rohbiogases zu einer raschen Deaktivierung führen. Nach einer biologischen Methanisierung müssen jedoch die Schwefelkomponenten vor der Gasnetzspeicherung aus dem synthetischen Erdgas ebenso entfernt werden. Einen Hauptunterschied stellt die Verwertung von CO als Kohlenstoffquelle dar, die in einer biologischen Methanisierung kaum erfolgen kann. Biogas enthält jedoch kein CO, daher ist es in dieser Anwendungsumgebung kein Nachteil. *Tabelle* zeigt einen Vergleich von katalytischer und biologischer Methanisierung. Daraus lässt sich ableiten, dass die biologische Methanisierung insbesondere für die Aufbereitung von Biogas gut geeignet ist. Die katalytische Methanisierung ist vor allem bei größeren Anlagen ( $> 1 \text{ MW}_{\text{th}}$ ) zu bevorzugen.

Tabelle 1: Gegenüberstellung von biologischer und katalytischer Methanisierung

	<b>CHEMISCHE/ KATALYTISCHE</b>	<b>BIOLOGISCHE</b>
<b>Katalysator</b>	VIII-X Gruppe (Ni, Co, Fe, Ru)	methanogene Mikroorganismen
<b>Reaktor</b>	FB, Wirbelbett, Blasensäule, Strukturierte Reaktoren (Waben)	Rührkessel
<b>Betriebsweise</b>	adiabat, isotherm, polytrop	isotherm
<b>Reaktorstufen</b>	1 – 4	1
<b>Eduktgas Reinheit</b>	S-Komponenten, HCl, NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , ... schädlich	geringer Anspruch, CO nicht verwertbar
<b>Temperatur [°C]</b>	200 – 700	40 – 60
<b>Druck [bar]</b>	5 – 80	1 – 10
<b>Nebenprodukte</b>	H <sub>2</sub> O	Abwasserrecycling und -aufbereitung notwendig
<b>Stoffaustausch</b>	Gut	Mäßig
<b>Wirkungsgrad</b>	75-80%	90%
	95% mit Wärmekopplung	
<b>GHSV</b>	2000 – 10000	< 100
<b>Upscaling</b>	> MW	> kW
<b>TRL</b>	7	6

#### 1.2.4 Biogas-Reinigung

Eine Kondensation des Wasserdampfgehaltes sowie die Entfernung von Verunreinigungen (insbesondere H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, Siloxanen) aus dem Rohbiogas sind von großer Bedeutung. Dies geschieht sowohl vor als auch nach der Methanisierung bzw. vor der Einspeisung in das Erdgasnetz, um die Bildung von Kondensat und Korrosion zu vermeiden. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, hat die biologische Methanisierung einen geringen bzw. keinen Bedarf für eine aufwendige Aufbereitung vor der Methanisierung, jedoch bei der katalytischen Methanisierung hängen die Anforderungen für eine Abscheidung von Katalysatorgiften vom ausgewählten Katalysator ab.

Nach den folgenden Verfahrensprinzipien kann die Entschwefelung erfolgen:

- biologisch bzw. absorptiv
- chemisch (z.B. Sulfidfällung unter Einsatz von Eisensalzen oder Salzlösungen)
- Adsorption mit Aktivkohle

Für die Biogasaufbereitung ist die Adsorption an Aktivkohle die bevorzugte Technologie, insbesondere wenn nachwachsende Rohstoffe und landwirtschaftliche Abfälle als Substrat verwendet werden. Es wird zusätzlich auch zwischen Grob- oder Feinentschwefelung

unterschieden. Zur  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{NH}_3$ - Entfernung und für die Entfernung anderer Störstoffe können unterschiedliche Imprägnier- und Dotiermittel für Aktivkohlen angewendet werden, die besonderes für die Feinreinigung geeignet sind:

- $\text{H}_2\text{S}$ : einsetzbar bis  $< 250 \text{ ppmv}$ 
  - ZnO Imprägnierte Aktivkohle (falls  $\text{O}_2$  vorhanden)
  - CuO imprägnierte Aktivkohle (Abwesenheit von  $\text{O}_2$ )
  - $\text{Fe}(\text{OH})_2$  imprägnierte Aktivkohle (1 - 10 ppm)
- $\text{NH}_3$ : einsetzbar bis  $< 1 \text{ g}_{\text{NH}_3}/\text{Nm}^3$ 
  - Imprägnierte Aktivkohle
- VOC: einsetzbar bis  $< 250 \text{ mg}/\text{Nm}^3$
- Siloxane:
  - Formaktivkohle auf Steinkohlebasis

Die Regeneration der beladenen Aktivkohle ist zwar technisch möglich, aber mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Zusätzlich ist eine Regeneration der beladenen Aktivkohle bis zur ursprünglichen Aktivität nicht möglich. Aus wirtschaftlichen Gründen wird die Aktivkohle daher nach der Beladung ausgewechselt und anschließend thermisch entsorgt [8]. Bei deutlich höheren Störstofffrachten ist eine modifizierte Rohbiogasreinigung (chemische oder biologische Vorreinigung als Grobabscheidung mit nachgeschalteter Adsorption) notwendig. Alternativ kann es dann vorteilhaft sein, das  $\text{CO}_2$  abzuscheiden.

