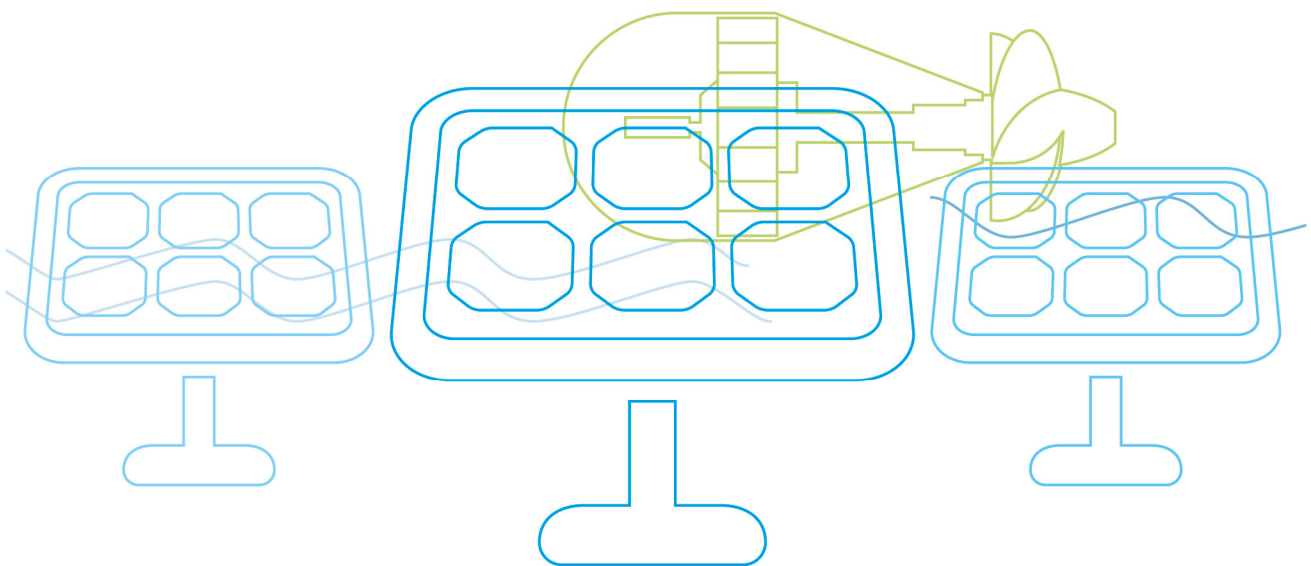




Entwicklung eines optimierten Prozesses der biologischen Methanogenese



VORWORT

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

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

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

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

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

A stylized, handwritten signature in black ink, consisting of several sweeping, connected strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style that clearly reads 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

Entwicklung eines optimierten Prozesses der biologischen Methanogenese

AutorInnen:

Simon Rittmann

Arne Seifert

Christoph Herwig

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	3
2	Einleitung	4
3	Inhaltliche Darstellung	4
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	6
5	Ausblick und Empfehlungen	8
6	Literaturverzeichnis	8
7	Kontaktdaten	9

2 Einleitung

Die Problemstellung des Projektes ist die Entwicklung eines robusten und ökonomisch wettbewerbsfähigen Verfahrens für den Aufbau des etablierten Energieträgers Methan mit CO₂ Bindung und der Möglichkeit der Speicherung von Wasser-, Wind- und Solar-Strom.

Das exotherme Verfahren benutzt Mikroorganismen (methanogene Archaea), die unter anaeroben Bedingungen für die direkte Umwandlung von CO₂ mit Wasserstoff zu Methan (biologische Methanogenese) verantwortlich sind. Das Verfahren nutzt diese Mikroorganismen um aus den Edukten CO₂ und Wasserstoff die Produkte Methan, Wasser und Biomasse herzustellen. Nachdem die Biomasse als katalytische Einheiten für die biologische Methanogenese eingesetzt wird und die Biomasse im Zuge der Anwendung nicht zerstört wird, stellt dieses Verfahren eine Biomassenutzung der 5. Generation dar [1].

Das Projekt behandelt die Ziele der Entwicklung eines optimierten Prozesses hinsichtlich volumetrischer Produktivität und Produktqualität. Des Weiteren soll die Robustheit des Systems unter Langzeitoperation sowie während dynamischer Prozessbedingungen und variierender Eduktgaskonzentrationen sichergestellt werden. Methodisch ist die Kompetenz verschiedenster Disziplinen, vor allem Mikrobiologie und Bioprozesstechnologie, entscheidend für den Projekterfolg. Es werden Rührkesselbioreaktoren für die Kultivierung und Methanproduktion der Archaea eingesetzt, die während des Wachstums als Nebenprodukt CH₄ erzeugen. Im Zuge des Projektes sollen die spezifische Methanproduktionsrate sowie die Biomassekonzentration erhöht werden, sowie den Nachweis über einen langfristig robusten und dynamisch belastbaren Bioprozess erbracht werden.

