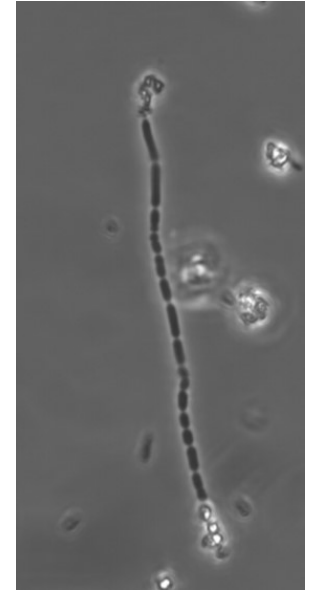
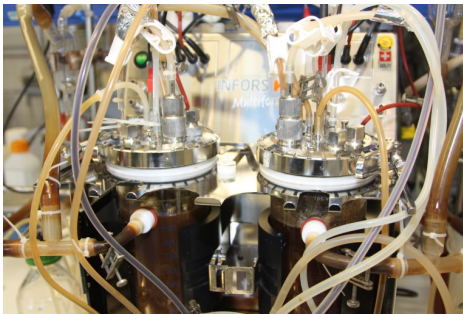




Wasserstoff aus Rest- und Abfallstoffen

Dr. Fabian Giebner, MicroPro GmbH

Ringvorlesung
„Energieträger Wasserstoff“



MicroPro

- Mikrobiologisches Labor mit Sitz in Gommern bei Magdeburg
- Gegründet 1997, 12 Mitarbeiter (5 Wissenschaftler)
- Dienstleistungen für die Erdöl- und Erdgasindustrie
 - Mikrobielle Untersuchungen von Speichern und Rohrleitungen
 - Untersuchung und Beseitigung mikrobieller Kontaminationen
 - Mikrobielle Prospektion für Öl und Gas
- Untersuchungen zur Anwendbarkeit von Bioziden
- Gasreinigung von H₂S
- Erzeugung biogenem Wasserstoff und Methan

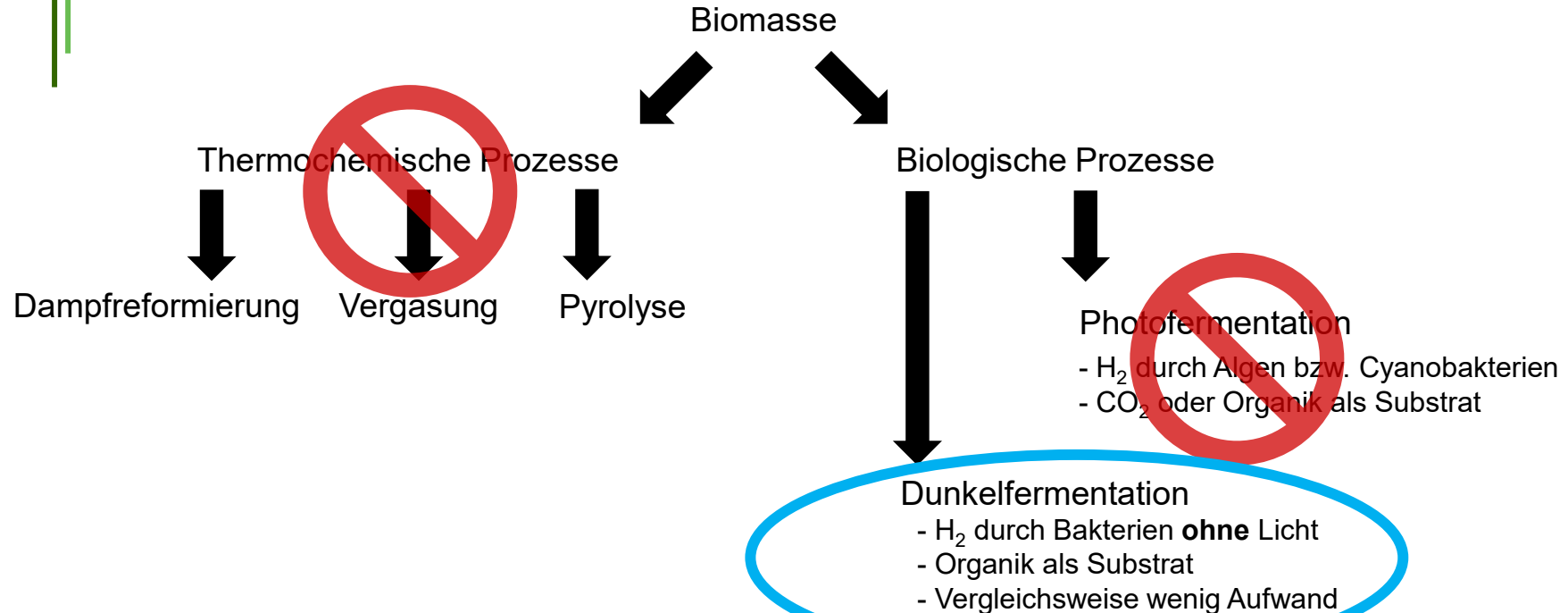


Wasserstoffgewinnung bei der MicroPro

- 2006 – Projekt zur Produktion von Alkoholen aus Holz
 - Neben Alkoholen auch H_2 nachweisbar
 - Isolierung verschiedener H_2 produzierender Kulturen
 - H_2 nicht relevant → Kulturen in „Stammhaltung“
- 2017 – Formulierung erster Projektidee zu mikrobiellen H_2 Gewinnung
- 2019 – Beginn HyPerFerment I
 - Vorarbeiten zu HyPerFerment II
 - Reaktivierung der Kulturen, Entwicklung von versch. Konzepte zur Fermentation
 - Gefördert durch IB Sachsen-Anhalt
- 2020 – Beginn HyPerFerment II
 - Planung und Bau einer 10 m^3 Pilotanlage
 - Gefördert durch BMWK