## 2 Methodisches Vorgehen und Ergebnisse

Folgende Gesichtspunkte werden im Anlagendesign für Biogas-Upgrading in Aspen Plus® betrachtet:

- Größe der Biogasanlage (50 und  $250 \text{ Nm}^3$  Rohbiogas/h)
- Unterschiedliche Kohlendioxidgehalte im Biogas (25, 30, 35, 40, 45 und 50 Vol.%)

Sowohl für die biologische als auch für die katalytische Methanisierung wurden Anlagenschemen erarbeitet, Massen- und Energiebilanzen erstellt und die Investitions- und Betriebskosten in Abhängigkeit der Anlagengröße und der Methanisierungstechnologie erhoben und dargestellt.

### 2.1 Anlagenschemen und Simulationsergebnisse

- **Katalytische Methanisierung**

Die folgende Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes R&I-Schema einer katalytischen Methanisierung, in dem das Prozessgas nach einer Kondensatabscheidung und adsorptiven Abtrennung von Katalysatorschadstoffen einer 2-stufigen Methanisierung zugeführt wird. Um die Temperatur im ersten Reaktor zu kontrollieren, kann ein Teilstrom aus dem ersten Reaktor im Kreislauf geführt werden. Eine Zwischenkühlung nach jeder Reaktorstufe kühlt das Prozessgas zusätzlich ab.

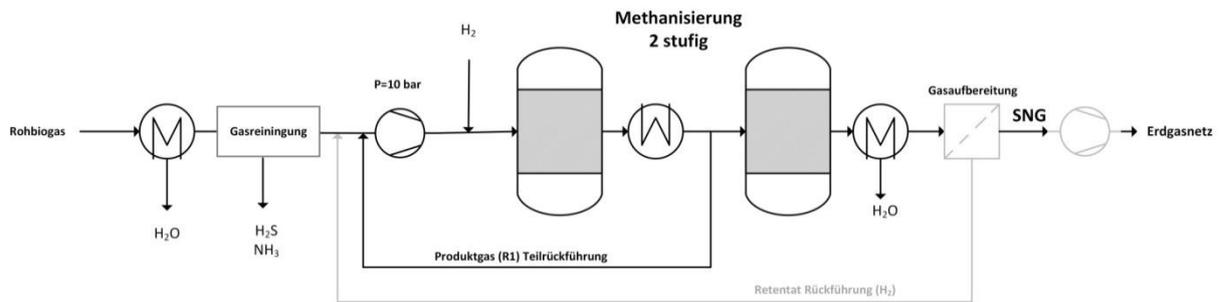


Abbildung 1: Vereinfachtes R&I Schema einer zweistufigen Methanisierung von Biogas mit optionaler Gasrückführung nach dem 1. Reaktor

In der Simulation wurden ein Betriebsdruck von 10 bar, eine Temperatur in den Reaktoren von 400°C, 4% H<sub>2</sub>-Überschuss, 5 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> Elektrolyseleistung und eine zweistufige Methanisierung mit 80% CO<sub>2</sub>-Umsatz im ersten Reaktor (R1) und anschließendem vollständigen Umsatz im zweiten Reaktor (R2) festgelegt. Zusätzlich wurde eine Gasrückführung aus der Gasaufbereitung (Polymermembran) berücksichtigt, um die Einspeisekriterien der vor Juli 2021 gültigen ÖVGW G31 Richtlinie mit weniger als 4 Mol.% H<sub>2</sub> im Produktgas einhalten zu können. Seit 1. Juli 2021 gelten die neuen Einspeisekriterien laut ÖVGW G B210 mit bis zu 10 Mol.% H<sub>2</sub>-Einspeisung, wodurch eine Produktgasaufbereitung nicht mehr notwendig ist.

In *Tabelle* sind die Simulationsergebnisse für die Auslegung der Methanisierung bei einem Rohbiogasvolumenstrom von 50 Nm<sup>3</sup>/h (Fall 1) und 250 Nm<sup>3</sup>/h (Fall 2) für eine Zusammensetzung von 45 Vol.% CO<sub>2</sub> und 55 Vol.% CH<sub>4</sub> dargestellt. Die Wärmeleistung des jeweiligen Reaktors (R1 und R2) wurde bei einer Reaktortemperatur von 400°C berechnet und die Katalysatorbefüllung ( $V_{\text{kat}}$ ) pro Reaktor mit einer überschlägigen Schätzung des Reaktordurchmessers (d) basierend auf dem kommerziell erhältlichen Ni-Katalysator Meth134 ( $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ ) abgeschätzt.

