Abschlussbericht des Projektpartners Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



Bundesministerium für Bildung und Forschung

# Vorhabensbezeichnung:

Validierung eines innovativen Verfahrens zur hocheffizienten Herstellung von Biomethan in einem Zweischicht-Biofilm-Reaktor (Photo-Methan)

Förderkennzeichen: 03V0003

Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2011 bis 31.03.2014

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter der Förderkennzeichen 03V0003 gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Bereich III: Bioverfahrenstechnik Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Fritz-Haber-Weg 2 76131 Karlsruhe

Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten Dipl.-Ing. Mark Fresewinkel

# I. Kurze Darstellung

## 1. Aufgabenstellung

Der wachsende Bedarf an Energieträgern sowie die Endlichkeit der fossilen Brennstoffe erfordern die Entwicklung neuer Prozesse zur Energiegewinnung. Ein hohes Potential bietet die Umwandlung von Sonnenenergie in speicherbare Energieträger. In den letzten Jahren haben hierbei Mikroalgen besonderes Interesse erfahren. Sie sind in der Lage verschiedene Energieträger in hoher Konzentration und Produktivität zu bilden. Dabei setzten sie die eingestrahlte Sonnenenergie mit einer höheren Effizienz um als höhere Pflanzen. Weiterhin stehen sie nicht in direkter Konkurrenz zu Nahrungsmitteln und ihre Kultivierung bedarf keiner wertvollen Agrarflächen.

Der heutige Stand der Technik für die Erzeugung von Methan mittels Algen besteht aus drei Verfahrensschritten: die Biomasse wird kultiviert, vom Nährmedium separiert und anschließend durch Fermentation zu Biogas verstoffwechselt. Die Effizienz dieses Prozesses wird durch die physiologische Limitierung der Algen bei der Biomasseerzeugung sowie der Verfahrensschritte der Algenabtrennung und einer späteren Aufbereitung des Biogases verringert. Zudem weisen die zurzeit verwendeten Reaktortypen hohe Betriebsenergien auf.

Im Rahmen des Projektes wird ein neues Konzept entwickelt zur metabolit-basierten Methanproduktion. Hierbei wird ein von den Algen exkretierter Metabolit und nicht die gesamte Biomasse durch bakterielle Fermentation zu Biogas verstoffwechselt. Energieaufwändige Zwischenschritte werden somit umgangen und der Bedarf für die Aufbereitung des Biogases verringert. Zudem ist in dem beschriebenen Verfahren eine Abtrennung der Algen nicht erforderlich. Hierdurch eröffnen sich neue verfahrenstechnische Möglichkeiten für die Kultivierung der Algen, wie etwa der Immobilisierung in einer Matrix.

Für die Umsetzung dieses Prozesses soll am IBLT Institut Bereich III: Bioverfahrenstechnik (KIT) ein zweischichtiger Reaktor entwickelt werden, in dem eine kontinuierliche Produktion des extrazellulären Metaboliten durch immobilisierte Mikroalgen stattfindet und sofort zugänglich für die bakterielle Fermentation zur Biogas gemacht wird.

## 2. Voraussetzungen

Die Durchführung dieses Projekts verlangte die Zusammenführung der Kenntnisse unterschiedlicher Fachgebiete. So ist für die Erhöhung der Produktion des Ausgangsstoffes die Kenntnis der Algenphysiologie auf biologischer Seite von Bedeutung. Für die kontinuierliche und energetisch effektive Produktion in einem Photobioreaktor sind Kenntnisse der Verfahrenstechnik und des Photobioreaktor-Designs notwendig. Die Fermentation des Ausgangsstoffes setzt Kompetenz in der anaeroben Fermentationstechnik voraus. Zusätzlich ist für die Trennung der biologischen Kompartimente ist Erfahrung in der Membrantechnik und des Downstream-Processing notwendig. In dem Konsortium der Universität Leipzig, des SIAB, der Universität Bremen und des KIT konnten diese Fachbereiche zusammengeführt werden.

## 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Projektlaufzeit betrug drei Jahre, vom 01.04.2011 bis zum 31.03.2014. Im Jahr 2011 wurden die Aufgaben zeitverzögert begonnen, da der wissenschaftliche Mitarbeiter erst zum November

eingestellt werden konnte. Um den verspäteten Start aufzuholen wurden die Gelder für einen zusätzlichen, erfahrenen Wissenschaftlern verwendet.

Der Zeitplan umfasste in dem Jahr **2011** den Entwurf unterschiedlicher Strategien für die Planung der Gesamtanlage. In Abstimmung mit den Projektpartnern wurde ein modular aufgebauter Prozess gewählt. Zudem erfolgte eine ausführliche Literaturstudie zu der Trennung des Biogases in  $CO_2$  und Methan und die Betrachtung der Rückführbarkeit von  $CO_2$  in den Prozess.

In **2012** wurden für die Reaktorkonstruktion Vorstudien hinsichtlich der Immobilisierbarkeit der Algen in Hydrogelen und auf verschiedenen anorganischen Trägermaterialien gemacht. Dies hat die Auslegung des Photomoduls maßgeblich beeinflusst. Diese Ergebnisse wurden in einem ersten, einfachen Prototyp im Horizontalprinzip gewonnen. Des Weiteren folgte in dieser Zeit eine ausführliche Literaturstudie, um eine geeignete Membran zur Begasung des Reaktors auszuwählen. In einem eigens konzipierten Versuchsstand wurden ausgewählte Membranen hinsichtlich ihres Stoffübergangs von Gas- zu Flüssigphase vermessen. Zudem wurde in 2012 das Versuchsprotokoll für die Prozessentwicklung der Glykolat-Exkretion im Photobioreaktor etabliert. Dies umfasste die Anpassung des vorhandenen Rührkesselreaktors an die Prozessanforderungen (wie etwa der Messund Regelungstechnik für die geringen CO2-Partialdrücke) sowie der Etablierung der Analytik zum Glykolatnachweis auf der im Institut vorhandenen Ionenchromatographie. Für die Auslegung des Gesamtreaktors wurde ein Modell mittels Matlab erstellt, das die Anforderungen an die Anlage, hinsichtlich der zu verarbeitenden Stoffströme simuliert.

In **2013** standen die am KIT gewonnenen Daten für die Auswahl der geeigneten Trägermaterialien und der Begasungsmembran zur Verfügung. Ende 2012 und in dem ersten Halbjahr 2013 wurde der Entwurf des Photomoduls erstellt und umgesetzt. Weiterhin wurde dieser in Betrieb genommen und charakterisiert. Erste Testkultivierungen des gewählten Modellorganismus CC1860 erfolgten. Parallel hierzu wurde in dem Rührkesselreaktor der Prozess hinsichtlich der Parameter Licht, Sauerstoff und CO<sub>2</sub> untersucht und die Langzeits-tabilität des Prozess festgestellt. Aus diesen Daten wurde ein geeigneter Betriebspunkt für die kontinuierliche Produktion in dem Photomodul definiert. Für die weitere Vergärung des Glykolat wurde in dem Rührkesselreaktor eine Glykolat-Lösung in TP-Medium sowie dem vom Projektpartner SIAB verwendeten Bakterien-Medium hergestellt. Diese wurde in dem Trennmodul auf konzentriert und dem Projektpartner SIAB zur Verfügung gestellt.

Ende 2013 und Anfang **2014** bis Projektende wurde zusätzlich zu der Prozessauslegung in dem Rührkesselreaktor die Bildung von Glykolat auf den eigens entworfenen Reaktor übertragen.

Die beteiligten Projektpartner trafen sich halbjährlich zu einer Besprechung bei den Partnern.

## 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der momentane Stand der Technik bzw. Wissenschaft ist weit davon entfernt mit hohem Wirkungsgrad zu der Deckung des Energiebedarfs beizutragen. Es gibt innovative Konzepte, die schon wirtschaftlich umgesetzt wurden, etwa zur Produktion von Biogas (Jule, Bedford, MA, USA) oder Ethanol (Algenol Biofuels, Vonita Springs, FL, USA). Jedoch können auch hier Produktionskosten auf verfahrenstechnischer und/ oder biologischer Seite etwa durch die Kultivierung in Biofilmen verringert werden.

In diesem Verfahren soll sowohl die Produktion, als auch das Design des Reaktors effizient ausgelegt werden. So ist die Produktion von Glykolat mittels Algen schon lange von wissenschaftlichem

Interesse (Hess und Tolbert 1967; Moroney, Wilson, und Tolbert 1986). Die Optimierung der Produktion zur technischen Nutzung ist jedoch bisher noch nicht weiter verfolgt worden. Auf Seiten des Reaktorbaus gab es viele Bestrebungen, effektive Reaktoren zu entwickeln (Borowitzka 1999; Norsker u. a. 2011; Sierra u. a. 2008; Ugwu, Aoyagi, und Uchiyama 2008; Posten 2009). Die Entwicklung von Reaktoren, die mit flächigen Biofilmen arbeiten ist jedoch erst die jüngste Entwicklung. Hierzu bestanden zum Zeitpunkt des Arbeitsbeginns nicht viele Konzepte.