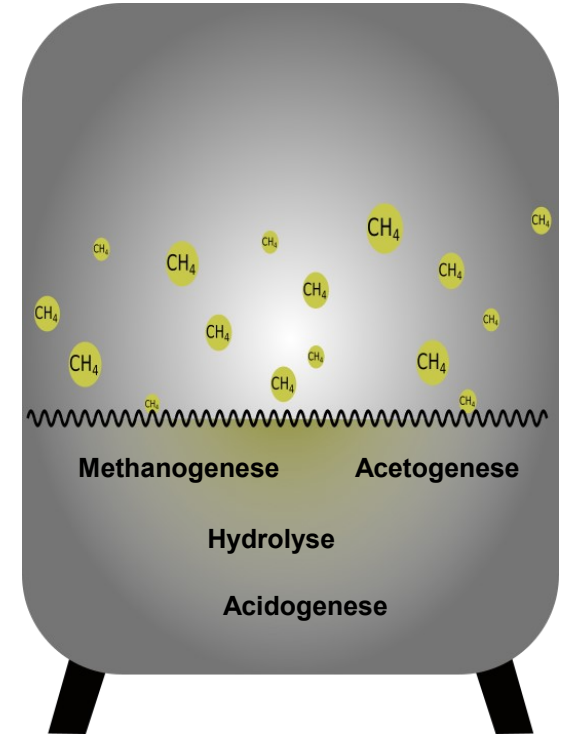
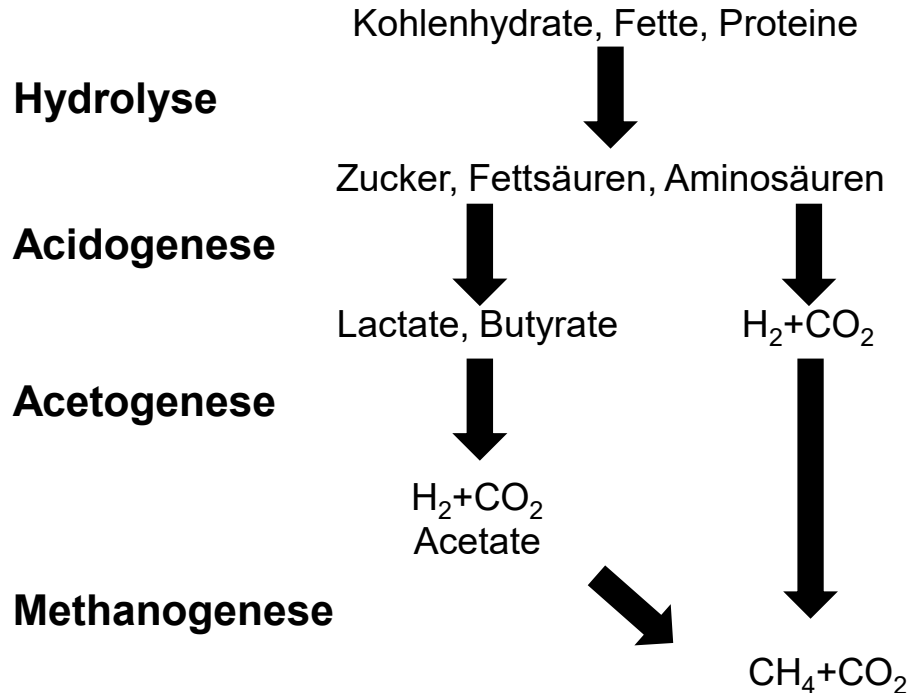
Kurze Einführung in die Mikrobiologie