Tabelle 2: Massen- und Energiebilanzen für die katalytische Methanisierung für zwei Fälle (Fall 1: 50 Nm<sup>3</sup>/h; Fall 2: 250 Nm<sup>3</sup>/h) bei 45 Vol.%CO<sub>2</sub> und 55 Vol.% CH<sub>4</sub> als Rohbiogas Zusammensetzung

				Fall 1		Fall 2	
FEED-GAS	Rohbiogas	Heizwert	[kW]	274		1370	
	$\dot{V}$	Rohbiogas	[Nm <sup>3</sup> /h]	50		250	
	$\dot{V}$ (H <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 1,04	[Nm <sup>3</sup> /h]	94,3		471	
	Elektrolyse Leistung*			[kW]	471		2357
PRODUKT GAS (trocken)	SNG		[kW]	498,5		2493	
	$\dot{V}$ (CH <sub>4</sub> )		[Nm <sup>3</sup> /h]	50,1	93,3 Vol.%	250,4	93,3 Vol.%
	$\dot{V}$ (H <sub>2</sub> )		[Nm <sup>3</sup> /h]	3,6	6,7 Vol.%	18,1	6,7 Vol.%
1.	Wärmeleistung Methanisierung		[kW]	R1	-40,6	R1	-202
				R2	-18,3	R2	-91,6
2.	Verdichter	1-10 bar	[kW]	5		24,9	
3.	Verdichter	10 -70 bar	[kW]	5,1		25,3	
Reaktor	Katalysator [m <sup>3</sup> ]	Reaktor-durchmesser		V <sub>kat</sub> =	d $\approx$	**V <sub>kat</sub> =	d $\approx$
				0,036 m <sup>3</sup>	500 mm	0,18 m <sup>3</sup>	900 mm

Die Simulation zeigt, dass 6,7 Vol.% des H<sub>2</sub> im Produktgas verbleiben, was den derzeit gültigen Einspeisekriterien der ÖVGW G B210 Richtlinie entspricht.

### • Biologische Methanisierung

Wie im vereinfachten R&I-Schema dargestellt (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), wird das Prozessgas einer einstufigen Methanisierung zugeführt. Im Vergleich zur katalytischen Methanisierung ist keine Vorkonditionierung des Rohbiogases notwendig. Das Produktgas wird jedoch nach der Methanisierung von H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> befreit (Kühlung, Adsorption der Schadstoffe und Membrantrennung) um den Richtlinien der geltenden ÖVGW G B210 Richtlinie zu entsprechen.

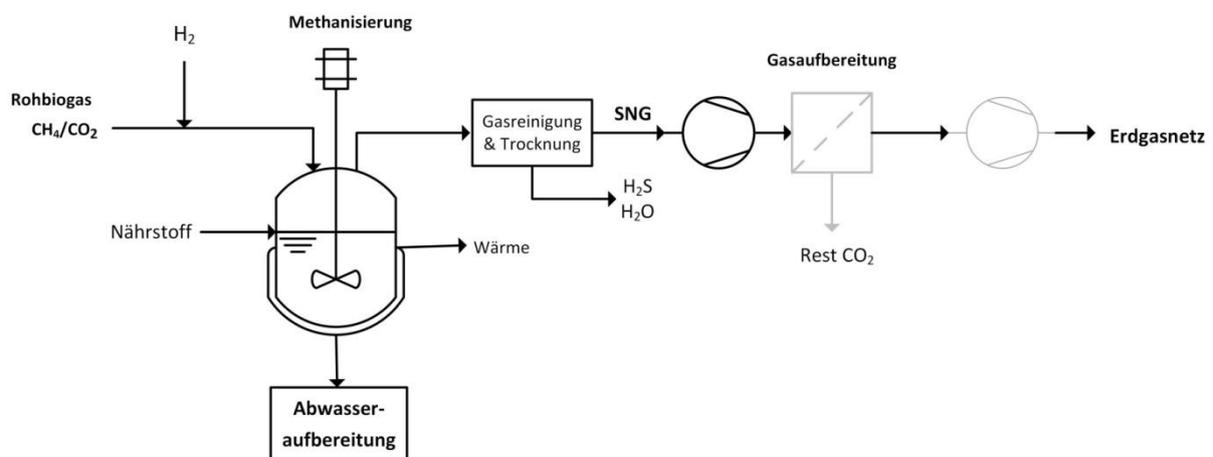


Abbildung 2: Vereinfachtes R&I Schema einer biologischen Methanisierung mit Ex-situ Reaktor

Der Betriebsdruck in der Simulation entspricht 10 bar, die Temperatur im Reaktor liegt bei 65°C, H<sub>2</sub> wird stöchiometrisch zudosiert und der CO<sub>2</sub>-Umsatz im Reaktor (R1) wird mit 99,5% festgelegt.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind die Simulationsergebnisse für die Auslegung der Methanisierung bei einem Rohbiogasvolumenstrom von 50 Nm<sup>3</sup>/h (Fall 1) und 250 Nm<sup>3</sup>/h (Fall 2) für eine Zusammensetzung des Biogases von die 45 Vol.% CO<sub>2</sub> und 55 Vol.% CH<sub>4</sub> zu finden. Die Methanbildungsrate (MBR) ist definiert als erzeugtes CH<sub>4</sub> pro Reaktor Volumen in einem Zeitraum von 24 Stunden [Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /m<sup>3</sup> Reaktor 24h] und dient als Basis für die Abschätzung der notwendigen Reaktorgröße.