#### 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt ist innerhalb des VIP Verbundprojekts "Validierung eines innovativen Verfahrens zur hocheffizienten Herstellung von Biomethan in einem Zweischicht-Biofilm-Reaktor" mit den folgenden Projektpartnern durchgeführt worden:

<u>1. Verbundkoordinator:</u>
 Prof. Dr. Christian Wilhelm
 Institut für Biologie
 Abteilung Pflanzenphysiologie
 Universität Leipzig
 Johannisallee 23
 04103 Leipzig
 Tel: 0341 9736874, Fax: 0341 9736899
 Email: cwilhelm@rz.uni-leipzig.de
 Web: http://www.uni-leipzig.de/~pflaphys.htm

Verbundpartner 2 Prof. Dr. Norbert Räbiger Institut für Umweltverfahrenstechnik Universität Bremen Leobener Str. 28359 Bremen Tel: 0421-218-63330, Fax:+49- 421-218 4947 Web: http://www.iuv.uni-bremen.de

Während der Projektarbeit kam es in dem Bereich der Immobilisierungsmatrix zu einem Informations- und Materialaustausch mit dem Institut für Textil- und Verfahrenstechnik der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf. Mit diesem Institut wurde der Einsatz von lichtleitenden Textilfasern besprochen. Weiterhin wurde die Idee des Einsatzes von lichtleitenden Strukturen im Rahmen eines KIT-internen Projektes (Feasibility Study of Young Scientists, DFG gefördert) erfolgreich weiter verfolgt. In dieser Studie wurden transparente Strukturen hergestellt, die zu einer homogeneren Verteilung des Lichtes über die Reaktortiefe führen. Weiterhin wurde der Effekt auf das Wachstum bei Starklicht untersucht. Diese Strukturen sind für die Kultivierung von immobilisierten Zellen interessant, da das Licht hierbei über den Reaktor verteilt werden muss, um Photoinhibition bei hoher Lichtintensität zu vermeiden.

## II. Eingehende Darstellung

1. Der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### a) Entwicklung eines Horizontalen Photobioreaktors für die kontinuierliche Produktion von Glykolat

Ziel des Arbeitspakets war die Entwicklung eines horizontalen Photobioreaktors für die Produktion von Glykolat durch die Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*. Um den Wirkungsgrad von Prozessen mit Mikroalgen zu erhöhen, sollte der Energieeintrag möglichst minimal sein. Die Kultivierung der Alge sollte zudem in immobilisierter Form erfolgen. Dies bietet verfahrenstechnisch neue Möglichkeiten mit Vorteilen gegenüber einer Suspensionskultur. So ist eine Begasung des Reaktors über Membranen möglich. Dies verringert den Energieeintrag zur Kompression der Zuluft, wie es für die klassische Blasenbegasung von Suspensionskulturen benötigt wird. Weiterhin wird die Mischenergie, die in Suspensionskulturen der Sedimentation vorbeugt, verringert. Der maintenance Bedarf des Reaktors bezüglich der Energie, der in bisherigen Reaktoren 50 % und mehr der Gesamtenergie ausmacht (Morweiser, 2009), wird durch diese Maßnahmen gesenkt.

Für das Design der Anlage zur Produktion von Biogas aus algenproduziertem Glykolat sind verschiedene Konzepte entwickelt worden. Sie unterscheiden sich in der Geometrie sowie in der Art des Stofftransports (konvektiv bzw. diffusiv) zwischen den einzelnen Anlagenmodulen. Umgesetzt wurde ein Konzept, in dem die Module voneinander entkoppelt betrieben werden, um sie einzeln optimieren zu können. Zudem liegen die Algen in einem planaren Reaktor vor. Dies ist in Konzept B in Abbildung 1 beschrieben. Das Methanogenmodul wurde am SIAB untersucht, das Trennmodul an der Uni Bremen und das Photomodul am KIT.



Abbildung 1 Möglichkeiten des Anlagenaufbaus: A: Anlage mit den drei Anlagenteilen in ,Sandwichbauweise', der Stofftransport zwischen Photomodul und Methanmodul ist diffusiv; B: Modulares Konzept der drei Anlagenteile, der Stofftransport wird durch konvektives Überströmen eines flächigen Algen-Biofilms gewährleistet und so die glycolathaltige Lösung in die weiteren Anlagenteile, C Alternative für den flächigen Algen-Biofilm in Abbildung B - Konvektives Durchströmen einer Schüttung aus kugelförmigen Matrices, die durch den Einsatz von lichtleitenden Strukturen (Jacobi, Bucharsky, und Schell 2012) homogen mit Licht beleuchtet werden, sonstiges Konzept wie in B.

Für die Gesamtanlage wurde am KIT ein Photobioreaktor für die Kultivierung von immobilisierten Algen konstruiert. Das Reaktorsystem für die Kultivierung der Algen (Teil ,Algen (Biofilm)' in Abbildung 1 B) ist so konstruiert, dass es aus drei aufeinanderliegenden Edelstahlrahmen besteht, welche drei im Weiteren erläuterte Segmente bilden. Die Segmente sind über Glasscheiben voneinander getrennt. Der schematische Aufbau sowie die angeschlossene Peripherie sind in Abbildung 2 gegeben. Der Reaktor hat eine beleuchtete Grundfläche von 0,048 m<sup>2</sup>. Insgesamt wurde

der Reaktor durch das Horizontalprinzip sowie der Begasung über Membranen so konstruiert, dass möglichst geringe Vordrücke für die Förderung von Gasen und Flüssigkeiten benötigt werden.

- Oberes Segment: Dieses verfügt über ein der Beleuchtungsseite zugewandtes Kühl-/ Heizsegment zur Regelung der Temperatur in dem darunter liegenden Kultivierungssegment. Die Temperatur des Kühl-/Heizsegmentes wird über einen externen Wärmetauscher bzw. ein elektrisches Heizsegment geregelt.
- 2. Mittleres Segment: Das Kultivierungssegment ist in der Höhe variabel zwischen 3 und 7 mm einstellbar. So ist das Segment auf die jeweilige Immobilisierungs-Matrix einstellbar. Für die Versorgung der Algen mit Nährmedium sowie für den Abtransport der glykolathaltigen Lösung sind über die Frontseiten jeweils vier Zu- bzw. Abflüsse vorgesehen. Der Volumenstrom kann in dem aktuellen Aufbau in einem Bereich von 0,05 bis 0,5 ml/min variiert werden. Höhere Ströme sind durch Anpassung der Reaktorperipherie möglich. Die Begasung des Kultivierungssegments wird über eine Membran realisiert (siehe Unterpunkt 3.).
- 3. Unteres Segment: Die Begasung wird über ein Begasungssegment und eine Membran realisiert. In dem Begasungssegment wird ein Gasgemisch eingeleitet. Der Gasaustausch mit der Kulturflüssigkeit erfolgt über die Membran. Hierzu wurden Membranen unterschiedlicher Materialien getestet und hinsichtlich ihres Stofftransportkoeffizienten mit Sauerstoff als Modellgas vermessen (Daten nicht gezeigt). Es wurde eine Teflon-Membran mit einem Stofftransportkoeffizienten von k<sub>I</sub>= 4,74\*10<sup>-6</sup> m/s (gemessen mit Sauerstoff als Modellgas) gewählt. Zudem ist die Membran bis 121°C hitzebeständig und kann somit im eingebauten Zustand in dem Reaktor autoklaviert werden. Ein Durchhängen der Membran wir durch ein Stützgitter als mechanische Unterstützung verhindert.



Abbildung 2: Algenmodul inklusive der Peripherie der Photomethan-Anlage. In diesem Modul werden die Algen immobilisiert kultiviert werden und die Produktion von Glykolat induziert werden. Der Reaktor für die Kultivierung der Algen besteht aus einem Temperierungssegment (Kühlssegment), einem Kultivierungssegment sowie einem Begasungssegment. Die Peripherie besteht aus einem Gasmischer, Mediumvorlage und -auffang, und einer Kühlung/Heizung.

#### Charakterisierung

<u>Begasung des Reaktor</u>: Der Reaktor wurde auf die Gewährleistung der Gasversorgung sowie auf die Versorgung der Algen mit Flüssigkeit bzw. den Abtransport des Glykolats charakterisiert. Die Auswahl der Membran erfolgte aufgrund der Messungen in einem eigens entwickelten Messstand. Der Aufbau war auf die Messung des Stofftransports optimiert und wies eine andere Geometrie als der Reaktor auf. Um die gemessenen Stoffübergangskoeffizienten in dem Reaktor zu validieren wurde der Stoffübergang des Reaktors bei zwei verschiedenen Pumpraten der Flüssigkeit durch den Reaktor gemessen. Zudem wurde der Stofftransportkoeffizient bei verschiedenen Gasflüssen getestet. Als Modellgas diente Sauerstoff.



Abbildung 3 A; Abhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten von dem Volumenstrom der Gas- bzw. Flüssigphase. Für den Volumenstrom des Mediums (Wasser) wurden 42 ml/min und 21 ml/min getestet. Der Volumenstrom der Gasphase wurde zwischen 100 ml/min und 10 ml/min variiert. B: Benötigter Volumenstrom für die Versorgung der Algen in der Produktionsphase mit CO<sub>2</sub>. Angenommen wurde ein Szenario mit der Produktion von Glykolat von 10,51 µmol Glykolat pro mg Chlorophyll a und Stunde, eine Chlorophyll-Konzentration von 300 mg/m<sup>2</sup> und eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von 34 µmol/l (entspricht einem CO<sub>2</sub>-Anteil von 0,1 % in der Zuluft).