- Biomasse basierte Bildung von H₂

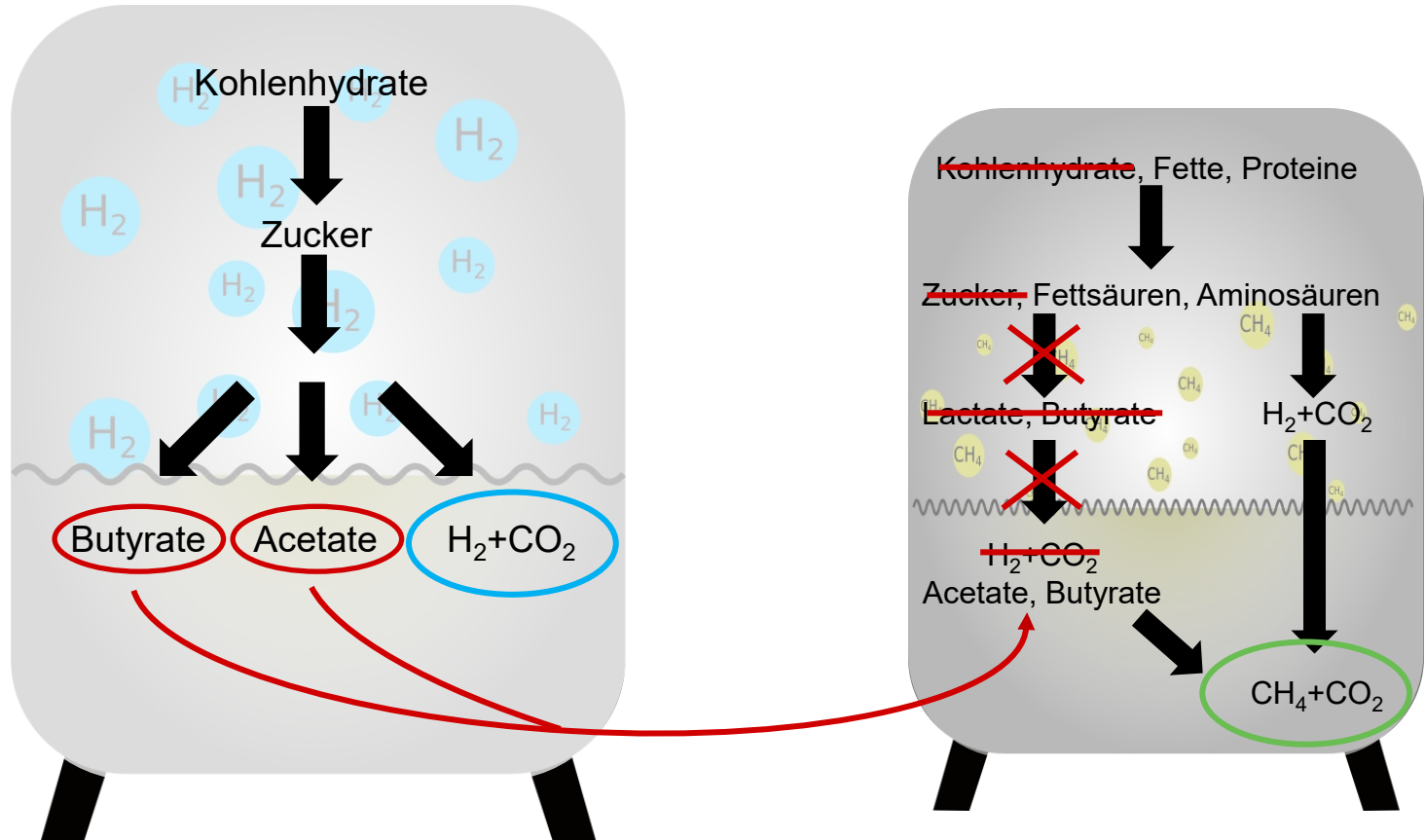


Kurze Einführung in die Mikrobiologie

- H₂-Bildung Teil der **Biogasbildung**

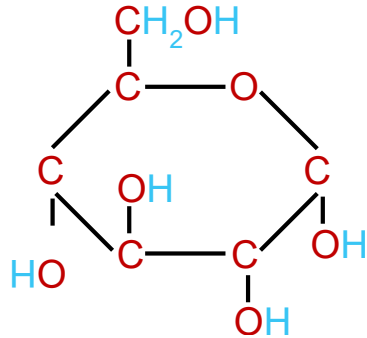


Kurze Einführung in die Mikrobiologie

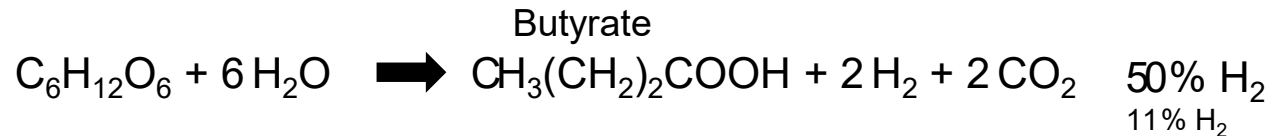


Kurze Einführung in die Mikrobiologie

- Bilanzierung der H₂ Bildung

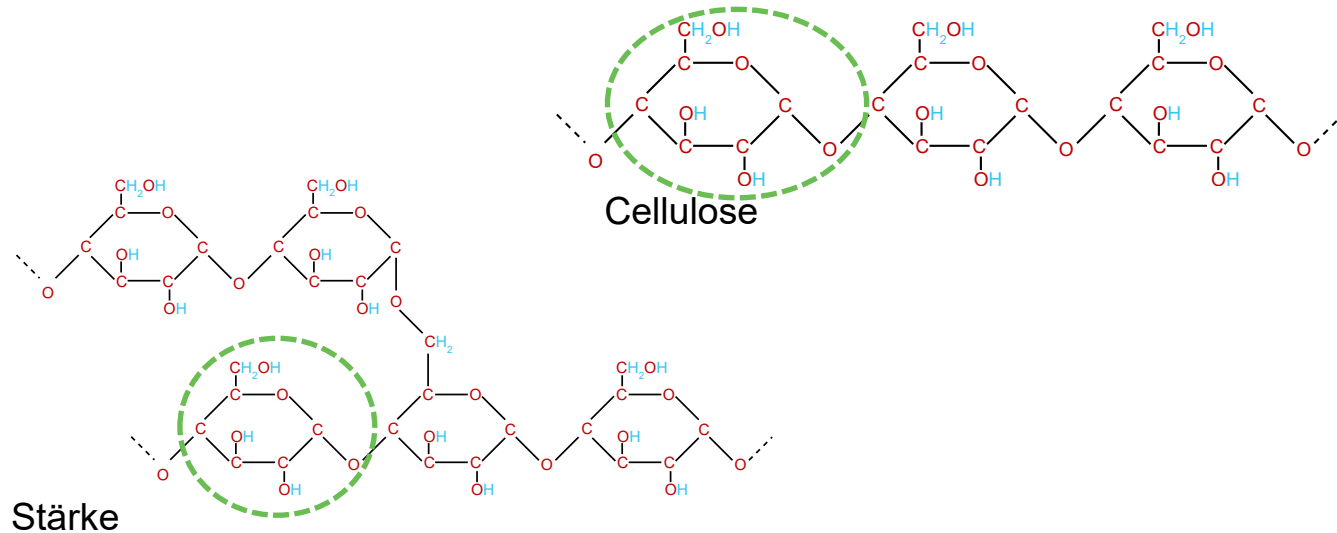
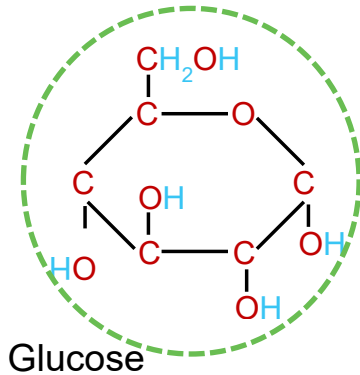


Glucose



Kurze Einführung in die Mikrobiologie

- Aufbau komplexer Substrate



➔ Geschwindigkeit der H_2 Bildung abhängig von der Hydrolyse der Substrate

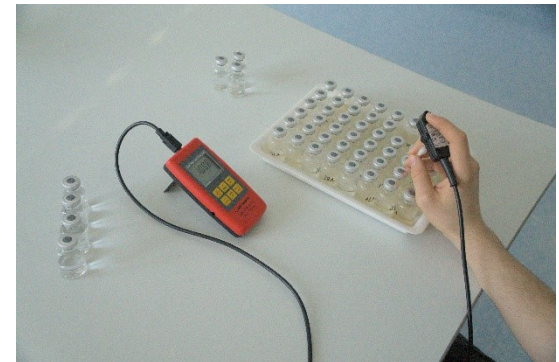
Kurze Einführung in die Mikrobiologie

- Biogasbildung verläuft in 4 Schritten
- H₂-Bildung Teil der **Biogas**bildung
- Trennung H₂ Bildung von Biogasbildung
- Bilanzierung der H₂ Bildung: 66 % H₂ (Stöchiometrie), 22 % H₂ (Acetate), 11 % H₂ (Butyrate)
- Geschwindigkeit der H₂ Bildung abhängig von der Hydrolyse der Substrate

Auswahl der Substrate und Kulturen

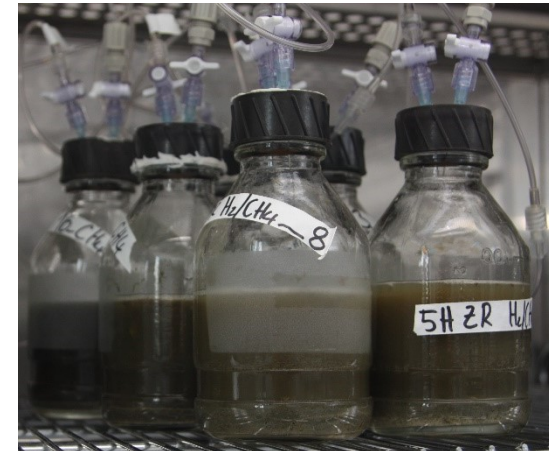
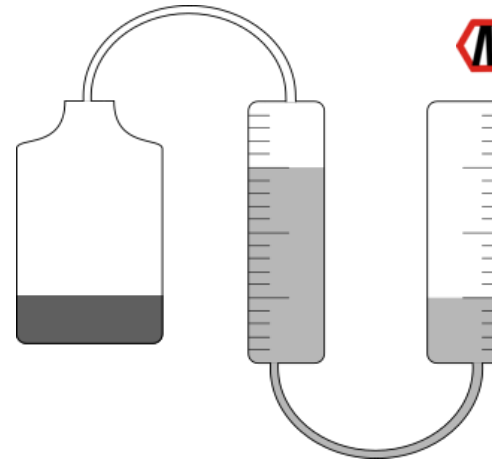
- Vorauswahl in Serumflaschen
 - 20 bzw. 120 mL Volumen
 - Jeweils zur Hälfte gefüllt
 - Luftdicht verschlossen
 - Nachweis Gasbildung über Druckanstieg

- Sehr einfache Handhabung
- Viele Wiederholungen möglich
- Übersicht über viele Kulturen bzw. Substrate gleichzeitig
- Bilanzierung kaum möglich
- „Explosionsgefahr“



Auswahl der Substrate und Kulturen

- Vorauswahl in Serumflaschen
- Erste Charakterisierung mittels Eudiometer
 - 300 mL bis 1 L Flaschen
 - Luftdicht verschlossen
 - Nachweis Gasbildung über Soleverdrängung
- Einfache Handhabung
- Liefert schnell eine erste Abschätzung der Aktivität
- Eudiometer häufig undicht
- Gasmenge > Eudiometervolumen nicht nachweisbar



Auswahl der Substrate und Kulturen

- Vorauswahl in Serumflaschen
- Erste Charakterisierung mittels Eudiometer
- Fermentationen im gerührten Tankreaktor
 - 1 L bis 300 L Volumen
 - Kontinuierliche Erfassung der Gasmenge

- Ermöglicht Bilanzierung
- Beste Abschätzung Eignung von Kultur bzw. Substrat
- Sehr langwierig
- Keine Parallelansätze möglich



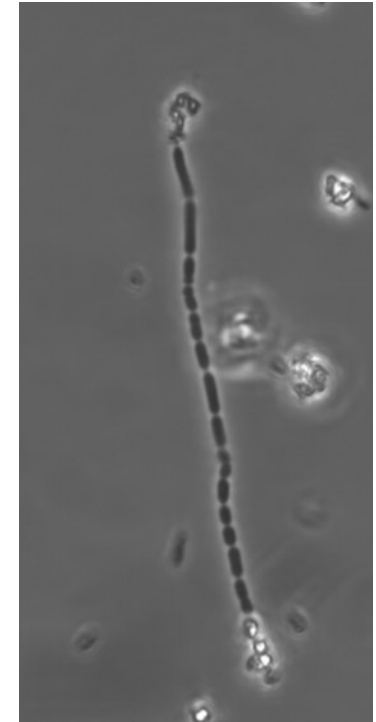
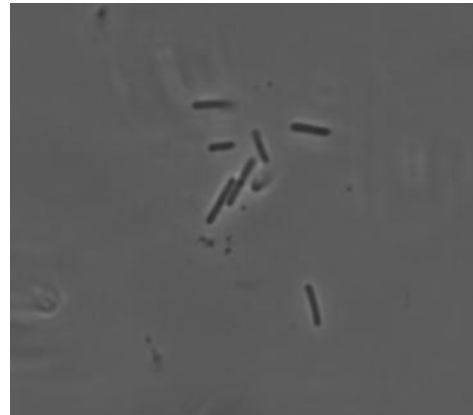
Auswahl der Substrate und Kulturen

- Vorauswahl in Serumflaschen
- Erste Charakterisierung mittels Eudiometer
- Fermentationen im gerührten Tankreaktor
- Kombinierte Fermentationen
 - Einfluss auf die Methanbildung
 - Überwiegend in 1 L Flasche
 - Auch 3 L bzw. 30 L Fermenter



Kulturen zur H₂ Bildung

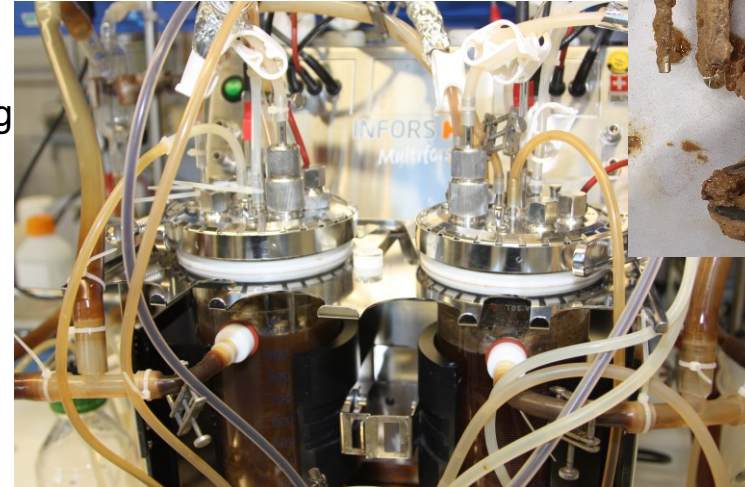
- > 30 Isolate getestet
- “Beste” Kultur
 - Hohe pH Toleranz
 - Hohes Substratspektrum
 - Schnelles Wachstum
 - Hohe Aktivität
 - **Kein** H₂S nachweisbar
 - Gaszusammensetzung: ≈ 55 % H₂ + ≈ 45 % CO₂



➔ **Sehr robuste und zuverlässige Kultur**

Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
 - Zuckersirup als Nebenprodukt der Zuckerherstellung
 - 50% Saccharose (Glucose+Fructose)
 - Flüssigsubstrat → besonders für Automatisierung geeignet
 - Einfache Handhabung
 - Sehr gute Verwertbarkeit
 - Zugabe von Spurenelementen notwendig
 - Biofilmbildung



Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
- Permeatmelasse ✓
 - Abfallprodukt aus der Milchverarbeitung
 - Hohe Phosphat- und Laktosekonzentration
 - Sehr hoher Wassergehalt

 - Einfache Handhabung
 - Sehr gute Verwertbarkeit in Batchansätzen
 - Keine Inhibierung feststellbar
 - Kontinuierliche Verwertung nur bedingt möglich



Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
 - Permeatmelasse ✓
 - Biertreber ✓✓
 - Bereitgestellt von Brewckau
 - Zur besseren Lagerung getrocknet
- Sehr gute H₂ Bildung
- Verwendung in der Schweinemast



Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
- Permeatmelasse ✓
- Biertreber ✓✓
- Gemüseschalen ✓✓
 - Kartoffel, Möhre, Pastinake, Kohlrabi
 - Zur besseren Lagerung getrocknet
 - Sehr gute H₂ Bildung
 - Vergleichbarkeit zu Bioabfall fraglich



<https://images.lecker.de/gemueseschalen-bjpg,id=13091786,b=lecker,w=1600,rm=sk.jpeg>

Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
- Permeatmelasse ✓
- Biertreber ✓✓
- Gemüseschalen ✓✓
- ~~Öl, Eiklar, Baumwolle, Papiertücher, CMC~~
 - CMC ... Carboxymethylcellulose
 - Keine H₂ Bildung nachweisbar



<https://image.stern.de/8918724/t/T5/v4/w1440/r1.7778/-/olivenoel-bild.jpg>



<https://www.kaufda.de/insights/shared/content/uploads/2020/01/Wo-kann-man-Eiklar-kaufen.jpg>

Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
- Permeatmelasse ✓
- Biertreber ✓✓
- Gemüseschalen ✓✓
- ~~Öl, Eiklar, Baumwolle, Papiertücher, CMC~~
- Stärke, Zuckerrübenschnitzel ✓✓
 - Zuckerrübenschnitzel zur Lagerung eingefroren
 - Sehr gute H₂ Bildung



https://www.lebensmittelklarheit.de/sites/default/files/loeffel_maisstaerke_auf_holzuntergrund_c_coprid_-_123rf.jpg




https://qualitaetsfutterwerk.de/wp-content/uploads/2019/11/Melasseschnitzel_mitHintergrund_web.jpg

Untersuchte Substrate

- Melasse ✓✓
- Permeatmelasse ✓
- Biertreber ✓✓
- Gemüseschalen ✓✓
- ~~Öl, Eiklar, Baumwolle, Papiertücher, CMC~~
- Stärke, Zuckerrübenschnitzel ✓✓
- Ganzpflanzensilage, Biotonne ^(M)
 - Biotonne bereitgestellt von Abfallentsorgung Burgenlandkreis (AWAS)
 - Sehr hoher Cellulose- bzw. Ligningehalt
 - Sehr geringe H₂ Bildung






Untersuchte Substrate

- Traubentrester 
 - Bereitgestellt von Fraunhofer Portugal
 - Überraschend komplexes Substrat
 - Laufende Untersuchung
 - Keine Hemmung erkennbar
 - H₂ Bildung möglich ...
 - ... aber nicht reproduzierbar



Untersuchte Substrate

- Traubentrester  
- Kaffeesatz 
 - Zur besseren Lagerung getrocknet
 - Kontinuierliche H₂ Bildung
 - Vergleichsweise geringe Umsatzrate



Untersuchte Substrate

- Traubentrester ✓
- Kaffeesatz ✓
- Hühnerkot ✓
 - Frischer Kot von Haustieren
 - Zur besseren Lagerung getrocknet
 - Verwendung als Zugabe zu Mais bzw. Kleie
 - Laufende Untersuchung

- Bisher keine Hemmung ersichtlich
- Gesteigerte H₂ Bildung
- Geringe Umsatzrate ohne zusätzliches Substrat



Untersuchte Substrate

- Traubentrester ✓✓
 - Kaffeesatz ✓
 - Hühnerkot ✓
 - Maissilage ✓✓
 - Zur besseren Lagerung getrocknet
 - Standardsubstrat in Biogasanlagen
 - Von verschiedenen Quellen bezogen
- Beste H₂ Bildung aller getesteten Substrate
- Partikelgröße oftmals hinderlich im Labormaßstab