Tabelle 3: Massen- und Energiebilanzen für die biologische Methanisierung für zwei Fälle (Fall 1: 50 Nm<sup>3</sup>/h; Fall 2: 250 Nm<sup>3</sup>/h) bei 45 Vol.% CO<sub>2</sub> und 55 Vol.% CH<sub>4</sub> Rohbiogas Zusammensetzung (Annahme: \*MBR= 50-200; \*\*MBR= bis 850)

				Fall 1		Fall 2	
FEED-GAS	Rohbiogas	Heizwert	[kW]	274		1370	
	$\dot{V}$	Rohbiogas	[Nm <sup>3</sup> /h]	50		250	
	$\dot{V}$ (H <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 1	[Nm <sup>3</sup> /h]	90,6		453	
	Elektrolyse Leistung*			[kW]	453		2267
PRODUKT GAS (trocken)	SNG		[kW]	497,4		2487,5	
	$\dot{V}$ (CH <sub>4</sub> )		[Nm <sup>3</sup> /h]	50	98,9 Vol.%	249,8	98,9 Vol.%
	$\dot{V}$ (H <sub>2</sub> )		[Nm <sup>3</sup> /h]	0,45	0,9 Vol.%	2,26	0,9 Vol.%
	$\dot{V}$ (CO <sub>2</sub> )		[Nm <sup>3</sup> /h]	0,11	0,2 Vol.%	0,56	0,2 Vol.%
1.	Wärmeleistung Methanisierung		[kW]	R1	-67	R1	-361
2.	Verdichter	1-10 bar	[kW]	5		24,8	
3.	Verdichter	10 -70 bar	[kW]	4,9		24,5	
Reaktor	Volumen		[m <sup>3</sup> ]	1,4* – 6**		7,2* – 31**	

## 2.2 Variation des CO<sub>2</sub>-Anteils im Rohbiogas

In Bezug auf die Variation des CO<sub>2</sub>-Anteils im Rohbiogas wurde eine Berechnung der Elektrolyseleistung für zwei unterschiedliche Biogasanlagengroßen (50 und 250 Nm<sup>3</sup> Rohbiogas/h) durchgeführt, welche in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt sind. Aufgrund des geringeren Bedarfs an H<sub>2</sub> (stöchiometrisches Verhältnis) in der biologischen Methanisierung wird deutlich, dass die Elektrolyseleistung für die biologische Methanisierung prinzipiell geringer ist. Mit höher werdendem CO<sub>2</sub>-Anteil im Rohbiogas steigt die notwendige Elektrolyseleistung dementsprechend sowohl für die biologische als auch für die katalytische Methanisierung an. Mit einer Biogaseinspeisung von 50 Nm<sup>3</sup>/h wird eine SNG Produktgasleistung von knapp 500 kW<sub>th</sub> erzeugt, bei 250 Nm<sup>3</sup>/h von rund 2500 kW<sub>th</sub>. Die thermische Produktgasleistung entspricht dabei dem ursprünglich der Methanisierung

zugeführten biologischen Methananteil plus dem synthetisch in der Methanisierung erzeugten Anteil.

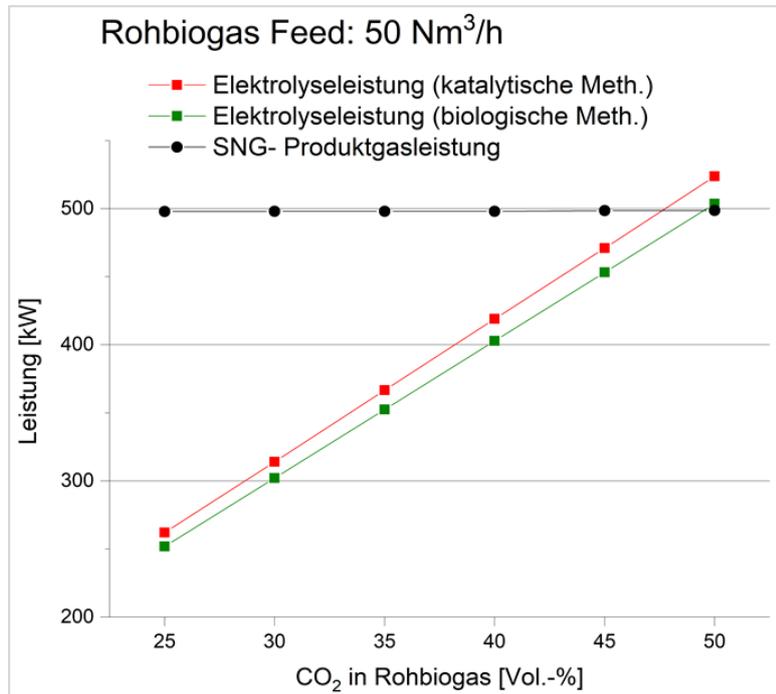


Abbildung 3: Variation von CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> Zusammensetzung bei 50 Nm<sup>3</sup>/h Rohbiogas