Die Vorprojekte haben die grundsätzliche Eignung der biologischen Methanogenese auch mit der Aufwertung des Realgases Biogas gezeigt. Das entsprechende mikrobiologische Screening nach geeigneten Stämmen wird vorgetrieben um einen potenten Stamm für die bioprozesstechnische Entwicklung des Verfahrens zu erhalten. Dieser Stamm soll im Zuge der Verfahrensentwicklung physiologisch in Bioreaktoren charakterisiert werden. Es gilt hierbei die Stellschrauben für eine Biomassekonzentrationserhöhung und die Erhöhung der spezifischen Methanproduktionsrate zu identifizieren. Dies soll im Hinblick auf Flüssigmedien- und Gasflüsse erreicht werden. Im Zuge des Projektes wird dies mit Reingasen und Realgasen durchgeführt.

3 Inhaltliche Darstellung

Im Zuge des Projektes kommt eine hoch instrumentierte und kontrollierte Experimentalumgebung, bestehend aus einem 2L und einem 10L Bioreaktor zum Einsatz. Nachdem ein hoch-dynamisches und langzeitstabiles Verfahren etabliert werden soll werden alle optimierenden Experimente in kontinuierlicher Kultur durchgeführt. Die Vorarbeiten und Screenings werden jedoch im Satzverfahren oder in geschlossenen anaeroben Kulturfläschchen gemacht. Es werden die folgenden mikrobiologisch und bioprozesstechnischen Arbeitspakete durchgeführt.

Mikrobiologische Optimierung:

Medienoptimierung

Quantitativer Vergleich und Stammcharakterisierung von mindestens 3 Methanogenen, woraus ein Stamm für die weiteren Arbeiten ausgewählt wird.

Prozesstechnische Optimierung:

Einstellen von verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen der Eduktgase

Veränderung der Prozessparameter pH, Redox und Temperatur

Veränderung der Medienzulaufzeiten

Es werden kontinuierliche Kulturen durchgeführt, wobei eine hoch automatisierte Prozessführung und Prozessüberwachung zum Tragen kommt. Die kontinuierliche Prozessführung und der Einsatz von Puls- und Shift-Experimenten für Medienentwicklung werden angewandt. Eine quantitative Auswertung erfolgt auf Basis von etablierten und publizierten Methoden. Quantifizierung der grundlegenden Reaktions-Stöchiometrie und Kinetik unter hoch kontrollierten Prozessbedingungen mit realen Edukten wird durchgeführt. Die Auswertung der Resultate hinsichtlich der Reaktionskinetik und Stöchiometrie und der spezifischen Methanbildungsrate erfolgt nach Erzeugung von konsistenten, fehlergeprüften Datensätzen.

Erhöhung der Biomassekonzentration:

Dies wird durch die obengenannten mikrobiologischen und prozesstechnischen Methoden untersucht und gewährleistet. Unter anderem kommt auch die Etablierung eines Zellrückhaltesystems mittels Tangentialflussfiltration (TFF) unter Sicherstellung strikt anaerober Prozessbedingungen hinzu.

Langzeituntersuchung mit Idealgasen:

Schrittweise Anpassung der Feed-Zusammensetzung, Prozessparameter wie Temperatur und pH, Zufütterungsraten der Medien sowie Analyse des nachhaltigen physiologischen Effekts.

Kontrolliertes und quantifiziertes Einleiten von bekannten und in Realgasen möglichen Inhibitoren wie CO, NO_x und O₂.

Langzeituntersuchung mit Realgasen:

Untersuchung der Langzeitstabilität des methanogenen Stammes in kontinuierlicher Kultur auf ausgewählten Realgasen

3 verschiedene Realgasquellen sind im Umfang enthalten. Im Fokus sind folgende CO₂ Quellen: Biogas, Emissionsgas und CO₂ aus chemischer Synthese.

Schrittweise Anpassung der Feed-Zusammensetzung, Prozessparametern wie Temperatur und pH, sowie Zufütterungsraten der Medien sowie Analyse des nachhaltigen physiologischen Effekts.