Die Messung des Stofftransportkoeffizienten bei höheren Flussraten der Flüssigphase von 42 ml/min zeigt, dass in dem Reaktor der gleiche Stofftransportkoeffizient erreicht wird, wie in dem Membranteststand. Eine Verringerung der Pumprate führt zu einer Verringerung des gemessenen Stoffübergangkoeffizienten. Eine Verringerung des Gasvolumenstroms zeigt keinen Einfluss auf den Stofftransport. Es können somit geringe Flussraten an Gasvolumenstrom realisiert werden. Der Transportkoeffizient ist trotz der Wahl der besten getesteten Membran einen Faktor von 2,2 unter dem einer Oberflächenbegasung (k<sub>1</sub> Oberflächenbegasung k<sub>1</sub> = 1,06\*10<sup>-5</sup> m/s). Um eine Limitierung der Glykolat-Produktion durch die Kohlenstoff-Versorgung auszuschließen erfolgte eine Berechnung des benötigten Gasvolumenstroms in der Produktionsphase. Es wurde eine Glykolatproduktion von 10,51 µmol/(mg(Chl a) h) sowie einer Chlorophyllbeladung von 300 mg/m<sup>2</sup> angenommen. Für eine Photonenflussdichte von 200  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s) hat sich ein CO<sub>2</sub>-Anteil von etwa 0,1 % im Zugas als optimal erwiesen. Für den gegebenen Stofftransportkoeffizienten von  $k_{I}$ = 4,74\*10<sup>-6</sup> m/s wird für den benötigten Fluss von CO<sub>2</sub> für die Glykolatproduktion ein Anteil von 1,2 % CO<sub>2</sub> in der Gasphase des Begasungssegment benötigt. Abbildung 3 zeigt den Gasvolumenstrom, der für die Versorgung der Algen mit CO<sub>2</sub> benötigt wird. Aufgetragen ist der Gasvolumenstrom über das zu Glykolat umgesetzte CO<sub>2</sub> in dem Reaktor. Ein Gasvolumenstrom von 1,8 ml/min ist ausreichend für die Versorgung der Algen mit CO<sub>2</sub> in der Produktionsphase, bei 10 % Umsatz des Gases (Restliches Gas in Abgas). Dies entspricht bei einer Reaktorhöhe von 5 mm (241 ml Füllvolumen) einer Flussrate von etwa 0,002 vvm. Dies ist eine signifikante Verringerung zu Blasenbegasten Flat Panel PBRs, in denen Flussraten im Bereich von 0.15 ... 0,32 (Sierra et al. 2008) bis zu 2 vvm benötigt werden (Posten 2009).

<u>Reduktion des Flüssigvolumenstroms</u>: In Suspensionskulturen in einem Rührkesselreaktor konnte eine Glykolat-Konzentration von bis zu 800 mg/l nachgewiesen werden(Siehe Abschnitt c), ohne dass eine Produktinhibierung erkennbar war. Für das oben angenommene Szenario (10,51 µmol/(mg(Chl a) h), 300 mg(Chl a)/m<sup>2</sup>) wäre im kontinuierlichen Betrieb ein Medium-Volumenstrom von 0,3 L/(m<sup>2</sup> h) notwendig, um unter dieser Konzentration zu bleiben.

<u>Beleuchtung</u>: Als Beleuchtung wurden warmweiße LEDs gewählt. Das Spektrum der LEDs ist in Abbildung 4 B aufgeführt (entnommen aus dem Datenblatt).

Die Algen werden in dem konstruierten Reaktor in immobilisierter Form kultiviert. Im Gegensatz zu gerührten Algensuspensionen stellt sich über das Reaktorvolumen keine mittlere Photonenflussdichte ein, wodurch eine Inhomogenität in der Beleuchtung ausglichen wird. Ein homogenes Beleuchtungsfeld muss somit über das Beleuchtungsmodul gewährleistet werden. Das konzipierte Modul besteht aus 320 LEDs. Die Lichtverteilung über die Reaktoroberfläche ist in Abbildung 4 A dargestellt. Die Werte sind normiert auf den Mittelwert über die gesamte Oberfläche. Mit dem Modul können Photonenflussdichten zwischen 0 und 1600 µE/(m<sup>2</sup>s) erreicht werden.



Abbildung 4 A: Lichtverteilung über die Reaktoroberfläche, normiert auf den Mittelwert sowie B: Spektrum der verwendeten LED für das Beleuchtungsmodul.

#### b) Kultivierung von immobilisierten Algen

Die Algen sollen in dem Reaktorkonzept in dem Photomodul verbleiben. Hierzu sind verschiedene Immobilisierungsmethoden untersucht worden. Je nach Wahl der Immobilisierungs-Matrix ist eine Verringerung des Stofftransportes zu erwarten. Für den Diffusionskoeffizienten von kleineren organischen Molekülen in Alginat-Matrizen wurde eine Verringerung von etwa 85 % gegenüber Wasser gemessen (Øyaas, 1995). Eine Versorgung der Algen mit den notwendigen Nährstoffen wie Salzen und Gasen muss durch die Immobilisierungs-Matrix jedoch sichergestellt werden. Zudem ist neben dem Transport der Nährstoffe auch der Transport des Glykolats sicherzustellen. Ein weiterer Einflussfaktor für die Produktivität des Photomoduls ist die Zelldichte der Immobilisierungs-Matrix. Für eine Lichtabsorption von 90 % ist eine Chlorophylldichte von 300 mg Chlorophyll a pro m<sup>2</sup> notwendig (Günther u. a. 2012).

Für die Kultivierung in immobilisierter Form wurden Hydrogele aus Alginat und Agarose sowie textile Vliese aus unterschiedlichen Materialien und verschiedener Struktur getestet. In Hydrogelen wachsen die Algen bis zu einer vollständigen Lichtabsorption, siehe Abbildung 5. Insbesondere der äußere Bereich der Alginat-Kugel (ca. die ersten 2 mm) zeigt eine hohe Algendichte. Dies liegt im Bereich der experimentell erreichten Kugeldurchmesser.



Abbildung 5: A: Wachstum der Alge *C. reinhardtii* CC1860 eingeschlossen in Alginat (von links nach rechts: 2 %, 1% und 4% Alginat) zu unterschiedlichen Kultivierungs-Zeitpunkten. B: Mikroskopische Aufnahme eines Schnitts durch die bewachsene Alginat-Kugel. Die Algendichte nimmt zum Zentrum der Immobilisierung-Matrix deutlich ab.

Als nachteilig an dieser Einschluss-Methode hat sich herausgestellt, dass der geschlossen autoklavierte Reaktor für die Einbringung der eingeschlossenen Zellen (z.B. als Flächige Alginat-Platte oder als Alginat-Kugeln) geöffnet werden muss. Weiterhin erfordert das Gießen der Alginatkugeln mehrere manuelle Schritte (u.a. Mischen von Algensuspension und Alginat, Gießen der Struktur, Aushärten z.B.: in einer Calcium-Lösung), was die Kontaminationsgefahr erhöht. Die Kugeln sind zudem nur bedingt Langzeitstabil, da sie im Laufe der Kultivierung aufbrechen und Algen aus der Matrix in das Medium wachsen.

Als alternative Immobilisierungs-Methode ist in der Literatur die Bildung von Biofilmen auf verschiedenen Materialien beschrieben. Als besonders geeignet erwiesen sich natürliche Trägermaterialien z.B. aus Baumwolle (Christenson und Sims 2012). Weiterführend aufgrund dieser Ergebnisse wurden Vliese mit unterschiedlichen Strukturen getestet. Als besonders geeignet erwies sich ein Frottee-Vlies mit einer durch Schlaufen vergrößerte Oberfläche (Hersteller: Frottana Textil GmbH, Großschönau). Der Reaktor kann mit diesem Vlies in zusammengebautem Zustand autoklaviert und über die Zuläufe inokuliert werden. Das Wachstum der Zellen ist in Abbildung 6 zu verschiedenen Kultivierungszeiten gezeigt.



Abbildung 6: Wachstum der Algen auf der Immobilisierungs-Matrix A: nach der Inokulation B: nach 75 h, C: nach 300 h und D: nach Prozessende. Zu Zeitpunkt D wurde der Chlorophyll-a-Gehalt (ca. 1000 mg/m<sup>2</sup>) auf dem Vlies bestimmt.

Die Zellen wachsen homogen über die Fläche bis zu einem dichten Film. Die Konzentration der Algen im Auslauf des Reaktors betrug im kontinuierlichen Betrieb 5 mg/l (Flussrate 0,2 ml/min). Es konnten Chlorophyll-a Dichten von ca. 1000 mg/m<sup>2</sup> erreicht werden (Eingestrahlte Lichtintensität  $I_0=200 \,\mu E/(m^2 s)$ ). Für die vollständige Absorption des Lichts sind theoretische Chorophylldichten von ca. 300 mg/m<sup>2</sup> notwendig (Günther u. a. 2012). Das Licht kann somit in dem Reaktor vollständig absorbiert werden.

#### c) Prozessauslegung für die Produktion von Glykolat mit der Grünalge C. reinhardtii

Die Zielparameter für die Auslegung des Prozesses sind die maximale Produktionsrate von Glykolat sowie eine möglichst geringe Bildungsrate von Biomasse. Das Verhältnis zwischen den Bildungsraten von Glykolat (O<sub>2</sub>-Fixierung) und Biomasse (CO<sub>2</sub>-Fixierung) kann über den Partialdruck von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Medium eingestellt werden. Das entscheidende Enzym hierfür ist die RubisCO, an dem die Konkurrenzreaktion von Carboxylierung und Oxygenierung in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentration abläuft. Optimale Reaktionsbedingungen für die Glykolat-Produktion sind eine zweifache Carboxylierung und eine einfache Oxygenierung. In diesem Falle würde keine Biomasse gebildet und der gesamte fixierte Kohlenstoff in Form von Glykolat exkretiert werden. Eine aktive Aufnahme der Algen von CO<sub>2</sub> über Carbon Concentrating Mechanisms (CCM) muss für eine konstante Glykolat-Exkretion verhindert werden. Nähere Untersuchungen hierzu wurden durch die Projektpartner an der Universität Leipzig durchgeführt. In den folgenden Experimenten wurde mit dem Modellorganismus *C. reinhardtii* CC1860 gearbeitet. In diesem ist die aktive Aufnahme von Hydrogencarbonat aus dem Medium gestört (Spalding, Spreitzer, und Ogren 1983). Neben der Partialdrücke der Gase ist auch die Bereitstellung der Energie (ATP) und Redoxäquivalente von Bedeutung. Entscheidende Prozessparameter sind somit CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit sowie die Lichtintensität. Die Prozessauslegung in Abhängigkeit dieser Parameter wird im Folgenden beschrieben. Für die Messung der Glykolat- und Biomasse-Bildungsrate wurde ein Rührkessel als Reaktorsystem gewählt. Dieser ermöglicht die Messung und Regelung von pCO<sub>2</sub>, pO<sub>2</sub> in Flüssigkeit und Abgas sowie pH. Zudem wird online die optische Dichte aufgenommen.