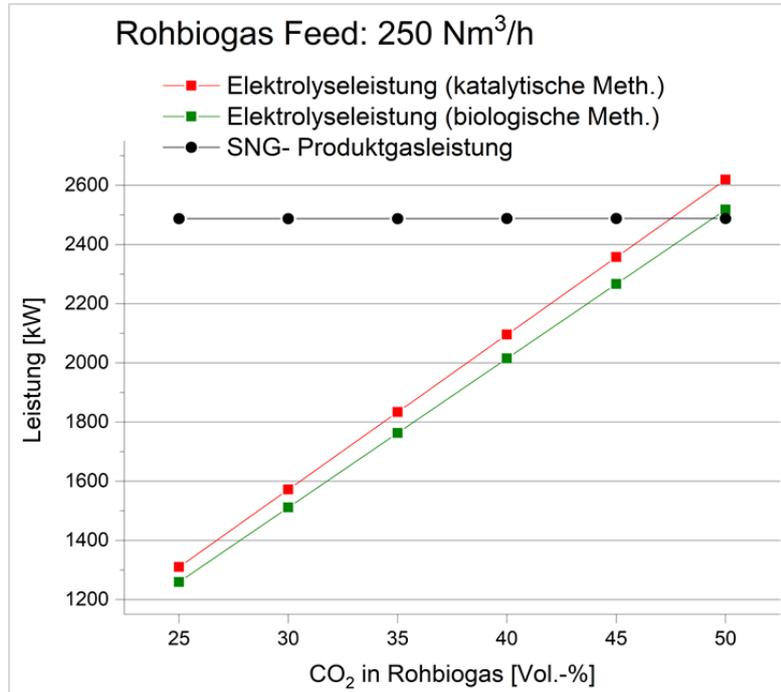


Abbildung 4: Variation von CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> Zusammensetzung bei 250 Nm<sup>3</sup>/h Rohbiogas

### 2.3 CAPEX und OPEX Betrachtung

Die Abschätzung der Investitionskosten für die biologische und katalytische Methanisierung ist auf Basis bisher veröffentlichter Daten nicht exakt möglich, da die Prognosen in der Literatur relativ stark variieren. Einerseits ist selten spezifiziert welche Kosten in den Investitionskosten (z.B. Engineering, Installation, Konstruktion) enthalten sind und andererseits ist die Referenz für die Kosten (z. B.  $\text{kW}_{\text{el}}$  bzw.  $\text{H}_2$ -input vs.  $\text{kW}_{\text{SNG-output}}$ ) nicht einheitlich.

Wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt, die Daten von Blanco et.al wiedergibt, betragen die CAPEX für die Methanisierungsanlage im Jahr 2020 ungefähr zwischen 580-600 €/kW<sub>SNG</sub> für beide Technologien (biologisch und katalytisch) unter der Annahme einer Anlagengröße von 5MW SNG Produktleistung [9,10]. Bis zum Jahr 2050 sollen sich nach dieser Studie die spezifischen Anlagenkosten in etwa halbieren. Für Anlagengrößen von 100 MW<sub>th</sub>, die jedoch im Bereich von Biogasanlagen nicht erreicht werden, sind spezifische Kosten von 320 €/kW<sub>SNG</sub> angegeben (Basis 2020).