Untersuchung von dynamischen Prozessbedingungen:

Variation in Edukt-Zusammensetzung, pH, Temperatur, Redox und Inhibitoren

Gestaffelte Experimentalplanung zunächst für ideale Gase und 3 Realgase.

Das dynamische An- und Abfahren des Prozesses, wie es zum Beispiel für die Verschaltung mit einer Wasserelektrolyse aus Wasser-, Wind- oder Solar-Kraft Anlagen realistisch ist.

Es wird ein „Nacht“-Zustand“, zur Ermittlung der Prozessbedingungen für die stabile Lagerung des biologischen Systems, und darüber hinaus ein „Anfahr-Zustand“, zur Ermittlung der Anfahrparameter um möglich rasch zu hohen volumetrischen Produktionsraten zurückzukehren, etabliert.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Ergebnisse:

Im Zuge des Projektes konnten alle Ziele erfolgreich abgeschlossen werden. Basierend auf den Wachstumseigenschaften von mesophilen, thermophilen und hyperthermophilen Methanogenen und den entsprechenden Screenings von 9 Stämmen, die diesen Temperaturoptima zugeordnet werden können, konnte ein Stamm aus dem Genus *Methanothermobacter* sp. identifiziert werden, der hochgradig für weitere Experimente geeignet ist. Die Entscheidung wurde aufgrund von zwei Faktoren getroffen. Erstens wächst der Stamm auf einem definierten Medium, welches keine Supplementierung mit Vitaminen und Aminosäuren benötigt, was hinsichtlich der übergeordneten Prozesskosten entscheidend ist. Zweitens ist der Stamm thermophil und kann unter nicht aseptischen Bedingungen gezüchtet werden. Die diesen Stamm hinsichtlich spezifischer Methanproduktionsrate beeinflussenden Hauptparameter pH, Verdünnungsrate, und Gaszuflussrate wurden quantifiziert. Die spezifische Methanproduktionsrate konnte von 35 mmol/l/h auf 77 mmol/l/h gesteigert werden [2].

Des Weiteren konnte auch der Einfluß von pH, Verdünnungsrate und Gaszuflußrate, sowie anderer Parameter untersucht werden, die für eine Erhöhung der Biomassekonzentration notwendig ist [3]. Die Ergebnisse zeigen, daß die Biomassekonzentration von 4 g/L auf 12 g/L im Satzverfahren erhöht wurde. Mit dem Einsatz der Zellrückhaltung konnte die Biomassekonzentration von 5g/L auf 36 g/L gesteigert werden. Die Volumetrische Methanproduktionsrate wurde in verschiedenen Experimenten mit und ohne Zellrückhaltung von 150 auf 700 bzw. 940 mmol/l/h gesteigert [4]. Die Stellschrauben für eine weitere Erhöhung der volumetrischen Produktivität sind bekannt, und die Methanproduktionsrate kann auf über 1000 mmol/L/h gesteigert werden.

Die Langzeitstabilität des Verfahrens unter idealen Bedingungen konnte in verschiedenen Experimenten verdeutlicht werden. Das Wachstum der Methanogenen in kontinuierlicher Kultur wurde für mehr als

1000 Stunden durchgeführt. Der Einfluß von Sauerstoff oder Kohlenmonoxid auf die methanogene Kultur wurde gezeigt und im Gegensatz zu anderen Methanogenen ist die Sauerstoff- und Kohlenmonoxidtoleranz als sehr hoch einzustufen. Die Langzeitstabilität auf Realgasen, wie zum Beispiel Abgasen aus Verbrennungsmotoren, Biogas oder aus synthetischem Prozessgas aus der chemischen Industrie konnte gezeigt werden. Auch hierbei ist die Kultur hochgradig stabil und kann kontinuierlich für hunderte Stunden gefahren werden.

Die Prozessbedingungen für die sofortige Abschaltung und das rasche Anfahren konnten ermittelt werden. Es zeigte sich, daß das dynamische Verhalten der Kultur im Anfahrzustand als sehr schnell einzustufen ist. Es konnte auch das dynamische Verhalten der Kultur mit Realgasen charakterisiert werden. Hierbei wurde festgestellt, daß je nach Konzentration der Substanzen ein Absterben der Kultur sehr langsam voran geht. Des Weiteren kann die Kultur ohne besondere Maßnahmen wieder schnell regeneriert werden.