#### Glykolat-Produktion in Abhängigkeit der Gas-Konzentrationen im Medium:

Abbildung 7 zeigt den Verlauf der Glykolat- und Biomasse-Konzentration im Batch-Betrieb über die Prozesszeit. Die Kultivierung wurde unter konstantem pH von pH=7,5, konstanter Temperatur T=25°C, konstanter Dauerbeleuchtung warmweißer LEDs mit einer Intensität von I<sub>0</sub>=111  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s), einer Begasungsrate von 133 ml/min Gesamtfluss (Mischung Luft, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) mit 41 % (+/-2%) O<sub>2</sub> und vier verschiedenen CO<sub>2</sub>-Anteilen durchgeführt. Die jeweiligen Prozessbedingungen wurden jeweils für etwa 48 h gehalten. Mittels linearer Regression wurden die Produktionsraten von Glykolat und Biomasse bestimmt.



**Abbildung 7:** Auftragung der Glykolat- und Biomassekonzentration über die Prozesszeit in einem Rührkesselreaktor. Die Prozessparameter waren pH=7,5, Temperatur T=25°C, konstante Dauerbeleuchtung I0=111  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s), Begasungsrate 133 ml/min Gesamtfluss mit 40 % O<sub>2</sub> +/- 1 % und vier verschiedenen pCO<sub>2</sub>.

Mit dem abnehmendem pCO<sub>2</sub> im Medium verringert sich die Biomasse-Zunahme und die Glykolat-Produktion wird induziert. Die ermittelte spezifische Wachstumsrate  $\mu$  sowie die spezifische Produktion von Glykolat (r<sub>Glyc</sub>) nach eingestellten quasistationärer Prozessbedingungen sind in Abbildung 8 A über die Aufnahmerate von Kohlenstoff aufgetragen. Für die Ermittlung der spezifischen Raten wurde die jeweilige Biomasse zu Beginn der eingestellten Prozessparameter als Bezugspunkt gewählt. Zudem ist die Fixierungsrate von Kohlenstoff in Glykolat bzw. Biomasse in Abbildung 8 B über den pCO<sub>2</sub> aufgetragen.



Abbildung 8: A: Auftragung der Wachstumsrate sowie der spezifischen Glykolat-Produktion über die  $CO_2$ -Aufnahmerate, Daten aus dem Experiment in Abbildung 7. B: Fixierter Kohlenstoff pro Biomasse sowie der Anteil an Kohlenstoff, fixiert in Form von Glykolat über den Partialdruck an  $CO_2$  im Medium.

Abbildung 8 A zeigt, dass es, hinsichtlich der Versorgung der Algen mit CO<sub>2</sub>, einen optimalen Betriebspunkt für die maximale Produktion von Glykolat gibt. Höhere Umsatzraten an Kohlenstoff, bedingt durch höhere CO<sub>2</sub>-Partialdrücke, führen zu einer verstärkten Biomassebildung und einer verringerten Exkretion von Glykolat. Dies ist begründet in einer zu hohen Carboxylierungsrate des RubisCOs und einer zu geringen Oxygenierung für die Glykolat-Bildung. Eine zu geringe Versorgung hingegen führt zu geringen Bildungsraten von Glykolat aufgrund von Kohlenstoff-Limitierung. Abbildung 8 B zeigt den fixierten Gesamt-Kohlenstoff bei verschiedenen Partialdrücken von CO<sub>2</sub> in dem Reaktor sowie den Anteil des fixierten Kohlenstoffs in Glykolat. Für die Berechnung wurde ein Kohlenstoffanteil von 50 % in den Zellen angenommen. Die Fixierungsrate des Kohlenstoffs nimmt mit abnehmendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Medium ab. Grund ist eine Verringerung der Carboxylierungsrate mit sinkendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck. Der Anteil an in Glykolat fixiertem Kohlenstoff nimmt mit absinkendem pCO<sub>2</sub> in Lösung zu. Bei einer Lichtintensität von 111  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s) (spezifischer Photonenfluss zwischen 2,3 ... 3,32  $\mu$ E/(g<sub>BTM</sub> s)) wird eine maximale Glykolatbildung bei einem Partialdruck von ca. pCO<sub>2</sub>=0,06 % erreicht. Bei pCO<sub>2</sub>=0,038 % wurde kein Kohlenstoff in Form von Biomasse fixiert.

#### Lichtabhängigkeit der Produktion von Glykolat:

Auf die Zelle einstrahlende Photonen spalten das Wasser in der Photosynthese. Die so frei gewordenen Elektronen werden für die Reduktion von  $CO_2$  und folgend zur Bildung der Biomasse bzw. des Glykolats genutzt. Somit ist die Photonenflussdichte auf die Biomasse neben der Einstellung des  $CO_2$  und  $O_2$ -Partialdruckes von entscheidender Bedeutung für den Umsatz an Kohlenstoff in dem Reaktorsystem. Abbildung 9 zeigt hierzu den Verlauf der spezifischen Wachstumsrate in Anhängigkeit der eingestrahlten Lichtintensität. Die maximale spezifische Wachstumsrate wird bei etwa 150  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s) erreicht.



Abbildung 9: Abhängigkeit der spezifischen Wachstumsrate von der eingestrahlten Lichtintensität IO für Chlamydomonas reinhardtii CC1860

Eine Abhängigkeit der Glykolat-Bildungsrate wurde in dem Rührkessel-Reaktor durchgeführt, wie er im Abschnitt c) beschrieben ist. Die folgende Abbildung zeigt die spezifische Produktion von Glykolat bei verschiedenen spezifischen Photonenflussdichten. Die spezifischen Photonenflussdichten wurden über Variation der eingestrahlten Lichtintensität (111, 320 bzw. 1400  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s) Dauerbeleuchtung) und durch verschiedene Biomasse-Konzentrationen (1 bis 1,8 g/l) eingestellt. Für die Normierung wurde der Mittelwert der Biomassekonzentration in dem entsprechenden Produktionsbereich gewählt. Die Aufnahme der Raten erfolgte bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck zwischen 0,05 % und 0,15 % und einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von 41 % (+/-2%).



**Abbildung 10** Biomassespezifische Glykolatexkretion über den biomassespezifischen Photonenfluss, eingestellt durch Variation der Biomassekonzentration und Lichtintensität. Zudem wurden unterschiedliche Partialdrücke an  $CO_2$  im Medium eingestellt (siehe Farbschema rechts). Der p $O_2$  lag bei 42 % (+/- 1 %). Weitere Prozessparameter waren 25°C, pH=7,5, modifiziertes TP-Medium mit doppelter Konzentration an Nährsalzen (außer Spurenelemente).

Abbildung 10 zeigt zum einen die Abhängigkeit der Glykolat-Exkretion von der Einstellung des pCO<sub>2</sub> im Medium, zum anderen die Abhängigkeit der Glykolat-Exkretion von dem spezifischen Lichteintrag. Wie in Abbildung 8 beschrieben führt eine Verringerung des pCO<sub>2</sub> im Medium zu einer Erhöhung der Glykolatexkretion. Die Erhöhung der spezifischen Photonenflussdichte führt zu einer Erhöhten spezifischen Glykolat-Produktion. Zudem ist zu erkennen, dass bei höheren Lichtintensitäten Glykolat noch bei höherem Partialdruck von  $CO_2$  gebildet wird. So wird bei einer spezifischen Photonenflussdichte von 50  $\mu$ E/(g s) eine Glykolatproduktion bei 0,35 % CO<sub>2</sub> Glykolat gebildet. Bei einer geringeren PFD wird bei diesem Partialdruck nur Biomasse gebildet.

### Stabilität der Langzeit-Exkretion:

Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der Glykolat-Konzentration unter Produktionsbedingungen über eine Prozesszeit von 180 h. In diesem Prozess wurden sowohl der Partialdruck von CO<sub>2</sub>, als auch die Lichtintensität variiert. Bis zu einer Konzentration von ca. 500 mg/L Glykolat ist keine Verringerung der Exkretionsrate z.B. durch Produktinhibierung erkennbar. Über die Langzeit-Exkretion wurde der spezifische Stärke-Gehalt der Zellen über eine Prozesslaufzeit von 125 h analysiert bestimmt. Diese könnte als zusätzliche zellinterne Kohlenstoff-Quelle verstoffwechselt werden. Nach anfänglicher Abnahme von ca. 0,5 g(Stärke)/g(Biomasse) erreicht der Stärkegehalt der Zellen einen stabilen Wert von ca. 0,4 g/g. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das während der Zeit gebildete Glykolat aus dem Prozess der Photosynthese stammt und nicht aus organischem Kohlenstoff, der zuvor in Speicherstoffen gebundenen wurde. Zudem ist in Abbildung 11 die photosynthetische Aktivität der Algen in der dunkeladaptierten Probe (8 μΕ/(m<sup>2</sup>s) für 10 min.) aufgetragen. Der lineare Elektronentransport nimmt von ca.  $Y_{\parallel}=0,7$  in der Wachstumsphase (PZ<60 h) über die Prozesszeit ab. Der jeweilige Endwert ist abhängig von der eingestellten Prozessbedingung. Eine Abnahme des spezifischen Chlorophyll-Gehalts kann über die Prozesszeit beobachtet werden (e<sub>chla</sub>=26,95 mg/g zu Prozesszeit PZ=52 h zu e<sub>chla</sub>=22,03 mg/g zu Prozesszeit PZ=97,79 h). Die Abnahme des YII und des Chlorophyll a Gehaltes lässt auf eine verringerte photosynthetische Aktivität während der Glykolatexkretion, verglichen mit dem Organismus unter Wachstumsbedingungen, schließen.