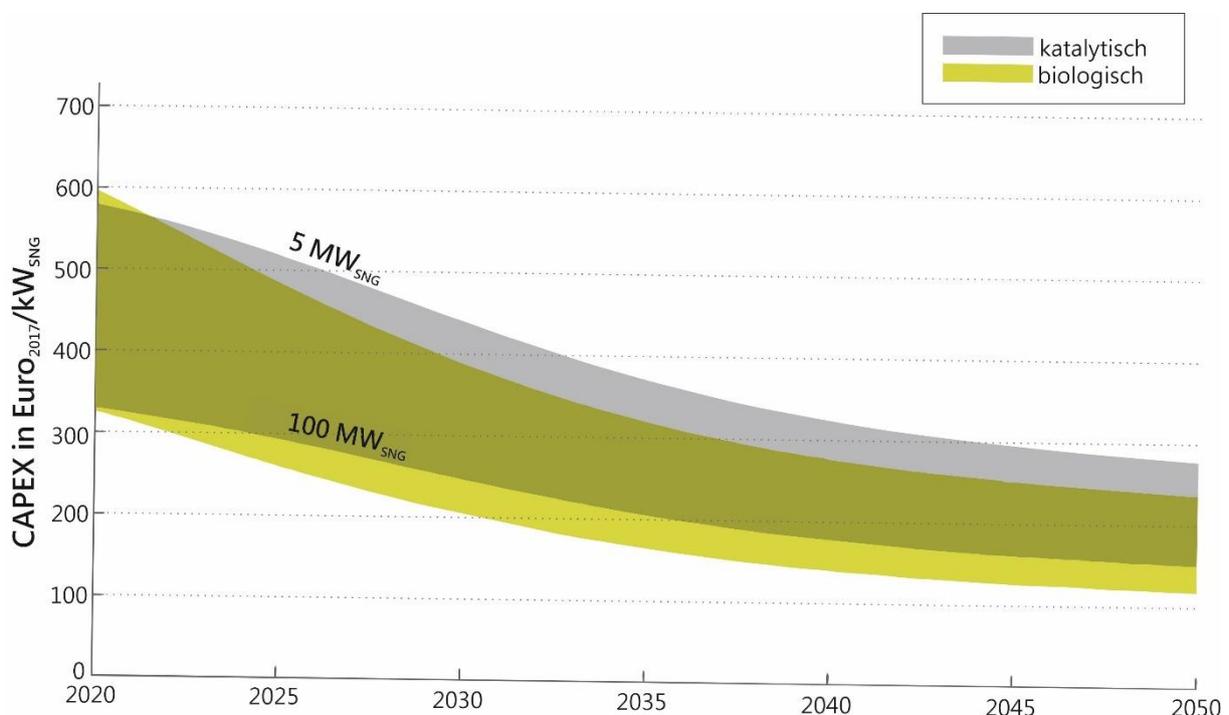


Abbildung 5: CAPEX Entwicklung bis 2050, übernommen von Blanco et. al [9,11]

Laut Thema et al. [12] (Abbildung) sind die Kosten für beide Technologien im Jahr 2020 höher. Bis 2030 werden für die biologische Methanisierung von 1050 €/kW<sub>el</sub> auf etwa 700 €/kW<sub>el</sub> und für die chemische CO<sub>2</sub>-Methanisierung von 750 €/kW<sub>el</sub> auf etwa 500 €/kW<sub>el</sub> sinken. Die Angabe kW<sub>el</sub> bezieht sich dabei auf die elektrische Anschlussleistung der notwendigen Elektrolyse. Kostensenkungen in diesem Bereich können hauptsächlich auf Skalierbarkeitseffekte zurückgeführt werden, wobei auch die weitere technologische Entwicklung eine Rolle spielt.

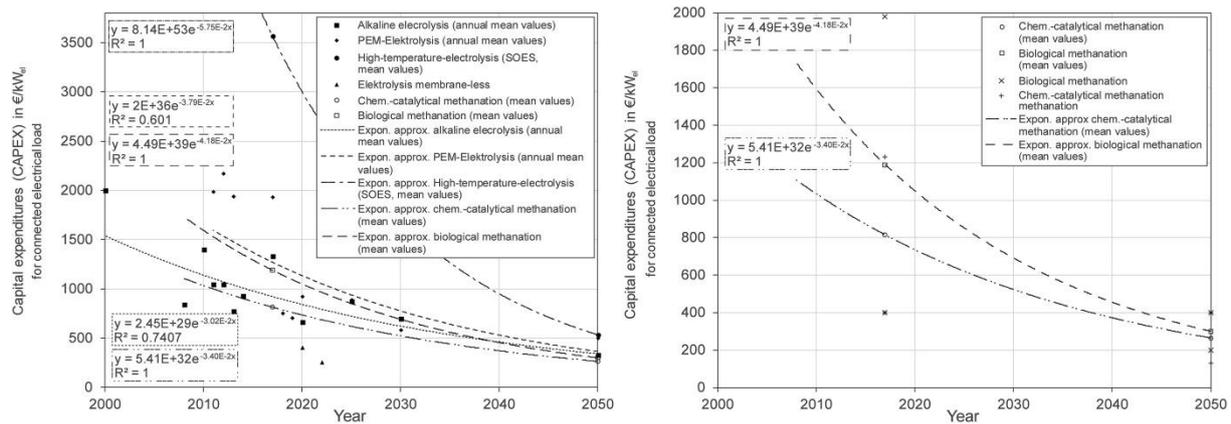


Abbildung 6: CAPEX Entwicklung bis 2050, übernommen von Thema et al. [12]

Tabelle 4 sind die Annahmen für die CAPEX und OPEX Auswertung zu entnehmen.