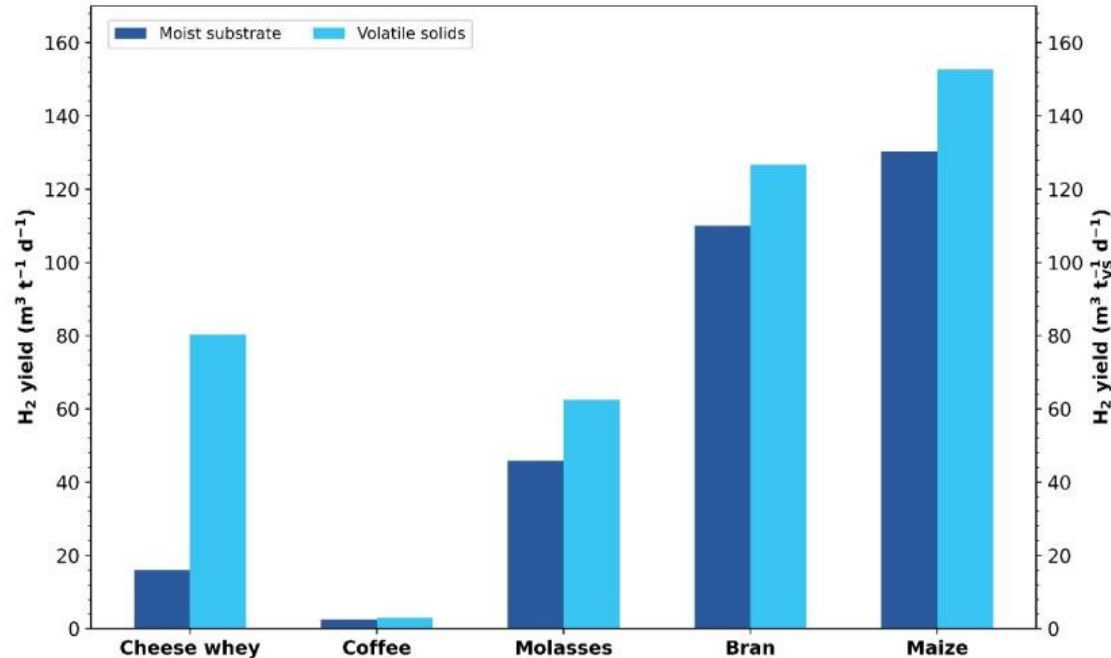


Untersuchte Substrate

- Traubentrester ✓✓
- Kaffeesatz ✓
- Hühnerkot ✓
- Maissilage ✓✓
- Weizenkleie ✓✓
 - Reststoff der Mehlgewinnung
 - Für den Großteil der Versuche verwendet
 - Sehr gute H₂ Bildung
 - Gute Partikelgröße für Laborversuche
 - Verwendung als Tierfutter



Untersuchte Substrate



- Biertreber ✓✓
- Gemüseschalen ✓✓
- ~~Öl, Eiklar, Baumwolle,~~
- ~~Papiertücher, CMC~~
- Stärke, Zuckerrübenschnitzel ✓✓
- Ganzpflanzensilage, Biotonne ✓
- Traubentrester ✓✓
- Hühnerkot ✓

➔ Viele verschiedene Substrate mit hohen Ausbeuten möglich

HyPerFerment II

Entwicklung eines mikrobiologischen Verfahrens und
Erprobung einer Pilotanlage
zur fermentativen Wasserstofferzeugung

Gefördert durch:



FZ: 03EI3046A

Das Projekt

- Ziele:
 - Mikrobielle H₂ Bildung aus biogenen Rohstoffen
 - Konstruktion einer 10 m³ Pilotanlage
 - Anwendung des HyPerFerment Konzeptes auf eine existierende Pilotanlage
- Projektpartner:

MicroPro GmbH, Streicher Anlagenbau GmbH & Co. KG, Fraunhofer IFF
- Projektende
September 30, 2024

Projektplan

HyPerFerment

KickOff
Oct 2020

Vorkonstruktion ✓
Mar 2022

Konzept im Labor
Nov 2022

Start
Jan 2024


Nov 2021
Langzeit-
fermentation

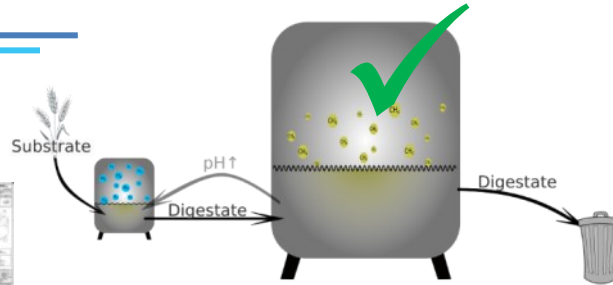
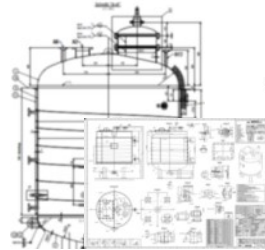
April 2022
Lieferprobleme

