

# **Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen**

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

Dorothea Rechtenbach, geb. Zurawski  
aus Lublin

2009

# INHALT

<b>Verzeichnis der Abbildungen</b> .....	<b>V</b>
<b>Verzeichnis der Tabellen</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> .....	<b>X</b>
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1 Wasserstoff als Energieträger .....	4
2.2 Konventionelle Erzeugung von Wasserstoff .....	5
2.3 Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff .....	6
2.3.1 Die vier Phasen der Vergärung .....	7
2.3.2 Maximale Wasserstoffausbeuten .....	9
2.3.3 Wasserstoffpartialdruck.....	11
2.4 Stand der Forschung auf dem Gebiet der fermentativen H <sub>2</sub> -Erzeugung ....	11
2.5 Speicherung von Wasserstoff.....	14
2.6 Energetische Nutzung von Wasserstoff .....	16
<b>3 Material und Methoden</b> .....	<b>18</b>
3.1 Untersuchte Substrate.....	18
3.1.1 Glucose .....	19
3.1.2 Mais- und Kartoffelstärke .....	19
3.1.3 Zuckerrübe, Futterrübe und Steckrübe .....	19
3.1.4 Kartoffel und Kartoffelschale .....	21
3.1.5 Mais .....	21
3.1.6 Glycerin (als Nebenprodukt der Biodieselherstellung) .....	22
3.1.7 Zusammensetzung untersuchter Substrate .....	24
3.1.8 Substratvorbehandlung .....	25
3.2 Eingesetzte Inokula .....	26
3.2.1 Natürliche Mischkultur Klärschlamm .....	26
3.2.2 <i>Thermoanaerobacter keratinophilus</i> (DSMZ 14007) .....	27
3.2.3 <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus</i> (DSMZ 568) .....	27
3.2.4 <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum</i> (DSMZ 7021) .....	27
3.2.5 <i>Clostridium stercorarium</i> subsp. <i>thermolacticum</i> (DSMZ 2910) .....	28
3.2.6 Isolat <i>Thermoanaerobacterium hydrogenicum</i> (A61G) .....	28
3.2.7 <i>Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum</i> (DSMZ 571).....	29
3.3 Testsysteme.....	29
3.3.1 Sensomat System .....	29
3.3.2 Anaerobes Testsystem ATS.....	31

3.3.3	Testsystem Bioreaktor .....	32
3.3.4	Rührreaktor zur Methanerzeugung .....	36
3.4	Mikrobiologische Methoden.....	38
3.4.1	Nährmedium.....	38
3.4.2	Reaktivierung und Adaption der Reinkulturen .....	38
3.4.3	Bestimmung des Zellwachstums.....	39
3.5	Analytische Methoden .....	39
3.5.1	Analytik der Gasphase .....	39
3.5.2	Analytik der Flüssigphase .....	40
3.5.3	Analytik der Feststoffphase.....	41
3.6	Verfahrenstechnische Betriebsgrößen .....	42
<b>4</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Produktion im Batchbetrieb .....</b>	<b>45</b>
4.1	Ergebnisse der Batchversuche mit Klärschlamm als Inokulum .....	45
4.1.1	Hitzevorbehandlung des Inokulums Klärschlamm.....	45
4.1.2	Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Glucose und Mais .....	46
4.1.2.1	Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Glucose.....	47
4.1.2.2	Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Mais .....	48
4.1.3	Optimale Konzentrationsverhältnisse verschiedener Substrate bei Animpfung mit Klärschlamm.....	50
4.1.3.1	Optimales Konzentrationsverhältnis von Glucose und Klärschlamm	50
4.1.3.2	Optimales Konzentrationsverhältnis von Stärke und Klärschlamm ..	51
4.1.3.3	Einsatz von Zucker-, Futter- bzw. Steckrübe und Klärschlamm .....	52
4.1.3.4	Optimales Konzentrationsverhältnis von Kartoffel und Klärschlamm	54
4.1.3.5	Optimales Konzentrationsverhältnis von Mais und Klärschlamm .....	56
4.1.3.6	Optimales Konzentrationsverhältnis von Glycerin und Klärschlamm	58
4.1.4	Wasserstoffproduktion aus Glucose im Bioreaktor.....	60
4.1.5	Cofermentation von Glycerin und Glucose.....	62
4.2	Einsatz von Puffersubstanzen zur pH-Regelung .....	65
4.2.1	Einfluss des Carbonatpuffers Jura Perlen auf die H <sub>2</sub> -Produktion .....	65
4.2.2	Einfluss verschiedener Phosphatpuffer auf die H <sub>2</sub> -Produktion .....	69
4.3	Gegenüberstellung der Batchergebnisse mit Klärschlamm als Inokulum...	72
4.4	Abschätzung der H <sub>2</sub> -Produktion aus der Bildung an Essig- und Buttersäure.....	74
4.5	Ergebnisse der Batchversuche mit Reinkulturen als Inokulum.....	77
4.5.1	Wasserstoffproduktion aus dem Nährmedium .....	78
4.5.2	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacter keratinophilus</i> (DSMZ 14007).....	80
4.5.3	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus</i> (DSMZ 568).....	81

4.5.4	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum</i> (DSMZ 7021).....	82
4.5.5	Einsatz der Reinkultur <i>Clostridium stercorarium</i> subsp. <i>thermolacticum</i> (DSMZ 2910).....	84
4.5.6	Einsatz des Isolats <i>Thermoanaerobacterium hydrogenicum</i> (A61G) ..	85
4.5.7	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacterium thermo-saccharolyticum</i> (DSMZ 571).....	87
4.5.8	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacterium thermo-saccharolyticum</i> (DSMZ 571) im Bioreaktor.....	88
4.5.9	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Reinkulturen als Inokulum.....	89
<b>5 Ergebnisse der Untersuchungen zur kontinuierlichen H<sub>2</sub>-Produktion.....</b>		<b>92</b>
5.1	Semikontinuierliche H <sub>2</sub> -Produktion im ATS .....	93
5.1.1	Versuch ATS V1 mit dem Substrat Glucose bzw. Glycerin .....	94
5.1.2	Versuch ATS V2 mit dem Substrat Glucose bzw. Glycerin und pH-Pufferung.....	97
5.1.3	Versuch ATS V3 mit dem Substrat Glucose und pH-Pufferung/-Regelung .....	99
5.1.4	Versuch ATS V4 mit dem Substrat Glucose und pH-Pufferung/-Regelung .....	101
5.1.4.1	Wasserstoffproduktion von Versuch ATS V4.....	102
5.1.4.2	Gaszusammensetzung von Versuch ATS V4.....	106
5.1.4.3	Vergleich der Reaktoren, Versuch ATS V4 .....	107
5.1.4.4	Wasserstoffausbeuten von Versuch ATS V4.....	108
5.1.4.5	pH-Werte und Säurenbildung von Versuch ATS V4.....	110
5.1.4.6	Fazit zu Versuch ATS V4 .....	113
5.1.5	Versuch ATS V5 mit dem Substrat Glucose, pH-Puffer und Füllkörpern .....	114
5.1.5.1	Wasserstoffproduktion und -ausbeute von Versuch ATS V5.....	115
5.1.5.2	Gaszusammensetzung von Versuch ATS V5.....	117
5.1.5.3	pH-Werte und Säurebildung von Versuch ATS V5.....	118
5.1.5.4	Fazit zu Versuch ATS V5 .....	120
5.1.6	Folgerungen aus den kontinuierlichen Untersuchungen im ATS.....	120
5.2	Semikontinuierliche H <sub>2</sub> -Produktion im Bioreaktor .....	123
5.2.1	Versuche CSTR V1 bis V4 mit dem Substrat Glucose.....	124
5.2.2	Versuch CSTR V5 mit dem Substrat Glucose.....	124
5.2.3	Versuch CSTR V6 mit dem Substrat Glucose.....	126
5.2.4	Versuch CSTR V7 mit dem Substrat Mais .....	128
5.2.4.1	Versuch CSTR V7a: Einfluss der Rückführung aus der Methanstufe.....	131
5.2.4.2	Versuch CSTR V7b: Variation der organischen Raumbelastung ...	134
5.2.4.3	Versuch CSTR V7c: Variation des pH-Wertes .....	136
5.2.4.4	Versuch CSTR V7d: Variation der hydraulischen Verweilzeit.....	138

5.2.5	Folgerungen aus den kontinuierlichen Untersuchungen im Bioreaktor.....	141
<b>6</b>	<b>Gegenüberstellung der Ergebnisse und erzielter <math>H_2</math>-Umsatz.....</b>	<b>144</b>
<b>7</b>	<b>Produktion von Methan aus den Reststoffen der <math>H_2</math>-Stufe .....</b>	<b>149</b>
7.1	Konzept der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion.....	149
7.2	Versuche zur Methanerzeugung aus Reststoffen der $H_2$ -Stufe.....	151
<b>8</b>	<b>Energiebilanzen, Wirtschaftlichkeit und großtechnische Umsetzung .....</b>	<b>157</b>
8.1	Gegenüberstellung elektrischer Energiewirkungsgrade .....	157
8.2	Energiebilanzierung einer zweistufigen $H_2$ - und $CH_4$ -Anlage .....	160
8.3	Wirtschaftlichkeit .....	166
8.4	Großtechnische Umsetzung des Verfahrens zur $H_2$ - und $CH_4$ -Produktion	169
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....</b>	<b>172</b>
<b>10</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>177</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>185</b>
11.1	Testsysteme.....	185
11.2	Semikontinuierliche $H_2$ -Versuche im ATS .....	187
11.3	Semikontinuierliche $H_2$ -Versuche im CSTR.....	191
11.4	Energetische Betrachtungen .....	191
	<b>Publikationen.....</b>	<b>195</b>