Tabelle 4: Annahmen für die CAPEX und OPEX Auswertung

	CAPEX (2020) [21]	OPEX (2020) [19]
Katalytische Meth. [€/kW <sub>el</sub> ]	750	2 % CAPEX
Biologische Meth. [€/kW <sub>el</sub> ]	1050	2 % CAPEX
Elektrolyse (PEM) [€/kW <sub>el</sub> ]	1100 (2,5 MW) 1550 (0,5 MW) [22]	1,5 % CAPEX

Bei der betrachteten Anlagengröße wurde eine Kostendegression (Gl. 5) mit dem Regressions-Faktor (R) von 0,65 angenommen. Für die Elektrolyse wurde keine Kostendegression angenommen, da davon auszugehen ist, dass die Erhöhung der Leistung der Elektrolyse durch die Aneinanderreihung von Stacks erreicht wird, und daher die CAPEX-Kosten linear ansteigen. Es sind jedoch zwei unterschiedlichen Kostenannahmen für die Elektrolyseure im MW- und kW-Bereich hinterlegt [13].

$$K_1/K_2 = (P_1/P_2)^R \quad (\text{Gl. 5})$$

### 2.3.1 PtG Anlage bei 50 Nm<sup>3</sup>/h Rohbiogas-Feed

Wie Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt sinken die spezifischen Kosten mit der Anlagengröße bzw. dem CO<sub>2</sub>-Anteil im Rohbiogas von 1679 €/kW<sub>el</sub> auf 1317 €/kW<sub>el</sub> für die katalytische Methanisierung und von 2351 €/kW<sub>el</sub> auf 1844 €/kW<sub>el</sub> für die biologische Methanisierung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die biologische Methanisierung um 40% höhere Kosten aufweist, wobei die Kosten für die Elektrolyse aufgrund des geringen H<sub>2</sub>-Bedarf etwa 4% niedriger sind.

Tabelle 5: Annahmen für die CAPEX und OPEX Auswertung

CO <sub>2</sub>	Katalytische Methanisierung				Biologische Methanisierung			
	Elektrolyseleistung	Elektrolyse	Methanisierung	CAPEX	Elektrolyseleistung	Elektrolyse	Methanisierung	CAPEX
Vol.-%	kW	Anlagenkosten	Anlagenkosten	€/kW <sub>el</sub>	kW	Anlagenkosten	Anlagenkosten	€/kW <sub>el</sub>
25	262	€ 407 672	€ 439 862	€ 1 679	252	€ 391 801	€ 591 895	€ 2 351
30	314	€ 488 584	€ 494 794	€ 1 576	302	€ 470 068	€ 666 280	€ 2 205
35	367	€ 570 430	€ 547 199	€ 1 493	353	€ 548 490	€ 736 567	€ 2 090
40	419	€ 651 964	€ 596 842	€ 1 424	403	€ 626 912	€ 803 410	€ 1 994
45	471	€ 732 876	€ 643 997	€ 1 367	453	€ 705 179	€ 867 256	€ 1 914
50	524	€ 814 893	€ 689 969	€ 1 317	504	€ 783 602	€ 928 784	€ 1 844

### 2.3.2 PtG Anlage bei 250 Nm<sup>3</sup>/h Rohbiogas-Feed

Weitere Berechnungen wurden nach dem gleichen Prinzip wie im vorherigen Abschnitt für die größere Biogasanlage mit 250 Nm<sup>3</sup> Rohbiogas/h Feedstrom durchgeführt. Wie die Daten in Tabelle 6 zeigen, sinken die spezifischen Kosten von 956 €/kW<sub>el</sub> auf 750 €/kW<sub>el</sub> für die katalytische Methanisierung und von 1338 €/kW<sub>el</sub> auf 1050 €/kW<sub>el</sub> für die biologische Methanisierung.

Tabelle 6: Annahmen für die CAPEX und OPEX Auswertung

CO <sub>2</sub>	Katalytische Methanisierung				Biologische Methanisierung			
	Elektrolyseleistung	Elektrolyse	Methanisierung	CAPEX	Elektrolyseleistung	Elektrolyse	Methanisierung	CAPEX
Vol.-%	kW	Anlagenkosten	Anlagenkosten	€/kW <sub>el</sub>	kW	Anlagenkosten	Anlagenkosten	€/kW <sub>el</sub>
25	1310	€ 1 431 830	€ 1 252 122	€ 956	1259	€ 1 376 306	€ 1 685 079	€ 1 338
30	1572	€ 1 718 196	€ 1 409 660	€ 897	1511	€ 1 651 523	€ 1 897 058	€ 1 256
35	1833	€ 2 003 906	€ 1 557 893	€ 850	1763	€ 1 926 959	€ 2 097 118	€ 1 190
40	2095	€ 2 290 163	€ 1 699 145	€ 811	2015	€ 2 202 176	€ 2 287 229	€ 1 135
45	2357	€ 2 576 201	€ 1 834 231	€ 778	2267	€ 2 477 394	€ 2 469 178	€ 1 089
50	2619	€ 2 862 786	€ 1 964 400	€ 750	2518	€ 2 752 174	€ 2 643 900	€ 1 050