Aug 2023
Aufstellung der
Anlage

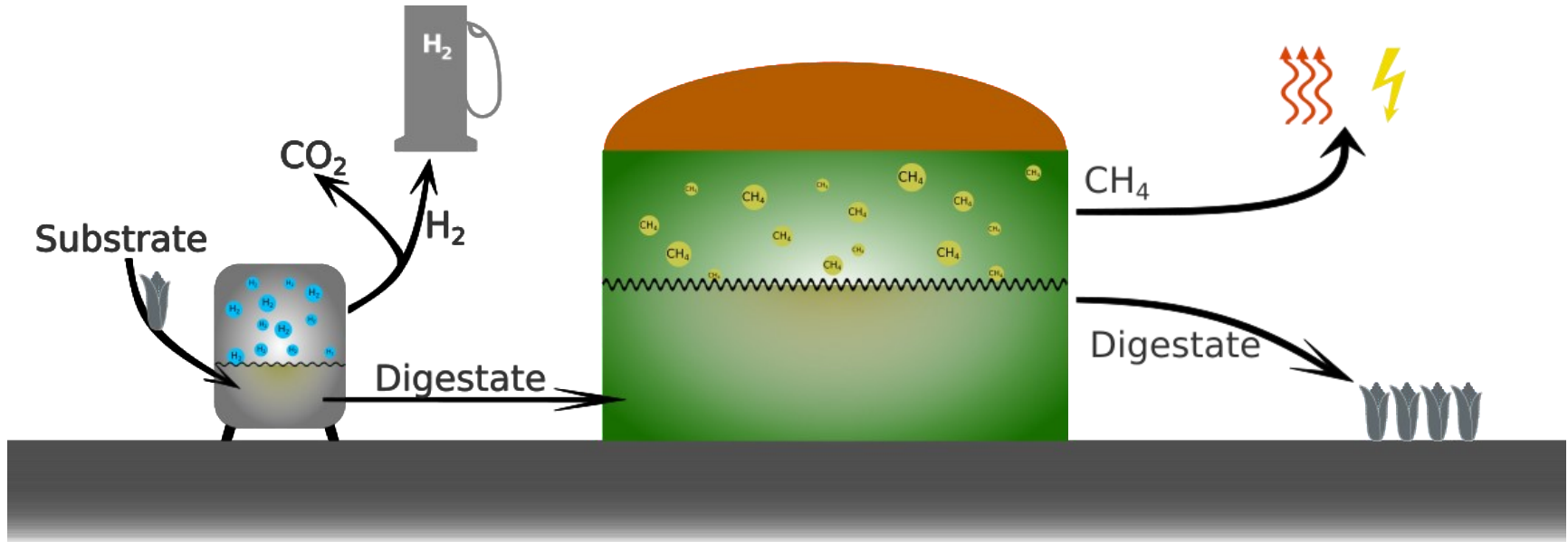
30 L Reaktor: 100 L/d

Pilotanlage: 3 kg/d

250 km/d 



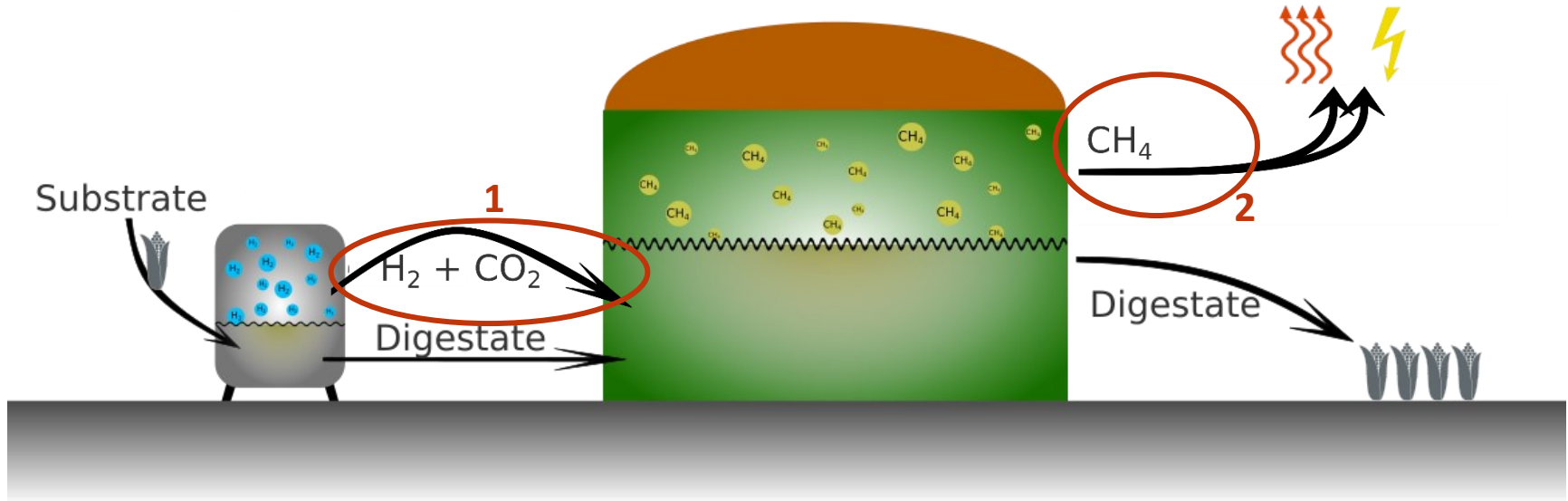
Konzept



Vorteile:

- 1) Nutzung etablierter Prozesse + Infrastruktur
- 2) Einfach anwendbar

Konzept – Fragestellungen



1 – H_2 Bildung

2 – Einfluss auf die CH_4 Bildung

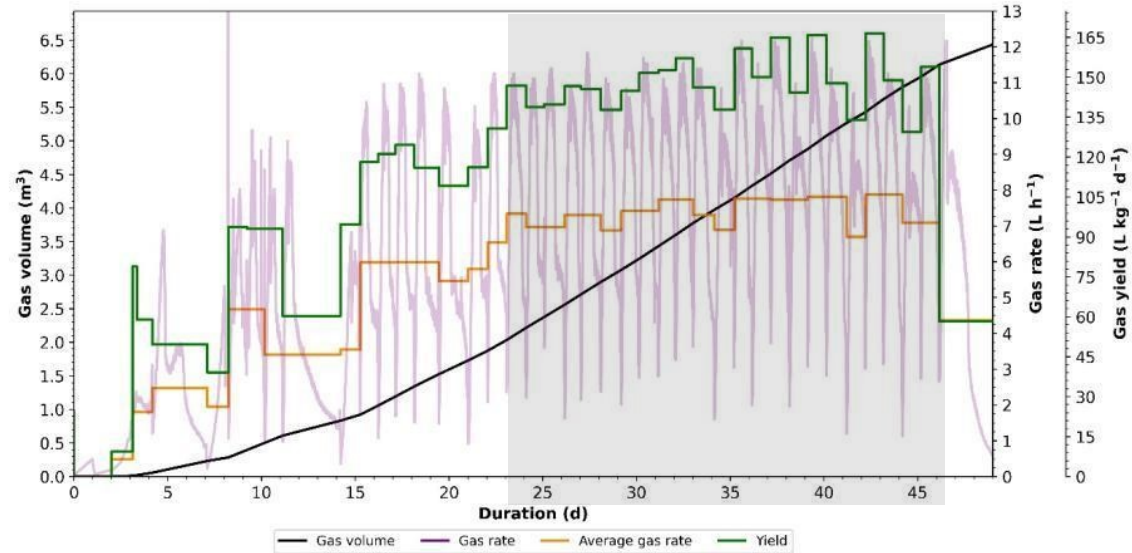
Fragestellung 1 – H₂ Bildung

- Langzeitfermentation mit Kleie
 - 30 L Fermenter
 - pH < 6.0, $\vartheta \approx 60^\circ\text{C}$
 - Tägliche Substratgabe
 - pH Regulierung mit NaOH
 - Verweildauer $\approx 3.3\text{d}$



Fragestellung 1 – H₂ Bildung

- Langzeitfermentation mit Kleie
 - Schwankungen in der **Gasrate** durch Fütterung
 - Stabile **Tagesrate**
 - Mehrtägige Startphase
- 23 d $\hat{=}$ ca. 7x HRT
- $\approx 55\%$ H₂
- $\approx 100 \text{ L}_{\text{H}_2}/\text{d}$
- $\approx 80 \text{ L}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{Kleie}}$
- Weitere Optimierung notwendig



➡ **Skalierung auf 10 m³ Pilotanlage: 90 kWh/d**

Fragestellung 1 – H₂ Bildung

- Langzeitfermentation mit Kleie
 - Pilotanlage ≈ 90kWh/d
- Kontamination durch Schimmel/ Umweltkeime
 - Probe für 21 d in offenem Behälter gelagert
 - Mehrmalige Subkultivierungen

➡ Kein Einfluss auf H₂ Produktion nachweisbar



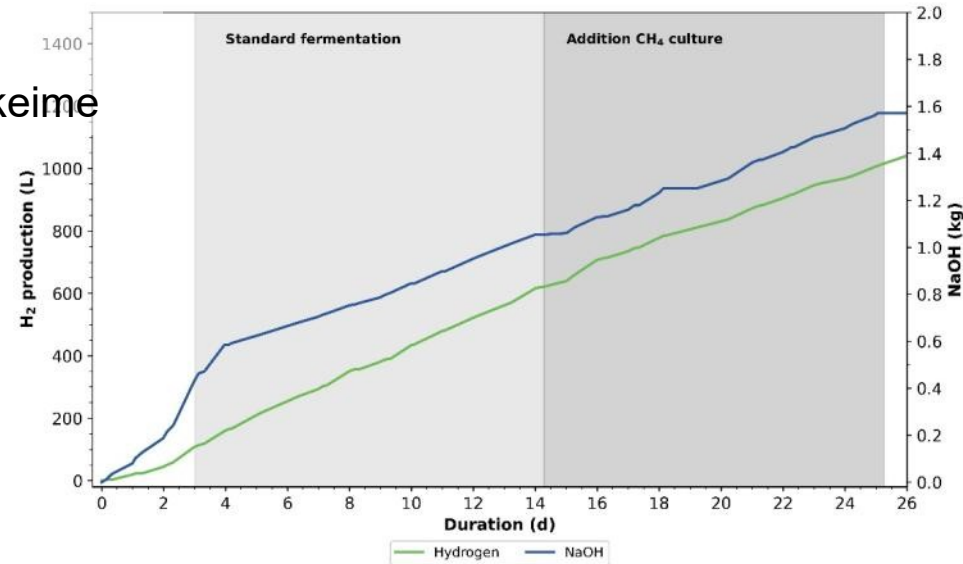
Fragestellung 1 – H₂ Bildung

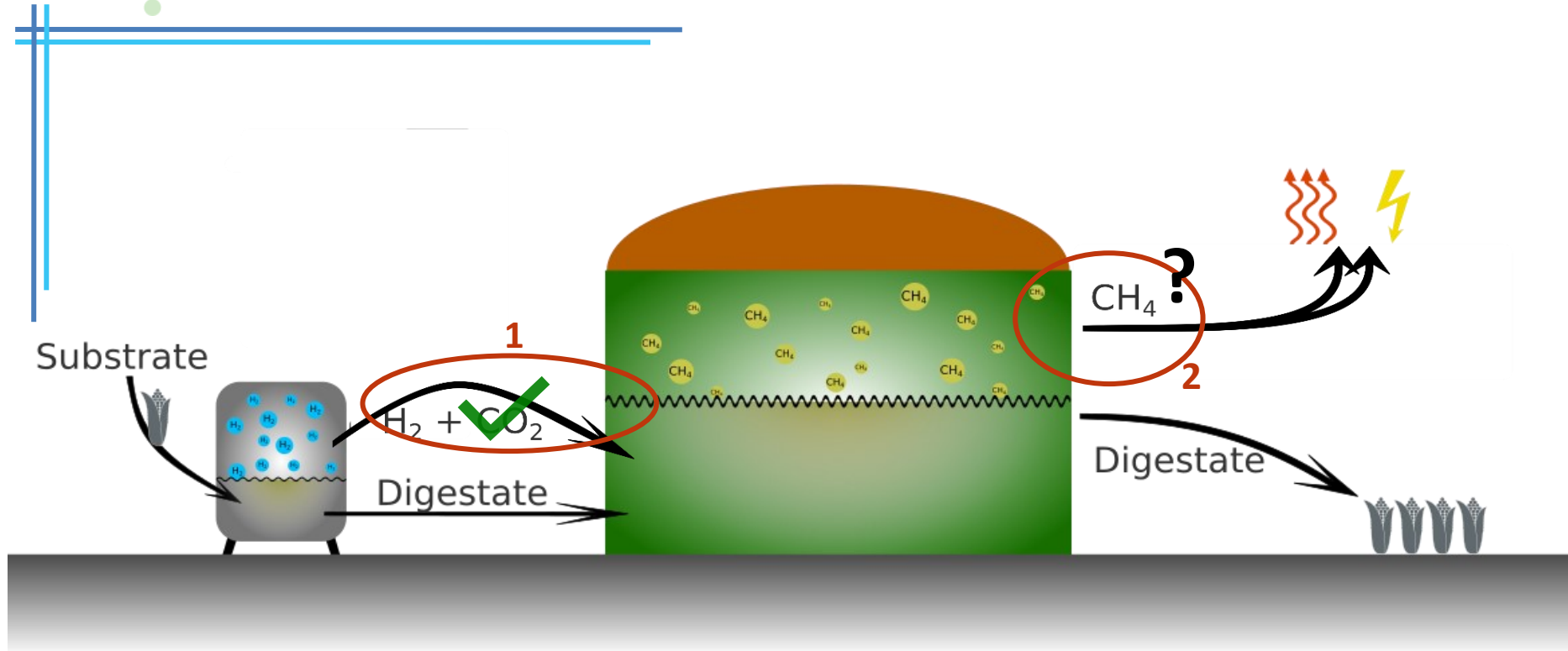
- Langzeitfermentation mit Kleie
 - Pilotanlage ≈ 90kWh/d
- Kontamination durch Schimmel/ Umweltkeime
 - Kein Einfluss auf H₂ Produktion
- Kontamination durch Methanogene
 - 30 L kontinuierliche Fermentation von Weizenkleie
 - 10 d „Standardfermentation“
 - 10 d Zugabe von 3 % (V/V) aktiver Methankultur

➡ Kein Einfluss auf die H₂ Bildung

➡ Kein Methan nachweisbar

➡ **Keine Kontaminationen über längeren Zeitraum nachweisbar**



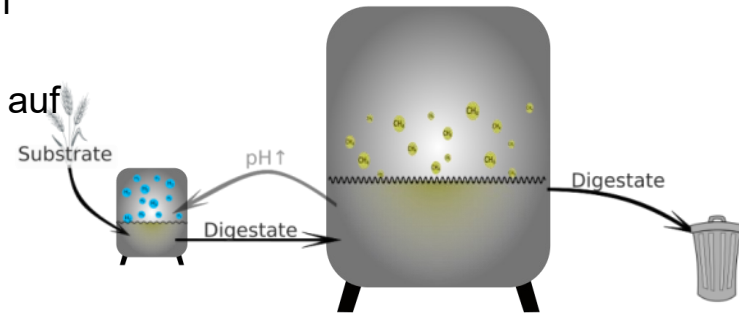


1 – H₂ formation ✓

2 – Influence on CH₄ generation ?

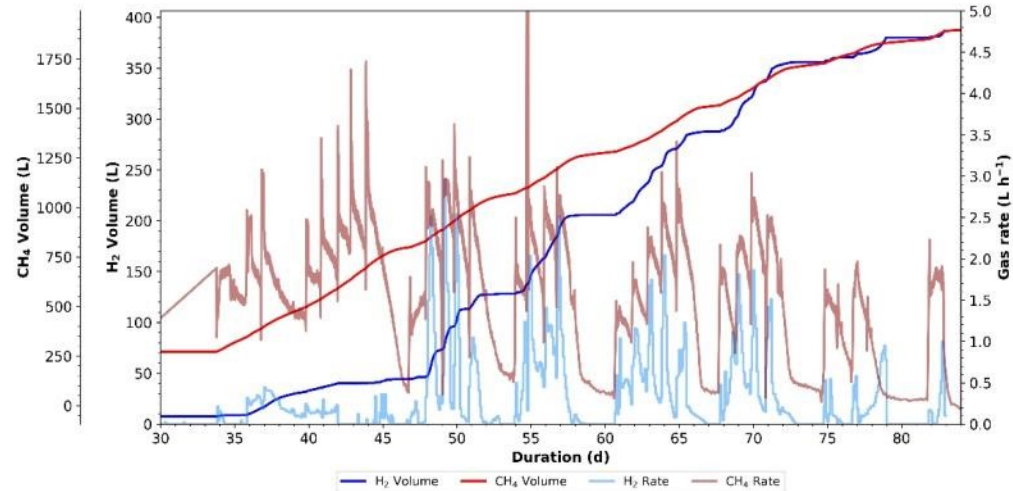
Fragestellung 2 – Einfluss CH_4 Bildung

- Fermentationstest
 - 3 L Versuchsansatz zur H_2 Gewinnung auf Basis von Weizenkleie
 - 30 L Versuchsansatz zur CH_4 Gewinnung auf Basis des H_2 Ansatzes
 - pH Stabilisierung durch Zugabe des CH_4 Ansatzes
 - Keine Zugabe von Wasser oder Lauge



Fragestellung 2 – Einfluss CH₄ Bildung

- Fermentationstest
 - Abhängigkeit der Bildung von H₂ und CH₄
 - Stabiler Prozess
 - Signifikante Reduktion von Frischwasser
 - NaOH nicht notwendig
 - Weitere Optimierung notwendig



➡ HyPerFerment Konzept in “realen” Prozessen umsetzbar

Fragestellung 2 – Einfluss CH_4 Bildung

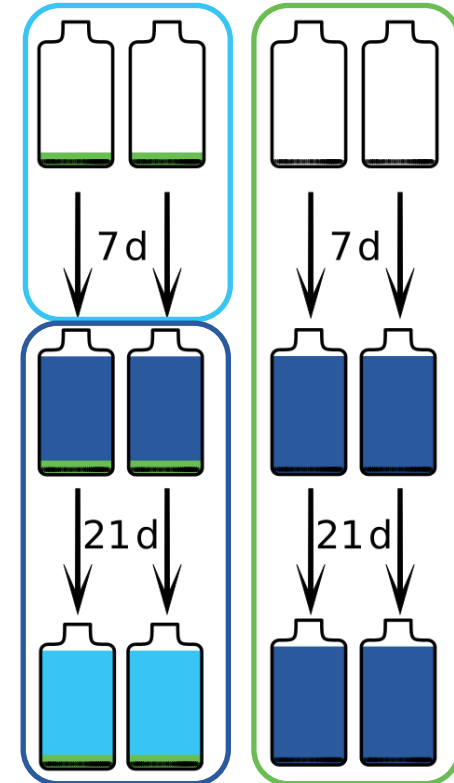
- Fermentationstest
 - Stabiler HyPerFerment Prozess
- Kombinierte Fermentationen
 - 10 g Maissilage

→ 1) H_2 Fermentation für 4 d

2) Zugabe CH_4 Kultur

3) CH_4 Fermentation für 21 d

→ CH_4 Fermentation für 21 d

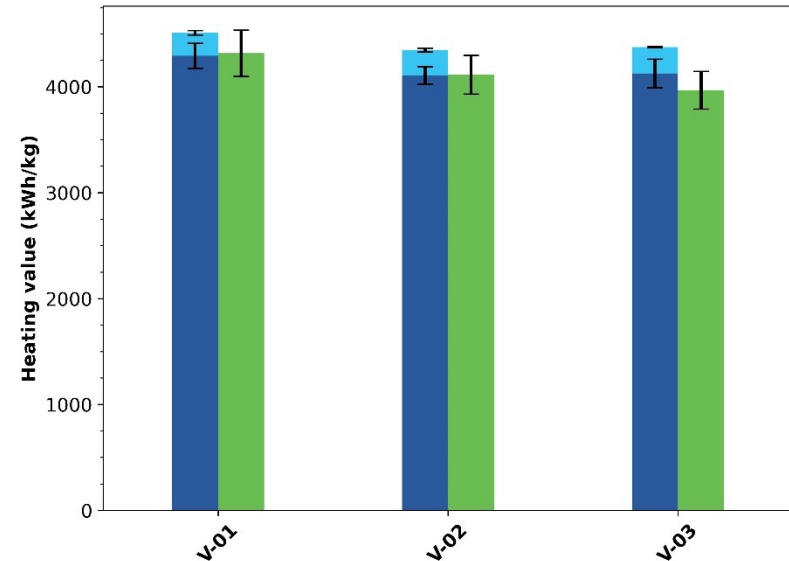


Fragestellung 2 – Einfluss CH₄ Bildung

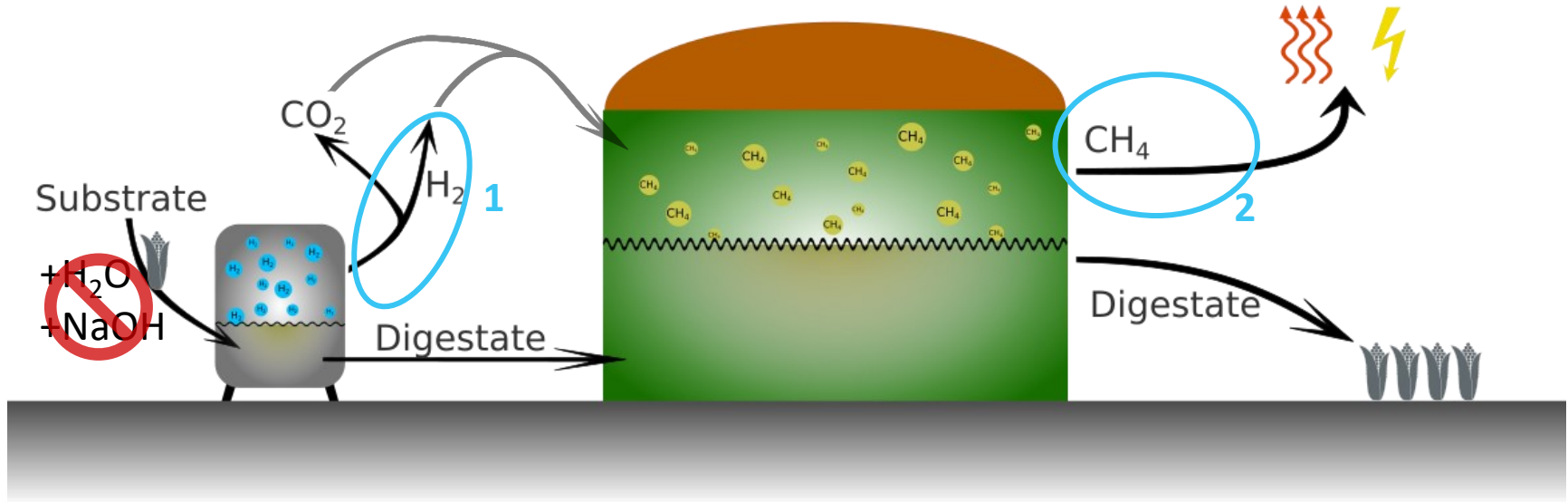
- Fermentationstest
 - Stabiler HyPerFerment Prozess
- Kombinierte Fermentationen
 - 10 g Maissilage
 - 1) H₂ Fermentation für 4 d
 - 2) Zugabe CH₄ Kultur
 - 3) CH₄ Fermentation für 21 d
 - CH₄ Fermentation für 21 d

➡ H₂ Bildung vergleichsweise gering

➡ **Kein negative Einfluss auf CH₄ Produktion durch Vorbehandlung**



Zusammenfassung



1 – H₂ formation ✓

2 – Influence on CH₄ generation ✓

Pilotanlage

- Aufstellung auf einer BGA von VNG BALANCE
- Aufstellung komplett
 - Isolierung und elektrischer Anschluss noch ausstehend
- Wasserfahrt erfolgreich durchgeführt



➔ **Start im Januar 2024**



Zusammenfassung & Ausblick

- ➡ H₂ Bildung im Labor- bzw. Technikumsmaßstab problemlos möglich
- ➡ Sehr robuster Prozess mit ca. 55 % (V/V) H₂
- ➡ Kein negativer Einfluss auf die CH₄ Produktion durch vorheriger H₂ Bildung
- ➡ Kopplung H₂ und CH₄ Produktion möglich
- ➡ Konstruktion and Inbetriebnahme des 10 m³ Piloten bis ~~Q2 2022~~ Q4 2023
- ➡ Evaluierung des Prozesses durch das Physikalische Optimum
- ➡ Optimierung für zukünftige industrielle Anwendungen

Kontakt



<https://micropro.de>
info@micropro.de

HyPerFerment

<https://hyperferment.de>
giebner@micropro.de