Abbildung 11: Glyoclat-Exkretion über eine Prozesszeit von 180 h. Die Algen wurden zunächst in dem Reaktorsystem bei 0,8 % CO<sub>2</sub> (Luft, CO<sub>2</sub>-Gemisch) bis zu einer Biomassekonzentration von 0,75 g/l angezogen . Zu einer Prozesszeit von ca. 60 h wurde die Glykolatexkretion durch Erhöhung des pO<sub>2</sub> und Verringerung des pCO<sub>2</sub> induziert. Bis zu einer Prozesszeit von 150 h wurde der pCO<sub>2</sub> geregelt, was den Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehlats im Zugas erklärt. Ab 150 h wurde der Anteil von CO<sub>2</sub> im Zugas vorgegeben und der resultierende pCO<sub>2</sub> gemessen. Bis zu ca. 98 h betrug die Lichtintensität I<sub>0</sub>= 245  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s) bis zu 140 h betrug I<sub>0</sub>= 323  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s), danach I<sub>0</sub> = 500  $\mu$ E/(m<sup>2</sup>s)

#### d) Produktion von Glykolat in dem horizontalen Photobioreaktor

Für die Produktion von Glykolat in dem horizontalen Photobioreaktor wurden die Zellen zunächst wie in Abbildung 6 gezeigt auf einem Baumwollvlies angezogen. Dies erfolgte bei einem CO<sub>2</sub>-Anteil von ca. 1,3 % in der Zuluft. Die Prozessbedingungen wurden auf Glykolatproduktion durch die Reduktion des CO<sub>2</sub>-Anteils auf 0,6 % bzw. 0,8% umgestellt (Prozesszeit = 0 h bzw. 21 h), siehe Abbildung 12. Der Anteil des Sauerstoffs in der Zuluft wurde nicht erhöht. Die 150 % Sauerstoffsättigung in der Lösung stammen aus der photosynthetischen Aktivität der Algen. In dem Prozess konnte eine Glykolat-Konzentration von 30 mg/l bzw. 50 mg/l zu den Prozesszeiten PZ=21,7 h bzw. 97,797 h nachgewiesen werden. Die beschriebene Produktion von Glykolat in dem Horizontalreaktor erfolgte mit einer Alge, die lediglich in ihren Carbon Concentrating Mechanisms mutiert war. Der Einsatz einer Doppelmutante, die zudem noch in dem Stoffwechselweg des Glykolats mutiert ist, würde zu höheren Exkretionsraten führen. Im Photomodul wurden hingegen erst 50 mg/l bei 0,2 ml/min Flussrate erreicht, also 0,6 mg/h.



Abbildung 12 Anteil von CO<sub>2</sub> im Abgas, Sauerstoff in Lösung sowie des pH über den Prozessverlauf nach Umstellung des Prozess auf Produktionsbedingungen (t=0). Zudem ist die Glykolat-Konzentration zu Prozesszeit von ca. 22 h und 98 h aufgetragen.

#### e) Analyse der technischen Machbarkeit sowie der Wirtschaftlichkeit

Die Kernpunkte des neuen Verfahrens liegen in der Einsparung der Betriebs-Energie des Reaktors sowie in der Reduktion des biologischen Energieaufwands für die Produktion des Substrats der Biogasgewinnung. Die Grundlagen für die technische Realisierung wurden in diesem Projekt erreicht. Wie in Abschnitt b gezeigt, ist die Kultivierung der Algen, sowie die kontinuierliche Produktion von Glykolat in immobilisierter Form möglich. Abschnitt a zeigt, dass das Volumen im Reaktor sowie der Volumenstrom der Begasung in dem entwickelten Reaktorkonzept reduziert werden konnte. Das entwickelte Konzept ist durch einfaches "Numbering up" auf beliebige Flächen skalierbar.

Für eine energetische Betrachtung wurde eine Produktion von Glykolat mit einer PCE von 5 % angenommen. Mit einer Verbrennungsenthalpie von 7,6 MJ/kg (Dorofeeva, Novikov, und Neumann 2001) und einer solaren Einstrahlleistung von 1000 W/m<sup>2</sup> werden ca. 310 mmol/(m<sup>2</sup>h) bzw. 24 g/(m<sup>2</sup>h) Glykolat gebildet. Um unter einer Konzentration von 800 mg/l produzieren zu können, wird ein Flüssigvolumenstrom von 30 l/(m<sup>2</sup> h) benötigt. Um genügend CO<sub>2</sub> für die Produktion zur Verfügung zu stellen, wird ein CO<sub>2</sub>-Strom von etwa 6,2 mol/(m<sup>2</sup> h) benötigt. Dies ist unter der Annahme einer Verwertung von CO<sub>2</sub> in Glykolat von 10 %, d.h. dass der Anteil des Ausgasstromes noch 90 % des CO<sub>2</sub> beträgt. Diese Annahme wird getätigt, da in dem Begasungssegment neben CO<sub>2</sub> auch weitere Gase ausgetauscht werden. Um den Partialdruck von CO<sub>2</sub> zu halten, muss der Austausch in dem Begasungssegment entsprechend hoch sein. Mit einem Molvolumen von 22,14 l/mol wird somit ein Volumenstrom von 137 l/(m<sup>2</sup> h) benötigt.

Die benötigte Pumpleistung ist proportional dem aufzubringenden Druck und dem Volumenstrom des Fluids. Unter Annahme des Gesetzes von Hagen-Poiseuille mit laminarer Strömung (s. Gleichung 1, hier auch angenommen für die Gasphase, da bei den geringen Flussraten nicht von einer signifikanten Dichteänderung ausgegangen wird) kommt es zu Druckverlusten für die oben berechneten Volumenströme von 30,3 Pa für die Flüssigphase. Für die Gasphase werden 0,3 mPa

benötigt. Für die Berechnung ist hierbei von einem  $1 \times 1 \text{ m}^2$  großem Modul mit einer Höhe des Begasungssegments von 5 cm und einer Höhe des Flüssigsegments von 4 mm ausgegangen worden.

$$\Delta p = \frac{128 \, l \, \eta}{\pi \, d_h^4} \, q_{Gas} \tag{1}$$

Mit I der Länge des Reaktors (1 m),  $\eta$  der dynamischen Viskosität (für Gas 17,1  $\mu$ Pa s, für Flüssigkeit 0,89 mPa s),  $q_{Gas}$  des Gasvolumenstroms und  $d_h$  des hydrodynamischen Radius d.h. durchströmte Fläche zu durchströmten Umfang.

Die Leistung für die adiabate Verdichtung des Gases, siehe Gleichung 2 und 3, sowie für den benötigten Medienfluss, siehe Gleichung 4, würde P= 0,61 mW/m<sup>2</sup> betragen. Die Werte der Konstanten können der Tabelle 1 entnommen werden.

$$P_{Verd} = \dot{m} c_p (T_2 - T_1) \tag{2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left[\frac{p_1}{p_2}\right]^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tag{3}$$

$$P_{Hyd} = \dot{V} \,\Delta p \tag{4}$$

Um einen Wirkungsgrad von 50 % der Einstrahlleistung des Reaktors zu erreichen, wurde ein Wert von 2 W/m<sup>2</sup> postuliert (Morweiser u. a. 2010). Der Bedarf des konstruierten Reaktors ist um ein Vielfaches geringer.

Die Pumpleistung ist somit im Vergleich zu der Kühlleistung des horizontalen Prinzips bei weitem vernachlässigbar. Für die Kühlung des Reaktors muss der nicht in Glykolat umgesetzte Teil der Lichtenergie abgeführt werden. Dies sind in diesem Szenario 95 % der 1000 W/m<sup>2</sup> Sonneneinstrahlung. Der Aufwand für die Kühlung ist stark von der Umgebungstemperatur des Standorts abhängig. Der auf den Reaktor eintreffende Anteil kann über den Einsatz von IR-reflektierenden Folien reduziert werden.

Parameter	Wert	Einheit
Maße Reaktor		
Länge	1	m
Breite	1	m
Höhe	0,05	m
Begasungssegment		
Höhe	0,004	m
Kultivierungssegment		
Volumenstrom	29,6	l/min
Flüssigkeit		
Volumenstrom	137,9	l/min
Gasmischung		
Dynamische Viskosität	19,1	μPa s
Flüssigkeit		_
Dynamische Viskosität	0,891	mPa s
Gasmischung	_	<b>0</b> /
PCE	5	%
Leistung der	1000	W/m²
Sonneneinstrahlung	7.6	<b>N</b> A 1 /1
Verbrennungsenthalpie	7,6	MJ/kg
Glykolat	4.0	
isentropenexponent	1,3	
$CO_2(25^{\circ}C, 1 \text{ bar})$	0.05	
Warmekapazität	0,85	kJ/(kg K)
c <sub>p</sub> (25°C, 1 bar)		

Tabelle 1 Berechnungsgrundlagen für die energetische Betrachtung des Reaktors von 1 m<sup>2</sup> Grundfläche

Weitere Verbesserungen an dem Reaktor wären

- Das bisher horizontal planare Konzept mit hohen Lichtgradienten kann durch eine Lichtverteilung über den Reaktor weiter optimiert werden. Hierzu bieten sich eine Anpassung der Geometrie für ein höheres Area-to-Footprint Verhältnis an (Posten 2014) oder der Einbau von transparenten Strukturen (Jacobi, Bucharsky, und Schell 2012). Beides führt zu einer Verteilung des auf den Reaktor eintreffenden Lichts.
- Der konstruierte Laborreaktor besteht für die bessere Autoklavierbarkeit und für die mehrfache Nutzung im Labormaßstab aus Glas und Edelstahl. Eine Übertragung des Konzepts auf Kunststoffe für ,disposable bioreacors', wie sie in der Literatur und in der Praxis genutzt werden, ist möglich. Für eine bessere Handhabung können Materialien gewählt werden, die vor Montage sterilisierbar sind. Dies vereinfacht die Kultivierung auf größeren Flächen und verkürzt die Rüstzeiten des Reaktors. Sogar kompostierbare Materialien sind denkbar, was dem integrativen Konzept gerecht werden würde. Hierfür müsste jedoch eine geeignete Membran zur Begasung der Mikroalgen oder ein anderes Begasungskonzept gewählt werden.
- Für eine Regelung des Reaktors ist die Kombination der langen Verweilzeiten sowie der Messung, insbesondere des pH, am Auslass des Reaktors problematisch. In dem Laboraufbau wurde durch die Verwendung von Puffersubstanzen eine große Schwankung des pH bei

Umstellung der Prozessbedingungen auf Produktionsbedingungen vorgebeugt. Im wirtschaftlichen Maßstab wäre dies jedoch zu teuer. Zudem werden im Outdoorbetrieb die Aktivität der Algen z.B. durch Bewölkung pH-Sprünge verursachen. Eine Messung des pH innerhalb des Kultivierungssegments würde eine Regelung des pH-Werts verbessern. In gewissem Bereich kann die Regelung des pH über den CO<sub>2</sub>-Anteil im Medium erfolgen. Die Abhängigkeit der Glykolat-Exkretionsrate von dem CO<sub>2</sub>-Gehalt muss jedoch berücksichtigt werden.

 Innerhalb des integrativen Vorhabens von Photomethan ist es sinnvoll das CO<sub>2</sub> aus dem Biogas wieder an die Algen zu recyceln. Verfahren für die Trennung von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> sind in Form von chemischer Wäsche (u.a. MEA (Monoethanolamid), DEA (Diethanolamid), Kalziumkarbonat) etabliert (Al-Marzouqi u. a. 2009; Deublein 2008). Neuere Membranverfahren sind momentan in der Entwicklung (Bernardo, Drioli, und Golemme 2009). Wird das CO<sub>2</sub> aus dem Biogas mittels Membranen abgetrennt, so kann es einfach wieder an das Algenmodul recycelt werden.

Neben der Einsparung der Betriebsenergie sind auch die Kosten für die Konstruktion des Reaktors für die wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens entscheidend. Als kosten- und energetisch günstigere Variante zu dem Laborreaktor aus Metall und Glas kann das Prinzip in Folien umgesetzt werden. Diese können entsprechend mit Trägermaterialien und Membran verschweißt geliefert werden. Um die Kosten für die Membranfläche zu reduzieren würde in industriellem Maßstab die Membran nicht über die gesamte Reaktorgrundfläche verwendet werden, sondern nur die notwendige Fläche, um das CO<sub>2</sub> dem Reaktor zuzuführen. Wie in Abschnitt I a) dargelegt ist bei einer Membranfläche über die Grundfläche des Reaktors ein CO<sub>2</sub>-Anteil von 1,2 % notwendig. Somit kann die Membranfläche bei Zuführung von reinem CO<sub>2</sub> um den Faktor von ca. 80 verringert werden. Im Folgenden sind die Kosten für die Module in Form des oben beschriebenen Folien-Designs aufgelistet:

Material	Benötigte Fläche pro m² Reaktorfläche	Preis pro m²
Folie für Reaktorbegrenzung	3 m²	10 €/m²
Trägermaterial für Algen	1 m²	5,52 €/m²
Membran für Begasung	0,03 m²	139,5 €/m²
Kosten für Gesamtreaktor		39,70 €/m²

Tabelle 2: Kosten für den Reaktor pro m<sup>2</sup> Reaktorfläche

#### f) Der Gesamtprozess für die Produktion von Biogas aus Glykolat



Der prinzipielle Aufbau des Prozesses ist in Abbildung 13 dargestellt.

**Abbildung 13:** Prinzipielles Verfahrensschema des PhotoMethan-Reaktors mit modularem Aufbau. Dargestellt sind das Photo-, Trenn- sowie Bakterienmodul sowie eine Einheit zur CO<sub>2</sub>-Methan-Separation.

Es hat sich im Laufe des Vorhabens herausgestellt, dass die biologischen Anlagenteile noch unterschiedliche Betriebsparameter aufweisen. So ist im Bakterienmodul ein momentaner Feed von 30 g/l Glykolat eingestellt. Im Photomodul wurden hingegen erst 50 mg/l bei 0,2 ml/min Flussrate erreicht, also 0,6 mg/h. Um die Produktionsrate zu erhöhen, wurde der Schwerpunkt verstärkt auf die Prozessauslegung der Glykolat-Produktion in einem Rührkesselreaktor, der messtechnisch wesentlich besser zugänglich ist, gelegt. Die Exkretionsrate könnte weiter über die Verwendung einer Doppelmutante in CO<sub>2</sub>-Konzentrierungsmechanismen und der Glykolatdehydrogenase gesteigert werden.

Der Gesamtprozess konnte jedoch batchweise validiert werden. So ist zunächst die Kultivierung der Algen auf das im Bakterienmodul verwendete Medium umgestellt worden. Das Glykolat wurde bis zu einer Konzentration von 800 mg/l in Suspensionskultur produziert. Die Lösung wurde in dem Trennmodul um den Faktor 1,7 auf konzentriert und zur weiteren Verwertung in dem Biogasmodul dem SIAB, Leipzig zur Verfügung gestellt.

#### 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Erfolgt separat

### 3. Der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Umsetzung von Sonnenenergie in technisch nutzbare Energieträger ist eine Herausforderung, die zunehmend wichtiger in der Forschung wird. Die Nutzung von Algen in der Photobioverfahrenstechnik ist hierbei aufgrund des hohen Wirkungsgrades der Algen, verglichen mit Landpflanzen, sowie der hohen Produktivität der Algen von entscheidender Bedeutung. Verschiedene Ansätze zur Gewinnung von Energieträgern werden verfolgt. Zu nennen sind insbesondere die Produktion von Ethanol, Diesel und Biogas mittels Algen-Biomasse. Das Potential der momentanen Produktionssysteme ist jedoch sowohl auf biologischer, als auch auf verfahrenstechnischer Seite nicht ausgereizt.

In der bisherigen Literatur ist die Produktion von Glykolat nur von wissenschaftlichem Interesse. Eine Optimierung der Glykolatproduktion sowie der Zusammenhang mit der Herstellung von Biogas sind neu. Durch die intensive Arbeit an der Prozessentwicklung konnte gezeigt werden, dass eine kontinuierliche Produktion von Glykolat aus CO<sub>2</sub> durch die Zellen möglich ist. Durch die Untersuchung der Prozessparameter Licht, Sauerstoff und CO<sub>2</sub> wurde gezeigt, dass die Produktion von Glykolat durch Optimierung der Prozessbedingungen weiter gesteigert werden kann. Zudem wurde gezeigt, dass eine Produktion von Glykolat in höheren Konzentrationen als zunächst erwartet, ohne Produktinhibierung funktioniert. Dies zeigt, dass bei einer Erhöhung der Glykolatproduktion die Effizient des Reaktor durch Verringerung des Nährmedienvolumenstroms weiter erhöht werden kann.

Parallel zu der Prozessentwicklung wurde ein Reaktor entwickelt, in dem es möglich ist das Konzept aus der Suspensionskultur auf immobilisierte Zellen zu übertragen. Hauptaspekt war hierbei eine Reduktion des Energiebedarfs. Ansatzpunkte waren insbesondere die Begasung, sowie die Pumpleistung bzw. Mischenergie. Es wurde ein Begasungskonzept über Membranen entwickelt und eine geeignete Membran ausgesucht. Da in Datenblättern üblicherweise nur der Transport von Gasin Gas-Phase dokumentiert ist, wurde hierzu wurde die Membran auf ihren Stofftransport von Gaszu Flüssigphase und ihre Eignung in der Kultivierungstechnik untersucht. Weiterhin wurde der flächenspezifische Wasserbedarf des Reaktors und damit der benötigten Pumpleistung um ein Vielfaches gegenüber üblichen Suspensionskulturen verringert. Durch die Wahl eines geeigneten Trägermaterials konnte in ersten Kultivierungen gezeigt werden, dass die Zellen in dem Reaktor immobilisiert werden können. Der Energieeintrag für die Mischung einer Suspension sowie einer Fest-/Flüssigtrennung entfällt bei diesem Reaktorkonzept. Die Übertragung der Ergebnisse aus der Suspensionskultur auf den neukonstruierten Reaktor zeigt eine erfolgreiche Glykolatproduktion in dem neuen System. Die Anforderungen an den Reaktor, insbesondere der geringe Energieeintrag sowie die kontinuierliche Produktion von Glykolat in einem immobilisierten Algen-Film, konnten in dem Projekt umgesetzt werden. Zusätzlich wurde ein Reaktor entwickelt, der sehr einfach über "Numbering up" auf große Flächen übertragen werden kann.

Während der Entwicklung der Module zeigte sich, dass die Betriebsparameter der einzelnen Module sehr unterschiedlich sind. Zudem sind höhere Produktionsraten, wie sie für die Umsetzung in dem Methanogenmodul erforderlich wären, nur mit Hemmstoffen möglich. Diese erlauben jedoch aufgrund der Toxizität für die Biomasse keine Produktion über längere Zeit. Aus diesen Gründen konnten die Module für eine kontinuierliche Produktion nicht zusammengeschalten werden. Stattdessen wurden die einzelnen Verfahrensschritte batchweise durchgeführt. Die technische Machbarkeit der Biogasproduktion durch ein Stoffwechselprodukt anstelle der gesamten Biomasse konnte hierdurch gezeigt worden.

# 4. Des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Entwicklung eines neuartigen Reaktorsystems hat gezeigt, dass die Etablierung eines Vlies von immobilisierten Algen, mit wesentlich geringerem Energieeintrag hinsichtlich Begasung und Flüssigkeitstransport, erfolgreich war. Das effiziente Prinzip des Photomoduls konnte somit validiert werden.

Das Prinzip der Biofilmbildung soll in einer gebildeten Forschergruppe weiter vertieft werden. Das Konzept der Membranbegasung von Photobioreaktoren wird in dem Projekt Modules (DLR) weiter am KIT verfolgt.

Das Horizontalprinzip im Reaktorbau wird im Rahmen eines EU-Projektes vertieft.

# 5. Des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Verwendung von Algen in einem Biofilm oder in immobilisierter Form anstelle von Suspensionskulturen erhält zunehmend Aufmerksamkeit in der Literatur. Es sind Studien bezüglich des Screenings von unterschiedlichen Materialien veröffentlicht worden ((Christenson und Sims 2012; Liu u. a. 2012)

Zudem sind Veröffentlichungen zu der Nutzung von immobilisierten Algen erschienen (Boelee u. a. 2011; Boelee u. a. 2012). Weiterhin wurden Reaktorkonzepte in für die Produktion oder Verwendung von Algen in immobilisierter Form präsentiert: "AlgoFilm", (Pruvost 2014) und Algadisk (Wijffels, AlgaePARC, Wageningen University)

## 6. Der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

Während der Projektlaufzeit wurden folgende aufgeführte Veröffentlichungen im Namen aller

Verbundpartner getätigt:

Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., John, S., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C. (2012) Methane production from glycolate excreting algae as a new concept in the production of biofuels. Bioresource Technology 121, S.454-457.

John, S., Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C." Ein neuer Ansatz zur biobasierten Energieproduktion: "Photo-Methan". Posterbeitrag SuPER Tagung 2013 in Frankfurt.

Wilhelm, C.: "New Green Chemistry: Ein neuer photosynthese–getriebener Ansatz für eine CO<sub>2</sub>emmisionsreduzierte Technik der Energiegewinnung. Vortrag beim Bundesalgenstammtisch 2013 in Hamburg Fresewinkel, M. Posten, C. (2014) - Process design of methane production from a metabolite excreted by immobilised algae gehalten auf der Alg'n'Chem, Montpellier, April 3

Fresewinkel, M., Rosello, R., Wilhelm, C., Kruse, O., Hankamer, B., Posten, C. (2014) - Integration in microalgal bioprocess development: Design of efficient, sustainable, and economic processes, Engineering in Life Sciences

#### Literatur:

- Al-Marzouqi, Mohamed H., Sayed A. M. Marzouk, Muftah H. El-Naas, und Nadia Abdullatif. 2009.
  "CO2 Removal from CO2–CH4 Gas Mixture Using Different Solvents and Hollow Fiber Membranes". Ind. Eng. Chem. Res. 48 (7): 3600–3605.
- Bernardo, P., E. Drioli, und G. Golemme. 2009. "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art". *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (10): 4638–63.
- Boelee, N. C., Hardy Temmink, Marcel Janssen, Cees J. N. Buisman, und René H. Wijffels. 2012. "Scenario Analysis of Nutrient Removal from Municipal Wastewater by Microalgal Biofilms". *Water* 4 (2): 460–73.
- Boelee, N.C., H. Temmink, M. Janssen, C.J.N. Buisman, und R.H. Wijffels. 2011. "Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms". *Water Research* 45 (18): 5925–33.
- Borowitzka, Michael A. 1999. "Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters". *Journal of Biotechnology* 70 (1–3): 313–21.
- Christenson, Logan, und Ronald Sims. 2012. "Rotating Algal Biofilm Reactor and Spool Harvester for Wastewater Treatment with Biofuels By-products". *Biotechnology and Bioengineering* 29(6): 686-702.
- Deublein, Dieter [Hrsg.], Hrsg. 2008. *Biogas from waste and renewable resources : an introduction*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Dorofeeva, O. V., Vladimir P. Novikov, und David B. Neumann. 2001. "NIST-JANAF Thermochemical Tables. I. Ten Organic Molecules Related to Atmospheric Chemistry". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30 (2): 475–513.
- Günther, Anja, Torsten Jakob, Reimund Goss, Swetlana König, Daniel Spindler, Norbert Räbiger, Saskia John, u. a. 2012. "Methane production from glycolate excreting algae as a new concept in the production of biofuels". *Bioresource Technology* 121: 454–57.

Hess, J. L., und N. E. Tolbert. 1967. "Glycolate Pathway in Algae". Plant Physiology 42 (3): 371–79.

- Jacobi, Anna, Ethel Claudia Bucharsky, und Karl Günter Schell. 2012. "The Application of Transparent Glass Sponge for Improvement of Light Distribution in Photobioreactors". *Journal of Bioprocessing & Biotechniques* 02 (01).
- Liu, Tianzhong, Junfeng Wang, Qiang Hu, Pengfei Cheng, Bei Ji, Jinli Liu, Yu Chen, u. a. 2012. "Attached cultivation technology of microalgae for efficient biomass feedstock production". *Bioresource Technology*, 127: 216-222.
- Moroney, James V., Barbara J. Wilson, und N. E. Tolbert. 1986. "Glycolate Metabolism and Excretion by Chlamydomonas Reinhardtii". *Plant Physiology* 82 (3): 821–26.

- Morweiser, Michael, Olaf Kruse, Ben Hankamer, und Clemens Posten. 2010. "Developments and perspectives of photobioreactors for biofuel production". *Applied Microbiology and Biotechnology* 87 (4): 1291–1301.
- Norsker, Niels-Henrik, Maria J. Barbosa, Marian H. Vermuë, und René H. Wijffels. 2011. "Microalgal production A close look at the economics". *Biotechnology Advances* 29 (1): 24–27.
- Posten, Clemens. 2009. "Design Principles of Photo-bioreactors for Cultivation of Microalgae". Engineering in Life Sciences, Engineering in Life Sciences 9, 9 (3, 3): 165, 165–77, 177.
- Posten, Clemens. 2014. "Concepts of Photobioreactor Design". gehalten auf der Alg'n'Chem, Montpellier, April 3.
- Pruvost, Jérémy. 2014. "Photobioreactor engineering for solar microalgae cultivation: methodology and applications." gehalten auf der Alg'n'Chem, Montpellier, April 3.
- Sierra, E., F. G. Acién, J. M. Fernández, J. L. García, C. González, und E. Molina. 2008. "Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae". *Chemical Engineering Journal* 138 (1–3): 136–47.
- Sousa, Cláudia, Lenneke de Winter, Marcel Janssen, Marian H. Vermuë, und René H. Wijffels. 2012. "Growth of the microalgae Neochloris oleoabundans at high partial oxygen pressures and sub-saturating light intensity". *Bioresource Technology* 104 (Januar): 565–70.
- Spalding, Martin H., Robert J. Spreitzer, und William L. Ogren. 1983. "Reduced Inorganic Carbon
  Transport in a CO2-Requiring Mutant of Chlamydomonas Reinhardii". *Plant Physiology* 73 (2): 273–76.
- Ugwu, C.U., H. Aoyagi, und H. Uchiyama. 2008. "Photobioreactors for mass cultivation of algae". *Bioresource Technology* 99 (10): 4021–28.

# Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)			
	Schlussbericht			
3. Titel				
"Validierung eines innovativen Verfahrens zur hocheffizienten Herstellung von Biomethan in einem Zweischicht-Biofilm-Reaktor"				
Teilprojekt C: Entwicklung, Konstruktion und V	alidierung der Reaktoren			
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]		5. Abschlussdatum des Vorhabens		
Prof. DrIng. C. Posten		31.03.2014		
DiplIng. M. Fresewinkel		6. Veröffentlichungsdatum		
		30.09.2014		
		7. Form der Publikation		
		Schlussbericht		
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adres	ise)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution		
Verbundpartner 1				
Prof. Dr. Clemens Posten,		10. Förderkennzeichen		
KIT - Campus Süd		03V0003		
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik,		11. Seitenzahl		
Bereich Bioverfahrenstechnik		27		
Fritz-Haber-Weg 2				
76131 Karlsruhe				
Web: http://bvt.blt.kit.edu/				
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)		13. Literaturangaben		
		22		
Bundesministerium für		14. Tabellen		
Bildung und Forschung (BMBF)		2		
53170 Bonn		15. Abbildungen		
		13		
16. Zusätzliche Angaben				

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., John, S., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C. (2012) Methane production from glycolate excreting algae as a new concept in the production of biofuels. Bioresource Technology 121, S.454-457.

John, S., Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C." Ein neuer Ansatz zur biobasierten Energieproduktion: "Photo-Methan". Posterbeitrag SuPER Tagung 2013 in Frankfurt.

Wilhelm, C.: "New Green Chemistry: Ein neuer photosynthese–getriebener Ansatz für eine CO2-emmisionsreduzierte Technik der Energiegewinnung. Vortrag beim Bundesalgenstammtisch 2013 in Hamburg

Fresewinkel, M. Posten, C. (2014) - Process design of methane production from a metabolite excreted by immobilised algae gehalten auf der Alg'n'Chem, Montpellier, April 3

Fresewinkel, M., Rosello, R., Wilhelm, C., Kruse, O., Hankamer, B., Posten, C. (2014) - Integration in microalgal bioprocess development: Design of efficient, sustainable, and economic processes, Engineering in Life Sciences

#### 18. Kurzfassung

Der heutige Stand der Technik für die Erzeugung von Methan mittels Algen besteht aus drei Verfahrensschritten: die Biomasse wird kultiviert, vom Nährmedium separiert und anschließend durch Fermentation zu Biogas verstoffwechselt. Die Effizienz dieses Prozesses wird durch die physiologische Limitierung der Algen bei der Biomasseerzeugung sowie energieintensiver Verfahrensschritte wie der Algenabtrennung und einer späteren Aufbereitung des Biogases verringert. Zudem weisen die zurzeit verwendeten Reaktortypen hohe Betriebsenergien auf.

Im Rahmen des Projektes wird ein neues Konzept entwickelt zur Metabolit-basierten Methanproduktion. Hierbei wird ein von den Algen exkretierter Metabolit und nicht die gesamte Biomasse durch bakterielle Fermentation zu Biogas verstoffwechselt. Energieaufwändige Zwischenschritte auf biologischer und prozesstechnischer Seite werden somit umgangen und die Notwendigkeit der Aufbereitung des Biogasse verringert. Zudem ist in dem beschriebenen Verfahren eine Abtrennung der Algen nicht erforderlich. Hierdurch eröffnen sich neue verfahrenstechnische Möglichkeiten für die Kultivierung der Algen, wie etwa der Immobilisierung in einer Matrix.

Dieser Bericht geht auf die Prozessauslegung der Glykolat-Produktion mit der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* ein. Zudem wird ein neuartiges Reaktorkonzept beschrieben, in dem Algen in immobilisierter Form für die kontinuierliche Produktion eines Stoffwechsel-Produktes kultiviert werden.

19. Schlagwörter

Photobioreaktor, Prozessentwicklung Glykolatproduktion, Integrierte Bioprozesse, Immobilisierte Mikroalgen

20. Verlag

21. Preis

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichu	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)	
	Schlussbericht		
3. Titel			
"Validierung eines innovativen Verfahrens zur	hocheffizienten Herstellung von Biomethan in eine	m Zweischicht-Biofilm-Reaktor"	
Teilprojekt C: Entwicklung, Konstruktion und V	alidierung der Reaktoren		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]		5. Abschlussdatum des Vorhabens	
Prof. DrIng. C. Posten		31.03.2014	
DiplIng. M. Fresewinkel		6. Veröffentlichungsdatum	
		30.09.2014	
		7. Form der Publikation	
		Schlussbericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adres	ise)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
Verbundpartner 1			
Prof. Dr. Clemens Posten,		10. Förderkennzeichen	
KIT - Campus Süd		03V0003	
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik,		11. Seitenzahl	
Bereich Bioverfahrenstechnik		27	
Fritz-Haber-Weg 2			
76131 Karlsruhe			
Web: http://bvt.blt.kit.edu/			
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)		13. Literaturangaben	
		22	
Bundesministerium für		14. Tabellen	
Bildung und Forschung (BMBF)		2	
53170 Bonn		15. Abbildungen	
		13	
16. Zusätzliche Angaben			

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., John, S., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C. (2012) Methane production from glycolate excreting algae as a new concept in the production of biofuels. Bioresource Technology 121, S.454-457.

John, S., Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C." Ein neuer Ansatz zur biobasierten Energieproduktion: "Photo-Methan". Posterbeitrag SuPER Tagung 2013 in Frankfurt.

Wilhelm, C.: "New Green Chemistry: Ein neuer photosynthese–getriebener Ansatz für eine CO2-emmisionsreduzierte Technik der Energiegewinnung. Vortrag beim Bundesalgenstammtisch 2013 in Hamburg

Fresewinkel, M. Posten, C. (2014) - Process design of methane production from a metabolite excreted by immobilised algae gehalten auf der Alg'n'Chem, Montpellier, April 3

Fresewinkel, M., Rosello, R., Wilhelm, C., Kruse, O., Hankamer, B., Posten, C. (2014) - Integration in microalgal bioprocess development: Design of efficient, sustainable, and economic processes, Engineering in Life Sciences

#### 18. Kurzfassung

Der heutige Stand der Technik für die Erzeugung von Methan mittels Algen besteht aus drei Verfahrensschritten: die Biomasse wird kultiviert, vom Nährmedium separiert und anschließend durch Fermentation zu Biogas verstoffwechselt. Die Effizienz dieses Prozesses wird durch die physiologische Limitierung der Algen bei der Biomasseerzeugung sowie energieintensiver Verfahrensschritte wie der Algenabtrennung und einer späteren Aufbereitung des Biogases verringert. Zudem weisen die zurzeit verwendeten Reaktortypen hohe Betriebsenergien auf.

Im Rahmen des Projektes wird ein neues Konzept entwickelt zur Metabolit-basierten Methanproduktion. Hierbei wird ein von den Algen exkretierter Metabolit und nicht die gesamte Biomasse durch bakterielle Fermentation zu Biogas verstoffwechselt. Energieaufwändige Zwischenschritte auf biologischer und prozesstechnischer Seite werden somit umgangen und die Notwendigkeit der Aufbereitung des Biogasse verringert. Zudem ist in dem beschriebenen Verfahren eine Abtrennung der Algen nicht erforderlich. Hierdurch eröffnen sich neue verfahrenstechnische Möglichkeiten für die Kultivierung der Algen, wie etwa der Immobilisierung in einer Matrix.

Dieser Bericht geht auf die Prozessauslegung der Glykolat-Produktion mit der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* ein. Zudem wird ein neuartiges Reaktorkonzept beschrieben, in dem Algen in immobilisierter Form für die kontinuierliche Produktion eines Stoffwechsel-Produktes kultiviert werden.

19. Schlagwörter

Photobioreaktor, Prozessentwicklung Glykolatproduktion, Integrierte Bioprozesse, Immobilisierte Mikroalgen

20. Verlag

21. Preis

## **Document Control Sheet**

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report		
3. title "Validation of an innovative process for the production of Biomethane in a two-compartment-biofilm reactor" Project Part C: Development, Construction and Validation of the Reactor.			
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. DrIng. C. Posten		5. end of project 31.03.2014	
DiplIng. M. Fresewinkel		6. publication date 30.09.2014	
		7. form of publication Final Report	
8. performing organization(s) (name, address) Project Partner 1		9. originator's report no.	
Prof. Dr. Clemens Posten, KIT - Campus Süd Institute of Process Engineering in Life Scie	ences	10. reference no. 03V0003	
Fritz-Haber-Weg 2 76131 Karlsruhe Web: http://bvt.blt.kit.edu/		11. no. of pages 27	
12. sponsoring agency (name, address)		13. no. of references 22	
Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		14. no. of tables 2	
		15. no. of figures 13	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date) Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., John, S., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C. (2012) Methane production from glycolate excreting algae as a new concept in the production of biofuels. Bioresource Technology 121, S.454-457.			

John, S., Günther, A., Jakob, T., Goss, R., König, S., Spindler, D., Räbiger, N., Heithoff, S., Fresewinkel, M., Posten, C., Wilhelm, C." Ein neuer Ansatz zur biobasierten Energieproduktion: "Photo-Methan". Posterbeitrag SuPER Tagung 2013 in Frankfurt.

Wilhelm, C.: "New Green Chemistry: Ein neuer photosynthese–getriebener Ansatz für eine CO2-emmisionsreduzierte Technik der Energiegewinnung. Vortrag beim Bundesalgenstammtisch 2013 in Hamburg

Fresewinkel, M. Posten, C. (2014) - Process design of methane production from a metabolite excreted by immobilised algae gehalten auf der Alg'n'Chem, Montpellier, April 3

Fresewinkel, M., Rosello, R., Wilhelm, C., Kruse, O., Hankamer, B., Posten, C. (2014) - Integration in microalgal bioprocess development: Design of efficient, sustainable, and economic processes, Engineering in Life Sciences

#### 18. abstract

The state of the art process for the production of methane by algae is a three-step-process: The biomass is cultivated in suspended cultures, harvested and finally fermented to biogas. The efficiency of the process is limited by the physiological limitation of the biomass production of the algae as well as energy consuming process steps i.e. the separation of algae and the purification of the biogas. Additionally, the auxiliary energy required by state of the art photobioreactors has to be reduced for a more economic process.

The scope of the project "Photomethan" is the development of a metabolite based methane production. A metabolite, excreted by the algae, is fermented to biogas instead of the whole biomass. The number of energy consuming steps in biology and process engineering and the necessarily for biogas purification are thereby reduced. Furthermore, a separation of the algal biomass is not necessary i.e. the the algae can be cultivated in immobilized form.

This report describes the process development of glycolate production by *Chlamydomonas reinhardtii*. Furthermore a new reactor concept is described to cultivate immobilized algae for the continuous production of an excreted metabolite.

#### 19. keywords

Photobioreactor, Process development Glycolate Production, Integrated Bioprocesses, Immobilized Microalgae

20. publisher

21. price