## 3 Schlussfolgerungen

Die Abschätzung der Investitionskosten für eine Power-to-Gas Anlage zur Methanisierung von Biogas mit einem Gehalt von 45 Vol.% CO<sub>2</sub> zeigt, dass die spezifischen Investitionskosten sowohl von der Anlagengröße als auch von der Art der Methanisierung abhängen. Bei einem Rohbiogasvolumenstrom von 50 Nm<sup>3</sup>/h liegen die spezifischen Investitionskosten bei rund 1300 €/kW<sub>el</sub> für eine katalytische, sowie bei rund 1900 €/kW<sub>el</sub> für eine biologische Methanisierung. Diese Werte sinken bei einer Anlage für 250 Nm<sup>3</sup>/h auf rund 780 €/kW<sub>el</sub> bzw. 1090 €/kW<sub>el</sub> ab. Durch Lerneffekte als auch Skaleneffekte ist eine weitere Reduktion der Investitionskosten in den kommenden Jahren zu erwarten. Bei einem spezifischen Energiebedarf von 5 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ergeben sich die benötigten Elektrolyseleistungen zu 471 kW<sub>el</sub> für 50 Nm<sup>3</sup>/h Biogas bzw. 2357 kW<sub>el</sub> für 250 Nm<sup>3</sup>/h Biogas bei einer katalytischen Methanisierung. Für die biologische Methanisierung fallen diese Werte mit 453 bzw. 2267 kW<sub>el</sub> etwas geringer aus, da für eine vollständige Umsetzung des

CO<sub>2</sub> eine katalytische Methanisierung vorzugsweise mit Wasserstoff im Überschuss betrieben wird. Der nicht umgesetzte Wasserstoff wird, soweit zulässig, mit dem synthetischen Methan in das Erdgasnetz eingespeist. Die spezifischen Investitionskosten für die Elektrolyse liegen zwischen 1550 und 1100 €/kW<sub>el</sub> für Anlagengrößen von 0,5 bis 2,5 MW.

Aufgrund eines erforderlichen Wasserstoffüberschusses im katalytischen Methanisierungsprozess befindet sich im Produktgas ein Anteil von 6,7 Vol.% H<sub>2</sub>. Durch die Zulassung von 10 % Wasserstoffanteil im Gasnetz ist eine Direkteinspeisung ohne Wasserstoffabscheidung möglich und trägt zur Steigerung Effizienz dieses Prozesses bei.

## 4 Danksagung

Besonderer Dank gilt der Österreichischen Vereinigung für Gas- und Wasserfach (ÖVGW) für die Ermöglichung der Durchführung dieser Studie.

### Literatur

- [1] Ellersdorfer M, Harasek M. „Greening the gas“: Task 3.2: Standardisierte Aufbereitung CH<sub>4</sub>-basierter biogener Gase. Endbericht; 2020.
- [2] Kretzschmar J. Technologiebericht 4.2b Power-to-gas (Methanisierung biologisch).
- [3] Bär K, Graf F. Techno-ökonomische Bewertung der Kopplung von Biogasanlagen mit biologischer Methanisierung. *gwf Gas+Energie* 2020(09):48-57.
- [4] Rusmanis D, O'Shea R, Wall DM, Murphy JD. Biological hydrogen methanation systems - an overview of design and efficiency. *Bioengineered* 2019;10(1):604–34.
- [5] Götz M, Lefebvre J, Mörs F, McDaniel Koch A, Graf F, Bajohr S et al. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* 2016;85:1371–90.
- [6] DNV GL. Methanation: Technical Fundamentals and Market Overview. Report Methanation (vs 1 dec 2019).docx.
- [7] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 2010;89(8):1763–83.
- [8] Adler P, Billig E, Brosowski A, Daniel-Gromke J, Falke I, Fischer E. Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. 5th ed. Gülzow-Prüzen: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR); 2014.
- [9] Blanco H, Nijs W, Ruf J, Faaij A. Potential of Power-to-Methane in the EU energy transition to a low carbon system using cost optimization. *Applied Energy* 2018;232:323–40.

- [10] Rosenfeld DC, Böhm H, Lindorfer J, Lehner M. Scenario analysis of implementing a power-to-gas and biomass gasification system in an integrated steel plant: A techno-economic and environmental study. *Renewable Energy* 2020;147:1511–24.
- [11] Store&Go: Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimisation: Roadmap for large-scale storage based PtG conversion in the EU up to 2050. 978th ed; 2019.
- [12] Thema M, Bauer F, Sterner M. Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;112:775–87.
- [13] Kerzel M, Zdrallek M. Preisentwicklung von Elektrolyseuren für PtG-Anlagen. *gwf Gas+Energie* 2020(09):58-61.