Schlussfolgerungen

- Niedrige Verdünnungsraten ermöglichen hohe Biomassekonzentrationen, wohingegen bei hohen Verdünnungsraten hohe spezifische Methanproduktionsraten erreicht werden können
- Hohe Schwefelzulaufraten sind je für die hohe volumetrische Methanproduktionsraten und die CH₄ Konzentration im Abgas vorteilhaft
- Der pH-Wertbereich in welchem der Stamm kultiviert werden kann erstreckt sich von pH = 5.75 bis pH = 8.5
- Der Prozess ist in kontinuierlicher Kultur langzeitstabil und kann mit idealen Gasen sowie mit Realgasen erfolgreich eingesetzt werden, was den Stamm und das Verfahren ideal für die industrielle Nutzung auszeichnet
- Der Stamm zeigt auch exzellente Eigenschaften um unter dynamischen Prozessbedingungen mit Ideal- und Realgasen eingesetzt zu werden, was für die Stromspeicherung hochgradig vorteilhaft ist
- Die Präsenz von Sauerstoff hat deutlich negative Auswirkungen auf die Biomassekonzentration und die volumetrische Methanproduktionsrate
- Die Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid ist sehr hoch. Es konnte keine Beeinträchtigung festgestellt werden.
- Verschiedene Realgase konnten für die biologische Methanogenese eingesetzt werden, wobei Automobilabgase, Biogas und synthetisches Biogas, sowie synthetische Abgase aus der chemischen Industrie zum Einsatz kamen.
- Bei der Versorgung des Stammes mit gasförmigen Edukten kann schnell zwischen Ideal- und Realgas gewechselt werden, ohne Einbußen der Biomassekonzentration oder der Produktivität entstehen.

- Die Experimente zeigen deutlich, dass die biologische Methanogenese gegenüber der chemischen Methanogenese im Vorteil ist. Dies ist auf folgende Kennzeichen zurückzuführen: Langzeitstabilität (auch unter nicht idealen Bedingungen), Flexibilität der Substratquelle (Ideal- oder Realgase) und dynamische Verwendbarkeit (schnelles Überführen in den Ruhezustand bzw. rasche Rückkehr zur Volllast)
- Die Toleranz gegenüber Verunreinigungen die in Realgasen enthalten sind, ist ein entscheidender Vorteil des entwickelten Verfahrens

5 Ausblick und Empfehlungen

Die biologische Methanogenese ist im Gegensatz zum Sabatier-Prozess durch eine Vielzahl von Vorteilen gekennzeichnet. Hierbei können verschiedenen Ideal- und Realgasbedingungen hervorragend verwertet und umgesetzt werden. Die dynamische Verwendbarkeit des Verfahrens, und des genutzten Stammes, macht den Bioprozess im Besonderen für die flexible Stromspeicherung einsetzbar.

6 Literaturverzeichnis

1. Martinez Porqueras E, Rittmann S, Herwig C: **Biofuels and CO₂ neutrality: an opportunity.** *Biofuels* 2012, **3**:413-426.
2. Rittmann S, Seifert A., Herwig C: **Quantitative analysis of media dilution rate effects on Methanothermobacter marburgensis grown in continuous culture on H₂ and CO₂.** *Biomass and Bioenergy* 2012, **36**:293-301.
3. Rittmann S, Bernacchi S, Seifert A, Herwig C: **Determination of a physiology-based operating window for Methanothermobacter marburgensis by multivariate and dynamic examination of process parameters.** *manuscript prepared, submission pending for prior patent application.*
4. Seifert A, Rittmann S, Herwig C: **Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with Methanothermobacter marburgensis.** *Journal of CO₂ utilization*, 2012, **submitted for publication.**

Neue Energien 2020 - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

7 Kontaktdaten

Projektleiter:

Prof. Dr. Christoph Herwig

Institut:

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Kontaktadresse

Technische Universität Wien

Prof. Dr. Christoph Herwig

Gumpendorferstraße 1a

1060 Wien

Österreich

http://www.vt.tuwien.ac.at/biochemical_engineering/

Projektpartner:

MMag. Simon Rittmann

DI Arne Seifert

Kooperationspartner:

Dr. Alexander Krajete

<http://www.krajete.com/>

IMPRESSUM

Verfasser

Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften
Projektleiter: Christoph Herwig
Gumpendorferstraße 1a, 1060 Wien
Web: [http://www.vt.tuwien.ac.at/
biochemical_engineering/](http://www.vt.tuwien.ac.at/biochemical_engineering/)

AutorInnen

Simon Rittmann
Arne Seifert
Christoph Herwig

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

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

Weder der Klima- und Energiefonds noch
die Forschungsförderungsgesellschaft
(FFG) sind für die Weiternutzung der hier
enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH