

Effizienzerhöhung in der Kultivierung von Mikroalgen – Prozessoptimierung und Bioreaktorentwicklung

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. RWTH Mirco Katzenmeyer

geb. in Lindenfels

Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2020

Erstgutachter: Prof. Dr. Clemens Posten

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christoph Syldatk



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

„Die Natur versteht gar keinen Spaß,
sie ist immer wahr, immer ernst, immer strenge, sie hat immer recht,
und die Fehler und Irrtümer sind immer des Menschen.“

Johann Wolfgang von Goethe (13. Februar 1829)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeiten am Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Teilinstitut III: Bioverfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Meinen herzlichen Dank möchte ich aussprechen an...

...Herrn Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten danke ich sehr herzlich für die stete Unterstützung und Förderung meiner Arbeit. Sein Vertrauen gab mir den Freiraum, eigene Ideen zu verfolgen und in die Tat umzusetzen.

...Herrn Prof. Dr. Christoph Syldatk für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

...meinen Studenten Marco Hertenstein, Magdalena Stieß, Bodil Reller, Cedric van Lunteren, Mathilde Piso, Holger Neu, Adrian Schimek, Christin Kubisch, Pinar Atalay, Albin Faude, Sarah Burger, Mirjam Kraus, Alexandra Hahn und Lena de Groot, welche bei der Realisierung dieser Arbeit tatkräftig beiseite standen.

...meinen Kollegen Christian Steinweg, Dr. Andreas Trautmann, Dr. Christoph Howe, Ingrida Melková, Katharina Saur, Franziska Schwertner, Johanna Zander und Dr. Meike Dössel sowie Dr. Andrea Gille vom Max Rubner-Institut und Dr. Manuel Gruber vom Engler-Bunte-Institut. Ihr unermüdlicher Einsatz und ihre Unterstützung bei technischen Herausforderungen, bei wissenschaftlichen Fragestellungen sowie bei allgemeinen Angelegenheiten war mir eine sehr große Hilfe. Ich hoffe die gewonnenen Freundschaften bleiben über den Zeitraum der Dissertation hinaus bestehen.

...meine Familie und Freunde, welche mir in allen Lebenslagen beiseite stehen. Ohne sie wäre mein bisheriger Werdegang nicht möglich gewesen.

Zusammenfassung

Mikroalgen verfügen über ein großes biotechnologisches Potential zur Produktion von Wertstoffen in der Futter-, Nahrungsergänzungsmittel-, Pharma- und Lebensmittelindustrie. Des Weiteren gelten Mikroalgen als eine vielversprechende Alternative zu Landpflanzen für die Erzeugung von Biokraftstoffen. Dies liegt zum einen begründet in der höheren Photokonversionseffizienz (PCE) und zum andern können Mikroalgen auf agrartechnisch nicht nutzbaren Land- und Wasserflächen produziert werden. [1,2] Trotz langjähriger und intensiver Forschungsarbeit im Feld der Bioreaktortechnik zur Steigerung der Produktivität von Mikroalgen werden zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit weltweit weiterhin hauptsächlich einfache Kultivierungsmethoden, wie z.B. Beckenkultivierung verwendet. Diese Uneinheitlichkeit von Wissenschaft und Industrie lässt sich oft auf ökonomische Gründe zurückführen. Bei einer Produktionsanlage sind die Investitions- und Betriebskosten ebenso bedeutende Faktoren wie die effektive Nutzung der auf die Grundfläche auftreffenden Photonen. Die Betriebskosten werden hauptsächlich von der durch die Durchmischung und den Stofftransport eingetragenen Energie bestimmt. [3] In herkömmlichen Reaktoranlagen wie z.B. vertikal ausgerichteten Röhrenreaktoren oder Plattenreaktoren übersteigt diese aufzuwendende Energie die chemisch gebundene Energie der produzierten Mikroalgen, was zu einer unrentablen Produktion für Massenprodukte führt. Zusätzlich bleibt ein Teil der Photonen durch die Spalte zwischen den Reaktoren und die Verschattung durch die Stützstruktur ungenutzt. [4]

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Photobioreaktor sollen die Nachteile der klassischen Photobioreaktortypen umgangen und eine Möglichkeit der ökonomischen Produktion von Mikroalgenbiomasse geschaffen werden. Durch die Zick-Zack-Struktur der Oberfläche des hier behandelten Horizontalreaktors soll die Lichtenergie auf moderate Level verdünnt werden, so dass die Mikroalgen keinen inhibierenden Strahlungsintensitäten ausgesetzt sind und die Energie effizient umsetzen können. Zur Validierung dieser Behauptung wurde eine Simulation der Energieeinträge auf der Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors durchgeführt. Als Vergleich wurde eine Simulation einer Freiland-Kultivierung in einem Plattenreaktor herangezogen, die mit empirisch bestimmten Daten belegt wurde. Die Basis für diese Simulationen bildeten in Laborreaktoren ermittelte Zeitkonstanten des Chlorophyllgehalts der Mikroalgen in Abhängigkeit der Photonenflussdichte sowie eine Regression des Absorptionskoeffizienten bei adaptierten Lichtintensitäten und Chlorophyllanteilen. Der Zick-Zack-Reaktor wies bei der Gegenüberstellung mit parallel betriebenen Flachplattenreaktoren im Abstand von 0,2 m einen über 15 % höheren Energieeintrag durch die Sonnenstrahlung auf. Aufgrund der verminderten Lichtinhibition im Zick-Zack-Reaktor, kann die photosynthetisch umsetzbare Energie deutlich höher ausfallen als in klassischen Reaktorsystemen.

Neben der Lichtverteilung im Photobioreaktor ist der Stofftransport, genauer die CO₂-Versorgung und O₂-Abreicherung, ein wichtiger Faktor zur Produktivitätssteigerung. CO₂ ist ein essenzieller Grundbaustein in der Kohlenhydratsynthese und erhöhte O₂-Konzentrationen führen zu einer verminderten Photosyntheseleistung. [1,5,6] Im Hochsommer mittlerer Breiten liegen die maximalen Bestrahlungsstärken im Bereich von 900 W·m⁻² [7]. Zur Umsetzung der Photonen in Biomasse muss bei dieser Bestrahlungsstärke unter Annahme von zehn mol Photonen pro fixiertem mol CO₂ eine minimale CO₂-Transportrate $CUR_{min} = 0,101 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ gewährleistet und eine maximale Sauerstoffproduktionsrate $OPR_{max} = 0,48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ abgereichert werden [8,9]. Zur Auslegung der Begasung des Reaktors wurden zunächst empirisch volumetrische Stoffübergangskoeffizienten der im Reaktor integrierten Oberflächenbegasung ermittelt und der Stofftransport in einer CFD-Simulation modelliert. Eine ausreichende CO₂-Versorgung konnte mit der Oberflächenbegasung durch Variation des CO₂-Anteils im Zugas sichergestellt werden. Der gebildete Sauerstoff konnte nicht im ausreichenden Masse abgereichert werden. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden Membrankontaktoren über fundierte Transportgleichungen ausgelegt und in das System integriert [10]. Mit diesen war es möglich den

Sauerstoffpartialdruck bei einer kontinuierlichen Einstrahlung von $1500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ auf $< 40 \text{ kPa}$ zu halten. Mit einer Modellierung des Strahlungsverlaufs eines hochsommerlichen Tages konnte der maximale Sauerstoffpartialdruck im Tagesverlauf bei optimaler Umsetzung der Photonen bestimmt werden. Dieses Modell kann zur standortabhängigen Bestimmung der nötigen Transportleistung und als Grundlage für eine bedarfsgeregelte Begasung dienen.

Zur Aufrechterhaltung der Leistungsfähigkeit des Reaktorsystems ist eine möglichst homogene Durchmischung des Bioreaktors zur Verminderung von Konzentrations- und Temperaturgradienten anzustreben [11]. Insbesondere die Quervermischung zur Reaktorwand bzw. zur Lichtquelle ist von großem Interesse, da mit Verwirbelungen der Algensuspension zwischen Hell-/Dunkelzonen im Frequenzbereich $< 10 \text{ Hz}$ die Photosyntheseleistung weiter erhöht werden kann [12]. Anhand der CFD-Simulation konnte die Quervermischung der Strömung ermittelt werden. Im Bereich des vorderen Reaktors bildet sich ein rückvermischender Wirbel mit Geschwindigkeiten von bis zu $0,03 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ im Querschnitt zur Strömungsrichtung aus, während der Großteil des Reaktors laminar durchströmt wird. Die Mischzeit (Mischgüte: $\pm 5 \%$) des Reaktors wurde mit einem pH-Stoß zu $t_m = 117 \text{ s}$ bestimmt, während die hydrodynamische Verweilzeit $\tau = 81 \text{ s}$ betrug. Des Weiteren wurden potenziell inhibierende maximalen Schubspannungen zu $3,1 \text{ Pa}$ sowie Mikroverwirbelungen im Größenbereich der Zellen bestimmt [13]. Die Simulation kann in Zukunft zur Anpassung der Schichtdicke des Kultivierungsraums und der Implementierung von statischen Mischern genutzt werden. Statische Mischer erhöhen die Quervermischung und somit die Homogenität der Algensuspension [14]. Mit einem erstellten Modell zur Bestimmung der optimalen Biomassekonzentration, bei der alle auftreffenden Photonen bestmöglich umgesetzt werden, kann die Schichtdicke des Reaktors an den Standort angepasst werden. Bei der in dieser Arbeit genutzten Schichtdicke $L_{\text{hv}} = 10 \text{ mm}$ bestimmt sich die optimale Biomassekonzentration bei einer mittleren Tageseinstrahlung von $I_{\text{hv,avg}} = 400 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ zu $c_{\text{X,opt}} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Insbesondere bei einer kontinuierlichen Betriebsweise kann der errechnete Zusammenhang in die Regelung der Verdünnungsrate implementiert werden und in Kombination mit prädiktiven Wetterdaten eine hohe Produktivität gewährleisten. Unter einer konstanten Bestrahlung von $1500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ konnte mit dem Zick-Zack-Reaktor mit Membranbegasung eine volumetrische Produktivität $P_{\text{X,v}} = 1,33 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ erreicht werden. Zur Einschätzung der Betriebskosten, wurde der Reaktor energetisch bilanziert. Hierzu wurde während des Betriebs der hydraulische und pneumatische Gesamtdruckverlust ermittelt. Der Energiebedarf des Gesamtsystems wurde zu $525 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ bestimmt und ist damit vergleichbar mit Rohrreaktoren. [15,16]

Die Kombination weiterer Technologien mit dem Zick-Zack-Reaktor schafft die Möglichkeit der energieautarken Produktion von Mikroalgen. Der Infrarot-Bereich der Sonnenstrahlung ist die primäre Wärmequelle für Freiland-Photobioreaktoren [17]. NIR-lumineszente Solarkonzentratoren nutzen die IR-Strahlung zur Energieerzeugung und entlasten dadurch die Kühlung der Reaktoren [18]. Beschichtetes PMMA erhöht die Transmission im PAR-Bereich auf über 98% [19]. Vor dem Hintergrund der Verknappung fossiler Ressourcen und durch die Kombination der richtigen Technologien und Regelungskonzepte kann die Mikroalgenproduktion in Zukunft auch für Biokraftstoffe und andere Massenprodukte eine ökonomische und ökologische Alternative darstellen.

Abstract

Microalgae comprise a great biotechnological potential to produce valuable commodities in the feed, food supplement, pharmaceutical and food industries. They are also considered as a promising alternative to land plants in the production of biofuels. This is due to their higher photoconversion efficiency (PCE) on the one hand, as well as that microalgae can be produced on land and water areas that cannot be used for agricultural purposes. [1,2] Many years of intensive research in the field of photobioreactor technology that often aims to increase the productivity of microalgae, have barely influenced the globally applied cultivation methods that have remained elementary such as open pond cultivation. This disparity between science and industry can often be attributed to economic reasons: In a production plant, the investment and operating costs are just as important factors as the effective use of light photons. The operating costs are mainly determined by the energy input due to mixing and other mechanisms of mass transfer. [3] In conventional reactor systems such as vertical tube or plate reactors, this energy input exceeds the chemically bound energy of the produced microalgae resulting in an economically unviable production of bulk commodities. In addition, a part of the photons remains unused due to the gaps between the reactors and the shading by the supporting structure. [4]

A novel design of a zig-zag structured horizontal photobioreactor is presented in this thesis to overcome the disadvantages of classical photobioreactor systems, namely, to meet the economic needs for a cheap production of microalgae biomass, combined with an efficient photon usage. This novel design is conceived to dilute light energy to a moderate level to protect microalgae from growth-inhibiting high light intensities, and thus enabling an efficient energy conversion for growth. To validate the expected structure-related benefits of this novel reactor type, a simulation of the energy input on the surface of the zigzag reactor was performed. As a comparison, a simulation of an outdoor cultivation in a plate reactor was used, which was verified with empirical data. The simulations utilized time constants of the chlorophyll content as a function of photon flux density determined in laboratory reactors as well as a regression of the absorption coefficient at adapted light intensities and chlorophyll fractions. The zigzag reactor showed a more than 15% higher energy input from solar radiation as compared to the flat plate reactor cascade. Due to the reduced light inhibition in the zig-zag system, the photosynthetically convertible energy is estimated to be higher than in the flat plate reactor cascade.

In addition to the light distribution in the photobioreactor, the mass transport, more precisely the CO₂ supply and O₂ depletion, is an important factor to increase microalgae productivity. CO₂ is an essential component for photosynthetic biomass production and elevated O₂ concentrations lead to a reduced photosynthesis performance [1,5,6]. In midsummer at mid-latitudes, the maximum irradiance is in the range of 900 W·m⁻² [7]. To convert photons into biomass at this irradiance, assuming ten mol photons per fixed mol CO₂, a minimum CO₂ transport rate $CUR_{min} = 0.101 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ must be guaranteed and a maximum oxygen production rate $OPR_{max} = 0.48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ must be removed [8,9]. To design the aeration of the reactor, empirical volumetric mass transfer coefficients of the surface aeration were determined, and the mass transfer was modelled in a CFD simulation. A sufficient CO₂ supply could be ensured with the surface aeration by varying the CO₂ content in the gas. The O₂ evolved from photosynthesis could not be removed at a sufficient rate. Based on these findings, membrane contactors were dimensioned by using well-founded transport equations [10]. Operating the zig-zag reactor in combination with membrane contactors enabled to maintain the O₂ volume fraction at a continuous irradiation of 1500 μmol·m⁻²·s⁻¹ below 40%. By modelling the radiation pattern of a midsummer day, the maximum percentage of oxygen during the day could be calculated. This model can be used to determine the necessary transport capacity depending on the location and as a basis for a demand-controlled aeration.

To reduce concentration and temperature gradients, the bioreactor should be mixed as homogeneously as possible [11]. Especially the cross-mixing to the light source is of great interest, since the photosynthesis performance can be further increased by mixing the algae suspension between light/dark zones in the frequency range < 10 Hz [12]. Based on the CFD simulation, the cross-mixing of the flow was predicted. At the front of the zig-zag reactor, a back-mixing vortex formed with velocities of up to $0.03 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in the cross-section to the flow direction while the flow pattern in the rest of the reactor was calculated to be laminar. Furthermore, potentially growth-inhibiting maximum shear stresses of 3.1 Pa and micro turbulence in the size range of the cells were calculated [13]. In the future, the simulation can be used to adjust the layer thickness of the cultivation chamber and to implement static mixers. With these the cross-mixing and thus the homogeneity of the algae suspension can be increased [14]. A model was created to determine the optimal biomass concentration depending on the layer thickness of the reactor to adjust the bioreactor to a specific localization. For a layer thickness of $L_{\text{hv}} = 10 \text{ mm}$ which was used in this thesis, the optimal biomass concentration at an average daily irradiation of $I_{\text{hv,avg}} = 400 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ was estimated to be $c_{\text{X,opt}} = 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Especially in case of a continuous operation mode, the correlation can be used to regulate the dilution rate to ensure, in combination with predictive weather data, a high productivity. With the modified zig-zag reactor operated under a continuous illumination of $1500 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a volumetric productivity $P_{\text{X,v}} = 1,33 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ was reached. To estimate the operating costs, the reactor was energetically balanced. For this purpose, the total pressure loss over the reactor and over the gassing system was measured during operation. The energy requirement of the entire system was determined to be $510 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ and is thus comparable with tubular reactors. [15,16]

The combination of further technologies with the zigzag reactor creates the possibility of energy self-sufficient production of microalgae. The infrared range of solar radiation is the primary heat source for outdoor photobioreactors [17]. NIR-luminescent solar concentrators use the IR radiation to generate energy and thus relieve the cooling of the reactors [18]. Coated PMMA increases the transmission in the PAR range to over 98 % [19]. Facing the coming era of scarce fossil resources, microalgae production has the potential to be an economically viable and ecological source for biofuels and other commodities in the future.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Zusammenfassung	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit.....	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Mikroalgen – Bedeutung und Einsatz zur Produktion nachhaltiger Biomasse	3
2.2 Formale Beschreibung der Photosynthese	3
2.2.1 Regulationsmechanismen der Photosynthese	4
2.2.2 Photokonversionseffizienz.....	8
2.3 Die Modellalge <i>Chlorella vulgaris</i>	9
2.3.1 Zellzusammensetzung.....	9
2.3.2 Anpassungserscheinungen und Erhaltungsstoffwechsel	10
2.4 Prozessführung von Mikroalgenkulturen	10
2.4.1 Der Chargenprozess	10
2.4.2 Der kontinuierliche Prozess	10
2.5 Photobioreaktoren – Designrichtlinien und Typen.....	11
2.5.1 Vertikale Photobioreaktoren	12
2.5.2 Horizontale Photobioreaktoren	12
2.6 Stofftransport – CO ₂ -Versorgung der Zellen	13
2.6.1 Arten des Stofftransports in Photobioreaktoren.....	14
2.6.2 Stofftransportvorgänge in Membrankontaktoren	14
2.7 Numerische Strömungsmechanik	16
2.7.1 Das Standard k-ε-Turbulenzmodell	17
2.7.2 Randbedingungen eines Strömungsmodells	18
2.7.3 Diskretisierung des Bilanzraums eines Strömungsmodells	18
2.7.4 Fehler in der Numerik.....	18
3 Materialien und Methoden	19
3.1 Photobioreaktoren	19
3.1.1 MIDI-Plattenreaktoren.....	19
3.1.2 FP500-Plattenreaktoren	21
3.1.3 FP-PE-Plattenreaktor	22
3.1.4 Zick-Zack-Reaktor.....	22
3.2 Mikroalgenkultur.....	26
3.2.1 Mikroalge und Kulturmedien.....	26
3.2.2 Stammhaltung und Vorkulturführung	26
3.2.3 Vorkulturführung Zick-Zack-Reaktor und FP500-Plattenreaktor.....	27
3.2.4 Hauptkulturführung MIDI-Plattenreaktor	27
3.2.5 Hauptkulturführung Freiland-Plattenreaktoren (FP-PE, FP500, FP1000)	27
3.2.6 Hauptkulturführung Zick-Zack-Reaktor	27

3.3	Analytik.....	28
3.3.1	Bestimmung der Biotrockenmassekonzentration.....	28
3.3.2	Bestimmung der Pigmentzusammensetzung.....	28
3.3.3	Bestimmung der Kohlenhydratkonzentration.....	29
3.3.4	Bestimmung der Proteinkonzentration.....	29
3.3.5	Bestimmung anorganischer Ionen.....	29
3.3.6	Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten.....	30
3.4	Berechnungen und Simulationen.....	30
3.4.1	Berechnung der maximalen O ₂ -Produktionsrate (OPR _{max}).....	30
3.4.2	Berechnung der minimalen CO ₂ -Aufnahmerate (CUR _{min}).....	30
3.4.3	Berechnung der O ₂ - und CO ₂ -Transportraten (OTR & CTR).....	31
3.4.4	Berechnung der biomassespezifischen Wachstumsrate und Produktivität.....	31
3.4.5	Berechnung der Photokonversionseffizienz (PCE).....	32
3.4.6	Berechnung des Absorptionsquerschnitts.....	33
3.4.7	Berechnung der optimalen Biomassekonzentration.....	34
3.4.8	Berechnung der Damköhler-Zahl erster Ordnung.....	34
3.4.9	Bestimmung der Mischzeit und Mischgüte von Bioreaktoren.....	34
3.4.10	Berechnung des Temperatureinflusses auf r _{Xmax}	34
3.4.11	Auslegung von Membrankontaktoren.....	35
3.4.12	Numerische Strömungsmechanik (CFD).....	37
3.4.13	Simulation der Photosyntheseaktivität von Mikroalgen.....	39
3.4.14	Simulation des Tagesverlaufs einer Freilandkultivierung.....	42
4	Ergebnisse	45
4.1	Untersuchungen zur Photosyntheseleistung von <i>Chlorella vulgaris</i>	45
4.1.1	PI-Kurve <i>Chlorella vulgaris</i>	45
4.1.2	Einfluss der Photonenflussdichte auf die Zeitkonstanten des Metabolismus.....	46
4.1.3	Einfluss der Temperatur auf den Metabolismus von Mikroalgen.....	53
4.1.4	Freilandkultivierung im Plattenreaktor.....	54
4.2	Simulation phototropher Mikroalgenkulturen.....	55
4.2.1	Bestimmung des Absorptionskoeffizienten.....	56
4.2.2	Annäherung des Lichtkompensationspunkts und des Erhaltungsstoffwechsels.....	56
4.2.3	Chlorophyll a-Anteil adaptierter Wachstumsphasen.....	57
4.2.4	Validierung des Simulationsmodells.....	58
4.2.5	Simulation der Lichtsprünge.....	60
4.2.6	Modellierung einer Mikroalgenkultur im Tagesverlauf.....	62
4.3	Zick-Zack-Reaktor.....	65
4.3.1	Simulation des Lichteintrags auf der Reaktoroberfläche.....	65
4.3.2	Fluiddynamik im Kultivierungsraum.....	66
4.3.3	Evaluierung der Oberflächenbegasung.....	70
4.3.4	Auslegung von Membrankontaktoren.....	71
4.3.5	Validierung des Gesamtsystems.....	74
4.3.6	Energetische Bilanzierung des Gesamtsystems.....	76
4.3.7	Anpassungen des Kultivierungsraums.....	77
5	Diskussion	81
5.1	Untersuchungen zur Photosyntheseleistung von <i>Chlorella vulgaris</i>	81
5.1.1	PI-Kurve <i>Chlorella vulgaris</i>	81
5.1.2	Photosyntheseinduktion.....	81
5.1.3	Kohlenhydrat-Metabolismus.....	82

5.1.4	Verlauf der Proteingehalte nach Lichtsprüngen.....	83
5.1.5	Verlauf der Pigmentgehalte nach Lichtsprüngen.....	83
5.1.6	Photokonversionseffizienz bei adaptierten Zuständen.....	84
5.1.7	Einfluss der Temperatur auf den Metabolismus.....	85
5.2	Simulation phototropher Mikroalgenkulturen.....	85
5.2.1	Absorptionskoeffizient.....	86
5.2.2	Chlorophyll a-Anteil adaptierter Wachstumsphasen.....	86
5.2.3	Validierung des Simulationsmodells.....	86
5.2.4	Modellierung einer Kultivierung im Tagesverlauf.....	87
5.3	Zick-Zack-Reaktor.....	88
5.3.1	Simulation der eingestrahlten Energie im Tagesverlauf.....	88
5.3.2	Fluiddynamik im Kultivierungsraum.....	88
5.3.3	Stofftransport – von Oberflächenbegasung zu Membrankontaktoren.....	89
5.3.4	Energetische Bilanzierung.....	91
5.3.5	Anpassungen des Kultivierungsraums.....	91
5.3.6	Evaluierung des Gesamtsystems.....	92
6	Ausblick.....	95
	Abbildungsverzeichnis.....	97
	Tabellenverzeichnis.....	102
	Symbolverzeichnis.....	104
	Abkürzungsverzeichnis.....	107
	Referenzen.....	109
	Anhang.....	121
	A1 Studentische Abschlussarbeiten.....	121
	A2 Material und Methoden.....	122
A2.1	Zick-Zack-Reaktor.....	122
A2.1.1	Geometrische Parameter des Zick-Zack-Reaktors.....	122
A2.1.2	Analyse der Strömung im Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktors.....	122
A2.1.3	Ergänzendes zur CFD-Simulation.....	122
A2.1.4	Lichtdistribution der künstlichen Beleuchtung.....	125
A2.1.5	Pumpenkennlinien und Kenndaten.....	126
A2.2	Ionenchromatographie.....	128
A2.2.1	Zusammensetzung der Messstandards.....	128
A2.3	Wellenlängenspektren der LED-Einheiten.....	128
A2.4	Absorptionsspektrum <i>Chlorella vulgaris</i>	131
A2.5	Matlab Simulink Modell MIDI-Plattenreaktoren.....	131
A2.5.1	Block Reaktor.....	131
A2.5.2	Block Chloroplast.....	133
A2.5.3	Block Cytoplasma.....	134
A3	Ergebnisse.....	136
A3.1	Zick-Zack-Reaktor.....	136
A3.1.1	Zick-Zack-Reaktor – Strömung und Durchmischung.....	136
A3.1.2	Zick-Zack-Reaktor – Stofftransport.....	137
A3.1.3	Zick-Zack-Reaktor – Druckverlustbestimmungen.....	138

A3.1.4 Zick-Zack-Reaktor – Kultivierungen	139
A3.2 MIDI-Plattenreaktoren.....	140
A3.2.1 Charakterisierung der MIDI-Plattenreaktoren.....	140
A3.2.2 Ergänzende Diagramme zu den Lichtsprüngen aus Kapitel 4.1.2.....	142
A3.2.3 Simulation weiterer Lichtsprünge	148
A3.3 Tagesversuch Juli 2016 – FP-PE-Reaktor	150
A3.4 Tagesversuch Oktober 2017 – FP500-Reaktor.....	151
A3.5 Vergleichskultivierung FP1000 & FP-PE	152
A3.6 Ergänzende Daten zur Sonnenverlaufssimulation	153

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Mikroalgen verfügen über ein großes biotechnologisches Potential zur Produktion von Wertstoffen in der Futter-, Nahrungsergänzungsmittel-, Pharma- und Lebensmittelindustrie. Darüber hinaus machen sich weitere Anwendungen den photosynthetischen Prozess der Mikroalgen zunutze, wie z.B. die Abwasserreinigung. Ihre Fähigkeit zur Kohlenstoffdioxidfixierung als klimaneutrale Energieproduzenten ist von großem Interesse und übersteigt dabei die photosynthetische Effizienz von Landpflanzen. Ein Merkmal, welches Mikroalgen von anderen photosynthetisch aktiven Organismen abgrenzt, ist die Möglichkeit der Produktion auf Land- und Wasserflächen, die als Agrarflächen ungeeignet sind. [4,20–22]

Das hohe Potential einer Mikroalgenkultur kann mit Hilfe von Photobioreaktoren unter Nutzung der Sonnenenergie ausgeschöpft werden. Diese Freilandkultivierungen unterliegen den äußeren Umwelteinflüssen. Wichtige Parameter sind hierbei das Licht und die Temperatur, die den stetigen Veränderungen des Tages- und Jahreszyklus folgen und als nicht veränderbare Einflussgrößen das Design eines Photobioreaktors maßgeblich bestimmen. Die maximale theoretische Effizienz einer Mikroalgenkultur, die direkt von der Sonne bestrahlt wird, kann in klassischen Photobioreaktorsystemen aufgrund der inhärenten Natur des Lichts nicht erreicht werden. Es bildet sich ein Gradient von hoher Lichtintensität an der Reaktorwand zu Dunkelzonen in tieferen Schichten des Reaktors aus. Die Lichtenergie an der Reaktorwand ist so hoch, dass nur ein Teil davon in biochemische Energie umgewandelt werden kann und die überschüssige Energie in Wärme dissipiert. Zusätzlich zu den klassischen bioreaktorspezifischen Parametern wie der Nährstoffversorgung, der Aufrechterhaltung optimaler Kulturbedingungen wie dem pH-Wert und der Temperatur sowie die möglichst homogene Durchmischung zur Vermeidung von Gradienten ist die Lichtdistribution das entscheidende Merkmal eines Photobioreaktors. [4,23]

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Für die Produktion von Mikroalgen in Photobioreaktoren gibt es verschiedene Lösungsansätze. Das Design und die Konfiguration der Photobioreaktoren sollte aus ökonomischen Gesichtspunkten an die verwendete Mikroalge, die Umgebungsbedingungen und die Infrastruktur angepasst werden. Bei einer Produktionsanlage sind die Investitions- und Betriebskosten ebenso bedeutende Faktoren wie die effektive Nutzung der auftreffenden Photonen. Die Betriebskosten werden hauptsächlich von der durch die Durchmischung und den Stofftransport eingetragenen Energie bestimmt. In herkömmlichen Reaktoranlagen übersteigt diese aufzuwendende Energie die chemisch gebundene Energie der produzierten Mikroalgen, was zu einer unrentablen Produktion für Massenprodukte führt. Neben der Lichtdistribution sind die zu optimierenden Parameter eines Photobioreaktorsystems die Umwälzung und Begasung der Algensuspension.

Thema dieser Arbeit ist die Effizienzerhöhung in der Kultivierung von Mikroalgen. Als Modellorganismus stand die Grünalge *Chlorella vulgaris* zur Verfügung. Mit dem Ziel der Photobioreaktorentwicklung, sollten zunächst Erkenntnisse aus klassischen Flachplattenreaktoren gesammelt werden. Hierzu wurde der Metabolismus der Mikroalge auf plötzliche Veränderungen der Lichtverhältnisse unter Laborbedingungen untersucht und modelliert. Im Freiland durchgeführte Kultivierungen gaben Rückschlüsse auf den Metabolismus im Tagesverlauf und die Ausnutzung der Sonnenstrahlung. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten als Grundlage für die Entwicklung eines neuartigen Horizontalreaktors dienen, der neben einer erhöhten Lichtausnutzung und Effizienz einen verringerten Energieeintrag bieten soll. Lichtsättigung tritt bei Mikroalgen weit unterhalb der maximalen Bestrahlungsstärke von ca. $900 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ im Hochsommer

gemäßiger Breiten auf. Das von den Mikroalgen aufgenommene überschüssige Licht wird in Form von Wärme dissipiert, welche bis zu 60 % der Strahlungsenergie betragen kann. [24,25] Durch die vertikale Anordnung heutiger Reaktoren resultieren Nachteile, wie z.B. der hohe, durch die Wassersäule induzierte, hydrostatische Druck. Zusätzlich führen Freiräume zwischen den Reaktoren zum Verlust von Photonen. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Photobioreaktor sollen die Nachteile der klassischen Photobioreaktortypen umgangen und eine Möglichkeit der ökonomischen Produktion von Mikroalgenbiomasse geschaffen werden. Durch die Zick-Zack-Struktur der Oberfläche des hier behandelten Horizontalreaktors soll die Lichtenergie auf moderate Level verdünnt werden, so dass die Mikroalgen keinen inhibierenden Strahlungsintensitäten ausgesetzt sind und die Energie effizient umsetzen können. Bei der Umwälzung der Algensuspension sind insbesondere die Mischzeiten zwischen Dunkelphase und Lichtphase von Interesse. Zur Abschätzung dieser Mischzeiten, wurde eine Strömungssimulation durchgeführt. Diese kann zudem zur Anpassung der Schichtdicke des Bioreaktors an die Lichtverhältnisse des Einsatzortes genutzt werden. Neben der Lichtdistribution war die Verbesserung des Stofftransports ein weiterer Bestandteil des Optimierungsprozesses. Klassische Photobioreaktorsysteme werden mit Blasen begast. Die für die Blasenbegasung aufzuwendende Energie skaliert mit der Höhe des Reaktors und beträgt einen großen Teil des Gesamtenergieeintrags. Der hydrostatische Druck wird bei dem zu optimierenden Bioreaktor durch eine horizontale Bauweise klein gehalten. Zur weiteren Reduktion des Energieeintrags wurde eine diffusive Begasung mit Membranen ausgelegt und realisiert.

2 Theoretische Grundlagen

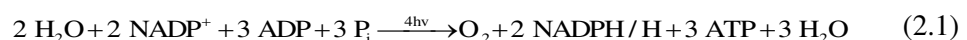
Im Folgenden wird zunächst die Bedeutung der Mikroalgen und deren Produktion erläutert. Das Verständnis über die Physiologie der Mikroalgen bildet die Grundlage für eine erfolgreiche Bioreaktorauslegung. Da in dieser Arbeit ausschließlich phototroph, durch Nutzung von Licht als Energiequelle, kultiviert wurde, wird auf die Photosynthese sowie deren Regulationsmechanismen eingegangen und anschließend die verwendete Mikroalge charakterisiert. Zum Schluss wird eine Übersicht über Photobioreaktorsysteme sowie Grundlagen zur Auslegung und Simulation des Stofftransports und der Strömung in Photobioreaktoren gegeben.

2.1 Mikroalgen – Bedeutung und Einsatz zur Produktion nachhaltiger Biomasse

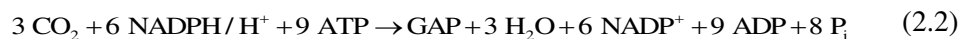
Mikroalgen spielen weltweit eine wichtige Rolle in der Ökologie. Sie zählen zu den photoautotrophen Mikroorganismen und sind global für fast 50 % der CO₂-Fixierung und O₂-Produktion verantwortlich. Sie bilden die Grundlage der Nahrungskette für die meisten marinen Organismen und werden vermehrt in der Aquakultur eingesetzt. Einen Beitrag zur nachhaltigen Produktion leisten sie bei der Abwasserbehandlung [26]. Ihre Fähigkeit der Synthese organischer Moleküle aus anorganischen Verbindungen und der Energiegewinnung durch Photosynthese, macht sie zudem interessant für biotechnologische Anwendungen wie der Produktion von z.B. Pigmenten, mehrfach ungesättigten Fettsäuren, Biopharmazeutika und Nahrungsergänzungsmitteln [1]. Für die rasant ansteigende Weltbevölkerung werden zudem alternative Nahrungs- und Energiequellen benötigt. Ein hoher Gehalt an Omega-3 Fettsäuren, ein Proteinanteil von bis zu über 50 % und ein über 25-fach höherer Ertrag als Sojabohnen machen Mikroalgen zu einer vielversprechenden Alternative zur nachhaltigen Ernährung der Weltbevölkerung [15,27]. Des Weiteren wurde während der letzten Jahre der Fokus der Forschung vermehrt auf die Massenkultivierung zur Erzeugung regenerativer Brennstoffe gelegt. Ein großer Vorteil von Mikroalgen gegenüber terrestrischen Pflanzen ist die im Durchschnitt zehnmal so hohe Wachstumsrate und eine variable Erntefrequenz [2].

2.2 Formale Beschreibung der Photosynthese

Bei der, in Algen stattfindenden, oxygenen Photosynthese werden aus energiearmen anorganischen Verbindungen (CO₂ und H₂O) energiereiche Biomoleküle (Kohlenhydrate) mit Hilfe von Lichtenergie erzeugt. Die oxygene Photosynthese kann in eine Lichtreaktion und eine Dunkelreaktion unterteilt werden. Während der Lichtreaktion absorbieren, die in den Thylakoidmembranen lokalisierten, chlorophyllhaltigen Lichtsammelkomplexe auftreffende Photonen. Die Anregungsenergie wird an die Reaktionszentren der Photosysteme weitergeleitet. Im ersten Schritt der oxygenen Photosynthese wird Licht im Photosystem II (PS II) mit einem Absorptionsmaximum von 680 nm absorbiert. Vier absorbierte Lichtquanten ermöglichen die Spaltung von H₂O. Die hierbei freigesetzten Protonen werden in Form eines Reduktionspotentials gespeichert. Das Photosystem I (PS I), mit einem Absorptionsmaximum von 700 nm, ist über eine Elektronentransportkette mit dem PS II verbunden. Es katalysiert unter Aufnahme von zwei Protonen und zwei Elektronen die Reaktion von NADP⁺ zu NADPH + H⁺ und bildet in einer Phosphorylierungsreaktion ATP aus ADP und Phosphat. Die Gesamtgleichung der Lichtreaktion ist in Gleichung (2.1) wiedergegeben.



Das Reduktionsmittel NADPH und die Energiequelle ATP werden anschließend im Calvin-Benson-Zyklus (Dunkelreaktion) genutzt, um Kohlenhydrate aus CO₂ zu synthetisieren. Das zentrale Enzym stellt die Ribulose-1,5-bis-phosphat-carboxylase/-oxygenase (RuBisCO) dar. CO₂ lagert sich an Ribulose-1,5-bis-phosphat (RuBP) an und wird zu zwei Molekülen D-3-Phosphoglycerat (PGA) reduziert. Unter NADPH- und ATP-Verbrauch wird das Zwischenprodukt Glycerinaldehyd-3-phosphat (GAP) synthetisiert. Zur Bildung von sechs GAP Molekülen werden drei Moleküle CO₂ benötigt. Fünf GAP Moleküle müssen unter ATP-Verbrauch zu RuBP regeneriert werden, um wieder zur CO₂-Fixierung zur Verfügung zu stehen. Nur eines der GAP-Moleküle verlässt den Zyklus und steht der Alge als Energiequelle zur Verfügung. Die Gesamtgleichung der Dunkelreaktion ist in Gleichung (2.2) wiedergegeben.



Das entstandene GAP kann nun als Grundbaustein für Speicherstoffe wie Stärke und den Aufbau von Biomasse verwendet werden. [8,9,28] Eine schematische Darstellung der Gesamtreaktion ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

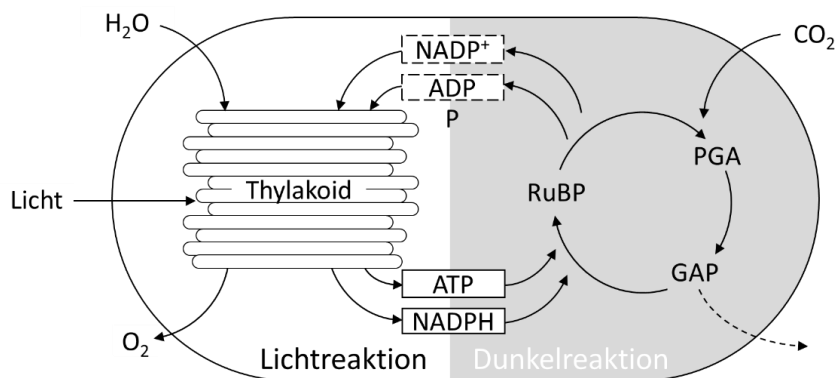


Abbildung 2.1: Schematische und vereinfachte Darstellung der Abläufe innerhalb eines Chloroplasts während der Licht- und Dunkelreaktion

2.2.1 Regulationsmechanismen der Photosynthese

Die Effizienz der Photosynthese ist stark von Umgebungsbedingungen wie der Photonenflussdichte, der Temperatur, dem Nährstoffangebot und dem O₂/CO₂-Verhältnis in der Algensuspension abhängig. Die Anpassungsmechanismen der Mikroalgen lassen sich in drei Klassen unterteilen: Adaptation, Akklimatisation und Regulation. Die evolutionäre Adaptation des Organismus beschreibt eine langfristige Anpassung über einen Zeitraum von bis zu mehreren Millionen Jahren. Akklimatisation beschreibt die makromolekulare Anpassung des Organismus, innerhalb der Grenzen des Genotyps, als Antwort auf sich ändernde Umweltbedingungen. Die Zeitdauer der Anpassung kann sich von Stunden bis hin zu Tagen erstrecken. Die Regulation beschreibt die Anpassung der katalytischen Effizienz des Organismus, die ohne die Synthese oder den Abbau von makromolekularen Bestandteilen geschieht. Die Regulation hat Zeitkonstanten im Bereich von Sekunden bis Minuten. [29]

2.2.1.1 Licht – Das unmischbare Substrat – Kinetik und Distribution

Der photosynthetische Apparat unterliegt einer ständigen Anpassung, abhängig von der Quantität des einfallenden Lichts. Ein Ziel dieser Dissertation war es die Photosyntheserate pro umgesetzte Ressource (Energie, Makroelemente) und die Menge an umgesetztem CO₂ bei Lichtlimitation zu maximieren und den Schaden bei exzessivem Lichteinfall zu minimieren. Die Lichtabsorptionsrate setzt das obere Limit für die

Produktivität der Alge und ist Mittelpunkt jeder Optimierung. Der Einfluss der Lichtintensität auf das Wachstum der Mikroalge wird für gewöhnlich in PI-Kurven (photosynthesis-irradiance) veranschaulicht (Abbildung 2.2). Das Diagramm ist in drei Bereiche aufgeteilt, die die Auswirkung des Lichteinfalls auf die Photosynthese beschreiben. Im ersten Bereich ist der Photosyntheseapparat lichtlimitiert. Die Korrelation zwischen Wachstumsrate und Photonendichte ist nahezu linear. Die Kurve schneidet die x-Achse nicht bei null, sondern bei einer geringen Photonendichte, die die Alge für den Erhaltungsstoffwechsel benötigt. Dieser Punkt wird Lichtkompensationspunkt I_K genannt. Im zweiten Bereich ist der photosynthetische Apparat lichtgesättigt. Die zusätzlich absorbierte Lichtenergie dissipiert als Fluoreszenz und Wärme und wird als nonphotochemical-quenching (NPQ) beschrieben. Der Lichtsättigungspunkt I_S liegt bei dem überwiegenden Teil der bekannten Spezies zwischen $200 - 400 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Ab dem Lichtinhibierungspunkt I_I fällt die Wachstumsrate ab. [4]

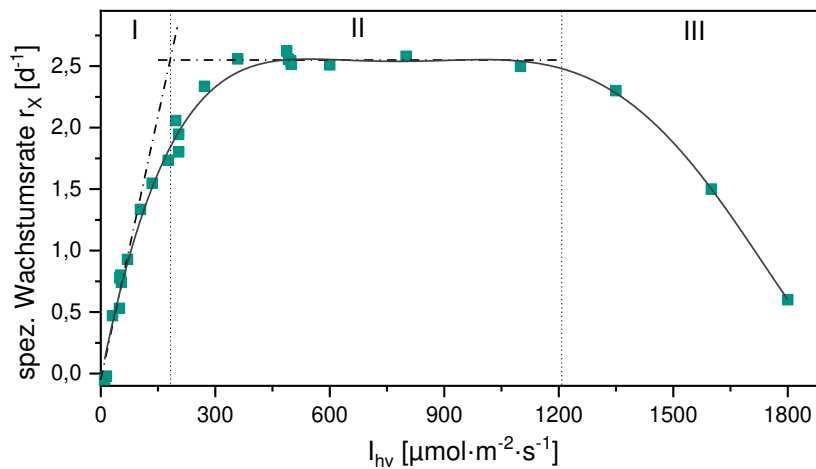


Abbildung 2.2: PI-Kurve mit den Bereichen I: Lichtlimitierung II: Lichtsättigung III: Lichtinhibierung

Die Anpassungen der Wachstumsrate $r_X(I_{hv})$ ist hauptsächlich enzymatisch geregelt und kann in den drei Bereichen mathematisch anhand von Michalis-Menten Kinetiken angenähert werden:

$$r_X(I_{hv}) = \begin{cases} k_{r_X,hv} \cdot I_{hv} - r_{X,m} & \text{Bereich I } (I_{hv} < I_{hv,sat}) \\ r_{X,max} = k_{r_X,hv} \cdot I_{hv} - r_{X,m} & \text{Bereich II } (I_{hv,sat} < I_{hv} < I_{hv,inh}) \\ r_{X,max} \cdot \frac{2 \cdot k_{hv,inh}}{k_{hv,inh} + I_{hv}} & \text{Bereich III } (I_{hv} > I_{hv,inh}) \end{cases} \quad (2.3)$$

Hierbei ist $k_{r_X,hv}$ die lichtspezifische Halbsättigungskonstante, bzw. die Steigung der linearen Abhängigkeit in Bereich I, $r_{X,m}$ der Erhaltungsstoffwechsel, $r_{X,max}$ die maximale Wachstumsrate bei Sättigung des photosynthetischen Apparats und $k_{hv,inh}$ die lichtspezifische Inhibierungskonstante. Da nicht das eingestrahle Licht, sondern die absorbierten Photonen von Bedeutung sind, lässt sich unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit folgendes formulieren:

$$r_{hv,abs} = \frac{I_{hv,abs}}{c_X} = \sigma_X \cdot I_{hv} \quad (2.4)$$

Hierbei ist $r_{hv,abs}$ die biomassespezifische Menge absorbierten Photonen pro Zeiteinheit, bzw. die Lichtverfügbarkeit, c_X die Biotrockenmasse pro Volumeneinheit und σ_X der Absorptionsquerschnitt. Er beschreibt die Querschnittsfläche, die nötig wäre bei der ein Gramm Algen das einfallende Licht komplett

absorbiert und ist von Zellgröße, Morphologie, Pigmentgehalt und dem Wellenlängenspektrum abhängig. Ein typischer Absorptionsquerschnitt für *C. vulgaris* liegt für Sonnenlicht bei $0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. [30]

Über den Absorptionsquerschnitt und die lineare Beziehung der in Abbildung 2.2 mit Punkt-Strich dargestellten Blackman-Kinetik lassen sich die Konstante für den Erhaltungsstoffwechsel $r_{X,m}$ (2.5) und die maximale Stärkeproduktionsrate im Chloroplasten r_{Smax} annähern:

$$r_{X,m} = I_{hv,K} \cdot \sigma_X \cdot Y_{S,hv} \quad (2.5)$$

$$r_{Smax} = I_{hv,S} \cdot \sigma_X \cdot Y_{S,hv} \quad (2.6)$$

Anders als die im Medium gelösten Substrate oder auch Wärme, lässt sich Licht nicht homogen im Reaktor verteilen. In jedem Punkt entlang des Lichtpfades innerhalb des Photobioreaktors herrscht eine andere Lichtintensität. Sobald kein Licht mehr durch den Reaktor transmittiert ist der photosynthetische Apparat eines Teils der Zellen nicht mehr gesättigt und somit die Wachstumsrate limitiert. Zur Beschreibung der Lichtabschwächung wird in der Photobiotechnologie der folgende von molekular dispersen Systemen entlehnte Ansatz nach Lambert-Beer verwendet.

$$I_{hv}(L_{hv}) = I_{hv,0} \cdot e^{-\sigma_X \cdot c_X \cdot L_{hv}} \quad (2.7)$$

Wie auch bei molekular dispersen Systemen tritt bei Suspensionen Streuung auf, was mit der Einführung des Absorptionsquerschnitts σ_X berücksichtigt wird [30]. Die Zusammenhänge zwischen Reaktordicke, bzw. dem Lichtpfad L_{hv} , der Lichtintensität I_{hv} und der Wachstumsrate r_X sind in Abbildung 2.3 veranschaulicht.

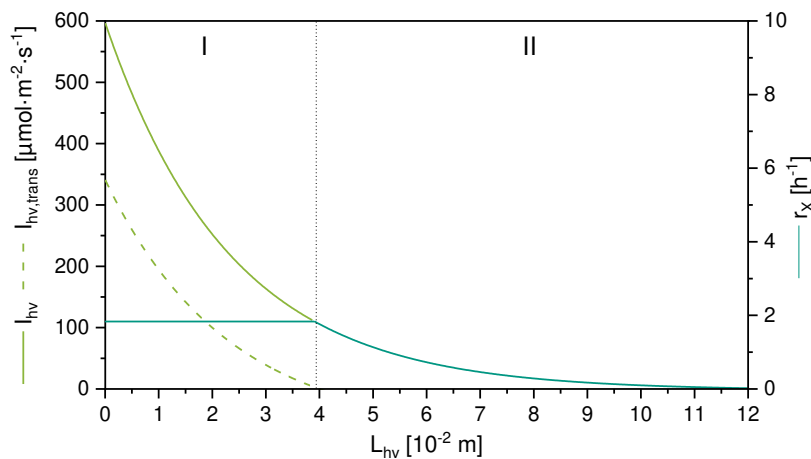


Abbildung 2.3: Exponentielle Abnahme der Lichtintensität I_{hv} und des transmittierten Lichts $I_{hv,trans}$ sowie der Wachstumsrate r_X entlang des Lichtpfades; Im Bereich I sind die Mikroalgen lichtgesättigt, Bereich II entspricht dem linearen Bereich I der PI-Kurve, die Mikroalgen sind lichtlimitiert

Ein Regulationsmechanismus, der insbesondere bei stark fluktuierenden Photonendichten, wie z.B. bei der Durchmischung im PBR, eingreift ist die Aktivierung und Deaktivierung der RuBisCO durch Carbamylierung und Decarbamylierung [31]. Ein weiterer Regulationsprozess, mit Zeitkonstanten über mehrere Minuten, sind Zustandswechsel der Photosysteme (state-transition). Durch die reversible Dissoziation eines Pigment-Protein-Komplexes (Light harvesting complex II, LHC II) von PS II wird die relative Absorption der Photosysteme verschoben. Bei hohen PFD und Dunkelheit wird die Anregung in Richtung PS I verschoben, während bei exzessiver Bestrahlung des PS I, z.B. durch Rot- und Infrarotstrahlung, in Richtung PS II verschoben wird. [29] Ein weiterer Regulationsmechanismus ist der

Xanthophyll Zyklus. Er stellt einen Schutzmechanismus vor lichtinduziertem oxidativem Stress dar. Durch eine Ansäuerung des Thylakoid-Lumens wird die Violaxanthin-Deepoxidase (VDE) aktiviert. Violaxanthin wird durch VDE in Zeaxanthin umgewandelt. Durch Zeaxanthin absorbiertes Licht wird dissipiert. Dieser energieabhängige Quenchingprozess und der Zustandswechsel der Photosysteme sind die Hauptkomponenten des oben beschriebenen NPQ. [32] Eine Übersicht der Zeitkonstanten der wichtigsten Regulationsmechanismen der Photosynthese ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

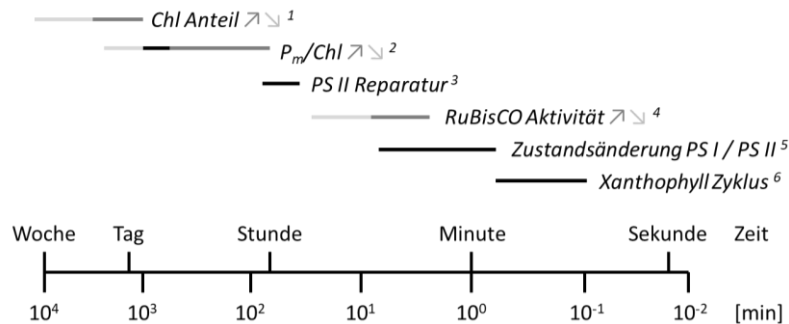


Abbildung 2.4: Zeitkonstanten des Photosyntheseapparates bei Erhöhung \nearrow und Verringerung \searrow der Photonenflussdichte. P_m/Chl beschreibt die chlorophyll-spezifische lichtgesättigte Photosyntheserate. Basierend auf MacIntyre et al. [33] ¹[34] ²[35] ³[36] ⁴[9] ⁵[37] ⁶[38]

2.2.1.2 Temperatur

Insbesondere in Freilandanlagen sind Mikroalgenkulturen saisonalen und hohen täglichen Temperaturfluktuationen mit Temperaturen bis zu 45 °C ausgesetzt [39]. Die meisten kommerzialisierten mesophilen Mikroalgenpezies zeigen eine photosynthetische Aktivität und Zellteilung zwischen 15 – 30 °C, mit einem Optimum bei 20 – 25 °C [40]. Die Stabilität und Umsatzrate von Enzymen werden maßgeblich von der Temperatur beeinflusst, so auch bei den in der Photosynthese involvierten Enzymen. Die Aktivität der Enzyme steigt bis zur optimalen Temperatur entsprechend der Arrhenius-Funktion an [41]. Oberhalb des Optimums fällt die Enzymaktivität aufgrund von Deaktivierung oder Denaturierung stark ab, was hauptsächlich auf Hitzestress zurückzuführen ist [42]. Hitzeschäden beeinträchtigen hauptsächlich den sauerstoffproduzierenden Komplex im PS II, die Kohlenstofffixierung der RuBisCO und die ATP-Synthase. Moderat erhöhte Temperaturen schädigen das PS II nicht, können aber dessen Reparatur inhibieren. Das D1 Protein des Photosyntheseapparates wird durch reaktive Sauerstoffspezies geschädigt, was zu einer Verminderung der Kohlenstofffixierung und Unterbrechung der Elektronentransportkette führt [43]. Im Allgemeinen wird unter Hitzestress eine Temperatur von 10 – 15 °C über der Umgebungstemperatur verstanden [44]. Das Ausmaß des Hitzeschadens ist nicht nur von der Hitzetoleranz des Photosystems abhängig, sondern auch vom auferlegten Temperaturgradienten [45]. Bei Temperaturen zwischen 35 – 45 °C kommt es zu einem Integritätsverlust der Thylakoidmembran [46]. Ab Temperaturen von 35 °C wurde ein Ausbleiben der Zustandsänderung zwischen PS I und PS II beobachtet [47]. Bei Temperaturen über 40 – 42 °C kommt es zum Verlust der Photosyntheseaktivität durch eine Inaktivierung der Akzeptorseite des PS II [48].

2.2.1.3 Kohlendioxid – Die C-Quelle des Organismus

Kohlendioxid ist ein relativ flüchtiges Molekül, dass ohne großen Widerstand durch biologische Membranen diffundiert. Aus diesem Grund akkumulieren Mikroalgen Hydrogencarbonat (HCO_3^-). Da HCO_3^- geladen ist, ist die Diffusionsgeschwindigkeit viel geringer als die von CO_2 . Mittels der Carboanhydrase (carbonic anhydrase, CA) wird HCO_3^- zu CO_2 konvertiert, und so eine erhöhte CO_2 -Konzentration im aktiven Zentrum von RuBisCO geschaffen. Im Vergleich zur Affinität der gesamten Zelle ($K_m(\text{CO}_2) = 1 \mu\text{M}$) besitzt das Enzym RuBisCO eine relativ geringe Affinität zu CO_2 ($K_m(\text{CO}_2) = 20 \mu\text{M}$).

[49] Dies ist zu einem großen Teil der Doppelrolle von RuBisCO geschuldet. Das von der Oxygenase produzierte Phosphoglykolat inhibiert die Carboxylase. Durch eine Dephosphorylierung zu Glykolat wird dieser Effekt abgemildert. Glykolat steht dann der Photorespiration zur Verfügung. Die Aktivität der Carboxylase und Oxygenase ist abhängig von den O₂- und CO₂-Konzentrationen am aktiven Zentrum von RuBisCO. [50]

Im Allgemeinen ist die CO₂-Konzentration in der Algensuspension abhängig von pH-Wert, Salinität, Temperatur und dem einfallenden Licht. Der pH-Wert beeinflusst das Gleichgewicht zwischen CO₂, Carbonat (CO₃²⁻) und Hydrogencarbonat (HCO₃⁻). Ein erhöhter pH-Wert führt zu einem höheren HCO₃⁻/CO₂-Verhältnis und zu einer geringeren Verfügbarkeit von CO₂. Erhöhte Temperaturen verringern die Löslichkeit von CO₂ und verschieben das Kohlensäure-Hydrogencarbonat-System in Richtung Carbonat. Die mit einer Erhöhung der Temperatur steigende Dehydrierung von Hydrogencarbonat wirkt der Verringerung der CO₂-Löslichkeit entgegen [51]. Hohe CO₂-Konzentrationen können die Bildung von CO₂-Konzentrations Mechanismen (CO₂-concentrating mechanism, CCM) und Carboanhydrasen unterdrücken [50,52]. Nach Shiraiwa und Miyachi führt bei *C. vulgaris* eine Verringerung der CO₂-Konzentration in der Gasphase von 3 % auf unter 1 % zu einem Absinken der CO₂-Affinität. Die Hälfte der Affinität zu CO₂ wurde bei einer Gasphasenkonzentration von 0,5 % erreicht [52]. Die Carboxylase-Aktivität der RuBisCO steigt bei Temperaturen zwischen 5 – 50 °C an und verstärkt sich bei gesättigten CO₂-Konzentrationen. Über 30 °C reduziert sich die Affinität für CO₂, was zu einem limitierenden Faktor der Photosynthese werden kann. [53] Der Spezifitätsfaktor S_{C/O} gibt die relative Präferenz der RuBisCO zu CO₂ in Abhängigkeit der Konzentrationen von CO₂ und O₂ an. Er definiert sich über die maximalen Aktivitätsraten der Carboxylase k_{cat,C} und Oxygenase k_{cat,O} und den Halbsättigungskonstanten der Carboxylierung K_C und Oxygenierung K_O zu:

$$S_{C/O} = \frac{k_{cat,C} / K_C}{k_{cat,O} / K_O} \quad (2.8)$$

2.2.2 Photokonversionseffizienz

Der Wirkungsgrad eines phototrophen Prozesses wird durch die Photokonversionseffizienz (photoconversion efficiency, PCE) definiert. Die PCE ergibt sich aus dem Quotienten der gebildeten Biomasse, bzw. deren Verbrennungsenthalpie und der eingestrahnten Lichtenergie. Die Kennzahl wird als Vergleichswert für Photobioreaktoren genutzt, da sie sich direkt auf die eingetragene Lichtenergie bezieht und somit eine Vergleichbarkeit unabhängig der Umgebungsbedingungen ermöglicht. Das theoretische Maximum der Photosynthese kann als Verhältnis der chemisch gebundenen Energie in einem mol CO₂ mit 477 kJ zu acht absorbierten roten Photonen mit je 171 kJ zu 35 % berechnet werden. Höherenergetische Photonen kürzerer Wellenlängen werden ebenso absorbiert. Die Energie der Photonen mit den Wellenlängen 680 nm und 700 nm ist ausreichend, um einen Quantenübergang in den Reaktionszentren auszulösen. Ein Teil der Energie wird somit als Wärme dissipiert. Der durchschnittliche Energiegehalt der für Mikroalgen nutzbaren photosynthetisch aktiven Strahlung (photosynthetically active radiation, PAR) beträgt 217 kJ·mol⁻¹, was einem durchschnittlichen Verlust von 21 % entspricht. Der PAR-Bereich macht, abhängig von Einfallswinkel der Strahlung und Wetterbedingungen, 43 – 48 % des Sonnenspektrums aus. Bei einem angenommenen mittleren PAR von 45 % berechnet sich die maximale theoretische photosynthetische Effizienz zu 12,4 %. [28,54]

Die PCE ist, ausgehend von den theoretischen 12,4 %, von weiteren Faktoren abhängig. Dazu zählen zum einen reaktor- und standortspezifische Verluste durch Reflektion und zum andern die Lichtatmung, Zellatmung, Lichtsättigung und Lichtinhibierung. Für den Verlust durch Reflektion an der Grenzfläche zwischen Luft und Algensuspension schlägt Tredici einen minimalen Wert von 10 % vor. Der reale Wert

variiert im Jahresverlauf und wird bestimmt durch den Einfallswinkel des Lichts auf den Reaktor im Verlauf des Tages und den Reaktormaterialien. Bei hohen Photonenflussdichten, und damit einhergehenden erhöhten O₂- und fallenden CO₂-Konzentrationen, kann Lichtatmung einen Großteil der Verluste ausmachen, während bei geringen Photonenflussdichten hauptsächlich die Zellatmung dafür verantwortlich ist. Beide Mechanismen verstärken sich mit steigender Temperatur. Lichtatmung ist abhängig vom O₂/CO₂-Verhältnis am Reaktionszentrum der RuBisCO. [9,55–57]

2.3 Die Modellalge *Chlorella vulgaris*

Die einzellige Mikroalge *C. vulgaris* gehört zu den Grünalgen. Ihr Lebensraum ist Süß- und Brackwasser. Sie ist eine kugelförmige, immobile Zelle mit einem Zelldurchmesser von 2 – 10 µm. *C. vulgaris* pflanzt sich asexuell fort. Vier Tochterzellen, mit eigener Zellwand, werden innerhalb der Mutterzelle gebildet. *C. vulgaris* besitzt ein einzelnes Chloroplast, in diesem werden Stärkegranula gebildet und gelagert. Die Mikroalge kann unter photoautotrophen, heterotrophen oder mixotrophen Bedingungen kultiviert werden.

2.3.1 Zellzusammensetzung

Die Zellzusammensetzung von *C. vulgaris* wird durch Licht (Dauer und Intensität), Temperatur, pH-Wert und Nährstoffangebot beeinflusst. Die Stoffklassen werden unterteilt in Proteine, Kohlenhydrate, Lipide und Nukleinsäuren. [31-33]

Proteine nehmen eine Hauptrolle beim Wachstum der Alge, der Zellreparatur und dem Erhaltungsstoffwechsel ein. Des Weiteren werden sie als chemische Botenstoffe, Regulatoren und Abwehr gegen Fremdkörper eingesetzt. [44] Der Proteingehalt von *C. vulgaris* beträgt 42 – 58 % der Biotrockenmasse [81-85]. Bis zu 20 % der Gesamtproteine sind an die Zellwand gebunden, über 50 % sind innerhalb der Zelle lokalisiert und 30 % migrieren in die Zelle hinein und aus der Zelle heraus. [86]

Kohlenhydrate sind aus Monosacchariden wie Glucose, Fructose oder Galactose aufgebaute Verbindungen, die nach Anzahl der Verknüpfungen in Di-, Oligo- oder Polysaccharide unterteilt werden. In *C. vulgaris* ist Stärke das häufigste vorkommende Polysaccharid. In der Regel befindet sich Stärke in den Chloroplasten in Form von Stärkegranula, bestehend aus Amylose und Amylopektin. Sie dient zusammen mit weiteren Monosacchariden als Energiespeicher für die Zelle und kann bei Bedarf über die Glycolyse abgebaut werden. Cellulose, ein strukturelles Polysaccharid, befindet sich in der Zellwand von *C. vulgaris* und wirkt dort als schützende Faserbarriere. Die restlichen Bestandteile der Zellwand sind eine chitosanähnliche Lage, Cellulose, Hemicellulose, Proteine, Lipide und Mineralien. [27,30,35,36] Unter Stickstofflimitierung kann der Kohlenhydratgehalt von *C. vulgaris* bis zu 55 % der Biotrockenmasse erreichen [58,59].

Lipide sind eine heterogene Gruppe von Verbindungen, die die Eigenschaft aufweisen in unpolaren Lösungsmitteln löslich, in Wasser aber unlöslich zu sein. In *C. vulgaris* beträgt der Lipidanteil unter optimalen Wachstumsbedingungen 5 – 40 % der Biotrockenmasse. [81] Die Hauptgruppen der Lipide in *C. vulgaris* sind Glykolipide, Wachse, Kohlenwasserstoffe, Phospholipide und freie Fettsäuren. [15,17] Sie werden in den Chloroplasten synthetisiert und sind Bestandteil der Zellwand und Membranen der Organellen. [8,81]

Pigmente

Das in den Thylakoiden lokalisierte Chlorophyll ist mit einem Anteil von 1 - 2 % an der Biotrockenmasse das häufigste vorkommende Pigment in *C. vulgaris*. Carotinoide tragen als Lichtsammelpigmente bei der

Photosynthese bei, wirken aber auch als Schutzpigmente, indem sie bei übermäßiger Lichteinstrahlung Licht in Form von Wärme dissipieren und somit die Thylakoidmembran vor Oxidation schützen. [1]

2.3.2 Anpassungserscheinungen und Erhaltungsstoffwechsel

Für ein optimales Wachstum ist eine ausreichende Nährstoffversorgung unerlässlich. Ist eines dieser Elemente in zu geringer Konzentration vorhanden, wird die Synthese einiger Makromoleküle limitiert. Ein Beispiel ist die Anreicherung von Kohlenhydraten oder Lipiden bei Stickstoffmangel [60]. Bei Fluktuationen in der Photonenflussdichte, wie es bei Tag-/Nacht-Zyklen der Fall ist, kommt es, entsprechend den in Kapitel 2.2.1 behandelten Regulationsmechanismen der Photosynthese, zu einer Anpassung der intrazellulären Komponenten. Während der Tagphase wird überschüssige Energie in Form von Kohlenhydraten und Lipiden akkumuliert. Zum Zeitpunkt der höchsten Lichtintensität werden etwa 30 % der Energie zur Bildung aktiver Biomasse verwendet, während der Rest in Speicherstoffe geht. Die Synthese von Kohlenhydraten im Tagesverlauf beginnt nach und endet vor der Lipidsynthese, da ein höherer Bedarf an G6P (Glucose-6-Phosphatase) als an Lipiden besteht. [61] In den Nachtphasen können ATP und NADPH nicht durch die lichtgetriebene Kohlenstofffixierung bereitgestellt werden. Die tagsüber akkumulierten Speicherstoffe werden genutzt, um die Reduktionsäquivalente für den Metabolismus in der Nacht bereitzustellen. Die Verluste der Gesamtbiomasse in der Nacht sind abhängig von der Temperatur und Lichtintensität während des Tages und betragen bei unlimitierten Kulturen etwa 2 - 10 %. [62]

2.4 Prozessführung von Mikroalgenkulturen

Jede Variation der Prozessbedingungen, sei es Temperatur, pH-Wert, Photonenflussdichte, Substratkonzentration oder Durchmischung, hat einen Einfluss auf die Wachstumsrate und die molekulare Zusammensetzung der Mikroalgenkultur. Bei jeder Kultivierung muss demnach die Abweichung des nicht zu untersuchenden Parameters so gering wie möglich ausfallen und im besten Fall im Optimum liegen. Die für diese Arbeit relevanten Photobioreaktor-Betriebsweisen werden im Folgenden kurz erläutert.

2.4.1 Der Chargenprozess

Der Chargenprozess oder auch Batch-Prozess ist ein diskontinuierliches Verfahren. Es wird ein Substratvolumen vorgelegt und mit einer Kultur inokuliert. Das Volumen bleibt über die gesamte Prozesszeit nahezu konstant. Die Bilanzgrenze des Reaktors gibt vor, dass, außer der Zu- und Abgasströme sowie der Zugabe des Titrationsmittels, keine weiteren Stoffströme bestehen. Zum Ende der Kultivierung wird der Bioreaktor gereinigt und für eine neue Charge vorbereitet. Bei einem repetitiven Chargenprozess oder auch repeated-Batch-Prozess wird ein großer Teil der Kulturbrühe nach der ersten Charge geerntet und der Reaktor mit frischem Medium aufgefüllt. [63]

2.4.2 Der kontinuierliche Prozess

Bei kontinuierlichen Prozessen wird kontinuierlich Medium hinzugefügt und mit der gleichen Rate die Kulturbrühe abgeführt. Das Flüssigkeitsvolumen im Bioreaktor bleibt somit konstant. Bei Konstanthaltung aller Parameter befindet sich ein solches System im Fließgleichgewicht, einem quasistationären Zustand, bei dem Substrat- und Biomassekonzentration konstant bleiben. Die geläufigsten Betriebsmodi in der klassischen Bioverfahrenstechnik sind der Chemostat und Turbidostat. Beim Chemostat-Prozess wird die Verdünnungsrate manuell eingestellt und der Kultur eine Wachstumsrate abhängig von der limitierenden Komponente auferlegt. Beim Turbidostat wird kontinuierlich die Trübung der Kulturbrühe gemessen und die Verdünnungsrate dementsprechend angepasst. In der Photobiotechnologie wurde ein weiterer

kontinuierlicher Prozess etabliert, der Luminostat. Bei diesem wird die Durchflussrate in Abhängigkeit der Transmission einer kontinuierlichen Lichtquelle geregelt. [4,63]

2.5 Photobioreaktoren – Designrichtlinien und Typen

Bei Photobioreaktoren wird grundsätzlich zwischen offenen und geschlossenen Systemen unterschieden. Offene Systeme bestehen zumeist aus einem tiefen Becken (open pond), welches bei raceway ponds mit einem Schaufelrad zur Umwälzung der Algensuspension ergänzt wird. Dem geringen Energieeintrag und der einfachen Wartung stehen eine geringe Produktivität, ein hoher Flächenbedarf, eine geringe maximale Biomassekonzentration sowie eine hohe Kontaminationsgefahr gegenüber. Die Nachteile resultieren hauptsächlich aus der geringen Lichteindringtiefe und dem geringen Stoffaustausch. Um die Nachteile der open ponds zu überwinden wurden geschlossene Systeme wie Flachplatten-, Röhren- und Säulenreaktoren sowie von innen beleuchtete Photobioreaktoren entwickelt. [3] Die Systeme erreichen hohe Photokonversionseffizienzen und somit hohe Biomassekonzentrationen und Produktivitäten. Durch die vertikale Anordnung der Reaktoren ergeben sich ein erhöhtes Oberflächen- zu Grundflächenverhältnis sowie eine Lichtverdünnung zur Vermeidung von Photoinhibition durch exzessive Strahlung. Die resultierenden Nachteile sind, neben den höheren Investitionskosten, der hohe, durch die Wassersäule induzierte, hydrostatische Druck und Spalte zwischen den Reaktoren, die zum Verlust von Photonen führen. Die eingetragene Energie durch Begasung und Durchmischung übersteigt zudem die chemisch gebundene Energie der produzierten Mikroalgen. Den optimalen Photobioreaktor gibt es nicht. Photobioreaktoren müssen an die gegebenen Bedingungen, die verwendete Spezies, die Lage und das Endprodukt angepasst werden. Die Richtlinien zur Maximierung der Produktivität aber sind allgemein bekannt [4,9]:

1. Ausreichende Durchmischung zur Gewährleistung geeigneter Hell-Dunkel-Zyklen, Vermeidung von Gradienten und Biofouling
2. Hohe Stofftransportleistung zur effizienten Versorgung von CO₂ und Abreicherung von O₂
3. Hohe Oberflächen-Volumen-Verhältnisse (S/V) zur Steigerung der maximalen Biomassekonzentration und volumetrischen Produktivität
4. Temperaturregelung nahe dem Optimum der eingesetzten Mikroalge
5. Genaue Kontrolle des pH-Werts, CO₂-Versorgung und Nährstoffkonzentration
6. Ein geeignetes Ernteverfahren mit Erhaltung der optimalen Biomassekonzentration
7. Optimale Ausrichtung der Photobioreaktoren zur Vermeidung von Photoinhibition und Maximierung der Photokonversionseffizienz

Bis vor kurzem wurde das Hauptaugenmerk der Photobioreaktorentwicklung auf die Maximierung der Photokonversionseffizienz und der Produktivität gelegt. Bis auf wenige Ausnahmen wurden diese zumeist vertikalen Photobioreaktoren nur im Labor- oder Pilotmaßstab validiert [64]. Gründe hierfür sind zum einen die hohen Investitions- und Betriebskosten, die negative Energiebilanz und die aufwändige Skalierbarkeit [65,66]. Zur Lichtverdünnung in moderate Bereiche ist bei vertikalen Systemen ein hoher Materialaufwand von Nöten [9]. In den letzten Jahren fokussierte sich die Forschung, insbesondere im Hinblick auf Biokraftstoffe, vermehrt auf die Entwicklung simpler, günstiger und leicht skalierbarer Photobioreaktoren [4]. Einen Überblick der Leistungsdaten typischer Photobioreaktorsysteme gibt Tabelle 2.1. Zu beachten ist, dass die Werte unter verschiedensten Umweltbedingungen aufgenommen wurden und lediglich einen Bereich aufzeigen sollen.

Tabelle 2.1: Leistungsdaten konventioneller Photobioreaktorsysteme im Überblick

PBR System	$P_{X,V}$ [g·L ⁻¹ ·d ⁻¹]	$P_{X,A}$ [g·m ⁻² ·d ⁻¹]	c_X [g·L ⁻¹]	PCE [%]	SVR [m ² ·m ⁻³]	Energieeintrag [W·m ⁻³]
Raceway Pond ^{1,2,3,4,5}	0,02 – 2,5	11 – 27	0,3 – 0,56	1,5	2,3 – 7,0	1 – 4
Röhren vertikal ^{6,7,8,9,10}	0,25 – 2,76	19 – 28	1,0 – 4,1	1,3 – 4,7	22 – 82	500 – 2500
Röhren horizontal/geneigt _{11,12}	0,25 – 0,6	4,6 – 12	1,3 – 2,5	1,1 – 1,5	48	k.A.
Platten ^{3,14,15,16}	0,22 – 4,3	19 – 51	0,6 – 2,7	5,6 – 6,9	10 – 31	ca. 50
Blasensäulen/ Airlift _{7,17,18,19,20}	0,5 – 2,8	23 – 38	1,7 – 4,6	9,6	78 – 122	~ 110

¹[67] ²[68] ³[69] ⁴[70] ⁵[71] ⁶[72] ⁷[73] ⁸[74] ⁹[75] ¹⁰[76] ¹¹[77] ¹²[78] ¹⁴[79] ¹⁵[80] ¹⁶[81] ¹⁷[82] ¹⁸[83] ¹⁹[84] ²⁰[85]

PBR: Photobioreaktor, $P_{X,V}$: volumetrische Produktivität, $P_{X,A}$: flächenbezogene Produktivität, c_X : Biotrockenmassekonzentration
PCE: Photokonversionseffizienz, SVR: Oberflächen-Volumen-Verhältnis

2.5.1 Vertikale Photobioreaktoren

Plattenreaktoren wurden bereits 1953 durch Milner etabliert [86]. Jahrzehnte später fokussierte sich die Entwicklung wieder auf diese Art der Reaktorbauweise mit einer Vielzahl an Variationen [87–89]. Der Vorteil der großen beleuchteten Oberfläche, einer simplen Bauweise und einer relativ geringen Akkumulation von gelöstem Sauerstoff, im Vergleich zu horizontalen Systemen, machen Flachplattenreaktoren zu einer guten Wahl für die Massenkultivierung. Die geringe Dicke der Reaktoren führt zu einem kurzen Lichtweg und somit zu hohen maximalen Biomassekonzentration und Produktivitäten [88]. Die Nachteile von Flachplattenreaktoren sind der hohe Materialaufwand bei einem Scale-up, die kostspielige Temperaturregelung durch Besprühung mit Wasser oder Wärmetauscher, Wandablagerungen der Algen sowie möglicher hydrodynamischer Belastung induziert durch die Blasenbegasung [3].

Röhrenreaktoren werden aus Glas- oder Plastikröhren gefertigt. Die Kulturen werden gepumpt oder durch ein Airlift-System rezirkuliert. Bei der Bauform wird unterschieden zwischen horizontalen [90], vertikalen [91], nahezu horizontalen [54], konischen [92] und geneigten [14,78] Röhrenreaktoren. Die Vorteile dieses Reaktortyps sind eine große bestrahlte Oberfläche bei moderaten Biomasseproduktivitäten. Bei größeren Anlagen kann es zu Stofftransportproblemen über die Länge der Röhren kommen. Neben pH- und Temperaturgradienten wirken hohe Level an gelöstem Sauerstoff inhibierend auf die Algenkultur [5,90,93]. Bei einem Scale-up durch höhere Röhrendurchmesser verringert sich das Oberfläche/Volumen-Verhältnis und es bilden sich schon bei geringeren Biomassekonzentrationen Dunkelzonen aus [94].

Säulenreaktoren werden unterteilt in Blasensäulen und Airlift-Reaktoren. Sie haben eine kompakte Bauweise, relativ günstig und einfach monoseptisch zu betreiben. Säulenreaktoren geringer Röhrendurchmesser können eine ähnlich hohe maximale Biomassekonzentration und Produktivität wie Röhrenreaktoren erreichen [95]. Nachteilig sind die geringe beleuchtete Fläche, der hohe Materialaufwand bei einem Scale-up und die hydrodynamische Belastung induziert durch die Blasenbegasung [14].

2.5.2 Horizontale Photobioreaktoren

In den letzten Jahren wurden zunehmend neue Konzepte im Bereich der horizontalen Photobioreaktoren vorgestellt. Wie in Kapitel 2.5.1 angemerkt, werden einige Röhrenreaktoren im Pilotmaßstab horizontal betrieben. Ein weiterer Typ sind Reaktoren aus dünnen Plastikfilmen. Einige dieser Reaktoren wurden zum Betrieb auf dem Wasser konzipiert, wie ein im Jahr 1980 von Gudín entwickelte Röhrenreaktor [16].

Tredici und Zitelli erreichten 1998 im Freiland-Betrieb (Sommer, Italien) mit *Arthrospira platensis* in einem fast horizontalen Röhrenreaktor eine volumetrische Produktivität von $1,26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ mit einer PCE bezogen auf PAR von 5,6 %. Im Parallelbetrieb erreichte ein horizontaler Flachplattenreaktor eine volumetrische Produktivität von $1,09 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ und eine PCE von 4,84 %. [54]

Dogaris et al. veröffentlichen 2015 eine Studie zu einem Horizontalreaktor kombiniert mit einem Airlift zur Begasung und Umwälzung der Algensuspension. Sie erreichten unter Laborbedingungen mit *Nannochloris atomus* Biomasseproduktivitäten von $7 - 12,9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, bzw. $0,1 - 0,18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ bei Biomassekonzentrationen zwischen $2,3 - 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei Photonenflussdichten von $157 - 435 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. [96]

2.6 Stofftransport – CO₂-Versorgung der Zellen

Bei Photobioreaktoren wird primär der Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase betrachtet. Er ist für die Versorgung der Algensuspension mit CO₂ und Abreicherung von O₂ maßgeblich. Eine stetige Versorgung mit CO₂ ist essenziell für eine phototrophe Kultivierung, da CO₂ hier die alleinige Kohlenstoffquelle darstellt. Der Literatur zufolge hat bereits der Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft (= 20,95 % O₂) inhibierende Effekte auf den Metabolismus der Algen. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Sauerstoffkonzentration. [5,6]

Ein verbreitetes Modell zur mathematischen Beschreibung des Stofftransports ist die Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman [97]. Hierbei wird der Stofftransport durch stationäre Diffusion an stagnierenden ideal durchmischten Grenzschichten, entsprechend Abbildung 2.5, dargestellt.

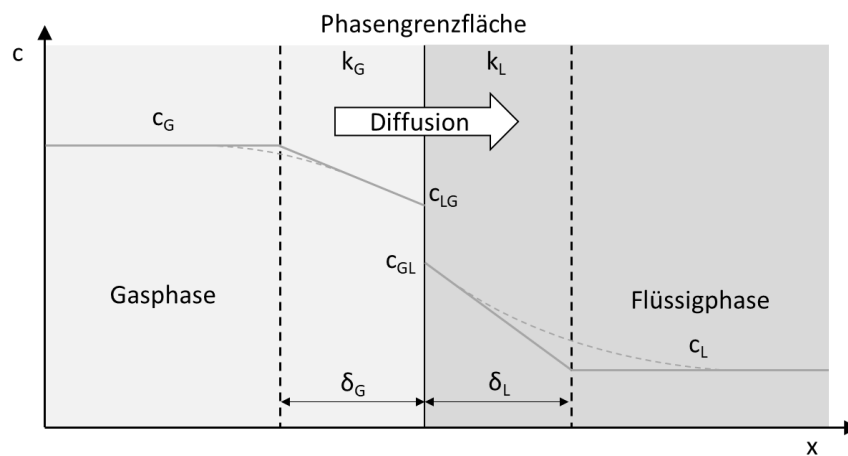


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Zweifilmmodells

Verwendete Abkürzungen: c_i : Konzentration, k_i : Stofftransportkoeffizient, δ_i : Grenzschichtdicke, Index G: Gasphase, Index L: Flüssigphase, Index LG: flüssigseitig an Grenzschicht, Index GL: gasseitig an Grenzschicht

Beide Phasen weisen eine Grenzschicht der Dicke δ_L bzw. δ_G entlang der Phasengrenze auf. Die Konzentrationen im Bulkstrom werden mit c_L bzw. c_G bezeichnet, die an der Grenzschicht mit c_{GL} bzw. c_{LG} . In der Kernströmung wird durch Mischungseffekte eine einheitliche Konzentration angenommen. Im Bereich der Grenzschicht ist das Strömungsprofil als laminar definiert. Es wird rein diffusiver Stofftransport angenommen, wodurch sich ein lineares Konzentrationsgefälle ergibt. Die Stoffstromdichte j durch die Grenzschichten kann somit mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben werden. Unter der Annahme, dass an den Phasengrenzen thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, können die Konzentrationen in diesen durch das Henry'sche Gesetz ausgedrückt werden [98]:

$$j = K_{\text{ges}} \cdot (c_L - c_L^*) = K_{\text{ges}} \cdot (c_L - c_{GL} \cdot \text{He}_{i,cc}) \quad (2.9)$$

Mit der Definition des Stofftransportkoeffizienten einer Phase k_i als Quotient der Diffusionskonstante D_i und der Dicke der Grenzschicht δ_i , ergibt sich der globale Stofftransportkoeffizient K_{ges} :

$$\frac{1}{K_{ges}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \cdot He_{i,cc}} \quad (2.10)$$

Der Stofftransport in der Gasphase ist in der Regel um Größenordnungen schneller als in der Flüssigphase. Der flüssigseitige Stofftransport ist demnach der limitierende Schritt. [10] Unter dieser Annahme reduziert sich Gleichung (2.10) zu:

$$K_{ges} = k_L \quad (2.11)$$

In biotechnologischen Prozessen wird die Transportrate auf die Phasengrenzfläche A und das Volumen der Flüssigkeit V_L bezogen. Somit ergibt sich der volumetrische Stoffübergangskoeffizient $k_{L,a}$:

$$\frac{dc_i}{dt} = k_L \cdot \frac{A}{V_L} \cdot (c_{i,L} - c_i^*) = k_{L,a} \cdot (c_{i,L} - c_i^*) \quad (2.12)$$

Der $k_{L,a}$ -Wert ist ein wichtiger Vergleichsparameter in der Bioreaktortechnik, da über ihn eine Aussage getroffen werden kann, wie gut die Mikroorganismen mit gasförmigen Substraten versorgt werden können.

2.6.1 Arten des Stofftransports in Photobioreaktoren

Die meisten kommerziell genutzten Photobioreaktoren werden blasenbegast. Plattenreaktoren und Säulenreaktoren haben einen Leistungseintrag von über $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (ca. $2000 \text{ MJ} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) um den Stofftransport und eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten. Dies entspricht etwa 50 % der in der Biomasse chemisch gebundenen Energie. [9] In open ponds oder raceway ponds findet der Stofftransport an der Oberfläche statt. Diese Systeme sind schon bei geringen Biomassekonzentrationen licht- und/oder stofftransportlimitiert. Der Energieeintrag ist mit ca. $200 \text{ MJ} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ um ein vielfaches geringer als bei Röhren oder Plattenreaktoren [99]. Eine Übersicht des Bereichs der $k_{L,a}$ -Werte etablierter Photobioreaktorsysteme gibt Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Übersicht der volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_{L,a}$ verschiedener Photobioreaktorsysteme

PBR-System	Röhren vertikal	Röhren geneigt/horizontal	Flachplatte	Airlift/ Blasensäule
$k_{L,a} [\text{s}^{-1}]$	0,004 - 0,006 ^{1,2}	0,014 - 0,02 ^{3,4,5}	0,002 - 0,006 ^{6,7}	0,017 - 0,047 ^{8,9}

¹ [76] ² [100] ³ [14] ⁴ [82] ⁵ [101] ⁶ [102] ⁷ [89] ⁸ [85] ⁹ [103]

PBR: Photobioreaktor, $k_{L,a}$: volumetrischer Stoffübergangskoeffizient

2.6.2 Stofftransportvorgänge in Membrankontaktern

Ein System, das bislang wenig Beachtung im Feld der Photobioreaktorentwicklung fand, ist die Membranbegasung über Kontaktern. Im Gegensatz zur konvektiven Begasung mit Blasen wird eine Kontaktfläche zwischen Flüssigphase und einer gasgefüllten Membran erzeugt. Der Stofftransport geschieht somit rein diffusiv. Dieses Verfahren bringt mehrere Vorteile mit sich. Zum einen werden die Mikroalgen keinem mechanischen Stress durch entstehende, aufsteigende oder an der Oberfläche platzende Blasen ausgesetzt und zum anderen fällt der Energieeintrag geringer aus [104]. Bisherige wissenschaftliche Veröffentlichungen, die die Nutzung von Membranverfahren in der Mikroalgenkultivierung behandeln,

beschränken sich zumeist auf die Fest-/Flüssigseparation oder Membranbegasungen mit Blasenbildung [105,106].

Bei der Auslegung von Membrankontaktoren ist darauf zu achten, dass die Phasentrennung durch eine geeignete transmembrane Druckdifferenz gewährleistet ist. Des Weiteren muss die Oberfläche der Membranen so gewählt werden, dass sie die Trenaufgabe erfüllt. Hohlfasermodule bieten sich hierfür an, da sie eine sehr großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bereitstellen.

Zur Beschreibung des Stofftransports in Hohlfasermodulen muss der Stoffstrom durch die Membran mit konvektiven Transportphänomenen im Kontaktor kombiniert werden. Zur Auslegung der Transportaufgabe kann das in der chemischen Verfahrenstechnik etablierte HTU/NTU-Prinzip verwendet werden. Nach diesem bestimmt sich die Kolonnenhöhe L aus dem Produkt der Anzahl an Übertragungseinheiten (NTU) und der Höhe der Übertragungseinheit (HTU). Unter der Annahme eines stationären Systems, axialer Strömung, Gegenstrombetrieb und einem stark verdünnten Stoffsystem kann nach Melin et al. [10] die allgemeine Transportgleichung hergeleitet werden:

$$L = \underbrace{\frac{\bar{u}_1}{K_{\text{ges},1} \cdot a}}_{\text{HTU}} \cdot \underbrace{\left[\frac{1}{1 - H_{12} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2}} \ln \left(\frac{c_{1\alpha} - H_{12} \cdot c_{2\omega}}{c_{1\omega} - H_{12} \cdot c_{2\alpha}} \right) \right]}_{\text{NTU}} \quad (2.13)$$

Mit dem Index 1 für die Abgeberphase, Index 2 für die Aufnehmerphase, Index α für eintretende Stoffströme und Index ω für austretende Stoffströme.

Der Stoffdurchgang in einem Membransystem basiert auf dem oben beschriebenen Zweifilmmodell und ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

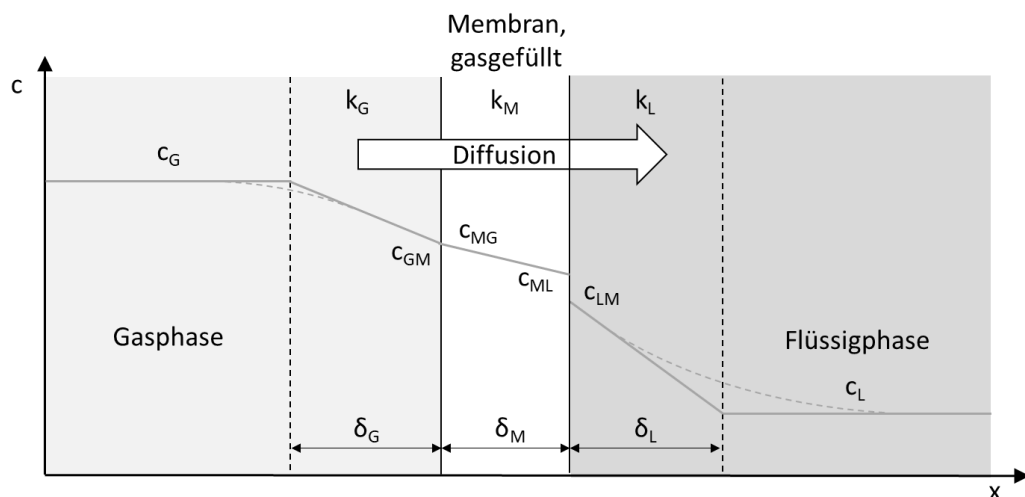


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Stofftransports in Membrankontaktoren [10]

Verwendete Abkürzungen: c : Konzentration, k : Stofftransportkoeffizient, δ : Grenzschichtdicke, Index G: Gasphase, Index M: Membran, Index L: Flüssigphase, Index LM: flüssigseitig an Grenzschicht Membran/Flüssig, Index ML: membranseitig an Grenzschicht Membran/Flüssig, Index GM: gasseitig an Grenzschicht Membran/Gas, Index MG: membranseitig an Grenzschicht Membran/Gas

Es wird angenommen, dass die Membran vollständig mit der Gasphase geflutet ist. Somit ergibt sich Gleichung (2.14) für den gasseitigen Gesamttransportwiderstand K_{ges} .

$$\frac{1}{K_{\text{ges}}} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_M} + \frac{H_{ML}}{k_L} \quad (2.14)$$

Die einzelnen Transportwiderstände können über empirische Modelle hergeleitet werden. Die Genauigkeit dieser Modelle wird maßgeblich von den hydrodynamischen Bedingungen beeinflusst und sollte nur als Abschätzung dienen. Alle Modelle bauen auf der in Gleichung (2.15) dargestellten Kennzahlbeziehung zwischen Sherwood-, Reynolds- und Schmidt-Zahl sowie den geometrischen Verhältnissen auf.

$$\text{Sh} = \text{Re}^\alpha \cdot \text{Sc}^\beta \cdot f(\text{Geometrie}) \quad \text{mit} \quad \text{Sh} = \frac{k \cdot d}{D} \quad (2.15)$$

2.7 Numerische Strömungsmechanik

Das Ziel der numerischen Strömungsmechanik ist die approximative Lösung strömungsmechanischer Probleme durch numerische Methoden. Das umfangreichste, aber auch rechenintensivste, Modell sind die Navier-Stokes-Gleichungen, die im Wesentlichen in Bilanzgleichungen für die Masse, den Impuls und die Energie unterteilt werden können. Mit diesem System nicht linearer partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung können neben Turbulenzen auch Probleme der fluiddynamischen Grenzschicht gelöst werden. [107]

Die Kontinuitätsgleichung der Massenerhaltung eines kompressiblen Fluids definiert sich in der differentiellen Form bzw. unter Berücksichtigung des Gradientenoperator $\vec{\nabla}$ zu:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot \mathbf{u})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot \mathbf{v})}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot \mathbf{w})}{\partial z} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{v}) = 0 \quad (2.16)$$

Hierbei ist ρ die Dichte und \vec{v} das Geschwindigkeitsfeld. Die Gleichung vereinfacht sich für ein stationäre inkompressible Strömung mit $\rho = \text{konst.}$ zu

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.17)$$

Die Impulsgleichungen für inkompressible Strömungen und newtonsche Medien lassen sich gemäß der Vektoranalysis wie folgt zusammenfassen:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = \rho \cdot \vec{g} - \nabla p + \eta \cdot \Delta \vec{v} \quad (2.18)$$

Hierbei gelten die Vereinfachungen: ∇p für den Druckgradienten (2.19), $(\vec{v} \cdot \nabla)$ für das Skalarprodukt aus Nabla-Operator und Geschwindigkeitsfeld (2.20) und $\Delta \vec{v}$ für den auf \vec{v} angewandten Laplace-Operator (2.21)

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial x}, \frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial p}{\partial z} \right)^T \quad (2.19)$$

$$\vec{v} \cdot \nabla = \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{w} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.20)$$

$$\Delta \bar{v} = \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial z^2} \quad (2.21)$$

Materialparameter und die Temperatur werden als konstant angenommen. [108,109]

2.7.1 Das Standard k-ε-Turbulenzmodell

Turbulente Strömungen lassen sich direkt numerisch simulieren. Dies erfordert ein sehr feines Rechengitter, dass selbst kleinste Wirbel mathematisch beschreiben kann. Dieses Verfahren ist sehr rechenaufwändig. Eine weitere Methode stellt die LES (Large Eddy Simulation) dar. Hier werden nur große Wirbelstrukturen berechnet. Wirbel kleiner den Netzelementen werden nicht mathematisch aufgelöst. Ein drittes Verfahren ist die Reynolds-Mittelung (Reynolds-Averaged-Navier-Stokes, RANS). Im Gegensatz zu laminaren Strömungen mit einer geordneten Struktur sind turbulente Strömungen stochastisch schwankender Struktur. Mit einer Reynolds-Zerlegung kann auch turbulenten Strömungen eine Struktur gegeben werden:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (2.22)$$

Der Transportgröße ϕ wird zerlegt in einen Mittelwert $\bar{\phi}$ und eine stochastische Fluktuation ϕ' . Wird diese Annahme auf die Navier-Stokes-Gleichungen angewandt, ergeben sich RANS mit dem zusätzlichen Reynold'schen Spannungstensor $-\tau_{ij}$. [110]

$$-\tau_{ij} = \overline{\rho u'_i u'_j} = \rho \begin{pmatrix} \overline{u'_1 u'_1} & \overline{u'_1 u'_2} & \overline{u'_1 u'_3} \\ \overline{u'_2 u'_1} & \overline{u'_2 u'_2} & \overline{u'_2 u'_3} \\ \overline{u'_3 u'_1} & \overline{u'_3 u'_2} & \overline{u'_3 u'_3} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Mit den zusätzlichen Variablen $\overline{\rho u'_i u'_j}$ ist das Gleichungssystem nicht mehr geschlossen. Zur Lösung wird ein Turbulenzmodell benötigt, welches die Reynolds-Spannungen mit den bekannten mittleren Strömungsgrößen korreliert. In CFD-Simulationen hat sich das Standard-k-ε-Modell etabliert. Es definiert sich als Zwei-Gleichungsmodell und beruht auf der Berechnung der Dissipationsrate $\varepsilon = \overline{v(\partial u'_i / \partial x_k)(\partial u'_i / \partial x_k)}$ und der turbulenten kinetischen Energie k.

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = C_\eta \rho \eta_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}'_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (2.24)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} - C_\eta \rho \eta_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}'_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (2.25)$$

Für die unbekanntenen Koeffizienten in den Gleichungen (2.24) und (2.25) sind in der Literatur Angaben für Strömungsfelder mit guter Übereinstimmung zu Messungen vorhanden: $C_\eta = 0,09$; $C_{\varepsilon 1} = 1,44$; $C_{\varepsilon 2} = 1,92$; $\sigma_\varepsilon = 1,3$ und $\sigma_k = 1$. [107,110]

2.7.2 Randbedingungen eines Strömungsmodells

Am Rand des zu lösenden Bilanzraums sind Randbedingungen notwendig, um das lineare Gleichungssystem zu vervollständigen. Typische Randflächen sind Wände, Symmetrieebenen sowie Zu- und Abläufe. Die Zuweisung eines konstanten Wertes an einer Randfläche wird als Dirichlet-Randbedingung bezeichnet. Beispiele hierfür sind Ein- und Austrittsgeschwindigkeiten und Haftbedingungen an den Wandflächen. Hat die Variable einen Gradienten wird sie als Neumann-Randbedingung bezeichnet. Der Druck an Randflächen wird als Gradient angegeben, bei Zu- und Abläufen kann er als fester Wert vorgegeben werden. Die Zuweisung der Bedingungen folgt mathematischen und physikalischen Richtlinien. Ist das Gleichungssystem überbestimmt, kann es nicht mehr gelöst werden. An Wandflächen gilt bei normal viskosen Fluiden die Haftbedingung, die einem Fluid mit direktem Wandkontakt den Geschwindigkeitswert von Null zuweist. Zur Reduktion des Rechenraums und der dafür nötigen Rechenleistung, werden Symmetrieebenen genutzt. Die dort gesetzte Neumann-Bedingung bestimmt, dass die Gradienten aller Variablen normal zur Ebene gleich null sind. [111]

2.7.3 Diskretisierung des Bilanzraums eines Strömungsmodells

Die Lösung der meisten Gleichungssysteme ist analytisch nicht möglich, sondern muss numerisch erfolgen. Hierzu ist eine Diskretisierung des Bilanzgebietes nötig, also eine Überführung des kontinuierlichen Systems in ein diskontinuierliches. Die Strömungsvariablen sind dann nur noch an den Gitterpunkten der diskreten Zellen zu berechnen. Methoden zur Diskretisierung sind u. a. die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Volumen-Methode (FVM) und die Finite-Elemente-Methode (FEM).

Die Finite-Elemente-Methode stellt, durch die Erzeugung von strukturierten oder unstrukturierten Netzen, eine relativ flexible Diskretisierungsmethode dar. Die Methode kann auf jede geometrische Form angewendet werden, somit können auch Kurven, durch die Verwendung dreieckiger Elemente, relativ genau aufgelöst werden. Die Genauigkeit der numerischen Berechnung ist abhängig von der Anzahl der Knoten, bzw. der Feinheit des Rechengitters. [111]

2.7.4 Fehler in der Numerik

Numerische Lösungen der Grundgleichungen des Strömungsproblems stellen eine iterative Annäherung an die exakte Lösung dar. Der gesamte Prozess der numerischen Lösung ist hierbei kritisch zu betrachten. Ein komplexes Problem wird auf ein semi-empirisches Modell reduziert, wie z.B. die Approximation der Turbulenz auf die gemittelte Strömung. Bei der Diskretisierung werden Differentialgleichungen zu Differenzgleichungen vereinfacht. Die Schritte der Iteration und die letztendliche Konvergenz der Lösung tragen ebenfalls einen Großteil zur Genauigkeit der Lösung bei. [108]

3 Materialien und Methoden

3.1 Photobioreaktoren

In dieser Arbeit wurde mit drei 1 L Laborreaktoren in Plattenbauweise (MIDI-Plattenreaktoren), einem 38 L Freiland Tütenreaktor aus PE (Polyethylen) (FP-PE-Reaktor), einem Plattenreaktor aus PMMA (Polymethylmethacrylat) mit 1 m Höhe (FP1000-Reaktor), vier Plattenreaktoren aus PMMA mit 0,5 m Höhe (FP500-Reaktor) und einem Horizontalreaktor mit einer zickzack-förmigen Oberfläche (Zick-Zack-Reaktor) gearbeitet.

3.1.1 MIDI-Plattenreaktoren

MIDI-Plattenreaktoren sind einseitig beleuchtete Laborreaktoren mit den Maßen 140 x 100 x 20 mm (B x H x T) und einem Arbeitsvolumen von 1 L. Sie sind gefertigt aus zwei Scheiben Borosilikatglas, die mit Seitenteilen aus Edelstahl verklebt sind. Decken- und Bodenplatte sind mit Senkkopfschrauben mit den Seitenteilen verschraubt und verpressen eine in einer Nut gelagerten Flachdichtung aus PDMS (Polydimethylsiloxan) mit dem Korpus. In der Bodenplatte ist unterhalb der Dichtung eine gesinterte PTFE (Polytetrafluorethylen)-Membran (THOMAPOR-PTFE-Sinterelemente, Reichelt Chemietechnik, Heidelberg, Deutschland) mit einem mittleren Porendurchmesser von 1 μm gelagert. In der Bodenplatte befindet sich ein Luer-Lock-Anschluss zur Verbindung mit der Begasung. In der Deckenplatte sind vier Gewinde zum Anschluss von Sonden und fünf Gewinde zum Anschluss der restlichen Peripherie mit weiblichen Luer-Gewinden vorgesehen.

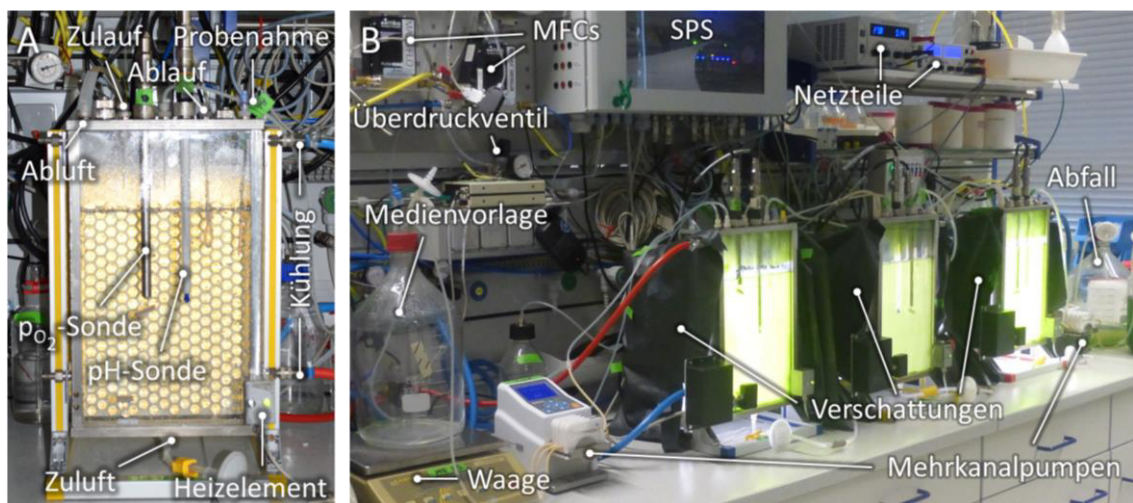


Abbildung 3.1: A: MIDI-Plattenreaktor befüllt mit installierter pH- und pO₂-Sonde und angeschlossener Temperierung; B: drei MIDI-Plattenreaktoren mit aufgedeckter Verschattung im Luminostat-Betrieb; MFC: Massendurchflussregler, SPS: speicherprogrammierbare Steuerung

Jeder MIDI-Plattenreaktor wurde mit einer pH-Sonde (Polylite Plus Arc 225, Hamilton, Reno, USA) und einer optischen pO₂-Sonde (Visiform DO Arc 225, Hamilton Company, Reno, USA) bestückt. Der pH-Wert wurde über eine PI-geregelte Zugabe von 0,1 M NaOH (Natriumhydroxid) stabil gehalten. Das sterile Stellmittel wurde per Überdruck und einem Membranventil als Stellglied hinzugegeben. Zur Temperierung des Reaktors konnte eines der Seitenteile über ein elektrisch schaltbares Membranventil mit Kühlwasser durchströmt und über ein integriertes Heizelement erhitzt werden. Die Temperierung wurde über einen in

das Prozessleitsystem BioProCon (Eigenentwicklung KIT-IBLT-BVT, Karlsruhe, basierend auf LabView, National Instruments, Austin, USA) integrierten PI-Regler über eine speicherprogrammierbare Steuerung geregelt (Simatic S7, Siemens, München, Deutschland). Regelgröße war der von der pH-Sonde übertragene Temperaturwert. Beleuchtet wurden die Reaktoren durch ein im Abstand von 0,25 m angebrachtes, parallel ausgerichtetes LED-Modul (Eigenentwicklung KIT-IBLT-BVT, Karlsruhe, LEDs: Nichia NS6L083B, Anan, Japan) mit Kollimatoren (Abstrahlwinkel 6°, IMM Photonics GmbH, Unterschleißheim, Deutschland). Die LED-Module wurden mit einem regelbaren Netzteil (Elektro-Automatik EA-PS 2342-10 B und EA-PS 3032-05 B, Viersen, Deutschland) mit Spannung versorgt. Der Reaktor wurde kontinuierlich als Luminostat betrieben. Dies ermöglichte eine an eines der Seitenteile angebrachte Transmissionsmessung. Gemessen wurde das von der Beleuchtungseinheit durch den Reaktor transmittierte PAR-Signal und ein von einer IR-LED im Bereich 950 nm emittiertes Signal. Das IR-Signal wurde als Regelgröße herangezogen. Die mit dem Zulauf der Reaktoren verbundene Mehrkanal-Peristaltikpumpe wurde mit der Pumprate als Stellgröße betrieben. Die Regelparameter $K_P = 1,07 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{I}_{\text{hv}}^{-1}$ und $T_I = 225 \text{ min}^{-1}$, berechnet nach Chien-Hrones-Reswick, wurden von vorrausgehenden Versuchen übernommen [112]. Der Ablauf des Reaktors ist auf einer dem Arbeitsvolumen entsprechenden Höhe im Reaktor angebracht, um den Flüssigkeitsstand stabil zu halten. Die Pumprate der Ablauf-Pumpe entsprach 1,3x der Pumprate der Zulauf-Pumpe. Das Gewicht der Medien wurde kontinuierlich über Waagen (FCB 30K1, Kern, Balingen, Deutschland; PT6, Sartorius, Göttingen, Deutschland) aufgezeichnet. Der Abgasstrom war mit einem Abgasanalysator verbunden. Über ein in der Deckenplatte befindliches Rückschlagventil konnten steril Proben genommen werden. Für die Begasung der Algensuspension wurde vor jedem Versuch die Massendurchflussregler (MFC; MassFlo 179C, MKS Instruments, Massachusetts, USA) kalibriert. Die MFCs waren über einen Druckminderer mit der Gasversorgung des Labors verbunden. Um einen kritischen Überdruck im Reaktor auszuschließen wurde noch vor der Gasbefeuchtung ein Überdruckventil angebracht und auf ein Maximum von 0,2 bar eingestellt. Zwischen Gasbefeuchtung und Reaktor wurde ein Sterilfilter installiert. Ein R&I-Fließschema des Systems ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

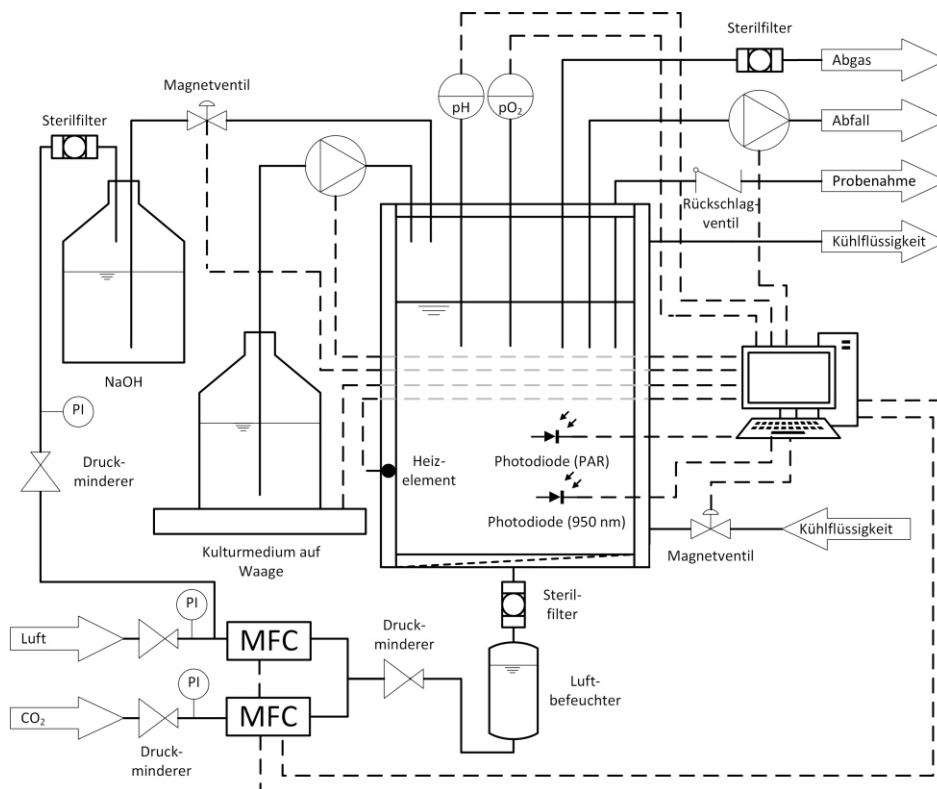


Abbildung 3.2: R&I-Fließschema eines MIDI-Plattenreaktors im Luminostat-Betrieb

Vor jeder Kultivierung wurde der Reaktor von der Peripherie ausschließlich Sterilfilter, pH- und pO_2 -Sensoren getrennt und die Luer-Anschlüsse mit einem Combi-Stopper (B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) verschlossen. Der Reaktor wurde bei 121 °C für 20 min autoklaviert (Laboklav ECO, SHP Steriltechnik AG, Detzel Schloß, Deutschland). Die Peripherie wurde unter Ethanol und Flamme angeschlossen.

3.1.2 FP500-Plattenreaktoren

FP500-Plattenreaktoren sind für den Außenbereich konzipierte Reaktoren mit den Innenmaßen 1000 x 500 x 10 mm (B x H x T). Die Reaktoren wurden selbst gefertigt aus PMMA (Polymethylmethacrylat)-Platten und Leisten und verklebt mit speziellem PMMA-Klebstoff (Acrifix IR1092, Evonik Industries, Essen, Deutschland). Die Reaktoren wurden auf beiden Seiten von Zäunen fixiert, um eine übermäßige Ausdehnung im Betrieb zu verhindern. Es ergab sich ein Arbeitsvolumen von 8,5 L bei einer Füllhöhe von 0,45 m, was einer mittleren Tiefe von 0,0189 m entspricht. Vor der Installation des Reaktors wurde ein Perlschlauch im Reaktor auf dessen Boden fixiert. Dieser soll die Gasversorgung und Durchmischung der Algensuspension sicherstellen. Der Deckel des Reaktors wurde aus einem zu einem U-Profil gebogenen Edelstahlblech gefertigt. In diesen Deckel waren die Bohrungen für die Sonden und Stellmittelgabe untergebracht. Eine Kühlschlange aus Edelstahl, wie in Abbildung 3.4 ersichtlich, war fest mit dem Deckel verschraubt und über ein Magnetventil mit dem Kühlkreislauf der Außenanlage verbunden.

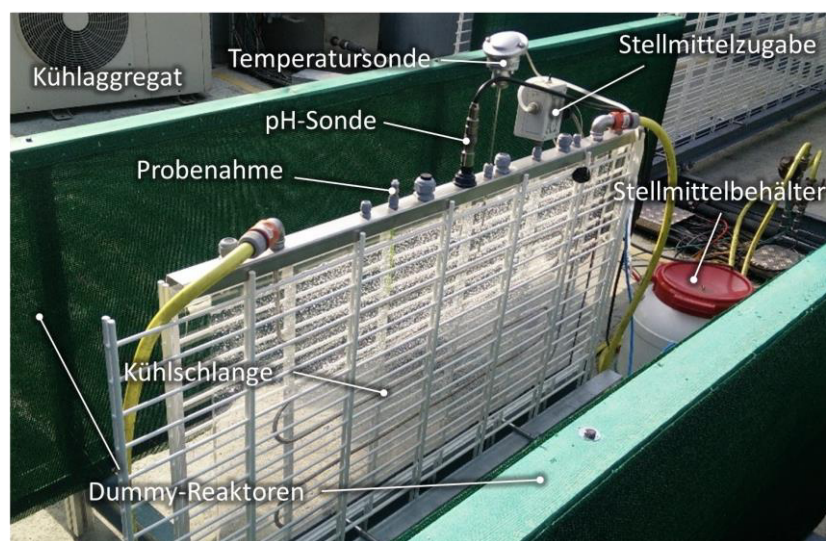


Abbildung 3.3: FP500-Plattenreaktor im Betrieb mit installierter pH-Sonde, Temperatursonde und Stellmittelzugabe sowie integrierter Kühlung

Die Temperaturregelung geschah analog zu Kapitel 3.1.1. Der pH-Wert wurde bis zum Equilibrium bei 7,5 mit der Zugabe von 4 M NaOH geregelt. Nach der Sättigung mit CO_2 und vor der Inokulation der Algen wurde auf 2,5 % (v/v) Ammoniaklösung umgestellt. Während der Kultivierung wurde eine pH-Regelung mit zwei Stellgliedern, einer Kombination aus Ammoniaklösung und der Variation des CO_2 -Wertes, verwendet. Der CO_2 -Anteil wurde zwischen 0,5 – 5 % variiert. Für die Begasung der Algensuspension wurden vor jedem Versuch die MFCs (MassFlo 179C, MKS Instruments, Massachusetts, USA) kalibriert. Die MFCs waren über einen Druckminderer mit der Gasversorgung der Außenanlage verbunden. Nach den MFCs wurde ein Druckbegrenzer und eine Gasbefeuchterflasche installiert.

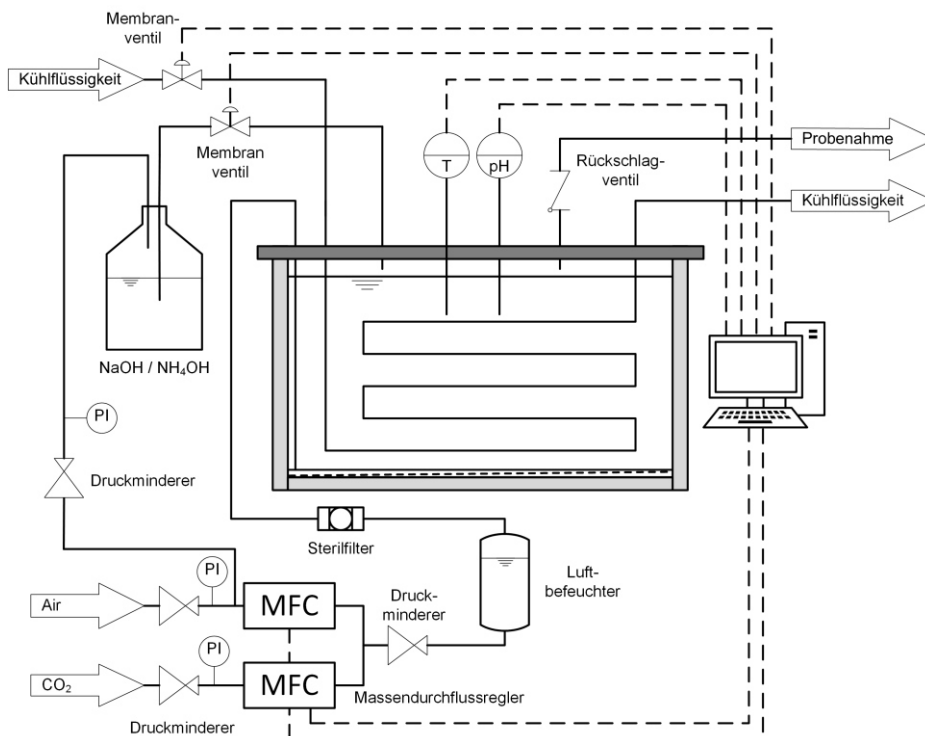


Abbildung 3.4: R&I-Fließschema FP500/FP1000/FP-PE-Plattenreaktor im Batch-Betrieb

3.1.3 FP-PE-Plattenreaktor

Die FP-PE-Plattenreaktoren sind den FP500-Plattenreaktoren bauähnlich. Statt einer geklebten Konstruktion aus PMMA wurden Tüten aus PE mit den Innenmaßen 1000 x 1000 (B x H in mm) thermisch verschweißt. Die Tüten wurden in einer zu Abbildung 3.3 baugleichen Konstruktion aus Zäunen fixiert und mit einem zu einem U-Profil gebogenen Edelstahlblech verschlossen. Aus dem Füllvolumen von 38 L ergab sich eine mittlere Tiefe von 0,038 m. Die PE-Folie wölbte sich infolge des hydrostatischen Drucks zum Boden des Reaktors weiter aus, was zu einer inhomogenen Schichtdicke führte. Die Installation und der Betrieb des Reaktors verliefen analog zu den FP500-Plattenreaktoren.

3.1.4 Zick-Zack-Reaktor

Der horizontal aufgebaute Zick-Zack-Reaktor besteht aus einem zickzack-förmigen Kultivierungsraum mit den Außenmaßen 1900 x 108 x 525 (B x H x T in mm). Der Deckel des Reaktors ist aus verklebtem PMMA gefertigt. Der Boden bestand ebenfalls aus PMMA mit in Nuten durch Silikon fixierten Edelstahlzacken. Diese Zacken bildeten mit den Zacken des Deckels einen zickzack-förmigen Strömungskanal. Der Aufbau des Reaktors und der Querschnitt mit Dimensionierung des Strömungskanals sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

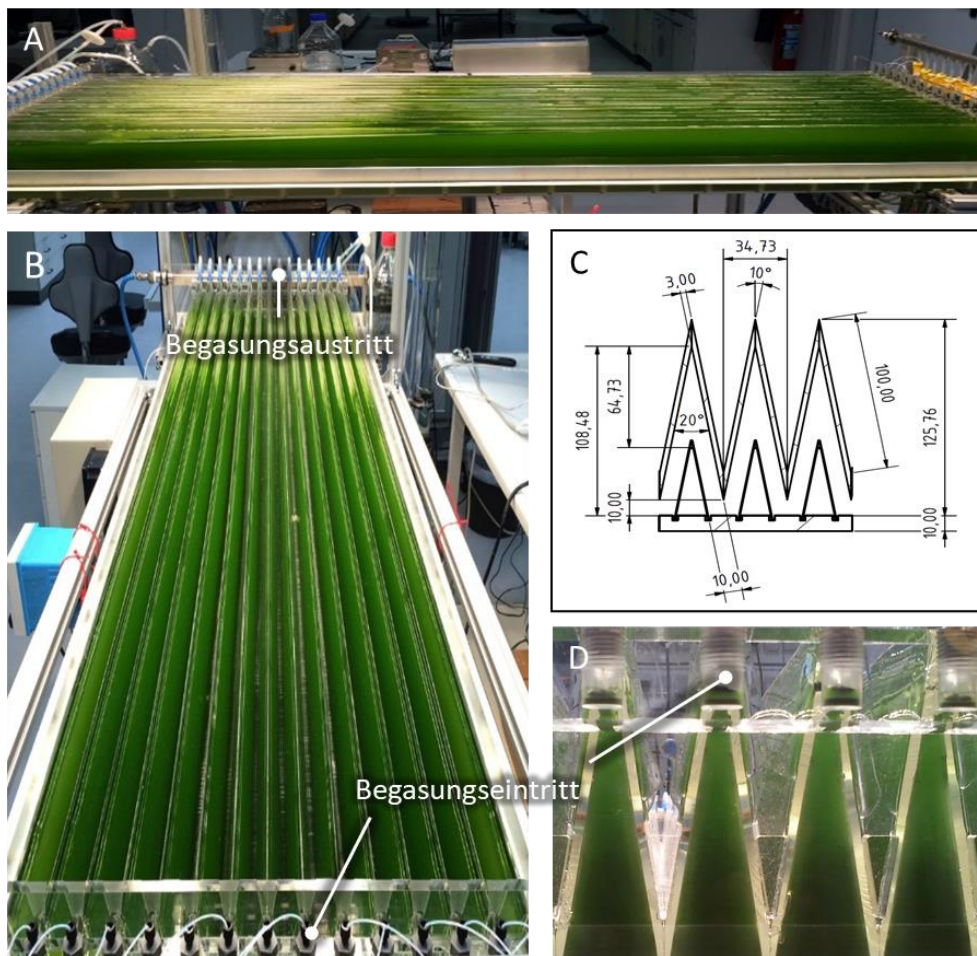


Abbildung 3.5: Zick-Zack-Reaktor A: seitliche Ansicht mit ersichtlicher Neigung der Algensuspension; B: Frontalansicht C: Dimensionierung der Zacken des Kultivierungsraums; D: Ansicht der Zacken mit Begasungseintritt

3.1.4.1 Zick-Zack-Reaktor - Version 1

Die Edelstahlzacken wurden im Gegenstrombetrieb mit Kühlwasser durchströmt. Dieses wurde mit einer Umwälzpumpe (UPS 25-40, Grundfos, Bjerringbro, Dänemark) und über einen Plattenwärmeübertrager und ein pneumatisch betätigtes Schrägsitzventil (514, Gemü, Ingelfingen, Deutschland) über das Kühlnetz des Gebäudes gekühlt. Zur Überwachung und Bilanzierung der Kühltemperatur waren vor und nach dem Wärmetauscher PT100-Widerstandsthermometer in den Kühlwasserstrom eingebracht. Der aus dem Reaktor austretende Abgasstrom wurde in einen extraktiven Gasanalysator (Sidor, Sick AG, Waldkirch, Deutschland) geleitet. Geregelt wurde der Abgasstrom über zwei Massendurchflussregler (MassFlo 179C, MKS Instruments, Massachusetts, USA), die vor jeder Kultivierung mit einem Durchflussmesser (Gilibrator II, Sensidyne LP, St. Petersburg, USA) kalibriert wurden. Der Bioreaktor war mit einer PT100-Temperatursonde, einer pCO₂-Sonde (InPro 5000 CO₂ Sensor, Mettler Toledo, USA), einer pH-Sonde (Easyferm Plus Arc 120, Hamilton, UK) und einer pO₂-Sonde (Visiferm Do 120, Hamilton, UK) vor der Zentrifugalpumpe (Red Dragon 3 50, Royal Exklusiv, Köln, Deutschland) und einem magnetisch-induktiven-Durchflussmesser (VMZ153, SIKA Dr. Siebert & Kühn GmbH & Co. KG, Kaufungen, Deutschland) bestückt. Die Stellmittelgabe war PI-geregt mit 4 M NaOH und einer Peristaltikpumpe als Stellglied. Die Gasversorgung wurde im Ursprungszustand über die Oberfläche im Gegenstrombetrieb gewährleistet. Ein R&I-Fließschema des Zick-Zack-Reaktors im Ausgangszustand ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

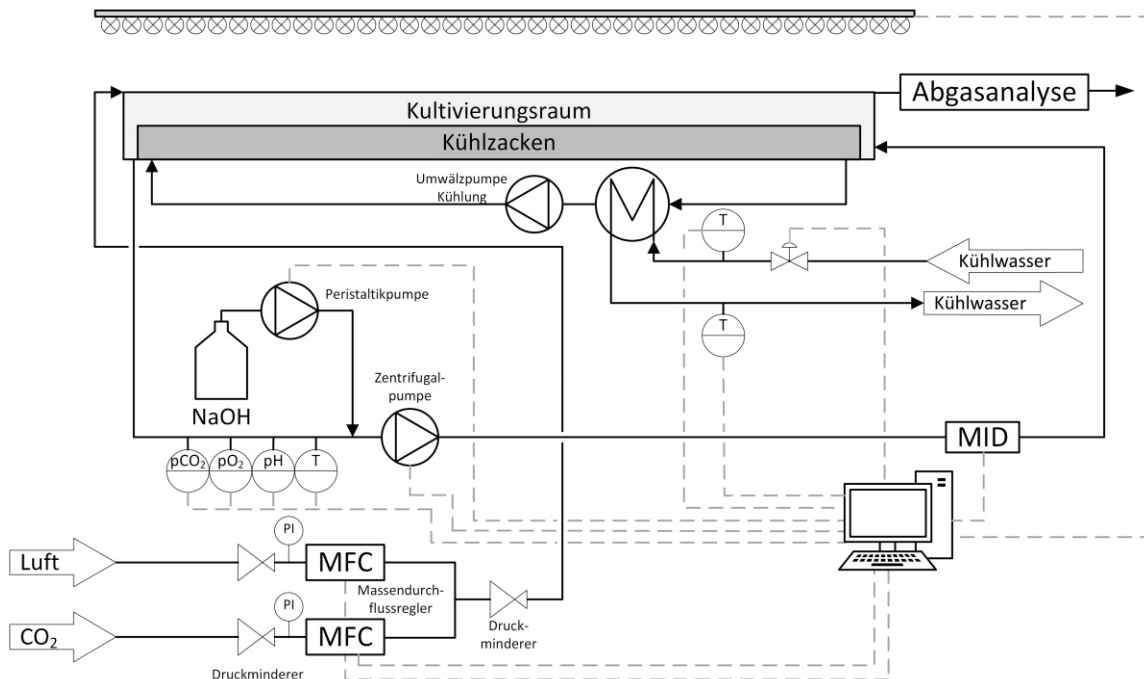


Abbildung 3.6: R&I-Fließschema des Zick-Zack-Reaktors - Version 1 mit Oberflächenbegasung im Gegenstrombetrieb

3.1.4.2 Zick-Zack-Reaktor – Version 2

Zur Validierung der Stofftransportleistung der berechneten Membrankontakoren wurde der Reaktor mit einem Bypass und einer Pumpe (Verder 2032, Verder NV, Antwerpen, Belgien) erweitert. Der Reaktor und die Pumpe wurden entsprechend Abbildung 3.7 zwischen der Messstrecke und der Umwälzpumpe installiert.

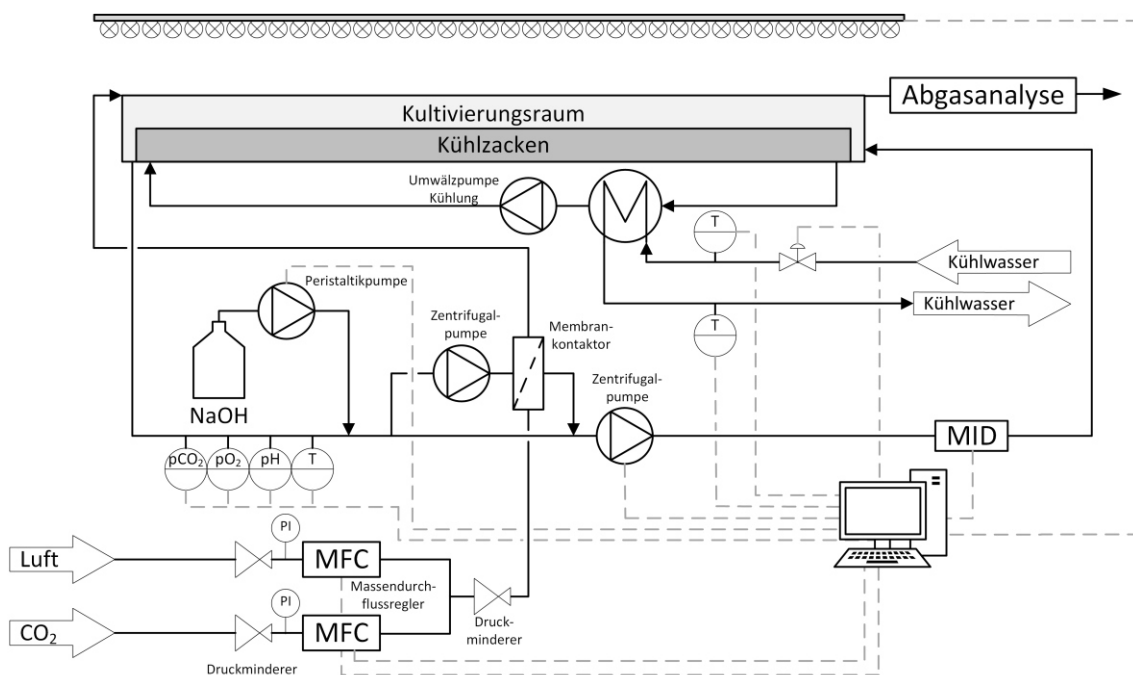


Abbildung 3.7: R&I-Fließschema des Zick-Zack-Reaktor - Version 2 mit Membranbegasung im Bypass und Oberflächenbegasung im Gegenstrombetrieb

3.1.4.3 Zick-Zack-Reaktor - Version 3

Nach der Evaluierung des Ursprungssystems wurde der Reaktor mit einer neuen Pumpe bestückt, die die Algenkultur scherärmer und über einen größeren Volumenstrombereich umwälzen sollte. Des Weiteren wurde die Begasung, entsprechend Kapitel 3.4.11, neu ausgelegt und der Reaktor mit vier baugleichen Membrankontaktoren (Hilite 7000 LT, Xenios AG, Deutschland) (Abbildung 3.8 links) ausgestattet. Sie wurden parallel auf der Druckseite der Drehkolbenpumpe (Kreiskolbenpumpe AL 120-021-8, Allflow Pumpen GmbH, Hille, Deutschland) installiert (Abbildung 3.8 rechts).

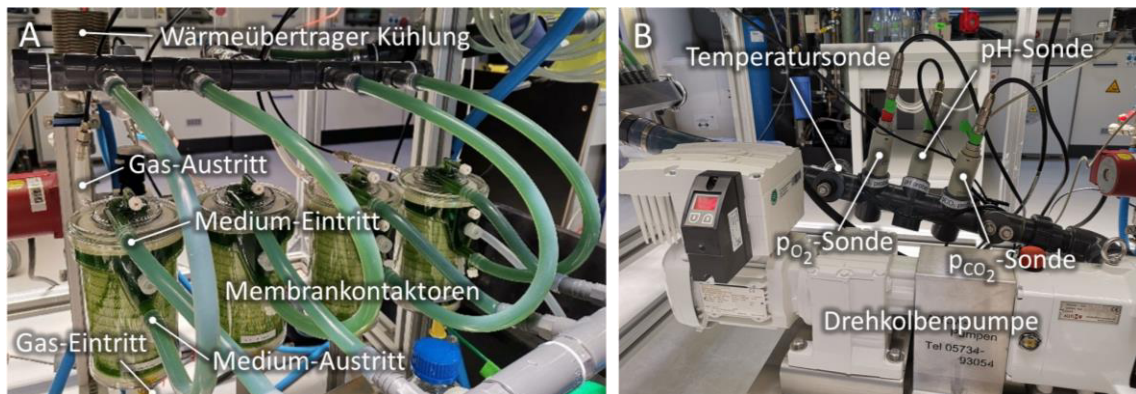


Abbildung 3.8: Detailaufnahmen der Begasungseinheit und Messstrecke des Zick-Zack-Reaktors - Version 3
 A: Vier Membrankontaktoren (Hilite 7000 LT) in Parallelschaltung; B: Drehkolbenpumpe im Vordergrund, Messstrecke mit $p\text{CO}_2$ -Sonde, $p\text{O}_2$ -Sonde, pH-Sonde und Temperatursonde im Hintergrund

Nach den MFCs wurde die Membrankontaktoren gassetig ebenfalls parallel verschaltet. Der Gasstrom wurde nach den Kontaktern in die Zacken des Kultivierungsraums geleitet und fungierte dort als zusätzliche Oberflächenbegasung.

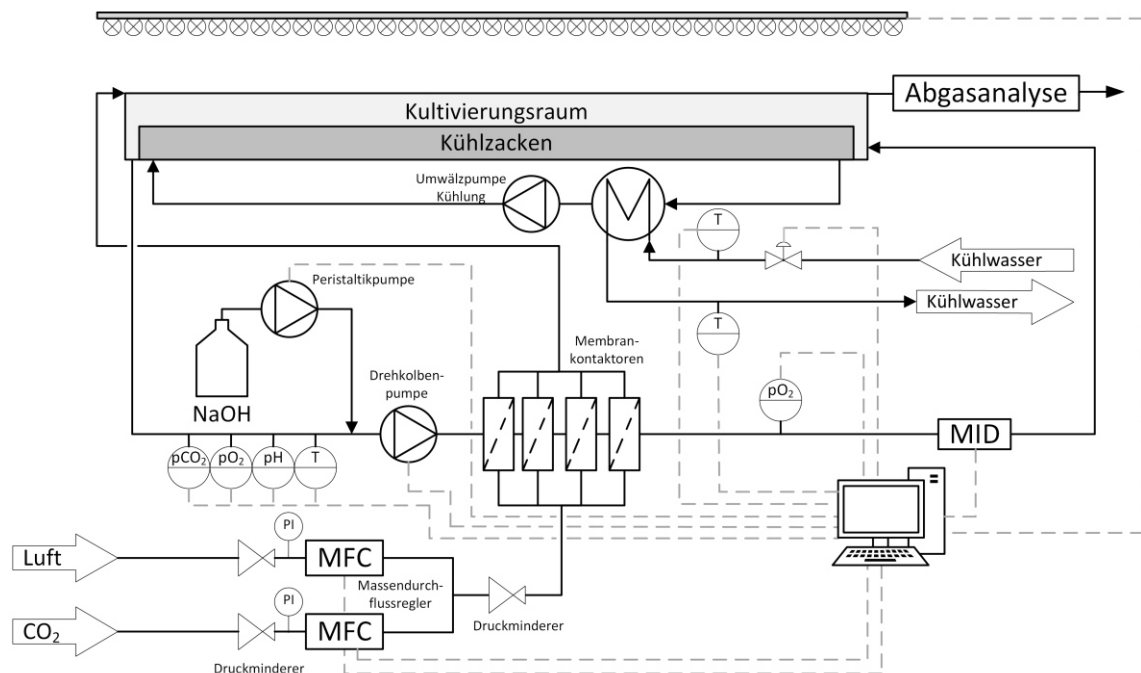


Abbildung 3.9: R&I-Fließschema Zick-Zack-Reaktor - Version 3 mit Membranbegasung über 4 Kontaktoren und Oberflächenbegasung im Gegenstrombetrieb

Für die Beleuchtung des Reaktors war ein mit 348 LED-Birnen (MASTER LEDspot PAR, Philips, Niederlande) bestücktes Panel mit einer Fläche von 1,2 m² parallel zur Reaktoroberfläche im Abstand von 0,5 m angebracht. Mit dieser Beleuchtung konnte eine nahezu homogene Beleuchtung mit einer maximalen PFD von 1590 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht werden. Die Verteilung der PFD über die Reaktoroberfläche und das Spektrum der Panels finden sich in Anhang A2.3 und A2.1.4.

3.2 Mikroalgenkultur

3.2.1 Mikroalge und Kulturmedien

Chlorella vulgaris SAG 211-12 wurde aus der Sammlung von Algenkulturen (SAG, Universität Göttingen, Deutschland) bezogen. Basierend auf Gorman und Levine (1965) und Hutner [2,3] wurde ein konzentriertes TRIS-Acetat-Phosphat-Medium (TAP-Medium) ohne Acetat (TP-Medium) verwendet. Für die Vorkultur wurde TP-Medium und für die Hauptkultur TP-Medium ohne TRIS (P-Medium), entsprechend Tabelle 3.1, verwendet. Die genutzten Chemikalien waren analytischer Qualität (p.a.) und wurden von Carl Roth GmbH + Co. KG (Karlsruhe, Deutschland) oder VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland) bezogen. Eine Zugabe von 3,15 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TRIS war zur Stabilisierung des pH-Werts bei der Vorkulturführung nötig. TP- und P-Medium ist nach dem Redfield-Verhältnis von $\text{C}_{106}\text{H}_{260}\text{O}_{106}\text{N}_{16}\text{P}$ ausreichend um 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Algenbiomasse unlimitiert zu erzeugen [113].

Tabelle 3.1: Ausgangszusammensetzung P-Medium (modifiziertes TRIS-Acetat-Phosphat-Medium)

Komponenten	Konzentration [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
Phosphatlösung	
K_2HPO_4	0,108
KH_2PO_4	0,054
Makronährstoffe	
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05
NH_4Cl	0,375
Hutner's Trace	
$\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05
H_3BO_3	0,0114
$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,022
$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0051
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,005
$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0016
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0016
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0011

3.2.2 Stammhaltung und Vorkulturführung

C. vulgaris wurde in einem Schrägagarröhrchen bei 21 °C und einer PFD von 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ auf einem LED-Modul gelagert. Zur Vorkulturführung wurden zweiwöchentlich zwei 500 mL Erlenmeyerkolben mit Zellulosestopfen autoklaviert und unter der Sterilwerkbank (Thermo Scientific™ Safe 2020, Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Deutschland) mit je 250 mL sterilem Medium befüllt. Die befüllten Kolben wurden zur Temperierung bei 25 °C in einen Kühlbrutschrank gelagert und nach Erreichen der Temperatur mit 5 mL einer monoseptischen Vorkultur inokuliert. Die Kolben wurden bei 25 °C und 100 rpm auf einem

Rotationsschüttler (KS 501 digital, IKA Werke GmbH, Staufen, Deutschland) mit einer warm-weißen separat steuerbaren LED-Beleuchtung (MS6L083AT, Nichia, Japan) von unten bei $190 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ kultiviert.

3.2.3 Vorkulturführung Zick-Zack-Reaktor und FP500-Plattenreaktor

Für die Vorkultur wurden zwei begaste 1 L Erlenmeyer-Kolben mit je 500 mL TP-Medium genutzt. Vor der Inokulation wurde das Medium mit CO_2 angereicherter Luft (5 % CO_2 , 0,25 vvm) gesättigt. Ein 2 %-iges (v/v) Inokulum wurde von einem unbegasten Kolben der Stammhaltung auf die vorbereiteten begasten Kolben mit einer serologischen Pipette überführt. Die Kulturen wurden entsprechend Kapitel 3.2.2 inkubiert. Die PFD wurde über das Prozessleitsystem in 12 h Schritten von $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ von 100 auf $400 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ erhöht.

3.2.4 Hauptkulturführung MIDI-Plattenreaktor

Die steril autoklavierten Reaktoren wurden entsprechend Kapitel 3.1.1 vorbereitet. Für jeden MIDI-Plattenreaktor wurde eine Olivenflasche steril mit zuvor autoklaviertem 2,5-fach konzentriertem P-Medium befüllt. Die Flasche wurde unter Ethanol über einen Luer-Anschluss an den PBR angeschlossen und das Medium in den Reaktor gefüllt. Der PBR wurde mit 0,4 vvm Luft angereichert mit 5 % CO_2 begast. Nach der Sättigung mit CO_2 wurde direkt aus den unbegasten 500 mL Erlenmeyer-Kolben der Vorkultur mit $\text{OD}_{750} = 0,1$ inokuliert. Eine 10 L Schott-flasche wurde leer autoklaviert und aus zehn mit 2,5-fach P-Medium gefüllten 1 L Schott-Flaschen steril befüllt. Die 10 L Flasche wurde über im Deckel fixierten Schläuchen über die Mehrkanalpumpe unter Ethanol mit dem Bioreaktor verbunden, auf die zugehörige Waage gestellt und diese tariert. Eine leer autoklavierte 10 L Schott-Flasche wurde unter Ethanol mit dem Ablauf des PBR verbunden und der Schlauch in die Ablauf-Pumpe eingespannt.

3.2.5 Hauptkulturführung Freiland-Plattenreaktoren (FP-PE, FP500, FP1000)

Die FP500-Plattenreaktoren wurden entsprechend Kapitel 3.1.2 vorbereitet. Der PBR wurde mit 8,5 L 5-fach konzentriertem P-Medium befüllt und mit einem Luft- CO_2 -Gemisch begast (0,1 vvm; 5 % CO_2), während der pH-Wert auf $7,5 \pm 0,05$ durch Zugabe von 4 M NaOH geregelt wurde. Die Temperatur wurde mittels PI-Regler auf maximal $25 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt. Nachdem das Äquilibrium erreicht war, wurde das Stellmittel zu Ammoniak gewechselt und die Kultur aus unbegasten Kolben, entsprechend Kapitel 3.2.2, inokuliert.

3.2.6 Hauptkulturführung Zick-Zack-Reaktor

Für die Hauptkulturführung im Zick-Zack-Reaktor wurde 5-fach konzentriertes P-Medium verwendet. Das Medium wurde mit CO_2 angereicherter Luft (5 % CO_2 , 0,125 vvm) gesättigt, während der pH-Wert auf $7,5 \pm 0,05$ mit der Zugabe von 4 M NaOH eingestellt wurde. Die Temperatur wurde mittels PI-Regler auf maximal $25 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt, wobei die inneren Zacken des Bioreaktors als Wärmetauscher fungierten. Nach 5 Tagen Kultivierung konnte die Vorkultur während der linearen Phase mit einer Start-BTM von ca. $0,02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in den Zick-Zack-Reaktor inokuliert werden. Während der Experimente wurden einmal täglich Proben genommen, um Wachstum, Pigment-, Kohlenhydrat- und Proteinkonzentration sowie die Zusammensetzung der Ionen im Überstand zu bestimmen. Um die Verdunstung zu kompensieren, wurde der Reaktor nach jeder Probenahme mit deionisiertem Wasser auf sein Ausgangsvolumen aufgefüllt.

3.3 Analytik

Bei jeder Probenahme wurden 15 mL Probenvolumen entnommen und 12 Mikroreaktionsgefäße (Safe-Lock Tubes 2.0 mL, Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) mit je 1 mL befüllt. Der Rest des Volumens wurde zur Messung der OD₇₅₀ verwendet. Die Mikroreaktionsgefäße wurden bei 11.769 g und 4 °C für 10 min in einer Mikrozentrifuge zentrifugiert (Mikro 220R + 1195-A, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Deutschland). Anschließend wurden 950 µL des Überstands aus jedem Mikroreaktionsgefäß mit einer Pipette (Eppendorf Research® plus, Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) abgezogen und in einem 15 mL Zentrifugenröhrchen (Cellstar Tubes, greiner bio one GmbH, Kremsmünster, Österreich) für eine spätere Ionenanalyse gesammelt. Die Proben wurden bei -20 °C eingefroren. Mit den BTM-Messungen wurde ab einer OD₇₅₀ > 2 (ca. BTM = 0,4 g·L⁻¹) begonnen. Die verwendeten Chemikalien waren analysenrein (p.a.) und wurden von Carl Roth (Karlsruhe, Deutschland) oder VWR chemicals (Radnor, USA) bezogen.

3.3.1 Bestimmung der Biotrockenmassekonzentration

Die Biotrockenmassekonzentration (BTM) wurde gravimetrisch in zweifach-Bestimmung analysiert. Für jede Probenahme wurden vier Probenschalen (Rotilabo - Probenschalen 60 mL, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) markiert und gewogen. Eine Probe von 90 mL Algensuspension wurde aus dem Reaktor entnommen. Zwei Schalen wurden mit jeweils 20 mL Algensuspension gefüllt. 50 mL wurden in zwei Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und zentrifugiert (5000 U/min, 10 min). 20 mL des Überstandes wurden in die beiden verbleibenden Probenschalen pipettiert. Vor dem Wiegen wurden die Proben über 24 h bei 80 °C gelagert. Die BTM wurde berechnet, indem das Gewicht der leeren Schalen von den Schalen mit der getrockneten Algensuspension und dem Überstand abgezogen wurde, gefolgt von einer Subtraktion des getrockneten Überstandes von der getrockneten Algensuspension, dividiert durch das Probenvolumen von 20 mL.

Bei Biomassekonzentrationen < 0,4 g·L⁻¹ wurde die Biomassekonzentration nicht gravimetrisch bestimmt. Eine ausreichend genaue Korrelation für Punkte mit geringer Biomassekonzentration und bei Probenahmen, bei denen keine Biotrockenmassebestimmung möglich war, wurde über die OD₇₅₀ erreicht. Für jede Kultivierung wurde hierzu ein neuer Korrelationsfaktor berechnet.

3.3.2 Bestimmung der Pigmentzusammensetzung

Chlorophyll a und b sowie Carotinoide wurden photometrisch nach der Methode von Wellburn bestimmt [114]. Die Zellpellets von den konservierten, aufgetauten und auf 1 mL aufgefüllten Proben (11.769 g, 10 min) wurden in 1 mL eines DMSO-Essigsäuregemischs (90:10 v/v) resuspendiert und gemischt. Die Suspension wurde für 20 min bei 45 °C inkubiert und anschließend zentrifugiert (11.769 g, 10 min, 20 °C). Der Überstand wurde in eine Küvette transferiert und die Absorptionen (A) bei 750, 665, 649 und 480 nm mit dem DMSO-Essigsäure-Reagenz als Blank gemessen. Die resultierenden Pigmentkonzentrationen wurden nach den folgenden Gleichungen (1-3) berechnet:

$$c_{\text{chl a}} = 11,24 \cdot (A_{662} - A_{750}) - 2,04 \cdot (A_{645} - A_{750}) \quad (3.1)$$

$$c_{\text{chl b}} = 20,13 \cdot (A_{645} - A_{750}) - 4,19 \cdot (A_{662} - A_{750}) \quad (3.2)$$

$$c_{\text{car}} = \frac{1000 \cdot (A_{470} - A_{750}) - 1,90 \cdot c_{\text{chl a}} - 63,14 \cdot c_{\text{chl b}}}{214} \quad (3.3)$$

3.3.3 Bestimmung der Kohlenhydratkonzentration

Die Konzentration der intrazellulären Kohlenhydrate wurde kolorimetrisch mit Hilfe eines modifizierten Anthronassay nach der Methode von Yemm und Willis bestimmt [115]. Die Zellpellets der aufgetauten Proben (11.769 g, 10 min) wurden in 1 mL VE-Wasser resuspendiert und bei Bedarf auf eine Konzentration unter $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ verdünnt. Mit löslicher Stärke wurde eine Kalibrierkurve aufgenommen (nach Zulkowski, Merck; linearer Bereich: $0,05 - 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). 0,8 mL Anthronreagenz (0,1 % (m/v) in H_2SO_4) wurden zu 0,4 mL jeder Probe gegeben, invertiert und für 5 min auf Eis inkubiert. Anschließend wurde das Gemisch für 16 min ($95 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 rpm) inkubiert und für 5 min auf Eis gelagert. Als Blank wurde eine Mischung aus 0,4 mL VE-Wasser und 0,8 mL Anthronreagenz verwendet. Die Absorption jeder Probe wurde bei 625 nm gemessen.

3.3.4 Bestimmung der Proteinkonzentration

Die Proteinkonzentration wurde mit einem FTIR-Spektrometer (Direct Detect, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Absorption der IR-Strahlung durch die Amid-I-Bande ($1600 - 1690 \text{ cm}^{-1}$). Es wurde ein integrierter Standard auf Basis von Rinderserumalbumin in Phosphatpuffer verwendet. Die Proben wurden entsprechend des Messbereichs von $0,25 - 5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ verdünnt. Vor der Messung wurden $2 \mu\text{L}$ der gevortexten Probe auf drei hydrophile PTFE-Membranpunkte der Direct Detect Karten übertragen. Als Blank wurden $2 \mu\text{L}$ VE-Wasser verwendet.

3.3.5 Bestimmung anorganischer Ionen

Um eine Limitierung der Makroelemente auszuschließen, wurden bei jeder Kultivierung der Verlauf der Anionen und Kationen mittels einer Ionenchromatographie (IC) (Compact IC 930, Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt, Deutschland) mit Autosampler (858 Professional Sample Processor, Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt, Deutschland) und der Software MagIC Net 3.1 über die Prozesszeit untersucht. Die Zusammensetzung der Eluenten sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Methodenkonfigurationen und Zusammensetzungen der Messstandards finden sich in Kapitel A2.2

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Kationen- und Anioneneluenten für die Ionenchromatographie

Anioneneluent		Kationeneluent	
Dipicolinsäure	0,7 mM	Di -Natriumcarbonat	3,2 mM
Salpetersäure	1,7 mM	Natriumhydrogencarbonat	1,0 mM
auf 2 L Reinstwasser	> 15 M Ω	Acetonitril	12,5 % (v/v)
		auf 5 L Reinstwasser	> 15 M Ω

Der Eluent wurde an die IC angeschlossen und diese equilibriert. Von den Standardlösungen wurden 10 mL und vom Überstand der Proben jeweils 2 mL in Proberöhrchen gegeben. Nach der Equilibrierung der IC (ca. 30 min) wurde die Bestimmungsserie gestartet. Die Probe wurde zunächst vollautomatisch 1:10 verdünnt und homogenisiert. Über eine eingebaute Dialyse wurden die Ionen an eine Akzeptorlösung weitergegeben. Über ein Ventil mit einer Probenschleife definierten Volumens, wurde die Probe in den Eluenten injiziert, floss über die Säule (Anionen: Metrosep A 5-150/4.0 + A Supp 5 Guard/4.0; Kationen: Metrosep C 4 150/4.0 + C 4 S-Guard/4.0, Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt, Deutschland) und wurde von dem Leitfähigkeitsdetektor vermessen. Mit Hilfe der MagicNet Software wurden die Integrale der einzelnen Peaks einem Standard zugeordnet und somit die Ionenkonzentration der Proben bestimmt.

3.3.6 Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten

Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient oder auch $k_L a$ -Wert genannt, wurde nach der ‚gassing-out‘ Methode bestimmt [116]. Hierzu wurde der zu charakterisierende Photobioreaktor bis zu seinem Arbeitsvolumen mit VE-Wasser befüllt und die zu untersuchende Begasungsrate, bzw. bei Reaktoren mit Umwälzpumpe zusätzlich der zu untersuchende Volumenstrom, in BioProCon eingestellt. Die Datenaufzeichnung wurde gestartet und der Reaktor mit reiner Luft begast. Nach Erreichen des Equilibriums zwischen Gas- und Flüssigphase wurde der Sauerstoff mit reinem Stickstoff aus dem Medium ausgetrieben. Nachdem der Sauerstoff nahezu (0 – 3 %) aus dem Medium ausgetrieben war, wurde wieder auf Luftbegasung umgestellt, bis das Gleichgewicht erreicht wurde. Der $k_L a$ -Wert für Sauerstoff berechnet sich, basierend auf der Zweifilmtheorie, nach Gleichung (3.4) [117]

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_L a \cdot (c_{O_2, GL}^* - c_{O_2, L}) \rightarrow k_L a = \frac{-\ln\left(\frac{c_{O_2, GL}^* - c_{O_2, L}(t)}{c_{O_2, GL}^* - c_{O_2, L}(t_0)}\right)}{t - t_0} \quad (3.4)$$

Hierbei ist $c_{O_2, GL}^*$ die O_2 -Konzentration an der Gas-/Flüssig-Phasengrenzfläche, $c_{O_2, L}^*$ die O_2 -Konzentration in der Flüssigphase, und $c_{O_2, L}(t)$ und $c_{O_2, L}(t_0)$ die O_2 -Konzentrationen in der Flüssigkeit zu den Zeitpunkten t und t_0 .

Der $k_L a$ -Wert für Kohlendioxid lässt sich über die Korrelation nach Talbot herleiten [118]:

$$k_L a(CO_2) = k_L a(O_2) \cdot \left(\frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}}\right)^{0.5} \quad (3.5)$$

3.4 Berechnungen und Simulationen

3.4.1 Berechnung der maximalen O_2 -Produktionsrate (OPR_{max})

Unter Annahme eines unlimitierten Systems, kann die maximale O_2 -Produktionsrate berechnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass pro 10 mol absorbierten Photonen ein mol O_2 entsteht. [8,9] Die maximale O_2 -Produktionsrate berechnet sich mit der beleuchteten Fläche A_R , dem Volumen der Algensuspension V_R und der molaren Masse von molekularem Sauerstoff M_{O_2} entsprechend (3.6)

$$OPR_{max} = \frac{I_{hv, abs}}{10} \cdot \frac{A_R}{V_R} \cdot M_{O_2} \quad (3.6)$$

3.4.2 Berechnung der minimalen CO_2 -Aufnahmerate (CUR_{min})

Die CO_2 -Aufnahmerate CUR kann über die Biomasseproduktivität und die elementare Zusammensetzung der Mikroalge abgeschätzt werden. Unter nicht limitierten Bedingungen bestehen Mikroalgen zu etwa 50 % aus Kohlenstoff. Der stöchiometrische CO_2 -Bedarf berechnet sich über die molaren Massen von CO_2 und elementarem Kohlenstoff nach (3.7)

$$CUR_{min} = e_{C, X} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot r_X \cdot c_X = Y_{CO_2/X} \cdot P_{X, V} \quad (3.7)$$

Unter nicht-limitierten Bedingungen berechnet sich der stöchiometrische CO_2 -Bedarf $Y_{\text{CO}_2/X}$ zu 1,83 g pro g Biotrockenmasse. Bei Stärkeakkumulation mit 50 % Stärkeanteil berechnet sich $Y_{\text{CO}_2/X}$ zu 1,65 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bei Lipidakkumulation mit 50 % Lipidanteil zu 2,33 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. [119]

3.4.3 Berechnung der O_2 - und CO_2 -Transportraten (OTR & CTR)

Die O_2 -Transportrate (oxygen transfer rate, OTR) gibt die Veränderung der O_2 -Konzentration in der Flüssigphase über die Zeit wieder und kann über eine Bilanzierung des Sauerstoffs an der Gas-/Flüssig-Phasengrenzfläche berechnet werden. Mit dem Wissen über den $k_L a$ -Wert bei den zu untersuchenden Bedingungen, kann die OTR entsprechend Gleichung (3.8) berechnet werden

$$\text{OTR} = k_L a \cdot \left(\frac{c_G}{H} - c_{\text{O}_2,L} \right) = k_L a \cdot (c_{\text{O}_2,GL}^* - c_{\text{O}_2,L}) = k_L a \cdot L_{\text{O}_2} \cdot (p_{\text{O}_2,G} - p_{\text{O}_2,L}) \quad (3.8)$$

Hierbei ist c_G die O_2 -Konzentration im Zugas, $c_{\text{O}_2,L}$ die O_2 -Konzentration in der Flüssigphase, H der dimensionslose Henrykoeffizient, $c_{\text{O}_2,GL}^*$ die O_2 -Konzentration an der Gas-/Flüssig-Phasengrenzfläche, L_{O_2} die O_2 -Löslichkeit in Wasser und $(p_{\text{O}_2,G} - p_{\text{O}_2,L})$ das Druckgefälle. [116] Die CO_2 -Transportrate (carbon transfer rate, CTR) wird analog zur O_2 -Transportrate berechnet. Die maximale Löslichkeit von CO_2 in Wasser beträgt bei 25 °C und Atmosphärendruck $L_{\text{CO}_2} = 1,45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [120].

3.4.4 Berechnung der biomassespezifischen Wachstumsrate und Produktivität

Die biomassespezifische Wachstumsrate berechnet sich aus den Biomassekonzentrationen $c_{X,0}$ zu Beginn t_0 und $c_X(t)$ zum Ende der exponentiellen Wachstumsphase r_X in einer Batchkultur entsprechend (3.9)

$$r_X = \ln \left(\frac{c_X(t)}{c_{X,0}} \right) \cdot \frac{1}{t - t_0} \quad (3.9)$$

Im kontinuierlichen Betrieb wurden die in den Reaktor ein- und austretenden Volumenströme \dot{V} mit den jeweiligen Konzentrationen c_i bilanziert. Im stationären Zustand gilt $dc_X = 0$, bei einem konstanten Volumen V_R .

$$\frac{d(c_X \cdot V_R)}{dt} = r_X \cdot c_X \cdot V_R - \dot{V} \cdot c_X = 0 \quad (3.10)$$

Es ergibt sich folgende Bilanzgleichung und die Definition der Verdünnungsrate D :

$$D = r_X = \frac{\dot{V}}{V_R} \quad (3.11)$$

Die volumetrische Produktivität $P_{X,V}$ [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$] ergibt sich im Batch-Betrieb aus der Änderung der Biomassekonzentration c_X über die Zeit t entsprechend (3.12)

$$P_{X,V} = \frac{c_X(t_2) - c_X(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (3.12)$$

Die flächenbezogene Produktivität $P_{X,A}$ [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$] bestimmt sich aus der volumetrischen Produktivität $P_{X,V}$ bezogen auf die vom Bioreaktor eingenommene Standfläche A_G :

$$P_{X,A} = \frac{P_{X,V} \cdot V_R}{A_G} \quad (3.13)$$

Produktivitäten der einzelnen Zellbestandteile werden analog gelöst.

3.4.5 Berechnung der Photokonversionseffizienz (PCE)

Die PCE berechnet sich, wie schon in Kapitel 2.2.2 erläutert, als Quotient der Verbrennungsenthalpie der Biomasse und der Energie der absorbierten Photonen. Die Verbrennungsenthalpie E_X von Mikroalgen-trockenmasse mit einem Lipidgehalt von 20 % beträgt zwischen 20 – 23 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ [9]. Für die Berechnungen der PCE wird ein Energiegehalt der Biomasse von 21 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ angenommen.

Der Energiegehalt der absorbierten Photonen lässt sich bei künstlichen Lichtquellen über das emittierte Wellenlängenspektrum entsprechend (3.14) bestimmen.

$$E_{hv} = \frac{1}{I_{hv}} \int_{400\text{nm}}^{700\text{nm}} I_{hv,\lambda} d\lambda \quad (3.14)$$

Das Wellenlängenspektrum wurde mit einem Spektrometer (Avaspec ULS2048x64-EVO, Avantes, Apeldoorn, Niederlande) bei unterschiedlichen Lichtintensitäten, an mehreren Punkten und Abständen orthogonal zu den Lichtquellen aufgenommen. Ein normiertes Wellenlängenspektrum des mit LED-Lampen (MASTER LEDspot PAR, Philips, Niederlande) bestückten Lichtpanels des Zick-Zack-Reaktors ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Der mittlere Energiegehalt des Sonnenlichts im PAR-Bereich bestimmt sich zu 217 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9].

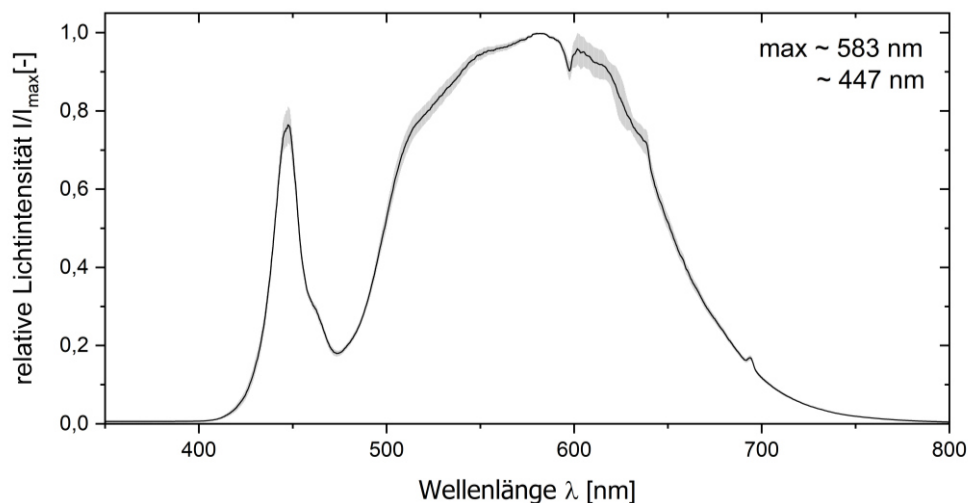


Abbildung 3.10: Spektrale Verteilung der auf der Reaktoroberfläche (Zick-Zack-Reaktor – Version 2 & 3) auftreffenden Photonen.; gemessen orthogonal zur Lichtquelle, einem Array aus 384 LEDs (dargestellt sind MW + SD)

Die Wellenlängenspektren aller weiteren genutzten Lichtquellen finden sich in Anhang A2.3. Eine Übersicht über die verwendeten Beleuchtungseinheiten der Photobioreaktoren mit dem resultierenden mittleren Energiegehalt der Photonen ist in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Verwendete Leuchtmittel für die Bestrahlung der Photobioreaktorsysteme mit resultierendem mittlerem Energiegehalt der emittierten Photonen im PAR-Bereich $E_{hv,PAR}$ und maximaler Photonenflussdichte $I_{hv,max}$

PBR	Leuchtmittel	$I_{hv,max}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$E_{hv,PAR}$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
MIDI-Platte	Nichia NS6L083B	200	219,0
Zick-Zack	Sygonix 28985	500	214,4
Zick-Zack	Philips MAS LEDspot CLA D 6-50W 840	1590	207,1
Schüttelkolben VK	k.A.	200	224,9
Schüttelkolben HK	Nichia MS6L083AT	400	217,4

Über die von den Algen absorbierte Menge der Photonen lässt sich die absorbierte Energie berechnen. Bei Plattenreaktoren wie den MIDI-Plattenreaktoren oder den FP500 Freilandreaktoren lässt sich die Menge der absorbierten Photonen über eine Transmissionsmessung berechnen. Die absorbierte Energie berechnet sich über den mittleren Energiegehalt der Photonen E_{hv} , die beleuchtete Reaktoroberfläche A_R , das Volumen der Algensuspension V_R , der Photonenflussdichte vor dem Reaktor $I_{hv,0}$ und nach dem Reaktor $I_{hv,trans}$ entsprechend (3.15).

$$E_{abs} = E_{hv} \cdot \frac{A_R}{V_R} \cdot \int_{t_0}^{t_E} (I_{hv,0} - I_{hv,trans}) dt \quad (3.15)$$

Für den Zick-Zack-Reaktor konnte konstruktionsbedingt kein transmittiertes Licht gemessen werden. Die Berechnung der absorbierten Photonen wurde entsprechend (3.16) unter der Annahme durchgeführt, dass ein kleiner Prozentsatz des einfallenden Lichts reflektiert wird. Hierzu wird der Reflexionsgrad R eingeführt, der das Verhältnis zwischen reflektierter zu einfallender Lichtintensität beschreibt.

$$E_{abs} = E_{hv} \cdot \frac{A_R}{V_R} \cdot \int_{t_0}^{t_E} (I_{hv,0} - R \cdot I_{hv,0}) dt \quad (3.16)$$

Die PCE konnte nun entsprechend Gleichung (3.17) berechnet werden.

$$\text{PCE} = \frac{E_x}{E_{abs}} \cdot 100\% \quad (3.17)$$

3.4.6 Berechnung des Absorptionsquerschnitts

Der Absorptionsquerschnitt bestimmt sich nach dem Gesetz von Lambert-Beer (Kapitel 2.2.1.1) mit der Initialen $I_{hv,0}$ und transmittierten Photonenflussdichte $I_{hv,trans}$, der Biomassekonzentration c_x und dem Lichtpfad L_{hv} , bzw. bei Flachplattenreaktoren der Reaktordicke D_R zu:

$$\sigma_x = -\ln\left(\frac{I_{hv,trans}}{I_{hv,0}}\right) \cdot \frac{1}{c_x \cdot L_{hv}} \quad (3.18)$$

3.4.7 Berechnung der optimalen Biomassekonzentration

Die optimale Biomassekonzentration $c_{X,opt}$ ist dann gegeben, wenn alle Photonen, die den PBR penetrieren absorbiert werden, auf der Rückseite des PBR aber noch ein minimaler Photonenstrom messbar ist, der dem Bedarf des Erhaltungsstoffwechsels entspricht. [121,122] Es gilt folgender Zusammenhang:

$$I_{hv}(D_R) = I_{hv,K} \quad \text{und} \quad I_{hv}(D_R) = I_{hv,0} \cdot e^{-\sigma_X \cdot c_{X,opt} \cdot D_R} \quad (3.19)$$

Hierbei ist D_R die Dicke des Reaktors. Die Kombination der beiden Beziehungen ergibt:

$$c_{X,opt} = -\frac{1}{\sigma_X \cdot D_R} \cdot \ln\left(\frac{I_{hv,K}}{I_{hv,0}}\right) \quad (3.20)$$

3.4.8 Berechnung der Damköhler-Zahl erster Ordnung

Die Damköhler-Zahl erster Ordnung Da beschreibt das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des konvektivem Stofftransports [63]. Im Fall eines kontinuierlich betriebenen Bioreaktors kann Da wie folgt formuliert werden:

$$Da = \frac{r_{\text{Reaktion}}}{r_{\text{Konvektion}}} = \frac{\tau_i}{\tau_R} \quad (3.21)$$

Hierbei ist τ_i die Zeitkonstante einer Reaktion und τ_R die Verweilzeit der Algensuspension im Reaktor, die sich aus dem Kehrwert der Verdünnungsrate D bestimmt.

3.4.9 Bestimmung der Mischzeit und Mischgüte von Bioreaktoren

Die Mischzeit t_m ist definiert als die Zeitdauer, die ein Bioreaktor im Betrieb benötigt, um eine bestimmte Mischgüte zu erreichen. Die Mischgüte ist ein Maß für die Homogenität des Reaktorinhalts. Eine Mischgüte von 100 % entspricht der idealen Durchmischung. Für die Mischzeit wird in der Regel eine Mischgüte $\pm 5 \%$, also eine Homogenität von 95 %, festgelegt. [11] In dieser Arbeit wurde die Mischzeit mit einem pH-Stoß durch Zugabe von 5 mL 4M NaOH über ein Septum in den Photobioreaktor bestimmt. Der Verlauf des pH-Wertes wurde über das Prozessleitsystem BioProCon aufgezeichnet.

3.4.10 Berechnung des Temperatureinflusses auf r_{Xmax}

Eine einfache Anpassungsfunktion, die mit mehreren Algenspezies validiert wurde, ist das in Formel (3.22) vorgestellte ‚Cardinal temperature model with inflexion (CTMI)‘ nach Bernard und Rémond [123].

$$r_{Xmax} = r_{Xopt} \cdot \frac{(T - T_{max})(T - T_{min})^2}{(T_{opt} - T_{min}) \left[(T_{opt} - T_{min})(T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{max})(T_{opt} + T_{min} - 2T) \right]} \quad \text{für } T_{min} \leq T \leq T_{max} \quad (3.22)$$

Hierbei ist r_{Xopt} die maximale Wachstumsrate bei der optimalen Temperatur T_{opt} , T_{max} die Temperatur, ab der kein Wachstum mehr stattfindet und T_{min} die Temperatur, unter der kein Wachstum mehr stattfindet.

3.4.11 Auslegung von Membrankontaktoren

Ausgehend von der allgemeinen Transportgleichung (2.13) und der Kennzahlbeziehung (2.15) können Stofftransportkorrelationen für die einzelnen Transportschritte in einem Membrankontaktor wiedergegeben werden. Bei der Auslegung wird unterschieden zwischen Flachmembrankontaktoren und Hohlfaserkontaktoren.

Zur Berechnung der Kennzahlen wurden die Stoffwerte von Luft und Wasser bei 25 °C und Atmosphärendruck entsprechend Tabelle 3.4 herangezogen.

Tabelle 3.4: Stoffwerte für Wasser und Luft bei Laborbetriebsbedingungen des Zick-Zack-Reaktors ($T = 25\text{ °C}$; 1 atm) [120,124]

Parameter	Abk.	Wert	Einheit
Henrykoeff. O ₂ Gas/Wasser	H _{O₂,L}	$3,18 \cdot 10^{-2}$	-
Diffusionskoeff. O ₂ in Wasser	D _{L,O₂}	$2,42 \cdot 10^{-9}$	m ² ·s ⁻¹
Diffusionskoeff. O ₂ in Luft	D _{G,O₂}	$2,02 \cdot 10^{-5}$	m ² ·s ⁻¹
Diffusionskoeff. CO ₂ in Wasser	D _{L,O₂}	$1,92 \cdot 10^{-9}$	m ² ·s ⁻¹
Diffusionskoeff. CO ₂ in Luft	D _{G,O₂}	$1,65 \cdot 10^{-5}$	m ² ·s ⁻¹
kinematische Viskosität Wasser	ν _{L,O₂}	$8,93 \cdot 10^{-7}$	m ² ·s ⁻¹
kinematische Viskosität Luft	ν _{G,O₂}	$1,58 \cdot 10^{-5}$	m ² ·s ⁻¹
Löslichkeit von O ₂	L _{Omax}	0,04	g·L ⁻¹

3.4.11.1 Flachmembranen

Bei der Auslegung von Flachmembrankontaktoren ist zunächst die Ausprägung der Strömung im Kanal zwischen Membran und der gegenüberliegenden Wand zu bestimmen. Hierzu wird die Reynoldsbeziehung (3.23) herangezogen.

$$\text{Re} = \frac{\rho_L \cdot d_{\text{hyd}} \cdot \bar{u}_L}{\eta_L} = \frac{d_{\text{hyd}} \cdot \bar{u}_L}{\nu_L} \quad (3.23)$$

Hierbei ist ρ_L die Dichte des Mediums, d_{hyd} der hydraulische Durchmesser, \bar{u}_L die mittlere Geschwindigkeit der Strömung, η_L die dynamische Viskosität von Wasser und ν_L die kinematische Viskosität von Wasser. \bar{u}_L lässt sich entsprechend Formel (3.24) bestimmen.

$$\bar{u}_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{\text{SK}}} \quad (3.24)$$

Hierbei ist \dot{V}_L der Volumenstrom durch den Strömungskanal und A_{SK} der Querschnitt des Strömungskanals.

Hier dargestellt sind die flüssigseitigen Transportkoeffizienten für Sauerstoff. Die gasseitigen Transportkoeffizienten bestimmen sich analog. Der Transportkoeffizient einer laminar überströmten Membran bestimmt sich entsprechend Gleichung (3.25). [125]

$$k_L = 0,646 \cdot \frac{D_{L,O_2}}{L_M} \cdot \left(\frac{L_M \cdot u_\infty}{\nu_{W,O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\nu_{L,O_2}}{D_{L,O_2}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.25)$$

Hierbei ist L_M die überströmte Membranlänge und u_∞ die Geschwindigkeit der Bulkströmung.

Der Transportkoeffizient einer turbulent überströmten Membran bestimmt sich entsprechend (3.26) [125]

$$k_L = 0,026 \cdot \frac{D_{L,O_2}}{d_{hyd}} \cdot \left(\frac{d_{hyd} \cdot \bar{u}_L}{\nu_{L,O_2}} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu_{L,O_2}}{D_{L,O_2}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.26)$$

3.4.11.2 Hohlfasermembranen

Für den verwendeten Membrankontaktor, bzw. Membranoxygenator, müssen die Transportschritte Kreuzstrom an der Faseraußenseite, geflutete poröse Membran sowie Strömung im Faserlumen kombiniert werden. Die Kenndaten des Membranoxygenators (Hilite 7000 LT. Xenios AG, Heilbronn, Deutschland) sind in Tabelle 3.5 und die zur Berechnung eingesetzten Stoffwerte sind in Tabelle 3.4 gelistet.

Tabelle 3.5: Kenndaten des Membranoxygenators HILITE 7000 LT

Parameter	Abk.	Wert	Einheit
Mantelrohraußendurchmesser	$d_{M,a}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	m
Mantelrohrinnendurchmesser	$d_{M,i}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	m
logarithmisch gemittelter Durchmesser	d_{lm}	$7,46 \cdot 10^{-2}$	m
hydraulischer Durchmesser	d_{hyd}	$2 \cdot 10^{-2}$	m
aktive Membranlänge	L_M	0,135	m
Faseranzahl	N	11790	-
Faserinnendurchmesser	$d_{F,i}$	$2 \cdot 10^{-4}$	m
Faseraußendurchmesser	$d_{F,a}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	m
Austauschfläche Membran	A_M	1,9	m ²
Membrandicke	δ	$9 \cdot 10^{-5}$	m
Porosität	ε	0,55	-
Tortuosität	τ	2,25	-
Fassungsvolumen Oxygenator	V_O	$3,2 \cdot 10^{-4}$	m ³

Für den Transportkoeffizienten k_{Mantel} bei Annahme von Kreuzstrom an der Faseraußenseite ergibt sich die Korrelation (3.28) [125–127] mit der Leerrohrgeschwindigkeit \bar{u}_L (3.27).

$$\bar{u}_L = \frac{\dot{V}_L}{\frac{\pi}{4} \cdot (d_{M,a}^2 - d_{M,i}^2)} \quad (3.27)$$

$$k_{Mantel} = 1,4 \cdot \frac{D_{L,O_2}}{d_a} \cdot \left(\frac{d_a \cdot \bar{u}_L}{D_{L,O_2}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.28)$$

Für den Transportkoeffizienten $k_{Membran}$ der gefluteten porösen Membran ergibt sich die Korrelation (3.29) [127]

$$k_{Membran} = \frac{D_{G,O_2}}{\delta} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \quad (3.29)$$

Im Faserlumen wurden zunächst die Strömungsverhältnisse untersucht. Hierzu musste die Reynoldszahl entsprechend (3.31) mit der mittleren Striplotfgeschwindigkeit \bar{u}_G (3.30) bestimmt werden.

$$\bar{u}_G = \frac{\dot{V}_G}{N \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{F,i}^2} \quad (3.30)$$

$$Re = \frac{\rho_G \cdot d_{F,i} \cdot \bar{u}_G}{\eta_G} \quad (3.31)$$

Mit einer Dichte von Luft $\rho_G (25 \text{ °C}) = 1,148 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dem hydraulischen Durchmesser des Faserlumens $d_{F,i} = 200 \text{ }\mu\text{m}$, einer maximalen mittleren Striplotfgeschwindigkeit $\bar{u}_G = 0,36 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und der dynamischen Viskosität von Luft $\eta_G (25 \text{ °C}) = 18,48 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ergibt sich $Re < 6$. Somit kann eine laminare Strömung angenommen werden.

Der Transportkoeffizient k_{Lumen} für die laminare Strömung im Faserlumen wird entsprechend (3.32) bestimmt. [125]

$$k_{\text{Lumen}} = \frac{D_{G,O_2}}{d_{F,i}} \cdot 1,62 \cdot \left(\frac{d_{F,i}^2 \cdot u_G}{L_M \cdot D_{G,O_2}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.32)$$

Der Gesamttransportkoeffizient K_{ges} berechnet sich mit dem gaseitigen Henrykoeffizient $H_{O_2,L}$ und dem logarithmisch gemittelten Faserdurchmesser $d_{F,lm}$ (3.33) entsprechend (3.34) [127]

$$d_{F,lm} = \frac{d_{F,a} - d_{F,i}}{\ln\left(\frac{d_{F,a}}{d_{F,i}}\right)} \quad (3.33)$$

$$K_{\text{ges}} = \frac{1}{d_{F,a} \cdot \left(\frac{H_{O_2,L}}{d_{F,i} \cdot k_{\text{Lumen}}} + \frac{H_{O_2,L}}{d_{F,lm} \cdot k_{\text{Membran}}} + \frac{1}{d_{F,a} \cdot k_{\text{Mantel}}} \right)} \quad (3.34)$$

Zur Berechnung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ musste die volumenbezogene Phasengrenzfläche a über die Membranaustauschfläche A_M und das Reaktorvolumen V_R bestimmt werden:

$$a = \frac{A_M}{V_R} \quad (3.35)$$

3.4.12 Numerische Strömungsmechanik (CFD)

Die Simulation des Impuls- und Stofftransports im Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktors wurde mit COMSOL Multiphysics® durchgeführt. Hierzu wurden folgende Vereinfachungen durchgeführt und Randbedingungen festgelegt.

3.4.12.1 Vereinfachungen

Der Kultivierungsraum des PBR besteht wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben aus 15 gleichmäßigen, parallel zueinander angeordneten Zacken, die in der Mitte des Reaktors eine Symmetrie aufweisen. Die Mediumzuläufe sind jeweils zwischen den Zacken angeordnet, sodass das Medium zu gleichen Teilen zwischen den Zacken verteilt wird. Zur Vereinfachung der Simulation wurde die Reaktorgeometrie auf eine Zacke reduziert.

Das Profil der Fluidströmung (Kapitel 4.3.2) wird unabhängig von dem Volumenstrom der Gasphase modelliert. Für die Strömung der Gasphase müsste ein kombinatorisches Modell erstellt werden, welches zunächst die disperse Blasenströmung in der hinteren Hälfte des Reaktors und gleichzeitig die vordere Hälfte als kontinuierliche Zweiphasenströmung im Gegenstrom abbilden kann. Zur Vereinfachung und Reduktion des Rechenaufwands wurde eine geometrische Trennung der beiden Phasen durchgeführt und die Zweifilmtheorie zur Berechnung verwendet.

Zur Auswahl geeigneter Modelle müssen die Medien auf Inkompressibilität untersucht werden. Bei Wasser mit einer Temperatur von 25 ± 1 °C kann von Inkompressibilität ausgegangen werden. [128]. Bei der Gasphase ist die Mach-Zahl ausschlaggebend [129]. Diese berechnet sich aus dem Verhältnis der durchschnittlichen Geschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit des Gases. Ist die resultierende Zahl kleiner als 0,3, darf die Gasphase als inkompressibel angenommen werden [130]. Zur Berechnung wurde die Geschwindigkeit der Gasphase am kleinsten Querschnitt, dem Gaseintritt, herangezogen. Beim maximal simulierten Gasvolumenstrom berechnet sich die Mach-Zahl zu 0,003. Die Gasphase konnte somit als inkompressibel angenommen werden. Die Berechnungen finden sich in Anhang A2.1.3.1. Zur Simulation des Reaktors wurde mit CO₂ angereicherte Luft, mit den Volumenanteilen 77,05 % N₂, 20,95 % O₂ und 2 % CO₂ gerechnet.

Zur Auswahl eines geeigneten Turbulenzmodells, wurden die Reynolds-Zahlen an den Stellen mit den geringsten Querschnitten berechnet. Diese sind an den Zuläufen der Gas- und Flüssigphase zu finden. Die Berechnungen werden detailliert im Anhang A2.1.3.2 ausgeführt. Für die Gasphase ergab sich für den maximalen Volumenstrom $Re_G = 191$, für die Flüssigphase $Re_M = 10909$. Die Flüssigphase liegt bei allen berechneten Volumenströmen weit über $Re_{krit} = 2040 \pm 10$ [131]. Die Gasphase strömt nach dieser Definition laminar, da aber in der Realität turbulente Effekte durch Blasen und Wellen entstehen, wird für die Modellierung der Gasphase Turbulenz angenommen.

Tabelle 3.6: Parameter der Gas- und Flüssigphase zur Simulation der Strömung im Zick-Zack-Reaktor bei angenommener Inkompressibilität und Isothermie

Eigenschaft	Abkürzung	Einheit	Medium	Gasphase
Dichte	ρ	kg·m ⁻³	997,04 ¹	1,1839 ¹
Dyn. Viskosität	η	10 ⁻³ Pa·s	0,8904 ²	0,01848 ²
Diffusionskoeffizient CO ₂	D_{L,CO_2}, D_{G,CO_2}	m ² ·s ⁻¹	1,92·10 ⁻⁹ ^{1,3}	0,165·10 ⁻⁴ ^{1,4}
Diffusionskoeffizient O ₂	D_{L,O_2}, D_{G,O_2}	m ² ·s ⁻¹	2,42·10 ⁻⁹ ^{1,3}	0,202·10 ⁻⁴ ^{1,4}
Henry-Koeffizient CO ₂	$H_{CO_2}^{cp}$	mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹	3,4·10 ⁻² ⁵	
Henry-Koeffizient O ₂	$H_{O_2}^{cp}$	mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹	1,3·10 ⁻³ ⁵	

¹ [125,132]; ² [28]; ³ [133]; ⁴ [134]; ⁵ [135]

Zur möglichst genauen Abbildung des realen Zustands bei moderatem Rechenaufwand, ist ein Modell nötig, das den turbulenten Einlauf abbildet und gleichzeitig den laminaren Teil der Strömung im hinteren Reaktorbereich darstellen kann. Wie in Kapitel 2.7.1 erläutert, eignen sich die Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen gut zur Approximation der Turbulenz bei moderatem Rechenaufwand. Zur zusätzlichen Beschreibung der turbulenten kinetischen Energie und deren Dissipation wird das Standard k-

ε -Modell verwendet. Als nötige Randbedingung werden Wandfunktionen definiert, welche den Übergang zwischen laminarer Grenzschicht an der Wand und voll ausgebildeter Turbulenz definieren. Die laminare Grenzschicht in Wandnähe bleibt in der ausgebildeten Strömung erhalten und bildet eine sogenannte viskose Unterschicht. Zur Vereinfachung wurde die Grenzschichtdicke an den Wänden algebraisch entsprechend (3.36) definiert.

$$\delta_w^+ = \rho_k u_{k,\tau} \frac{\delta_w}{\eta_k} \quad \text{mit } u_{k,\tau} = c_\eta^{0,25} \sqrt{k_k} \quad \text{und } \delta_w^+ = 11,06 \quad (3.36)$$

Darin ist $u_{k,\tau}$ die berechnete Schergeschwindigkeit und δ_w^+ eine empirische Konstante, die bei einem gleichartigen Strömungsproblem definiert wurde [136]. Die Grenzschichtdicke wird so berechnet, dass die Bedingung für δ_w^+ erfüllt ist. Die untere Grenze der Schichtdicke ist durch die Hälfte der Dicke einer Randzelle des Gitters definiert.

3.4.12.2 Modellierung

Zur Simulation der Strömung und des Stofftransports wurde eine Zacke des Zick-Zack-Reaktor entsprechend den Maßen in Abbildung 3.5 und Tabelle 0.1 in COMSOL Multiphysics® erstellt. Die Geometrie der Zacke wurde in vier Bereiche (Domains) unterteilt. In den Bereichen um den Ein- und Auslauf wurde ein sehr feines, im Bereich der Verwirbelung ein feines und im laminaren Bereich im hinteren Teil der Zacke ein gröberes Gitter erstellt. Die Geometrie und Diskretisierung des Modells sind in Anhang A2.1.3.3 dargestellt.

3.4.13 Simulation der Photosyntheseaktivität von Mikroalgen

Die Simulation wurde mit der Software Matlab Simulink R2018b (The Mathworks, Inc., Natick, USA) durchgeführt. Die hinterlegten Gleichungen basieren auf allgemeingültigen Kinetiken und Zusammenhängen. Zur Abgrenzung der Bilanzräume wurde die Simulation in die Funktionsblöcke Reaktor, Chloroplast und Cytoplasma aufgeteilt. Die Blöcke sind, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, untereinander verknüpft.

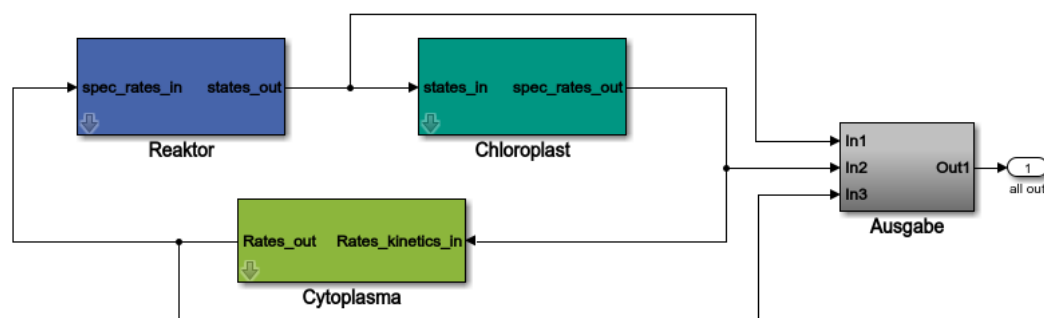


Abbildung 3.11: Simulationsmodell Photosynthese: Verknüpfung der Funktionsblöcke Reaktor, Chloroplast und Cytoplasma in Matlab Simulink

Abbildung 3.12 gibt einen Überblick über die vorzugebenden reaktor- und kultivierungsspezifischen sowie stammspezifischen Parameter und die in den einzelnen Blöcken berechneten und weitergegebenen Konzentrationen und Raten.

Der Block **Reaktor** benötigt die initialen Parameter Biomassekonzentration $c_{x,0}$ und Ammoniumkonzentration $c_{\text{NH}_3,0}$, Reaktortiefe D_R , Ammoniumkonzentration im Feed $c_{\text{NH}_3,\text{feed}}$, Reaktorvolumen V_R und

die initiale spezifische Stärkekonzentration $q_{S,0}$. Er greift außerdem auf zwei zeitlich veränderliche Parameter, die Photonenflussdichte I_{hv} und Durchflussrate D , gelistet in Excel-Tabellen, zu. Mit diesen Parametern werden die Konzentrationen der aktiven Biomasse, Ammonium, Stärke und Chlorophyll a berechnet und an den Block Chloroplast übergeben.

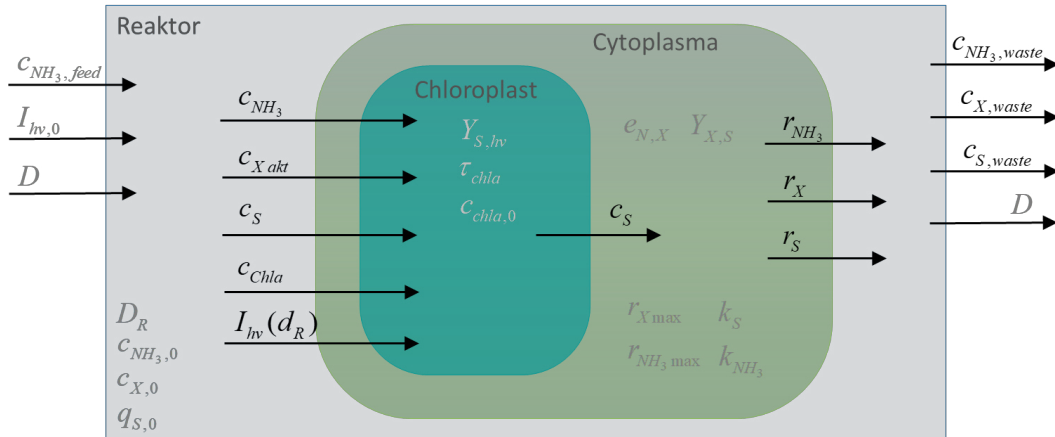


Abbildung 3.12: Simulationsmodell Photosynthese: Stoffströme innerhalb der Funktionsblöcke; in Grau: vorzugegebene Parameter, in Schwarz: für jeden Zeitschritt neu berechnete Parameter; Erläuterungen der Parameter in Kapitel 3.4.13

Zur Vereinfachung wird die Gesamtbiomasse in aktive Biomasse und Stärke aufgeteilt. Die aktive Biomasse beschreibt die aktiv am Stoffwechsel beteiligte Biomasse.

$$c_X = c_{X,akt} + c_{S,akt} \quad (3.37)$$

Die Stärkekonzentration $c_{S,0}$ bestimmt sich aus dem Anteil der Stärke $q_{S,0}$ an der Gesamtbiomasse $c_{X,0}$:

$$c_{S,0} = q_{S,0} \cdot c_{X,0} \quad (3.38)$$

Es wird davon ausgegangen, dass der Proteinanteil an der Gesamtbiomasse q_p 50 % der aktiven Biomasse ausmacht. [137]

$$q_p = \frac{0,5 \cdot c_{X,akt}}{c_X} \quad (3.39)$$

Die initiale Chlorophyllkonzentration $c_{chla,0}$ wird in Abhängigkeit der initialen Photonenflussdichte $I_{hv,0}$ berechnet.

$$c_{Chla}(I_{hv,0}) = c_{X,0} \cdot (m_x \cdot I_{hv,0} + y_0) \quad (3.40)$$

Zur Berechnung der zeitlichen Änderung der Parameter sind die Bilanzgleichungen für einen kontinuierlichen Prozess hinterlegt. Es wurde angenommen, dass der Reaktor homogen durchmisch ist und die Mikroalgen keinen Nährstofflimitierungen unterlagen.

$$\begin{aligned}
 0 &= (r_X - D) \cdot c_{X_{\text{akt}}} \\
 0 &= r_{\text{Sakk}} \cdot c_{X_{\text{akt}}} - D \cdot c_{\text{Sakk}} \\
 0 &= -r_{\text{NH}_3} \cdot c_{X_{\text{akt}}} + D \cdot (c_{\text{NH}_3, \text{feed}} - c_{\text{NH}_3})
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Im Block **Chloroplast** wird die Licht- und Dunkelreaktion der Photosynthese simuliert. Die initialen Parameter in diesem Block sind die maximale Stärkebildungsrate r_{Smax} , der Ausbeutekoeffizienten $Y_{\text{S,hv}}$, die initiale Chlorophyll a-Konzentration $c_{\text{Chla},0}$ und die Chlorophyll a-Anpassungszeitkonstante τ_{Chla} . Wie auch der Block Reaktor, greift der Block Chloroplast auf die zeitlich veränderliche Photonenflussdichte zurück.

Die Chlorophyll a-Anpassungsrate wird über zwei Kinetiken bestimmt. Kinetik 1 ist eine Kinetik erster Ordnung entsprechend Formel (3.42).

$$\frac{dc_{\text{Chla}}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{Chla}}} (c_{\text{Chla,ad}} - c_{\text{Chla}}(t)) \tag{3.42}$$

Hierbei ist τ_{Chla} die Chlorophyll a-Anpassungszeitkonstante und $c_{\text{Chla,ad}}$ die an die Photonenflussdichte adaptierte Chlorophyll a-Konzentration.

Kinetik 2 ist eine logistische Akklimatisationskinetik.

$$\frac{dc_{\text{Chla}}(t)}{dt} = \frac{c_{\text{Chla}}(t)}{\tau_{\text{Chla}} \cdot c_{\text{Chla,ad}}} (c_{\text{Chla,ad}} - c_{\text{Chla}}(t)) \tag{3.43}$$

Der Absorptionsquerschnitt wird mit einer linearen Regression in Abhängigkeit des Chlorophyll a-Gehalts im Gleichgewichtszustand bei definierten Photonenflussdichten entsprechend Kapitel 3.4.6 bestimmt.

$$\sigma_X = m_X \cdot q_{\text{Chla}} + y_0 \tag{3.44}$$

Die lokale Photonenflussdichte ergibt sich entsprechend Kapitel 2.2.1.1 nach dem Gesetz von Lambert-Beer.

$$I_{\text{hv,lokal}} = I_{\text{hv},0} \cdot e^{-\sigma_X \cdot c_X \cdot L_{\text{hv}}} \tag{3.45}$$

Die transmittierte Photonenflussdichte berechnet sich bei $d_R = D_R$

Die lokal absorbierten Photonen werden über den Absorptionsquerschnitt σ_X und die lokale Photonenflussdichte $I_{\text{hv,lokal}}$ bestimmt.

$$r_{\text{hv,abs,lokal}} = I_{\text{hv,lokal}} \cdot \sigma_X \tag{3.46}$$

Die lokale Stärkeproduktionsrate berechnet sich über die Rate der lokal absorbierten Photonen $r_{\text{hv,abs,lokal}}$ und den Ausbeutekoeffizienten $Y_{\text{S,hv}}$. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, werden für ein gebundenes mol CO_2 theoretisch acht mol Photonen absorbiert. Realistische Annahmen gehen von zehn mol Photonen je gebundenem mol CO_2 aus. Der Ausbeutekoeffizient für ein 1-C Zuckeräquivalent bestimmt sich zu $Y_{\text{CH}_2\text{O,hv}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und für Glucose zu $Y_{\text{S,hv}} = 0,01667 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) [8]

$$r_{\text{S,lokal}} = r_{\text{hv,abs,lokal}} \cdot Y_{\text{S,hv}} \tag{3.47}$$

Die im Block Chloroplast berechneten spezifischen Raten werden an den Block **Cytoplasma** weitergegeben. Dort wird das Wachstum der Zelle aus vorhandener Stärke und die Akkumulation von Stärke berechnet. Initiale Parameter sind der Ausbeutekoeffizient für Stärke $Y_{X,S}$, die maximale Ammoniumaufnahme $r_{NH_3,max}$, die Halbsättigungskonzentration von Ammonium k_{NH_3} , der elementare Anteil von Stickstoff an der Biomasse $e_{N,X}$, die maximale Wachstumsrate $r_{X,max}$ und die Halbsättigungskonzentration für das Wachstum auf Stärke $k_{S,X}$. Für Wachstum auf Ammonium kann $Y_{X,S} = 0,625 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) angenommen werden. Für das stärker oxidierte Nitrat würde $Y_{X,S}$ auf $0,52 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ fallen [138].

Die momentane NH_3 -Aufnahmerate wird über die maximale Aufnahmerate $r_{NH_3,max}$ und die Halbsättigungskonstante k_{NH_3} bestimmt. Für diese Konstanten werden Werte aus der Literatur, mit $r_{NH_3,max} = 0,3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und $k_{NH_3} = 0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, herangezogen [139].

$$r_{NH_3} = \frac{r_{NH_3,max} \cdot c_{NH_3}}{k_{NH_3} + c_{NH_3}} \quad (3.48)$$

Die Wachstumsrate r_X ist abhängig von der NH_3 -Aufnahmerate r_{NH_3} und der Stärkekonzentration im Cytoplasma. Es gilt die Bedingung $r_X = r_{X,max,N}$ sobald $r_X \geq r_{X,max,N}$.

$$r_{X,max,N} = r_{NH_3} \cdot \frac{M_N}{M_{NH_3}} \cdot \frac{1}{e_{N,X}} \quad (3.49)$$

$$r_X = r_{X,max} \cdot \frac{(q_S - q_{S,min})}{k_{S,X} + (q_S - q_{S,min})} \quad (3.50)$$

Die akkumulierte Stärke $r_{S,akk}$ bestimmt sich aus der Differenz der für das Wachstum verbrauchten Stärke $r_{X,S}$, der über die Reaktortiefe durchschnittlich gebildeten Stärke $r_{S,avr}$ und dem Erhaltungsstoffwechsel $r_{X,m}$. Der Ausbeutekoeffizient für Stärke $Y_{X,S}$ variiert nach Wachstumsbedingungen zwischen $0,45 - 0,6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [8].

$$r_{X,S} = r_X \cdot \frac{1}{Y_{X,S}} \quad (3.51)$$

$$r_{S,akk} = r_{S,avr} - r_{X,S} - r_{X,m} \quad (3.52)$$

Der relevante Programmcode befindet sich im Anhang A2.5.

3.4.14 Simulation des Tagesverlaufs einer Freilandkultivierung

Zur Simulation des Tagesverlaufs einer Freilandkultivierung wurde ein am Institut für Bioverfahrenstechnik entwickeltes Matlab Simulink Modell angepasst. Das Modell berechnet den Verlauf der Biomassekonzentration, der Stärkekonzentration sowie den Substratverbrauch über einen definierten Tag. Grundlage des Modells ist die Simulation des Sonnenverlaufs und die dadurch in den Reaktor eingebrachte Energie im Tagesverlauf.

Die atmosphärischen Beeinflussungen des Lichts, wie Mie- und Rayleigh-Streuung sowie Absorption, wurden bei der Berechnung der direkten Horizontalstrahlung $I_{clear,dir,hor}$ nach Formel (3.53) berücksichtigt.

$$I_{clear,dir,hor} = I_0 \cdot \sin(\gamma_S) \cdot e^{-T_L \cdot \delta_R \cdot AM} \quad (3.53)$$

Hierbei ist T_L der Trübungsfaktor nach Linke, γ_S der Sonnenhöhenwinkel, δ_R die mittlere optische Dicke reiner trockener Rayleigh-Atmosphäre und AM die Luftmasse. Die Trübung nach Linke geht mit einem Faktor von 1 bis 7 in die Berechnung ein. Hierbei steht 1 für einen trockenen klaren Himmel, leicht über 1 für einen klaren tiefblauen Himmel. Bei erhöhtem Wasserdampfanteil in der Atmosphäre färbt sich der Himmel in Richtung weiß und der Faktor erhöht sich auf über 3. Für luftverschmutzte Städte, kann ein Faktor von 6 – 7 angenommen werden. Für die Simulation der in dieser Arbeit behandelten Daten, wurde ein Faktor von 2 gewählt. Mit der Luftmasse AM wird der längere Luftweg der Strahlung bei flacheren Einfallswinkeln berücksichtigt. AM ist abhängig vom Sonnenhöhenwinkel und berechnet sich aus dem Kehrwert von dessen Sinus. δ_R wurde entsprechend (3.54) bestimmt.

$$\delta_R = \frac{1}{\frac{1}{\delta_R} \cdot 0,9 \cdot AM} \quad (3.54)$$

Die diffuse Strahlung wurde nach dem europäischen Solarstrahlungsatlas (ESRA) entsprechend (3.55) modelliert [7].

$$I_{\text{clear,diff,horiz}} = I_0 \cdot \tau_d(T_L) \cdot f_d(T_L, \gamma_S) \quad (3.55)$$

Hierbei ist der empirisch ermittelte Parameter τ_d von dem Trübungsfaktor nach Linke und der Parameter f_d vom Sonnenhöhenwinkel abhängig. Die Summe der Diffusstrahlung $I_{\text{clear,diff,hor}}$ und Direktstrahlung $I_{\text{clear,dir,hor}}$ ergibt die Globalstrahlung bei klarem Himmel $I_{\text{clear,glob,hor}}$. Die Bewölkung des Himmels wurde über einen empirischen Fit nach dem ESRA modelliert und geht in die Globalstrahlung $I_{\text{glob,hor}}$ (3.56) ein.

$$I_{\text{glob,hor}} = k_{cs} \cdot I_{\text{clear,glob,hor}} \quad (3.56)$$

$$d_{\text{diff}} = \frac{I_{\text{clear,diff,hor}}}{I_{\text{clear,glob,hor}}} \quad (3.57)$$

$$I_{\text{diff,hor}} = I_{\text{glob,hor}} \left(1 - (1 - d_{\text{diff}}) \cdot k_{cs}^{4,4} \right) \quad (3.58)$$

Hierbei ist d_{diff} der Anteil der Diffusstrahlung an der Gesamtstrahlung und k_{cs} der vorzugebende Clearsky-Index (0,5 = stark bewölkt; 0,9 = leicht bewölkt; 1 = unbewölkt).

Über Winkelbeziehungen wurde die orthogonal auf die Oberfläche des Reaktors fallende Strahlung, abzüglich der Verschattung durch parallel betriebene Reaktoren, berechnet. Diese Photonflussdichte diente als Ausgangspunkt zur weiteren Berechnung innerhalb der Bilanzgrenze des Reaktors. Weitere vorzugebende Parameter waren die Dimensionierung des Reaktors und die initialen Konzentrationen der Biomasse c_x , der Gesamtkohlenhydrate c_s und des Ammoniums im Medium c_{NH_3} , der Absorptionskoeffizient σ_x , die Ausbeutekoeffizienten $Y_{X,S}$ und $Y_{S,hv}$ und die maximalen Raten $r_{X\text{max}}$, $r_{S\text{max}}$ und $r_{\text{NH}_3\text{max}}$. Im Tagesverlauf wurde über eine μ -Integration die Wachstumsrate über die Tiefe des Reaktors berechnet. Über eine stöchiometrische Matrix und eine lineare Optimierung wurden die Raten des Metabolismus bestimmt und über stationäre Reaktorbilanzen die Konzentrationen im Tagesverlauf.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen zur Photosyntheseleistung von *Chlorella vulgaris*

Ein Ziel der Photobioreaktorauslegung ist es die Photosyntheserate pro umgesetzte Ressource (Energie, Makroelemente) und die Menge an umgesetztem CO₂ bei Lichtlimitation zu maximieren und den Schaden bei exzessivem Lichteinfall zu minimieren. Hierzu wurde eine PI-Kurve aufgenommen und die Reaktion des Metabolismus auf abrupte Änderungen der einstrahlenden Photonenflussdichte untersucht.

4.1.1 PI-Kurve *Chlorella vulgaris*

Die Lichtabsorptionsrate setzt das obere Limit für die Produktivität der Alge und ist Mittelpunkt jeder Reaktorauslegung. Die PI-Kurve bildet die Grundlage für die Optimierung der Lichtdistribution in Photobioreaktoren.

Die folgenden Daten wurden in MIDI-Plattenreaktoren (Kapitel 3.1.1) im Luminostat-Betrieb aufgenommen. Die Temperatur wurde auf 25 °C und der pH-Wert auf 7,5 geregelt. Begast wurde mit 0,4 vvm und einem CO₂-Anteil von 2 %. Die Wachstumsraten wurden über die Durchflussraten im Gleichgewichtszustand bestimmt (siehe Kapitel 3.4.4). Die Photonenflussdichten wurden vor und hinter dem Reaktor gemessen und über eine Korrelation (siehe Anhang A3.2.1.3) auf tatsächlich im Reaktor absorbierte Photonen umgerechnet. Es ergab sich eine PI-Kurve entsprechend Abbildung 4.1. Die maximale Wachstumsrate lag bei $2,63 \pm 0,09 \text{ d}^{-1}$.

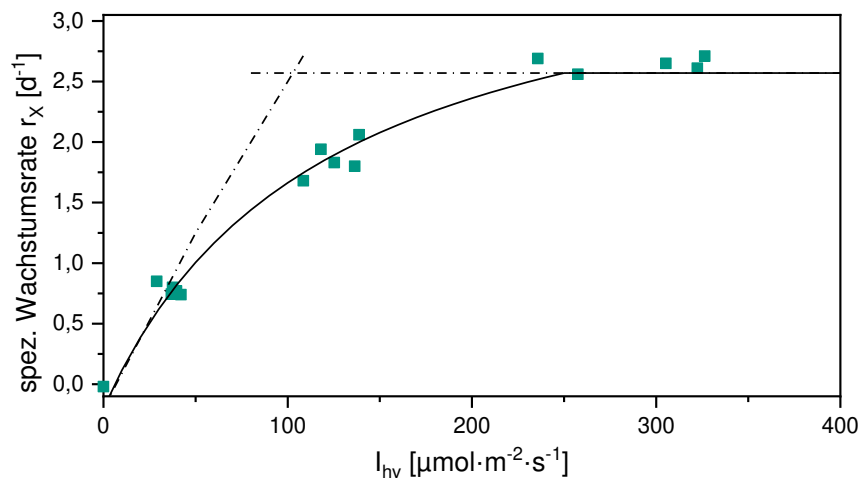


Abbildung 4.1: PI-Kurve von *C. vulgaris*, bestimmt in MIDI-Plattenreaktoren im Luminostat-Betrieb bei 25 °C
Gestrichelte Linien: Blackman Kinetik, Durchgezogene Linie: Fit nach Han+Blackman

Den Messwerten zufolge ist die Kultur zwischen 240 – 300 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ lichtgesättigt. Der Lichtkompensationspunkt $I_{hv,K}$ liegt zwischen 10 – 15 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.1.2 Einfluss der Photonenflussdichte auf die Zeitkonstanten des Metabolismus

Die Verläufe der zeitlichen Anpassung des Metabolismus bei Änderungen der Photonenflussdichte bilden eine Grundlage für die folgende Modellierung. Für die Versuche wurden drei MIDI-Plattenreaktoren (Kapitel 3.1.1) parallel als Luminostat betrieben, um eine konstante Biomassekonzentration zu gewährleisten. Es wurden Sprünge zwischen dem Bereich unterhalb des Lichtkompensationspunkts ($0 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), dem lichtlimitierten Bereich ($50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) und dem lichtgesättigten Bereich (200 und $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) durchgeführt. Die Photonenflussdichten wurden orthogonal vor dem Reaktor gemessen. Die Mikroalgen wurden bei konstanter Photonenflussdichte bis zum Erreichen des stationären Zustands kultiviert. $I_{\text{hv},0}$ wurde geändert und in kurzen Abständen Proben genommen. Exemplarisch ist hier ein Sprung von 50 zu $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und der Gegensprung zurück zu $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ dargestellt. Alle folgenden Kultivierungen fanden bei identischen Bedingungen statt. Die Temperatur wurde auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und der pH-Wert auf $7,5$ geregelt. Die Begasung wurde konstant auf $0,25$ vvm mit 2% CO_2 gehalten. Daten zu weiteren Lichtsprüngen finden sich in Anhang A3.2.

4.1.2.1 Induktion der Photosynthese – Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks

Der Verlauf des pO_2 nach einem Lichtsprung gibt Aufschluss über die Zeitdauer der Induktion der Photosynthese.

In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die Verläufe des pO_2 und der Transmission nach zwei Lichtsprüngen von 50 auf $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ dargestellt. Nach jedem Sprung ist eine lag-Phase von etwa einer Minute zu erkennen, bevor sich der pO_2 , näherungsweise PT_1 -Verhalten folgend, ändert.

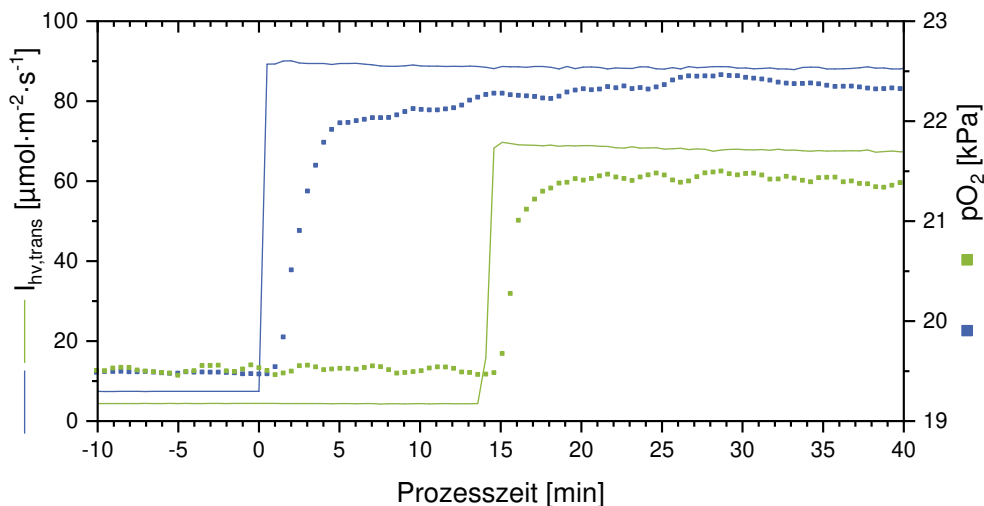


Abbildung 4.2: Änderung des Sauerstoffpartialdrucks bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ über die Prozesszeit bei Kultivierungen von *C. vulgaris* in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■) $I_{\text{hv},\text{trans}}$: transmittierte Photonenflussdichte, pO_2 : Sauerstoffpartialdruck, Betriebsparameter: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,5$; $0,25$ vvm; 2% CO_2 ; $2,5x$ P-Medium, Luminostat-Betrieb

Die Zeitkonstanten τ_{O_2} bewegten sich bei einer Reduktion der PFD bei 80% der Sprünge zwischen $0,92 - 1,39$ min. Bei einer Erhöhung der PFD lagen 70% von τ_{O_2} zwischen $1,28 - 1,76$ min. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Übersicht der Zeitkonstanten des Sauerstoffpartialdrucks τ_{O_2} bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa
(PT₁-Verhalten: $y(t) = e^{-t/\tau}$ bzw. $y(t) = 1 - e^{-t/\tau}$) $I_{hv,0}$: initiale Photonenflussdichte

$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_{O_2} [min]	R^2	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_{O_2} [min]	R^2
500 → 50	1,39	0,92	50 → 500	1,73	0,67
	2,81	0,99		2,88	0,96
	1,10	0,96		1,28	0,96
500 → 200	1,08	0,93	200 → 500	1,54	0,97
	-	-		1,76	0,78
200 → 0	0,92	0,87	0 → 200	9,581	0,26
	0,93	0,66		12,94	0,21
200 → 50	14,17	0,99	50 → 200	2,74	0,64
	1,08	0,93		1,54	0,97

4.1.2.2 Verlauf des Proteingehalts nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte

Die empirisch ermittelten Verläufe der Proteine werden zur Validierung der Modellierung verwendet. Die Prädiktion der Proteingehalte einer Mikroalgenkultur ist insbesondere für die Ernte proteinreicher Nahrungs- oder Futtermittel von Interesse.

Der Verlauf der Proteinkonzentration nach einer Änderung der PFD von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Versuch wurde in drei parallel betriebenen Reaktoren mit identischen Initial- und Regelparametern durchgeführt. Der Zeitpunkt $t = 0$ markiert die erste Änderung der PFD. Der Gegensprung wurde nach 96 h durchgeführt.

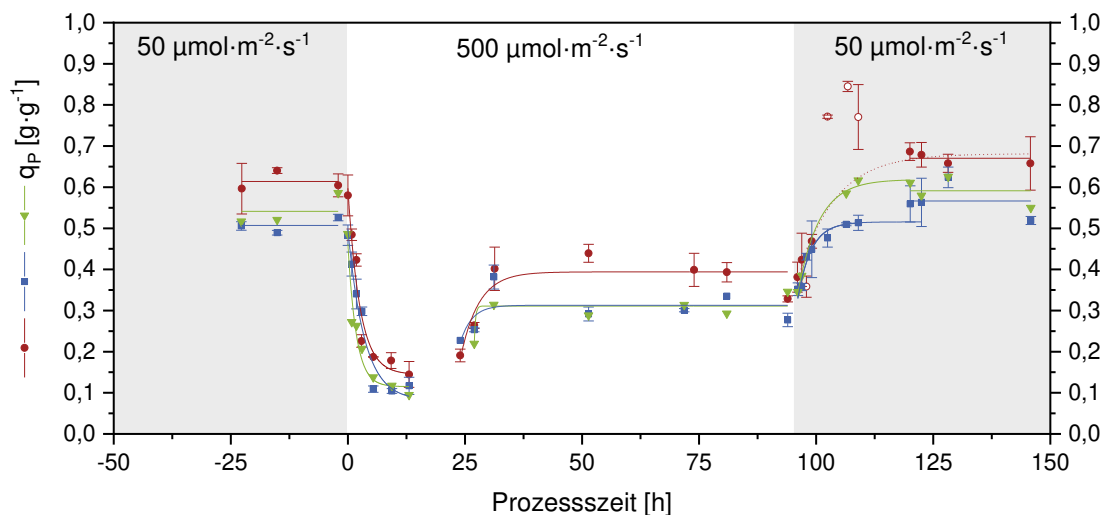


Abbildung 4.3: Änderung des Proteingehalts q_P von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●■▼)(dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

Der Proteingehalt q_P ist auf die Gesamtbiomasse bezogen und verringerte sich nach der Änderung der PFD von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ von 50 – 60 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf nur noch 10 – 20 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ innerhalb von ca. 12 – 14 h. In den folgenden 15 – 20 h steigt q_P auf ein konstantes Level von 30 – 40 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ an. Nach dem Gegensprung von 500 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht die Kultur innerhalb von 20 – 25 h ein stabiles Niveau zwischen 55 und 70 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Zeitkonstanten der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Übersicht der Zeitkonstanten der Anpassung des Proteingehalts τ_P von *C. vulgaris* bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa (PTI-Verhalten: $y(t) = e^{-t/\tau}$ bzw. $y(t) = 1 - e^{-t/\tau}$), $I_{hv,0}$: initiale Photonenflussdichte

Reaktor	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_P [h]	R^2	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_P [h]	R^2
●	500 \rightarrow 50	7,5	0,99	50 \rightarrow 500	7,8	0,94
■		2,8	0,97		2,9	0,96
▼		3,5	0,95		4,5	0,95
■	500 \rightarrow 200	2,6	0,94	200 \rightarrow 500	6,4	1
▼		2,6	0,76		5,1	1
●	200 \rightarrow 0	2,3	-	0 \rightarrow 200	2,8	0,88
▼		2,2	0,94		14,1	0,97

4.1.2.3 Verlauf des Kohlenhydratgehalts nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte

Die empirisch ermittelten Verläufe der Kohlenhydrate werden zur Validierung der Modellierung verwendet. Zusätzlich können die Daten als Hilfsmittel zur Prädiktion von Erntezeitpunkten für kohlenhydratreiche Biomasse genutzt werden.

Der Verlauf des Kohlenhydratgehalts nach einer Änderung der PFD von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Der Versuch wurde in drei parallel betriebenen Reaktoren mit identischen Initial- und Regelparametern durchgeführt. Der Zeitpunkt $t=0$ markiert die erste Änderung der PFD. Der Gegensprung wurde nach 96 h durchgeführt.

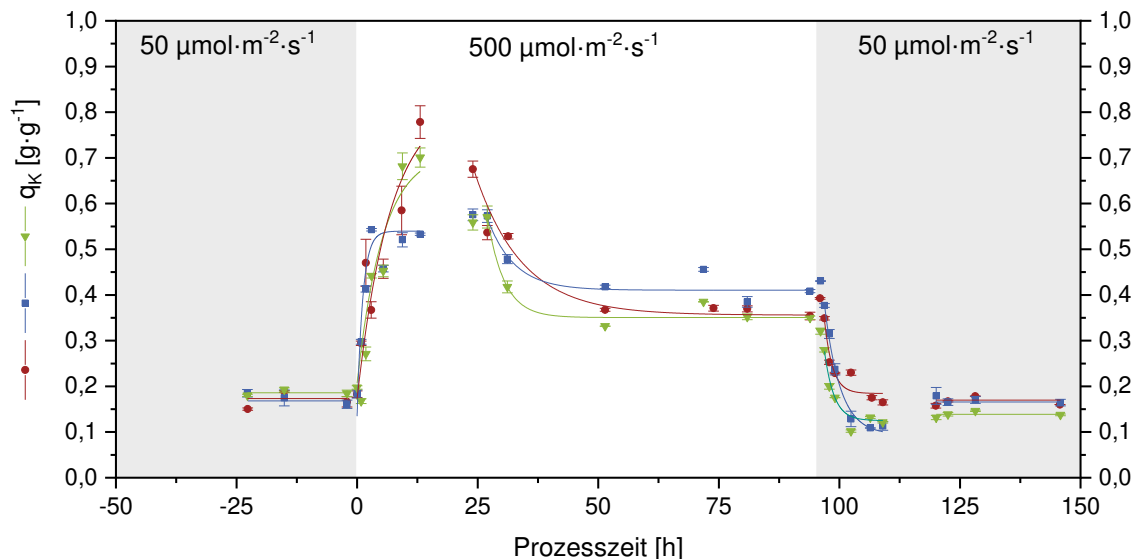


Abbildung 4.4: Änderung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●■▼)(dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

Der Kohlenhydratgehalt q_K ist auf die Biotrockenmasse bezogen und erhöht sich nach der Änderung der PFD von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ von unter 20 auf 55 – 80 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ innerhalb von ca. 5 – 14 h. In den folgenden 15 – 20 h sinkt q_K auf ein konstantes Level von 35 – 45 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ab. Nach dem Gegensprung von 500 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht die Kultur innerhalb von ca. 10 h ein stabiles Niveau bei $q_K = 15 - 20 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Zeitkonstanten der Kohlenhydratanpassung τ_K sind in Tabelle 4.3 gelistet.

Tabelle 4.3: Übersicht der Zeitkonstanten der Anpassung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* bei abrupter Änderung der Photonendichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa (PT_1 -Verhalten: $y(t) = e^{-t/\tau}$ bzw. $y(t) = 1 - e^{-t/\tau}$), $I_{hv,0}$: initiale Photonendichte

Reaktor	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_K [h]	R^2	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_K [h]	R^2
●	500 → 50	1,7	0,93	50 → 500	5,4	0,89
■		3,2	1		1,2	0,87
▼		2,0	0,99		7,0	0,87
■	500 → 200	5,7	1	200 → 500	8,9	0,94
▼		4,5	0,99		4,0	0,97
■	200 → 0	5,4	0,99	0 → 200	9,4	1
▼		5,1	0,99		6,1	0,99
●	200 → 50	4,5	1	50 → 200	7,0	0,99
▼		5,9	0,99		6,9	0,96

Ein Spezialfall ist der Verlauf der Kohlenhydrate in Dunkelphasen wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Mit einer Zeitkonstante τ_K von 5,1 – 5,4 h ändert sich der Gehalt der Kohlenhydrate in der Dunkelphase innerhalb von 10 – 12 h.

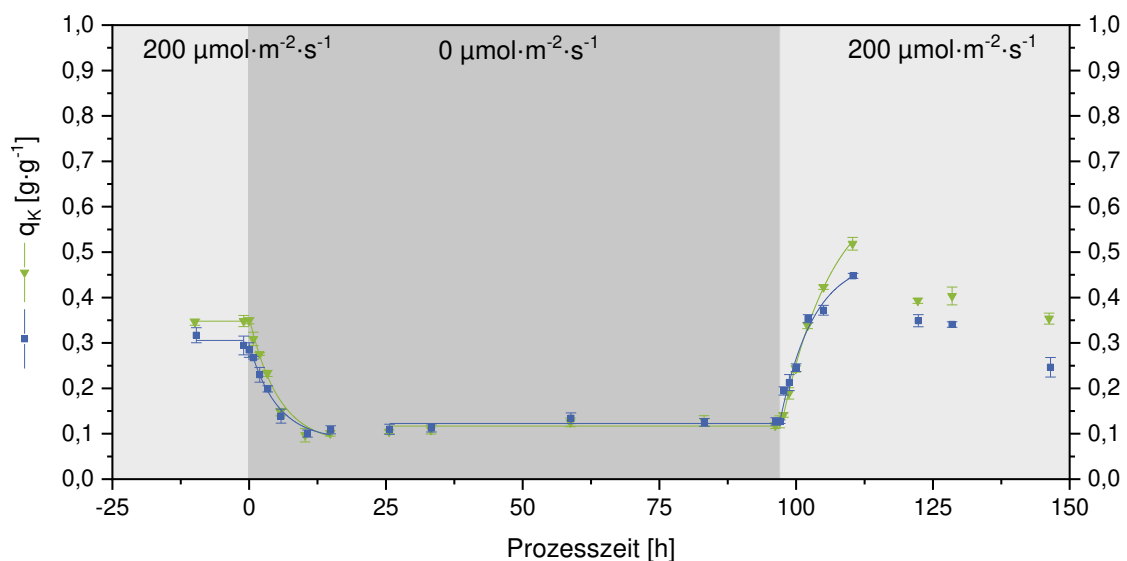


Abbildung 4.5: Änderung des Kohlenhydratgehalt q_K von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonendichte von 50 auf $0 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,5$; $0,25 \text{ vvm}$; $2 \text{ } \%$ CO_2 ; $2,5x \text{ P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

Bei 80 % der Sprünge sind die Zeitkonstanten des Katabolismus höher als die des Anabolismus. Die im Gleichgewichtszustand bei konstanter Lichtintensität erreichten spezifischen Kohlenhydratgehalte sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Kohlenhydratgehalte q_K von *C. vulgaris* im Gleichgewichtszustand (Luminostat-Betrieb) bei konstanter Lichtintensität (25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium) $I_{hv,0}$: initiale Photonendichte, $I_{hv,avr}$: mittlere Photonendichte

$I_{hv,0}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$I_{hv,avr}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	q_K [$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
500	264 - 288	$0,38 \pm 0,04$
200	112 - 124	$0,32 \pm 0,08$
50	22 - 27	$0,20 \pm 0,04$
0	0	$0,12 \pm 0,01$

4.1.2.4 Bestimmung der Stärkeabbauraten und strukturellen Kohlenhydrate

In Nachtphasen wird der Kohlenhydratspeicher der Mikroalgen kontinuierlich aufgebraucht. Ein Teil der Mikroalge besteht aus strukturellen Kohlenhydraten, die nicht verstoffwechselt werden. Die Abbauraten der Kohlenhydrate und der Anteil der strukturellen Kohlenhydrate am Gesamtgehalt ist in der Modellierung zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung der Stärkeabbauraten wurden Lichtsprünge von lichtgesättigten Bedingungen bei $I_{hv,0} = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und $60 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ zu $I_{hv,0} = 0 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt (Abbildung 4.6). Die Kohlenhydratabbauraten nach einer linearen Regression erreichten bei initial $200 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ $r_{K1} = -0,034$ und $r_{K2} = -0,026 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ und bei initial $60 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ $r_{K3} = -0,019 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Nachdem die Stärkespeicher abgebaut waren, stagnierte der Kohlenhydratgehalt bei $q_S = 0,11 \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

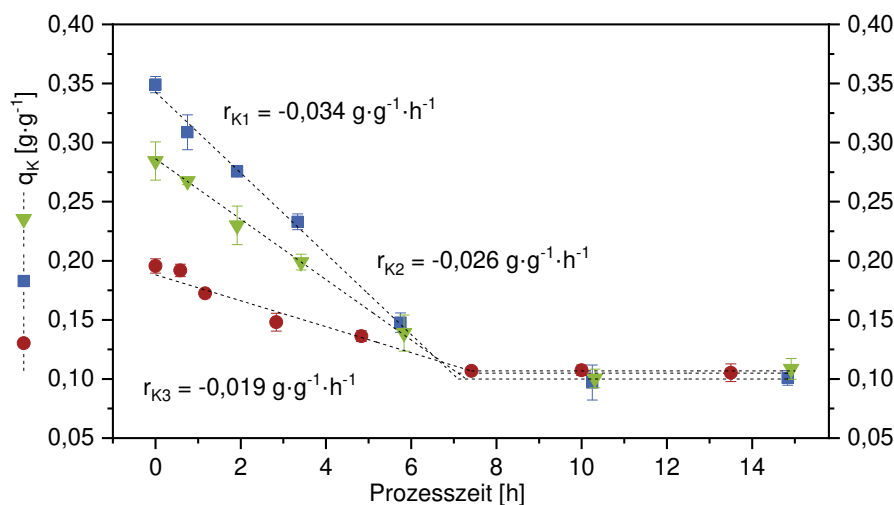


Abbildung 4.6: Kohlenhydratabbauraten r_K von *C. vulgaris* unter unlimitierten Bedingungen. r_{K1} ■ und r_{K2} ▼ bei einem Sprung von $I_{hv,0} = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und r_{K3} ● bei $I_{hv,0} = 60 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (dargestellt sind MW + SD)
Betriebsparameter: $T = 25 \text{ °C}$; $\text{pH} = 7,5$; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

4.1.2.5 Verlauf der Pigmentgehalte nach abrupter Änderung der Photonendichte

Die Anpassung der Pigmentanteile in Abhängigkeit der Photonendichte sind ein wichtiger Regulationsmechanismus der Photosynthese. Der Chlorophyllgehalt bestimmt den Absorptionskoeffizienten der Mikroalgenkultur und damit die Menge an absorbierten Photonen sowie die Lichteindringtiefe in den Reaktor. Dies macht die Zeitkonstanten der Anpassung zu einem wichtigen Bestandteil der Modellierung einer Mikroalgenkultur.

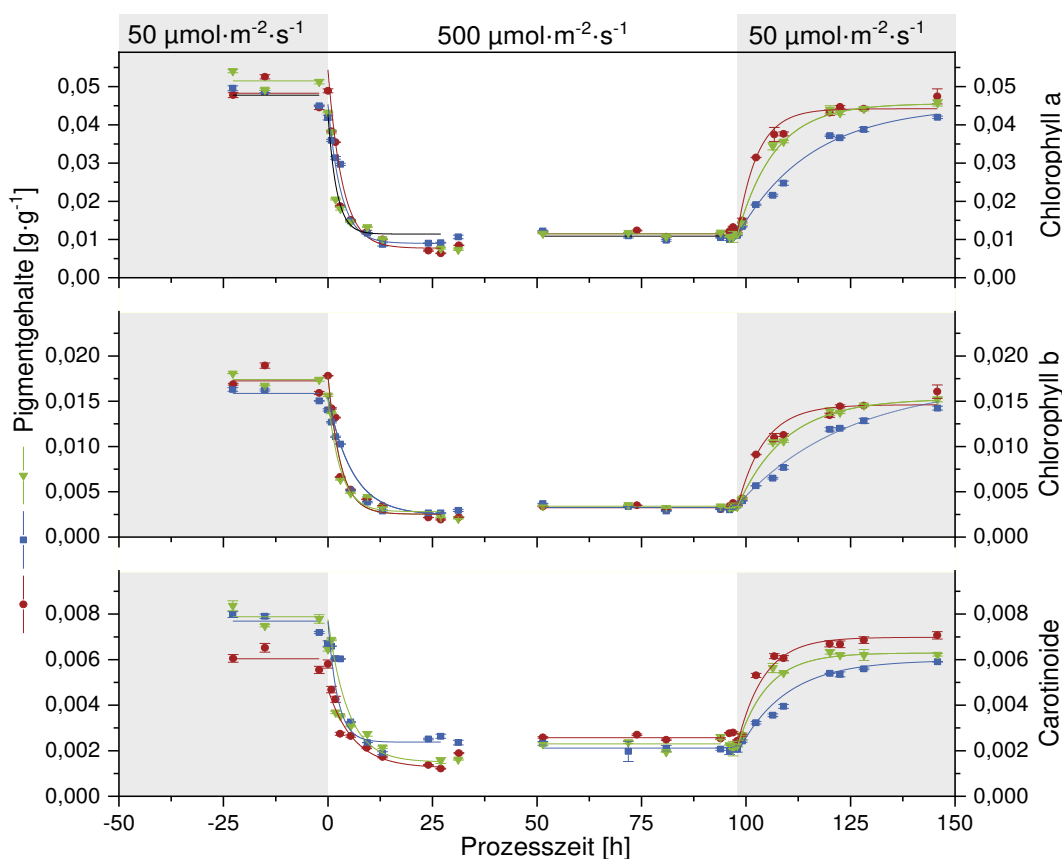


Abbildung 4.7: Änderung der Gehalte an Chlorophyll a, Chlorophyll b und Gesamtcarotenoide in *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7,5$; 0,25 vvm; 2 % CO_2 ; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

Bei einer Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ fällt der Chlorophyll a-Gehalt q_{Chla} von *C. vulgaris* innerhalb von 24 h von $45,0 \pm 3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $7,6 \pm 1,0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ab und erreicht ein Plateau bei $12,0 \pm 1,4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Der Chlorophyll b-Gehalt q_{Chlb} fällt innerhalb von 24 h von $15,0 \pm 2,0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $23,0 \pm 0,3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ab und erreicht ein Plateau bei $35 \pm 0,5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Der Carotenoidgehalt q_{Car} fällt innerhalb von 24 h von $6,3 \pm 0,4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $1,9 \pm 0,5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ab und erreicht ein Plateau bei $2,6 \pm 0,5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Anpassung der spezifischen Pigmentkonzentration bei dem Rücksprung auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ geschieht langsamer und mit einer höheren Varianz zwischen den Reaktoren als bei dem Hinsprung. q_{Chla} erreicht $45,0 \pm 2,0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, q_{Chlb} erreicht $15,0 \pm 0,7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ und q_{Car} erreicht $6,4 \pm 0,5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Die Zeitkonstanten für alle Sprünge sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Bei den Lichtsprüngen von 200 auf 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ änderte sich der Pigmentgehalt nicht, weshalb keine Zeitkonstante ermittelt wurde. Bei den Lichtsprüngen von 200 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bildete sich kein PT_1 -Zeitverhalten aus. Eine Übersicht der Mittelwerte der spezifischen Pigmentgehalte bei adaptierten Zuständen finden sich in Tabelle 4.6. Zur Einordnung des Verhältnisses zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des konvektiven Stofftransports wurde für alle ermittelten Zeitkonstanten die Damköhler-Zahl (Da) errechnet.

Tabelle 4.5: Übersicht der Zeitkonstanten der Anpassung der Chlorophyll a-Gehalte τ_{Chla} in *C. vulgaris* bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa sowie die zugehörigen Damköhler-Zahlen Da (PT₁-Verhalten: $y(t) = e^{-t/\tau}$ bzw. $y(t) = 1 - e^{-t/\tau}$)

Reaktor	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_{Chla} [h]	R^2	Da	$I_{hv,0}$ -Änderung [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	τ_{Chla} [h]	R^2	Da
●		15,5	0,99	0,54		4,9	0,96	0,47
■	500 → 50	4,8	0,99	0,2	50 → 500	4,5	0,94	0,41
▼		8,9	0,90	0,39		3,2	0,93	0,31
■	500 → 200 ²	12,2	0,98	1,02	200 → 500	6,6	0,98	0,59
▼		6,0	0,87	0,46		8,0	0,98	0,85
■	200 → 0 ¹	-	-		0 → 200	3,9	0,87	0,2
▼		-	-			2,1	0,99	0,16
●	200 → 50 ³	-	-		50 → 200	7,1	0,98	0,36
▼		-	-			8,3	0,98	0,42

Tabelle 4.6: Mittelwerte der Pigmentgehalte von *C. vulgaris*, aus stationären Bereichen aller durchgeführten Lichtsprünge bei adaptierten Lichtintensitäten. $I_{hv,0}$: initiale Photonenflussdichte, $I_{hv,avr}$: mittlere Photonenflussdichte; Betriebsparameter: $T = 25\text{ °C}$; $pH = 7,5$; 0,25 vvm; 2 % CO_2 ; 2,5x P-Medium

$I_{hv,0}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$I_{hv,avr}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	Chlorophyll a [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	Chlorophyll b [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	Carotinoide [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]
50	22 - 27	45,5 ± 4,0	15,7 ± 1,3	6,8 ± 0,8
200	112 - 124	30,9 ± 4,5	10,1 ± 1,6	5,6 ± 0,9
500	264 - 288	12,0 ± 1,4	03,5 ± 0,5	2,6 ± 0,5

Die Änderung des Chlorophyll a- zu Chlorophyll b-Verhältnisses ist ein Akklimationsmechanismus des photosynthetischen Apparats. Nach dem Sprung von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ändert sich das Verhältnis über die Reaktoren gemittelt von $q_{Chla}/q_{Chlb} = 2,9$ auf 3,4 und fällt nach dem Gegensprung wieder auf unter 3,0 ab. In den ersten drei Stunden nach jedem Sprung ist ein Einbruch des Verhältnisses zu erkennen.

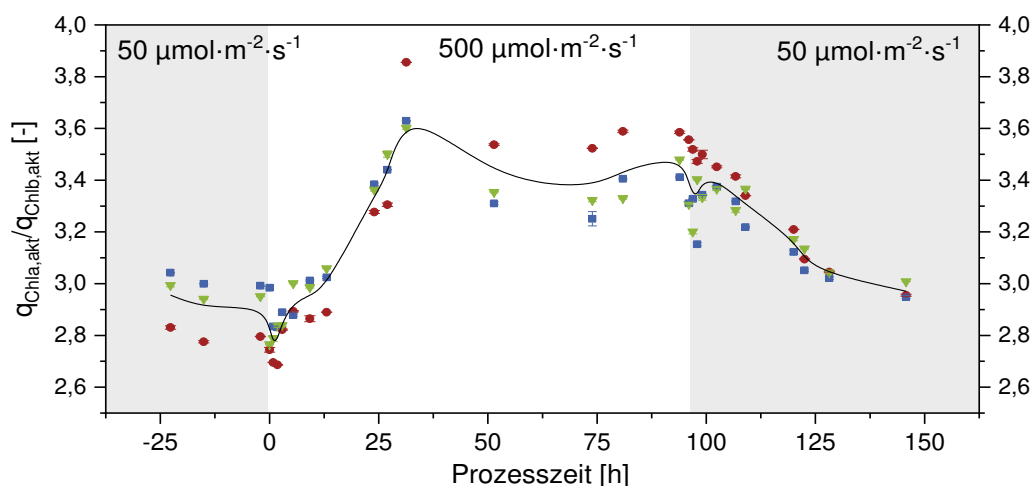


Abbildung 4.8: Verhältnis des Chlorophyll a zu b-Gehalts nach einer abrupten Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $T = 25\text{ °C}$; $pH = 7,5$; 0,25 vvm; 2 % CO_2 ; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

4.1.2.6 Bestimmung der Photokonversionseffizienz bei adaptierten Zuständen

Die Photokonversionseffizienz ist ein Maß für den Wirkungsgrad phototropher Prozesse. Der Einfluss Photonenflussdichte auf die PCE wurde jeweils bei adaptierten Zuständen entsprechend Kapitel 3.4.5 bestimmt. Der mittlere Energiegehalt, der von dem LED-Panel emittierten Photonen wurde über eine Integration des Wellenlängenspektrums in Kapitel A2.3 ermittelt. Eine Übersicht der Leistungsdaten der Kultivierungen im Turbidostat-Betrieb ist in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7: Übersicht der Leistungsdaten von *C. vulgaris* bei adaptierten Zuständen kultiviert in MIDI-Plattenreaktoren $I_{hv,0}$: initiale Photonenflussdichte (PFD), $I_{hv,trans}$: transmittierte PFD, $I_{hv,avr}$: mittlere PFD, c_x : Biotrockenmassekonzentration, $P_{x,v}$: volumetrische Produktivität, PCE: Photokonversionseffizienz; Betriebsparameter: $T = 25\text{ °C}$; $pH = 7,5$; $0,25\text{ vvm}$; 2 \% CO_2 ; $2,5x\text{ P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

Sprung	$I_{hv,0}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$I_{hv,trans}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$I_{hv,avr}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	c_x [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	$P_{x,v}$ [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$]	PCE [%]
50-500-50	49,6	7,8	22,7	0,35	0,26	13,9
50-500-50	50,1	7,1	22,1	0,38	0,29	14,9
50-500-50	502,1	124,0	260,8	0,67	1,74	10,2
50-500-50	496,9	119,8	264,4	0,65	1,72	10,0
200-500-200	191,2	34,3	80,5	0,54	0,97	13,8
200-500-200	198,7	78,8	93,5	0,44	0,76	14,0

Die PCE erreichte bei allen Sprüngen Werte zwischen 10 und 14,9 %. Bei geringen Biomassekonzentrationen und transmittierten Photonenflussdichten nahe des Lichtkompensationspunkts wurden die höchsten PCE-Werte erreicht.

4.1.3 Einfluss der Temperatur auf den Metabolismus von Mikroalgen

Freilandkultivierungen unterliegen dem Einfluss der Temperatur. Zur Berücksichtigung dessen in der Modellierung phototropher Prozesse, wurde die Wachstumsrate und der Anabolismus von *C. vulgaris* in drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (Kapitel 3.2.4) bei Temperaturniveaus zwischen 20 °C und $37,5\text{ °C}$ untersucht. Die Temperaturen wurden für 24 h konstant gehalten. Die Probenahme fand vor jeder Temperaturerhöhung in Abständen von $2,5\text{ °C}$ statt. Die Betriebsparameter entsprachen denen in Kapitel 4.1.2 mit $I_{hv,0} = 200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

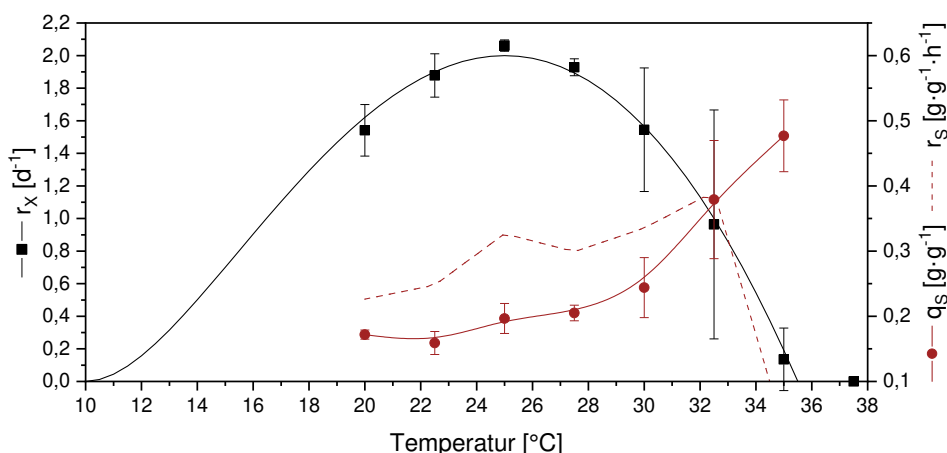


Abbildung 4.9: Einfluss der Temperatur auf die spezifische Wachstumsrate r_x ■ die Stärkebildungsrate r_s und den Kohlenhydratgehalt q_s ● von *C. vulgaris*; (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $I_{hv,0} = 200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, $c_x = 0,44 \pm 0,03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH = 7,5$; $0,25\text{ vvm}$; 2 \% CO_2 ; $2,5x\text{ P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

In Abbildung 4.9 ist die spezifische Wachstumsrate r_X , die spezifische Kohlenhydratkonzentration q_S und die Kohlenhydratbildungsrate r_S über die Temperatur bei adaptierten Zuständen dargestellt. Als Anpassungsfunktion wurde das in Kapitel 3.4.10 vorgestellte ‚Cardinal temperature model with inflexion‘ nach Bernard und Rémond genutzt [123]. Hierbei wurde mit $r_{Xopt} = 2,1 \text{ d}^{-1}$ die maximale Wachstumsrate während der Versuche bei $I_{hv,0} = 200 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gewählt. Die Minimaltemperatur wurde an die Funktion angepasst. Mit steigender Temperatur fällt r_X nahezu linear ab, während q_S und r_S zunehmen. Es bildet sich für r_S ein Maximum um $32,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ aus.

4.1.4 Freilandkultivierung im Plattenreaktor

Zur Interpretation der unter Laborbedingungen gewonnenen Erkenntnisse und als Grundlage für die Modellierung wurde die Modellalge *C. vulgaris* im Freiland in Plattenreaktoren kultiviert. Die im Folgenden beschriebene Kultivierung wurde am 27. Juli 2016 auf dem Außengelände des Instituts für Bioverfahrenstechnik in Eggenstein-Leopoldshafen durchgeführt. Der Reaktor wurde entsprechend Kapitel 3.1.3 betrieben. Eine Darstellung der wichtigsten Messdaten ist Abbildung 4.10 zu entnehmen.

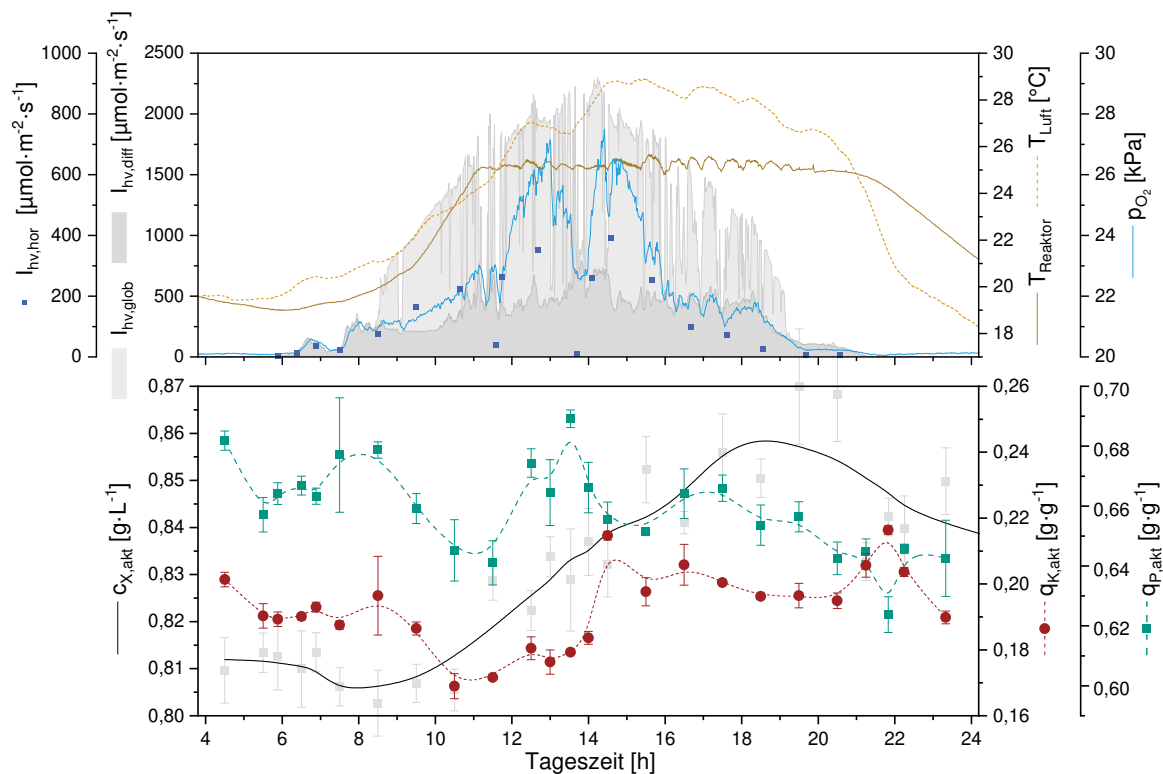


Abbildung 4.10: Kultivierung von *C. vulgaris* im Plattenreaktor FP-PE am 27. Juli 2016 bei Eggenstein-Leopoldshafen; $I_{hv,hor}$: horizontal auf den Reaktor fallende Strahlung, $I_{hv,glob}$, $I_{hv,diff}$: Global- und Diffusstrahlung, $T_{Reaktor}$, T_{Luft} : Reaktor- und Lufttemperatur, p_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck, $c_{X,akt}$: aktive Biomassekonzentration, $q_{K,akt}$ ●, $q_{P,akt}$ ■: auf aktive Biomasse bezogener Kohlenhydrat und Proteingehalt (dargestellt sind MW + SD für $c_{X,akt}$, $q_{K,akt}$ und $q_{P,akt}$) Betriebsparameter: pH = 7,5; 0,03 vvm; 0,5 - 2,5 % CO₂; 5x P-Medium, Batch-Betrieb

Die aktive Biotrockenmassekonzentration $c_{X,akt}$ sinkt zunächst bis kurz vor 10 Uhr ab, steigt bis um 21 Uhr und fällt dann wieder ab. Die auf die aktive Biomasse bezogene Kohlenhydratkonzentration $c_{K,akt}$ sinkt bis ca. 11:30 Uhr mit einer Rate von $-3,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ab und steigt ab 11:30 Uhr bis um 16 Uhr mit einer Rate von $11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ an. Ab ca. 16 Uhr sinkt $c_{K,akt}$ mit einer Rate von $-2,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bis ca. 23:30 Uhr ab. Der Verlauf des Proteingehalts verläuft ähnlich dem des Kohlenhydratgehalts.

Der auf die aktive Biomasse bezogene Chlorophyll a-Gehalt über den Tagesverlauf beträgt $q_{\text{Chla,akt}} = 48,9 \pm 3,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, der Chlorophyll b-Gehalt beträgt $q_{\text{Chlb,akt}} = 16,7 \pm 1,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ und der Carotenoid-Gehalt $q_{\text{Car,akt}} = 8,0 \pm 0,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Der Tagesverlauf der Gehalte ist relativ stabil. Die Messwerte vor 11 Uhr sind aufgrund der starken Varianz nicht eindeutig zu interpretieren. Das Chlorophyll a/b-Verhältnis fällt langsam von 4:30 Uhr bis 10:30 Uhr von 2,83 auf 2,74 ab, steigt von 10:00 Uhr bis 12:00 Uhr schnell von 2,74 auf 3,03 an, fällt bis nach dem Sonnenuntergang auf 2,88 ab und steigt in der Dunkelphase wieder auf über 3 an.

Den Verlauf der globalen Photonenflussdichte im PAR-Bereich $I_{\text{hv, glob}}$ und der diffusen Photonenflussdichte $I_{\text{hv, diff}}$ mit mehreren Tälern und Spitzen entspricht einem leicht bewölkten Tag. Die maximale Photonenflussdichte wurde um 14:14 Uhr mit $2299 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht. Die mittlere Photonenflussdichte betrug $578 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Die horizontal auf den Reaktor auftreffende Strahlung $I_{\text{hv, hor}}$ wurde im Takt der Probenahme gemessen. Die Lufttemperatur erreichte ein Minimum von $18,9 \text{ }^\circ\text{C}$ um 3:28 Uhr, stieg auf maximal $29,8 \text{ }^\circ\text{C}$ um 14:36 Uhr an und fiel zum letzten Messpunkt um 1 Uhr des nächsten Tages auf $17,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Die Reaktortemperatur stieg von einem Minimum bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ um 6 Uhr auf Betriebstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ um 11:06 Uhr, wurde bis um 20:29 Uhr auf $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt und fiel auf $20,1 \text{ }^\circ\text{C}$ um 1 Uhr des nächsten Tages ab. Der Verlauf des p_{O_2} folgt $I_{\text{hv, glob}}$ und $I_{\text{hv, hor}}$ und wird proportional zur Einstrahlung geringer. Zwischen 13 Uhr und 15 Uhr ist ein größerer Abfall des p_{O_2} zu verzeichnen.

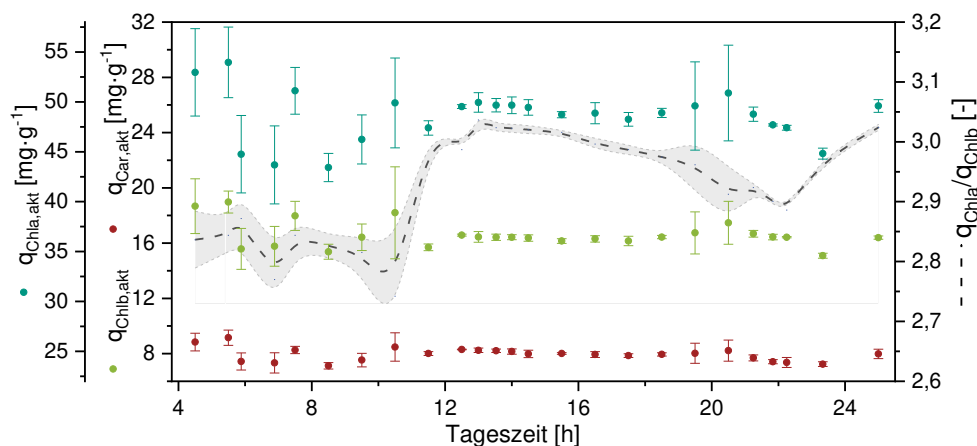


Abbildung 4.11: Pigmentgehalt der Biotrockenmasse und Verhältnis des Chlorophyll a zu b-Gehalts einer Kultivierung von *C. vulgaris* am 27. Juli 2016 bei Eggenstein-Leopoldshafen $q_{\text{Chl,akt}}$: Chlorophyll a bzw. b-Gehalt bezogen auf die aktive Biomasse, $q_{\text{car,akt}}$: Carotenoidgehalt bezogen auf die aktive Biomasse, $q_{\text{Chla}}/q_{\text{Chlb}}$: Chlorophyll a zu b-Verhältnis (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $\text{pH} = 7,5$; $0,03 \text{ vvm}$; $0,5 - 2,5 \text{ } \%$ CO_2 ; $5x \text{ P-Medium}$, Batch-Betrieb

4.2 Simulation phototropher Mikroalgenkulturen

Die empirisch ermittelten Zeitkonstanten aus vorigem Kapitel bilden die Grundlage zur Simulation des Metabolismus der Mikroalge mit Matlab Simulink. Vor der Simulation wurde der spezifische Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit des Chlorophyll a-Gehalts sowie der Lichtsättigungspunkt, der Lichtkompensationspunkt und der Chlorophyllanteil in Abhängigkeit der mittleren Photonenflussdichte bestimmt. Das Simulationsmodell wurde zunächst mit definierten Beispielfällen validiert, im Anschluss wurde der im vorigen Kapitel dargestellte Lichtsprung von 50 auf 500 auf $50 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ simuliert und mit den Messdaten abgeglichen. Anschließend wurde die in Kapitel 4.1.4 dargestellte Freilandkultivierung im Plattenreaktor simuliert und mit empirisch ermittelten Werten abgeglichen.

4.2.1 Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

Die Lichtdistribution in einem Photobioreaktor lässt sich näherungsweise mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschreiben. Der Absorptionskoeffizient ist abhängig vom Chlorophyll a-Gehalt und wurde in MIDI-Plattenreaktoren bei vollständig adaptierten Zellen nach Formel (3.18) bestimmt. Eine lineare Korrelation zum Chlorophyll a-Gehalt ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

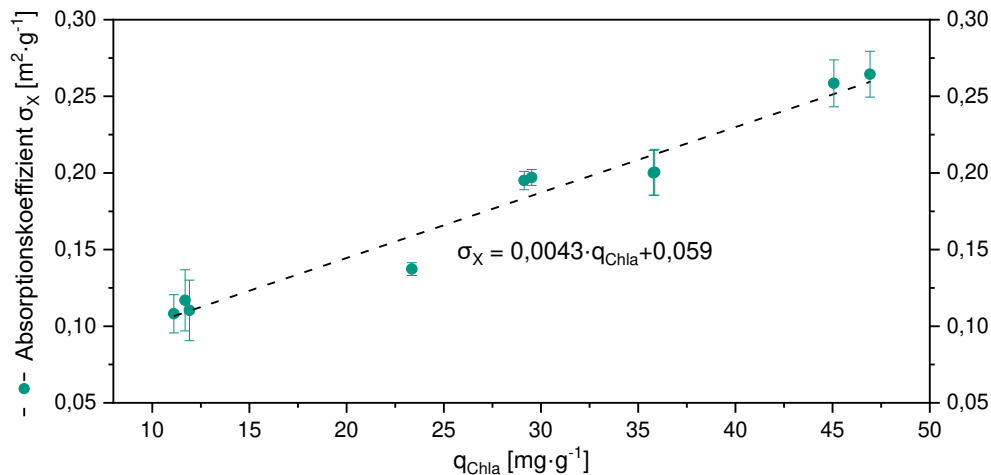


Abbildung 4.12: Absorptionskoeffizient von *C. vulgaris* in Abhängigkeit des Chlorophyll a-Gehalts. Gemessen in MIDI-Flachplattenreaktoren bei vollständig adaptierten Zellen (dargestellt sind MW + SD)
Betriebsparameter: $T = 25\text{ °C}$; $pH = 7,5$; $0,25\text{ vvm}$; 2 \% CO_2 ; $2,5x\text{ P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

Der Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit des spezifischen Chlorophyll a-Gehalts q_{Chla} [mg·g⁻¹] kann über folgenden linearen Zusammenhang näherungsweise bestimmt werden.

$$\sigma_x = 0,0043 \cdot q_{\text{Chla}} + 0,059 \quad (4.1)$$

4.2.2 Annäherung des Lichtkompensationspunkts und des Erhaltungsstoffwechsels

Nach der linearen Blackman-Beziehung (Kapitel 2.2.1.1) lässt sich die Rate für den Erhaltungsstoffwechsel über den Lichtkompensationspunkt $I_{\text{hv,K}}$ und den Absorptionsquerschnitt herleiten. Der Lichtkompensationspunkt bestimmt sich nach der in Abbildung 4.1 dargestellten PI-Kurve zu ca. $10 - 15\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Absorptionskoeffizient liegt bei adaptierten niedrigen Photonendichten nach Abbildung 4.12 bei $\sigma_x = 0,25 - 0,3\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Bei $Y_{\text{S,hv}} = 2,5 - 3\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich für den Erhaltungsstoffwechsel eine Rate von $r_{\text{X,m}} = 0,023 - 0,049\ \text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Diese Raten liegen im Bereich der in Kapitel 4.1.2.4 gemessenen Raten.

Die maximale Stärkebildungsrate berechnet sich analog bei adaptierten hohen Photonendichten mit einem Lichtsättigungspunkt $I_{\text{hv,S}} = 180\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und einem Absorptionskoeffizienten $\sigma_x = 0,11 - 0,15\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ zu $r_{\text{S,max}} = 0,18 - 0,25\ \text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Literaturwerten zufolge liegt der Lichtsättigungspunkt von *C. vulgaris* bei $220 - 240\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Für diesen Wertebereich berechnet sich die maximale Stärkebildungsrate zu $0,22 - 0,39\ \text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Bei plötzlichen Änderungen der Photonendichte ist der Photosyntheseapparat und dementsprechend der Absorptionskoeffizient noch nicht adaptiert. In diesem Fall berechnet sich mit $I_{\text{hv}} = 220 - 240\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ die maximale Stärkebildungsrate $r_{\text{S,max}}$ zu $0,50 - 0,78\ \text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. In der durchgeführten Simulation wird die maximale Stärkebildungsrate in

Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten für jeden Zeitschritt nach der linearen Blackman-Kinetik neu berechnet, um die Anpassung des Photosyntheseapparates zu berücksichtigen.

4.2.3 Chlorophyll a-Anteil adaptierter Wachstumsphasen

Die initiale Chlorophyllkonzentration wurde empirisch über eine lineare Regression ermittelt. Als Grundlage dienen alle vollständig adaptierten Zustände der durchgeführten MIDI-Plattenversuche. Die lineare Regression und eine invers hyperbolische Anpassungsfunktion entsprechend Formel (4.2) nach Garcia-Camacho sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

$$c_{\text{Chla}}(I_{\text{hv},0}) = c_{\text{Chla max}} - (c_{\text{Chla max}} - c_{\text{Chla min}}) \cdot \frac{I_{\text{hv},0}}{I_c + I_{\text{hv},0}} \quad (4.2)$$

Hierbei sind $c_{\text{Chla max}}$ und $c_{\text{Chla min}}$ die Extremwerte der von der Mikroalge annehmbaren Chlorophyll a-Konzentrationen und I_c eine empirische Konstante [140]. Hier wurde für I_c ein Wert von $170 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ gewählt.

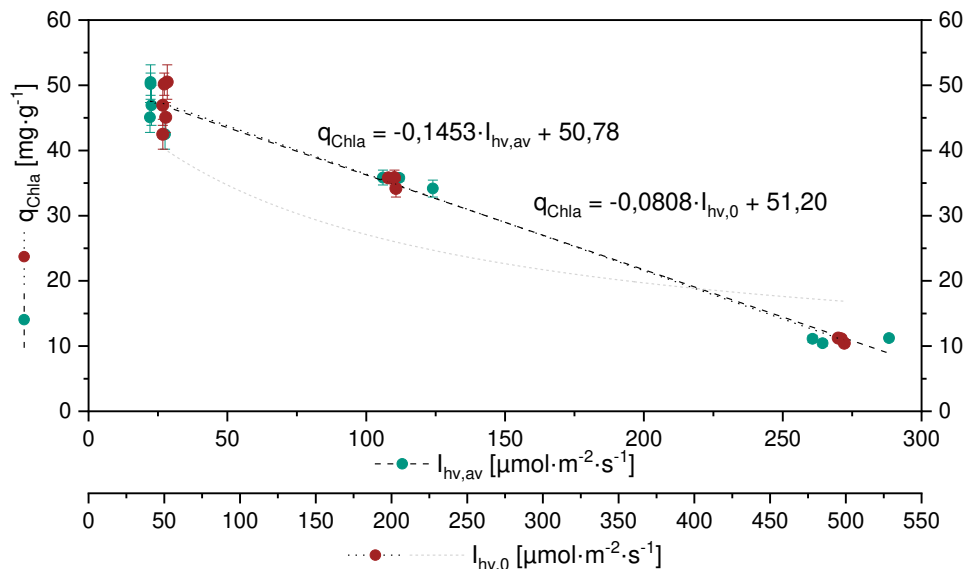


Abbildung 4.13: Lineare Regression des adaptierten Chlorophyll a-Anteils von *C. vulgaris* über die mittlerer Photonenflussdichte $I_{\text{hv,av}}$ und die initiale Photonenflussdichte $I_{\text{hv},0}$; kurz gestrichelte Linie (grau): von Garcia-Camacho et al. vorgeschlagene halbempirische Anpassungsfunktion des Chlorophyll-Gehalts über $I_{\text{hv},0}$.

Die linearen Regressionen des biomassespezifischen Chlorophyll a-Gehalts über die mittlere und die initiale Photonenflussdichte ergeben folgende Zusammenhänge:

$$q_{\text{Chla}} = -0,1453 \cdot I_{\text{hv,av}} + 50,78 \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (4.3)$$

$$q_{\text{Chla}} = -0,0808 \cdot I_{\text{hv},0} + 51,20 \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (4.4)$$

4.2.4 Validierung des Simulationsmodells

Die Simulation der Akklimatisation des Chlorophyllanteils wurde mit einer Kinetik erster Ordnung und einer Kinetik logistischen Typs durchgeführt. Für beide Arten der Anpassung wird eine gemittelte Zeitkonstante bei der Simulation eines Sprungs mit folgendem Gegensprung genutzt. Somit sind Änderungen von Starklicht zu Schwachlicht und umgekehrt bei beiden Modellen gleichgewichtet. Die Änderungen des Chlorophyllgehalts der in Kapitel 4.1.2.5 dargestellten Lichtsprünge zeigen eine schnellere Anpassung von Schwachlicht zu Starklicht. In Abbildung 4.14 ist beispielhaft der Lichtsprung von 500 zu $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und der entsprechende Gegensprung mit einem Modell erster Ordnung und einem logistischen Modell im Vergleich dargestellt.

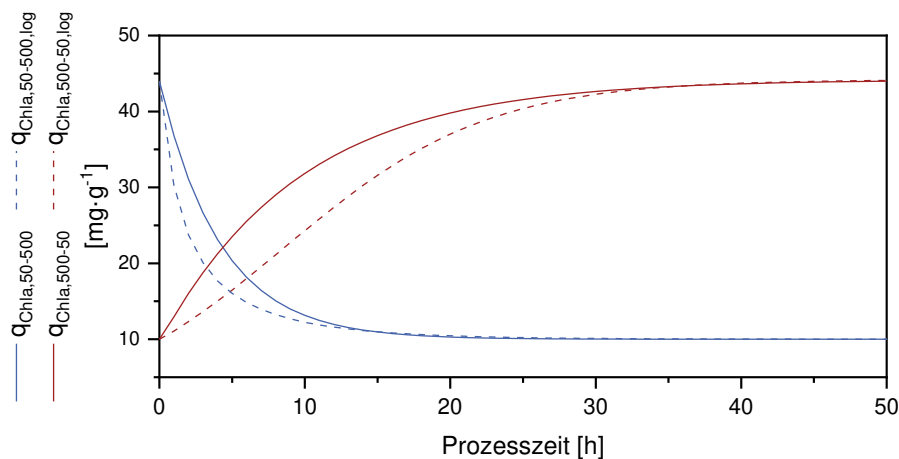


Abbildung 4.14: Simulation des Chlorophyll a-Gehalts über die Prozesszeit nach abrupter Änderung der Photonendichte von 500 zu $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und der entsprechende Gegensprung mit einem Modell erster Ordnung ($q_{\text{Chla},i}$) und einem logistischen Modell ($q_{\text{Chla},i,\text{log}}$)

Die initialen Parameter (Abbildung 3.12) für die Simulation wurden aus den empirischen Versuchen oder aus der Literatur übernommen und entsprechend den in Tabelle 4.8 dargestellten Bereichen variiert.

Tabelle 4.8: Initiale Parameter eines Matlab-Simulink Modells zur Simulation des Metabolismus von *C. vulgaris* in einem Flachplattenreaktor

Parameter	Beschreibung	Wertebereich	Einheit
k_S	Halbsättigungskonstante Stärke	0,2 – 0,4	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
$Y_{S,\text{hv}}$	Ausbeutekoeffizient Stärke aus Photonen	2,0 – 3,0	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In der Simulation wurde die maximale Wachstumsrate über eine lineare Blackman-Kinetik angenähert. Die Auswirkung einer Variation von $r_{X,\text{max}}$ auf r_X und r_S ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Der Ausbeutekoeffizient für Stärke auf Photonen $Y_{S,\text{hv}}$ ist der Literatur nach nicht eindeutig bestimmt. Stöchiometrisch liegt $Y_{S,\text{hv}}$ bei acht Photonen pro fixiertem mol CO_2 . Realistische Abschätzungen gehen von mindestens zehn Photonen pro fixiertem mol CO_2 aus, was $Y_{S,\text{hv}} = 3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ entspricht.

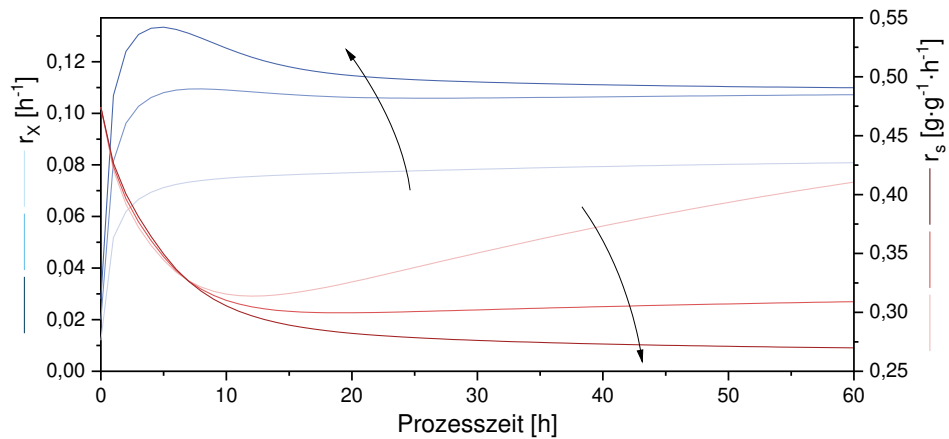


Abbildung 4.15: Simulationsmodell - Einfluss der Erhöhung der maximalen Wachstumsrate r_{Xmax} auf die Wachstumsrate r_X und Stärkebildungsrate r_S über die Prozesszeit; $r_{Xmax} = 0,12; 0,2; 0,28$ in Pfeilrichtung steigend

Eine Variation der Halbsättigungskonstante von Stärke in den Chloroplasten k_S ergibt den in Abbildung 4.16 dargestellten Einfluss auf r_X und r_S .

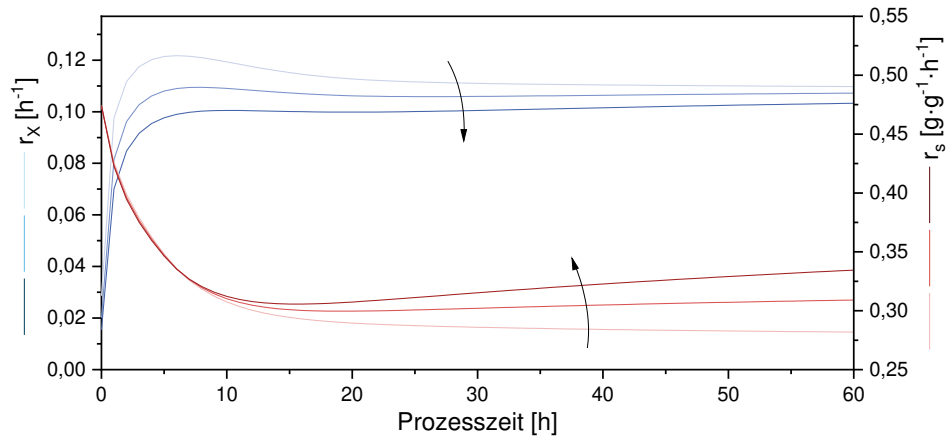


Abbildung 4.16: Simulationsmodell – Einfluss der Erhöhung der Halbsättigungskonzentration von Stärke in den Chloroplasten k_S auf die Wachstumsrate r_X und Stärkebildungsrate r_S über die Prozesszeit; $k_S = 0,2; 0,3; 0,4$ in Pfeilrichtung steigend

Die Auswirkung der Variation von $Y_{S,hv}$ auf r_X und r_S ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

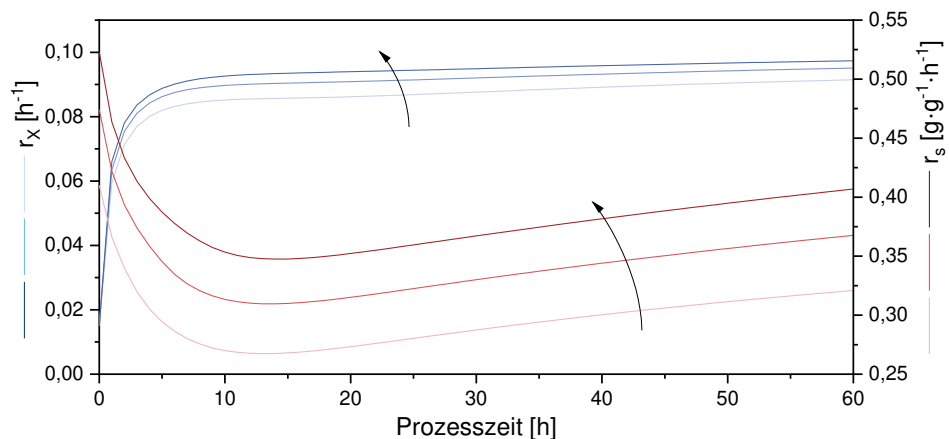


Abbildung 4.17: Simulationsmodell - Einfluss der Erhöhung des Ausbeutekoeffizienten für Stärke auf Photonen $Y_{S,hv}$ auf die Wachstumsrate r_X und Stärkebildungsrate r_S über die Prozesszeit. $Y_{S,hv} = 2,0; 2,5; 3,0$ in Pfeilrichtung steigend

4.2.5 Simulation der Lichtsprünge

Zur weiteren Validierung des Simulationsmodells wurden die in Kapitel 4.1 dargestellten empirisch ermittelten Zeitkonstanten der Chlorophyllanpassung mit den in Kapitel 4.2.1 ermittelten Absorptionskoeffizienten und der in Kapitel 4.2.3 ermittelten Abhängigkeit des Chlorophyllgehalts von der Photonenflussdichte kombiniert. Das Ziel der Simulation ist die Prädiktion der Biomasse- und Kohlenhydratsynthese im Kultivierungsverlauf.

Im Folgenden wird der in Kapitel 4.1.2 dargestellte Lichtsprung von 500 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ modelliert und mit den empirisch ermittelten Daten abgeglichen. Im Luminostat wurde die Biomassekonzentration über ein 950 μm -Signal konstant gehalten und die Durchflussrate dementsprechend angepasst. Die Durchflussrate der Realdaten wurde im Modell eingelesen und die Reaktorbilanzen in jedem Zeitschritt neu berechnet. Für alle Simulationen wurde $r_{X_{\text{max}}} = 0,11 \text{ h}^{-1}$ gesetzt, entsprechend der ermittelten PI-Kurve in Kapitel 4.1.1. Die in Tabelle 4.5 gelisteten Anpassungszeitkonstanten für Chlorophyll a wurden gemittelt. Die initialen Konzentrationen $c_{S,0}$, $c_{X,0}$ und $c_{\text{NH}_3,0}$ wurden vorgegeben. Für die Variablen $Y_{S,hv}$ und k_S wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Die bei den jeweiligen Lichtsprüngen verwendeten Variablen mit der geringsten Abweichung zu den empirisch ermittelten Werten sind in Tabelle 4.9 und die verwendeten Konstanten in Tabelle 4.10 gelistet.

Tabelle 4.9: Variablen der Simulation des Metabolismus von *C. vulgaris* bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte $Y_{S,hv}$: Ausbeutekoeffizient Stärke auf Photonen, k_S : Halbsättigungskonzentration Stärke, τ_{Chla} : Zeitkonstante des Chlorophyll a-Metabolismus

Lichtsprung	$Y_{S,hv}$ [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	k_S [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	τ_{Chla} [h]
500 – 200 – 500	2,8	0,1	8,4
200 – 50 – 200	2,8	0,45	7,7
50 – 500 – 50	2,4	0,15	7,0

Die Diagramme zu den Lichtsprüngen 500 – 200 – 500 und 200 – 50 – 200 finden sich in Anhang A3.2.3.

Tabelle 4.10: Konstanten der Simulation des Metabolismus von *C. vulgaris* bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
$Y_{X,S}$	Ausbeutekoeff. Biomasse/Stärke	0,5	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
$r_{X_{\text{max}}}$	maximale Wachstumsrate	0,11	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
$r_{S_{\text{max}}}$	maximale Stärkebildungsrate	0,8	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
$r_{\text{NH}_3_{\text{max}}}$	maximale NH_3 -Fixierungsrate	0,3	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
k_{NH_3}	Halbsättigungskonz. NH_3	0,4	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

4.2.5.1 Anpassung des Chlorophyll a-Gehalts

Die Anpassungszeitkonstante τ_{Chla} wurde über alle Sprünge zu $6,9 \text{ h}^{-1}$ gemittelt. Der Chlorophyll a-Gehalt des Lichtsprungs wurde mit dem Ansatz erster Ordnung und einem logistischen Ansatz simuliert, mit den empirisch ermittelten Daten abgeglichen und in Abbildung 4.8 dargestellt.

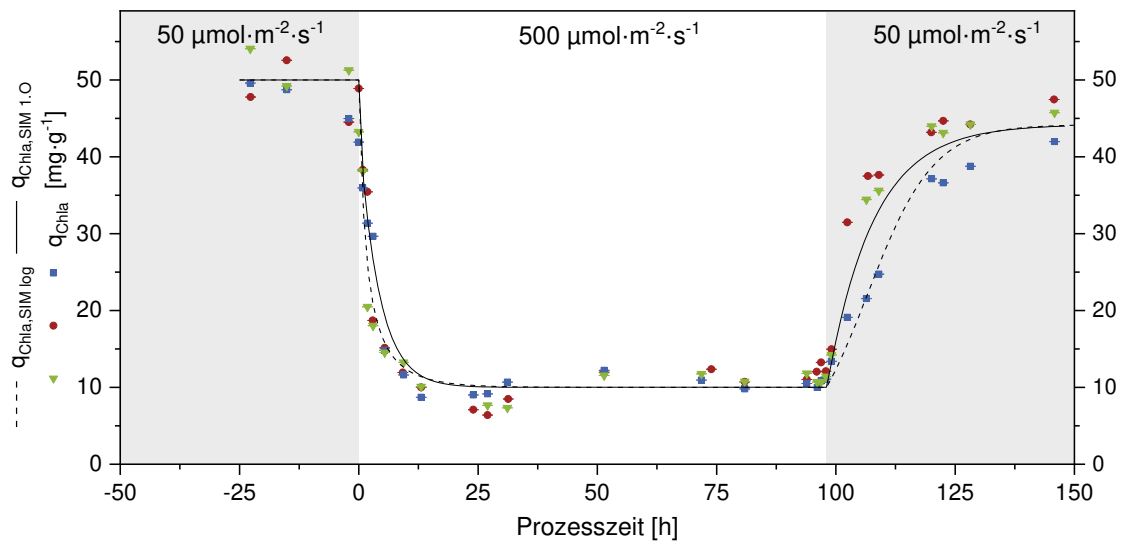


Abbildung 4.18: Modellierung des Chlorophyll a-Gehalts von *C. vulgaris* über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 50 – 500 – 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{Chla,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{Chla,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●■▼) (Kapitel 4.1.2) (dargestellt sind MW + SD)

4.2.5.2 Anpassung des Stärkegehalts

Die Anpassung des Stärkegehalts der Zellen ist in Abbildung 4.19 dargestellt. In beiden Simulationen kann das Überschwingen nach den Sprüngen abgebildet werden. Bei dem Sprung von Schwachlicht zu Starklicht erreichen die empirischen Werte bei zwei Reaktoren ein Maximum zwischen 0,7 – 0,8 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Das Maximum der Simulation liegt bei 0,52 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für das Modell erster Ordnung bzw. 0,45 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für das logistische Modell. Der Gegensprung zurück zu Schwachlicht kann mit beiden Modellen gut abgebildet werden.

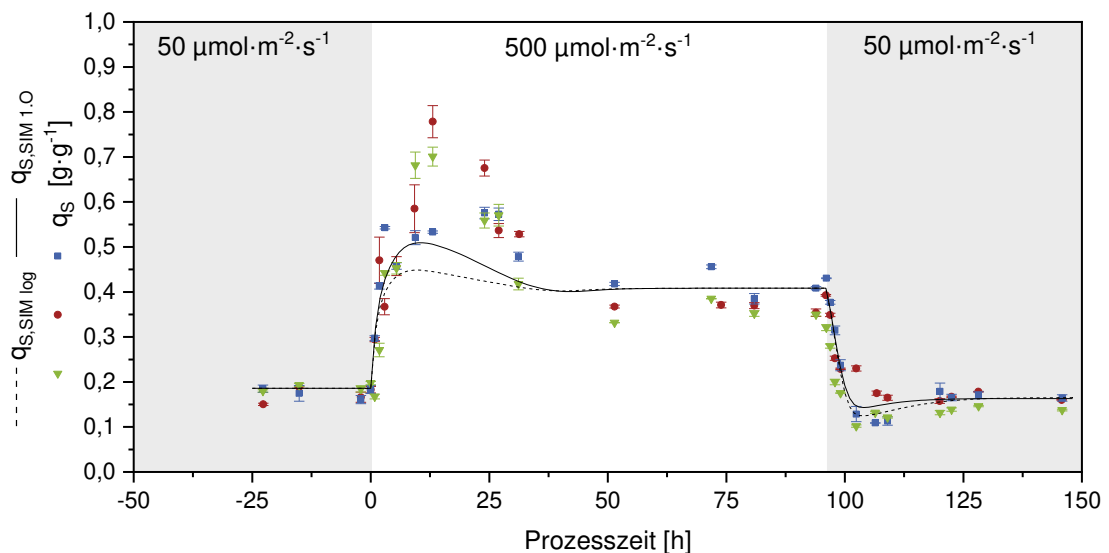


Abbildung 4.19: Modellierung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 50 – 500 – 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{S,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{S,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●■▼) (Kapitel 4.1.2) (dargestellt sind MW + SD)

4.2.6 Modellierung einer Mikroalgenkultur im Tagesverlauf

Die Modellierung einer Mikroalgenkultur im Tagesverlauf ist zum einen nützlich zur Prädiktion von Erntezeitpunkten für bestimmte Zellbestandteile wie Kohlenhydrate oder Proteine und zum anderen ein Hilfsmittel zur Bioreaktorauslegung. Der in Kapitel 4.1.4 beschriebene Tagesversuch wurde mit dem in Kapitel 3.4.14 vorgestellten Programm modelliert. Die Initialen Parameter wurden aus den Daten des Tagesversuchs (Kapitel 4.1.4) und den modellierten Laborversuchen (Kapitel 4.2) übernommen. Eine Übersicht der Parameter ist in Tabelle 4.11 dargestellt.

Tabelle 4.11: Initiale Parameter für die Simulation einer Kultivierung von *C. vulgaris* im Tagesverlauf

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
δ_R	Rayleigh-Streuung	0,1	-
T_L	Trübungsfaktor nach Linke	2,0	-
k_{CS}	Clearsky-Index	0,91	-
$c_{X,0}$	initiale Biomassekonzentration	0,975	$g \cdot L^{-1}$
$c_{S,0}$	initiale Kohlenhydratkonzentration	0,164	$g \cdot L^{-1}$
$c_{NH_3,0}$	initiale Ammoniumkonzentration	0,277	$g \cdot L^{-1}$
σ_X	Absorptionskoeffizient	0,27	$m^2 \cdot g^{-1}$
$Y_{S,hv}$	Ausbeutekoeff. Stärke/Photonen	3	$g \cdot mol^{-1}$
$Y_{X,S}$	Ausbeutekoeff. Biomasse/Stärke	0,4	$g \cdot g^{-1}$
r_{Xmax}	maximale Wachstumsrate	0,108	$g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
$r_{X,m}$	Erhaltungsstoffwechsel	$3 \cdot 10^{-3}$	$g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
r_{Smax}	maximale Stärkebildungsrate	0,2	$g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
r_{NH_3max}	maximale NH_3 -Fixierungsrate	0,3	$g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
k_{NH_3}	Halbsättigungskonz. NH_3	0,4	$g \cdot L^{-1}$

Die initialen Konzentrationen der Zellbestandteile und die Gesamtbioasse wurden aus dem Tagesversuch übernommen. Der Absorptionskoeffizient wurde anhand der Anpassungsfunktion (4.1) entsprechend des Tagesmittelwerts der absorbierten Strahlung berechnet. Die maximale Wachstumsrate wurde aus der PI-Kurve (Abbildung 4.1) übernommen. Für den Erhaltungsstoffwechsel $r_{X,m}$ wird die Stärkeverbrauchsrate des Tagesversuchs vor Sonnenaufgang herangezogen. Die Makronährstoffe waren laut einer Ionenanalyse (Abbildung 0.40) im Überschuss vorhanden und somit nicht limitierend. Die für die Kohlenhydratsynthese bedeutende Ammoniumkonzentration lag am Anfang des Tages bei $0,277 g \cdot L^{-1}$ und wurde als Initialwert in die Simulation übernommen.

In Abbildung 4.20 sind die orthogonal auf den Reaktor auftreffende Global-, Diffus und Direktstrahlung $I_{hv, glob, sim}$, $I_{hv, dir, sim}$ und $I_{hv, diff, sim}$ ausgehend von der Solarkonstante aufgetragen. Über die Vorgabe des Tages sowie dem Längen und Breitengrad, wurde der Verlauf der Sonne über den Reaktor berechnet. Die Daten des Pyranometers $I_{hv, glob, rd}$, $I_{hv, dir, rd}$ und $I_{hv, diff, rd}$ wurden von dem Simulationsprogramm über Winkelbeziehungen auf die Reaktorebene umgerechnet. Die Messpunkte $I_{hv, PS}$ wurden mit einem planaren Handsensor in Normalenrichtung von der Reaktoroberfläche an 5 Stellen aufgenommen. Das Raster der Messstellen wurde anhand der Schattengrenze verändert und die Daten entsprechend des direkt bestrahlten und verschatteten Bereichs über die Höhe des Reaktors gemittelt.

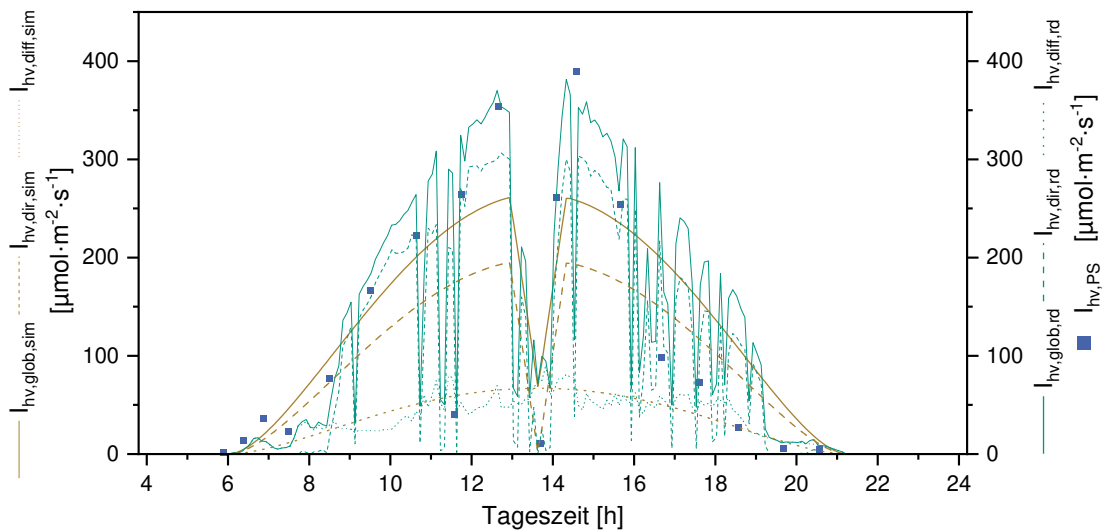


Abbildung 4.20: Global-/Direkt- und Diffusstrahlung im Tagesverlauf orthogonal zur Reaktoroberfläche eines FP-PE Plattenreaktors am 27. Juli 2016 in NS-Ausrichtung; $I_{hv, glob, sim}$, $I_{hv, dir, sim}$, $I_{hv, diff, sim}$: Sonnensimulation auf Basis der Solarkonstante, Rayleighstreuung, Trübung nach Linke ($T_L = 2$) und einem Clearsky-Index $I_{hv, glob, rd}$, $I_{hv, dir, rd}$, $I_{hv, diff, rd}$: Simulation basierend auf Messdaten eines in zwei Meter Abstand installierten Pyranometers; $I_{hv, PS}$: Messdaten eines Handsensors, gemittelt auf die bestrahlte Fläche

Am Verlauf der realen Daten ist bis ca. 8:30 Uhr keine Direktstrahlung zu verzeichnen. Dies lag an der Verschattung des Pyranometers und des Reaktors durch einen etwa 20 m entfernten Baumbestand in östlicher Richtung. Ab ca. 19:15 Uhr wird die Direktstrahlung von einem Gebäude in westlicher Richtung verdeckt. Die Messdaten des Handsensors liegen bis 8 Uhr über den Daten der beiden Simulationen, ab 9:30 Uhr verlaufen die Daten auf dem Verlauf von $I_{hv, dir, rd}$. Eine Stunde vor und nach dem Sonnenhöchststand (13:33 Uhr) liegen die Werte auf oder über den simulierten Globalstrahlungswerten. Ab 16 Uhr bis zum Sonnenuntergang liegen die Werte wieder auf dem Verlauf von $I_{hv, dir, rd}$. Die Mittelwerte der Strahlungsdaten über den Tag sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Tabelle 4.12: Mittelwerte der simulierten Strahlungsdaten auf einen FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in NS-Ausrichtung

Simulation	$I_{hv, glob, avg}$	$I_{hv, dir, avg}$	$I_{hv, dir, max}$	$I_{hv, diff, avg}$	$[\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$
Realdaten Pyranometer	89,7	65,5	372,5	24,11	
Solarkonstante	94,2	70,4	292,1	23,85	

Die Auswirkung der realen und der berechneten Strahlungsdaten auf den Verlauf der Konzentrationen im Reaktor sowie ein Abgleich mit den empirisch ermittelten Werten ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Verlauf der empirisch ermittelten Biomassekonzentration c_X ist den simulierten Verläufen ausgehend von den Pyranometerdaten $c_{X, pyr}$ und von der Solarkonstante $c_{X, sim}$ gegenübergestellt. Der Verlauf des empirisch ermittelten Stärkegehalts bezogen auf die aktive Biomasse $q_{K, akt}$ ist den simulierten Verläufen ausgehend von den Pyranometerdaten $q_{K, akt, pyr}$ und von der Solarkonstante $q_{K, akt, sim}$ gegenübergestellt. Zusätzlich wurden die Verläufe ohne Temperaturkorrelation $c_{X, pyr, oT}$ und $q_{K, akt, pyr, oT}$, ausgehend von den Pyranometerdaten dargestellt.

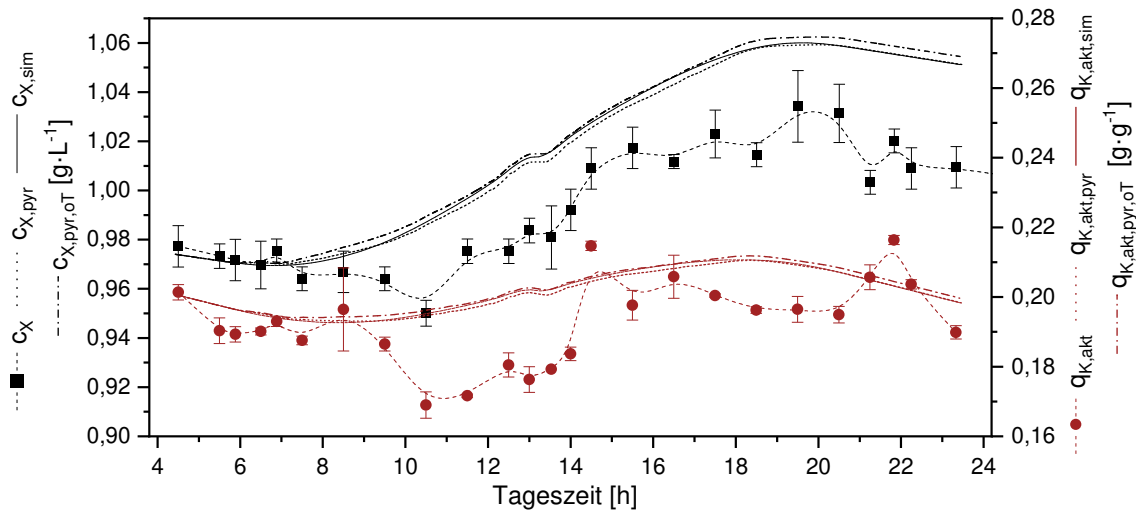


Abbildung 4.21: Vergleich des empirisch und simulativ ermittelten Verlaufs der Biotrockenmasse c_x und des Kohlenhydratgehalts q_k einer Kultivierung von *C. vulgaris* in einem FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in NS-Ausrichtung c_x : Messwerte, $c_{x,pyr}$: Simulation basierend auf Pyranometerdaten, $c_{x,sim}$: Simulation basierend auf der Solarkonstante und $c_{x,pyr,oT}$: Simulation basierend auf Pyranometerdaten ohne Temperaturkompensation. Der Kohlenhydratgehalt q_k ist analog bezeichnet. (dargestellt sind MW + SD)

Die Simulationsmodelle ‚Solarkonstante‘ und ‚Pyranometer‘ verliefen mit geringer Abweichung zueinander und erreichten die gleichen Endkonzentrationen. Die maximalen Stoffwechselraten sind bis zum Erreichen des Temperaturoptimums um 11 Uhr durch die Temperatur gehemmt. Im Verlauf der empirisch ermittelten Messwerte sind die Verschattungen des Baumbestandes am Morgen und eines Gebäudes am Abend zu beachten. Der starke Abfall der empirisch ermittelten Werte $q_{k,akt}$ zwischen 8 und 10 Uhr ist durch keinen metabolischen Zusammenhang erklärbar und wahrscheinlich Probenahme- oder Messfehlern zuzuschreiben. Während die Simulation ab dem Überschreiten des Lichtkompensationspunktes um ca. 7 Uhr eine positive Wachstumsrate aufweist, sinken die Realdaten bis 10:30 Uhr ab. Ab 10:30 Uhr verläuft die Simulation der Biomasse mit ähnlicher Steigung und Tendenz zu den Realdaten. Zum Sonnenhöchststand um 13:33 Uhr fällt $q_{s,akt,pyr}$ und $q_{s,akt,sim}$ für wenige Minuten ab und c_x stagniert. Bei den empirisch ermittelten Werten ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen.

4.3 Zick-Zack-Reaktor

Lichtsättigung tritt schon bei Bestrahlungsstärken weit unterhalb der maximalen Bestrahlungsstärke von ca. $900 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ im Hochsommer mittlerer Breiten auf. Das von den Mikroalgen aufgenommene überschüssige Licht wird in Form von Wärme dissipiert (Kapitel 2.2.1), was bis zu 60 % der Strahlungsenergie eines sonnigen Tages betragen kann [24]. Durch die vertikale Anordnung heutiger Reaktoren resultierende Nachteile sind nicht nur der hohe, durch die Wassersäule induzierte, hydrostatische Druck, sondern auch Spalte zwischen den Reaktoren, die zum Verlust von Photonen führen. Diese Reaktortypen erreichen zwar eine hohe Produktivität, die Energie für die Begasung und Durchmischung übersteigt jedoch die chemisch gebundene Energie der produzierten Mikroalgen [4]. Der Zick-Zack-Reaktor ist eine logische Weiterentwicklung der am Markt befindlichen Systeme. Diese haben seit Jahren keine nennenswerten Änderungen in der Reaktortechnologie erfahren. Die Zick-Zack Struktur des Reaktors ermöglicht eine ‚Lichtverdünnung‘ um den Faktor 5,7. Spitzenphotonenflussdichten von über $2000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ werden so in moderate Bereiche gebracht und die Photonen können ohne Verluste genutzt werden. Die Struktur hat als weiteren Effekt eine Art ‚Lichtfalle‘, die sich durch die mehrfache Reflexion in den Reaktor hinein auszeichnet. Tredici et al. gehen bei konventionellen Reaktoren von einem Photonenverlust von ca. 10 % durch Reflexion aus [9]. Durch die Zick-Zack-Struktur kann dieser Wert, insbesondere über die Mittagszeit reduziert werden. Der Zick-Zack-Reaktor im Ausgangszustand wurde, wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, über die Oberfläche mit CO_2 versorgt und von O_2 abgereichert. Die Transportleistung bzw. der volumetrische Stoffübergangskoeffizient wurde mittels der dynamischen ‚gassing-out‘ Methode bestimmt. Mit Hilfe empirischer Modelle wurde eine Membranbegasung, entsprechend Kapitel 3.4.11, ausgelegt und die Leistungsfähigkeit der Begasungsarten anhand des k_{LA} -Werts verglichen. Zur Validierung des Stoffaustauschs an der Phasengrenzfläche und zur Überprüfung der Durchmischung im Kultivierungsraum, wurde die Fluidynamik visuell und über eine CFD Simulation analysiert. Die Membranbegasung wurde ausgelegt und installiert, die Zentrifugalpumpe mit einer Drehkolbenpumpe ersetzt und eine neue Beleuchtungseinheit mit einem dem Sonnenlicht ähnlicheren Wellenlängenspektrum installiert. Das neue Gesamtsystem wurde mit einer Kultivierung validiert.

4.3.1 Simulation des Lichteintrags auf der Reaktoroberfläche

Zur Validierung des Lichteintrags wurde eine Simulation der orthogonal auf die Reaktoroberfläche auftreffende Strahlung, ausgehend von den Daten des Tagesversuchs aus Kapitel 4.2.6 durchgeführt und in Abbildung 4.22 dargestellt. Die sogenannte Mittagslücke, die z.B. bei Plattenreaktoren in Nord-Süd-Ausrichtung an Standorten nördlich des Äquators, auftritt, wird durch die Oberflächenstruktur des Zick-Zack-Reaktors vollständig vermieden. Die durchschnittliche Photonendichte auf der Oberfläche des Reaktors liegt, im Fall von *C. vulgaris* (vgl. Kapitel 4.1.1), von ca. 9:00 bis 18:00 Uhr konstant im lichtgesättigten Bereich. Als Vergleichswert für die Effizienz des Systems soll der Energieeintrag auf die Horizontale $E_{\text{hv, glob, hor}}$ in fünf parallel betriebenen Flachplattenreaktoren mit einem Abstand von 0,2 m $E_{\text{hv, glob, FP-PE}}$ (Kapitel 4.1.4) und den Zick-Zack-Reaktor $E_{\text{hv, glob, ZZ}}$ verglichen werden. Die Daten sind in Tabelle 4.13 aufgelistet.

Tabelle 4.13: Vergleich der Energieeinträge auf der horizontalen Erdoberfläche $E_{\text{hv, glob, hor}}$, der Oberfläche eines Flachplattenreaktors $E_{\text{hv, glob, FP-PE}}$ und des Zick-Zack-Reaktors $E_{\text{hv, glob, ZZ}}$; Realdaten aus Kapitel 4.1.4

Simulation	$E_{\text{hv, glob, hor}}$	$E_{\text{hv, glob, FP-PE}}$	$E_{\text{hv, glob, ZZ}}$ [$\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]	Steigerung [%]
Realdaten	3080	2498	2957	15,5
Solarsimulation	3003	2376	2733	13,1

Der Photonenverlust bei den Flachplattenreaktoren beträgt trotz des relativ geringen Abstandes von 0,2 m etwa 20 %. Während die Direktstrahlung insbesondere zur Mittagszeit zu diesem Verlust beiträgt, wird die Diffusstrahlung über den ganzen Tag zum Teil vom Boden absorbiert. Es wird angenommen, dass die Werte für den Zick-Zack-Reaktor den Daten der Strahlung auf die horizontale Ebene entsprechen, da der Reaktor keine Spalte aufweist und in der Simulation keine Reflexion oder Absorption berechnet wird.

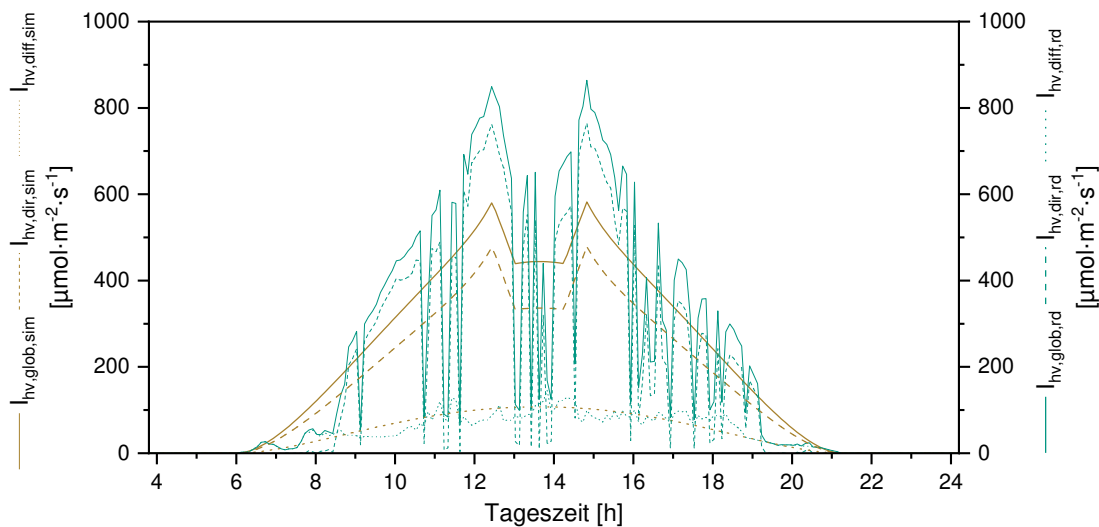


Abbildung 4.22: Global-/Direkt- und Diffusstrahlung im Tagesverlauf orthogonal zur Zick-Zack-Reaktoroberfläche; $I_{hv, glob, sim}$, $I_{hv, dir, sim}$, $I_{hv, diff, sim}$: Sonnensimulation auf Basis der Solarkonstante, Rayleighstreuung, Trübung nach Linke ($T_L = 2$) und einem Clearsky-Index $I_{hv, glob, rd}$, $I_{hv, dir, rd}$, $I_{hv, diff, rd}$:: Simulation basierend auf Messdaten eines in zwei Meter Abstand installierten Pyranometers; $I_{hv, ps}$: Messdaten eines Handsensors, gemittelt auf die bestrahlte Fläche; Realdaten und Simulationsparameter entsprechend Tagesversuch Kapitel 4.2.6

4.3.2 Fluidynamik im Kultivierungsraum

Für das Strömungsverhalten des Mediums ist die geometrische Form des Reaktors ausschlaggebend. Zunächst wurde eine qualitative Bewertung vorgenommen (Abbildung 4.23). Für eine quantitative Charakterisierung der Durchmischung, insbesondere orthogonal zur Lichteintrittsebene und zur Stoffaustauschfläche, wurde der Strömungsraum mit COMSOL Multiphysics® modelliert und simuliert.

Die Zuläufe des Mediums befinden sich zwischen der unteren Spitze der Zacken und dem Boden des Kultivierungsraums. Die geometrische Position der Zuläufe sowie die starke Änderung der Querschnittsflächen führen zu einem typischen Backstep-Verhalten. Hierbei strömt ein Fluid durch eine kleine Querschnittsfläche über eine Stufe in einen Bereich mit wesentlich größerer Querschnittsfläche. Dies bedeutet einen hohen Verlust an Strömungsgeschwindigkeit und eine turbulente Wirbelbildung um den Eintrittsbereich. [110] Im Betrieb des Reaktors formt sich ein 0,4 – 0,5 m langer Wirbel aus, von dem ein Teil der Strömung einer turbulenten Rückvermischung, entsprechend Abbildung 4.23 unterläuft. Zur Verdeutlichung der Problematik wurde die Ausbildung der Strömung mit Phenolphthalein und einem pH-Shift (A2.1.2) visualisiert und per Video dokumentiert. Momentaufnahmen der Visualisierung finden sich in Anhang A3.1.1.



Abbildung 4.23: Schematische Darstellung des Strömungsprofils längs des Kultivierungsraums des Zick-Zack-Reaktors

Mit einer Stoßmarkierung durch 4M NaOH konnte die Mischzeit (Mischgüte: $\pm 5\%$) über den Verlauf des pH-Wertes im Reaktor bestimmt werden. Die hydrodynamische Verweilzeit τ_R als Quotient von V_R und $\dot{V}_{L,R}$, die empirisch t_m und simulativ $t_{m,sim}$ ermittelten Mischzeiten sowie die mittleren axialen Partikelgeschwindigkeiten und die Zeitdauer der Hell- und Dunkelphasen sind in Tabelle 4.14 für verschiedene Fluidvolumenströme gelistet.

Tabelle 4.14: Zusammenfassung der Verweilzeiten τ_R , der empirisch t_m und simulativ $t_{m,sim}$ ermittelten Mischzeiten (Mischgüte: $\pm 5\%$), der Partikelgeschwindigkeiten u_p im Kultivierungsraum sowie der Zeiten im Kultivierungsraum t_{Hell} und im unbestrahlten Schlauch- und Pumpenraum t_{Dunkel} des Zick-Zack-Reaktor (Version 1) bei Variation des Fluidvolumenstroms $\dot{V}_{L,R}$

$\dot{V}_{L,R} [L \cdot \text{min}^{-1}]$	$\tau_R [s]$	$t_m [s]$	$t_{m,sim} [s]$	$u_p [m \cdot s^{-1}]$	$t_{Hell} [s]$	$t_{Dunkel} [s]$
22,8	132	177	199	0,0166	169	8
32,8	91	149	145	0,0255	142	7
37,0	81	117	129	0,0265	111	6

4.3.2.1 Strömungssimulation

Anhand einer hier durchgeführten CFD-Simulation kann das Strömungsprofil innerhalb des Reaktors nachgebildet und die visuellen Beobachtungen (Abbildung 4.23) validiert werden. In den erstellten Modellen wurde das Strömungsprofil der Flüssig- und Gasphase innerhalb einer Zacke berechnet. Exemplarisch wird hier das Modell mit dem maximal verwendeten Massenstrom des Mediums $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und maximal verwendetem Volumenstrom der Gasphase $\dot{V}_G = 4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ dargestellt. Weitere Kombinationen sind in Anhang A3.1.1.1 zu finden.

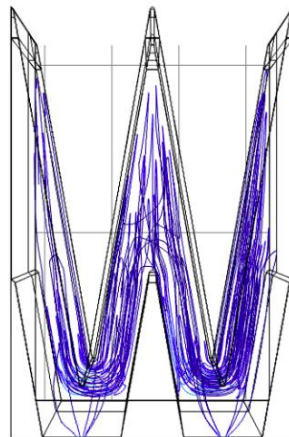


Abbildung 4.24: Strömungsteilung des Zick-Zack-Reaktors bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ in Frontalansicht; Schnittebene am Einlauf des Kultivierungsraums

Zur Beurteilung der Quervermischung wurde eine Zacke des Kultivierungsraums im Postprocessing Interface von COMSOL Multiphysics® an einer Symmetrieebene gespiegelt. Dies ermöglicht die Visualisierung der Strömungsteilung des Mediums durch die Zuläufe. Die Frontalansicht des Strömungsprofils ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die untere Zacke dient hier als Strömungsteiler und verteilt das Medium gleichmäßig. Das Strömungsprofil variierte in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit nur geringfügig.

In Abbildung 4.25 ist das Geschwindigkeitsfeld als Strömungslinie dargestellt. Die Einfärbung der Strömungslinien stellen die Geschwindigkeitskomponente in Längsrichtung (x -Richtung, rechte Legende) dar. Bei allen simulierten Volumenströmen ist anhand des Geschwindigkeitsfeldes erkennbar, dass das

Medium ab 0,5 – 0,6 m nach Eintritt kaum noch Durchmischung in die Höhe erfährt und laminar bis zum Erreichen der Austrittsöffnung strömt. Die in der Abbildung dargestellten y-z-Schnittebenen stellen die Geschwindigkeiten der Flüssigphase in Richtung der Oberfläche (z-Richtung) dar. Die Geschwindigkeiten des rückvermischenden Wirbels betragen bis ca. $0,06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in Richtung der Oberfläche. Die Gegenströmung in Richtung Bodenplatte verteilt sich großflächiger und erreicht Geschwindigkeiten von $0,02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Im restlichen Teil des Reaktors ist keine Durchmischung in z-Richtung gegeben.

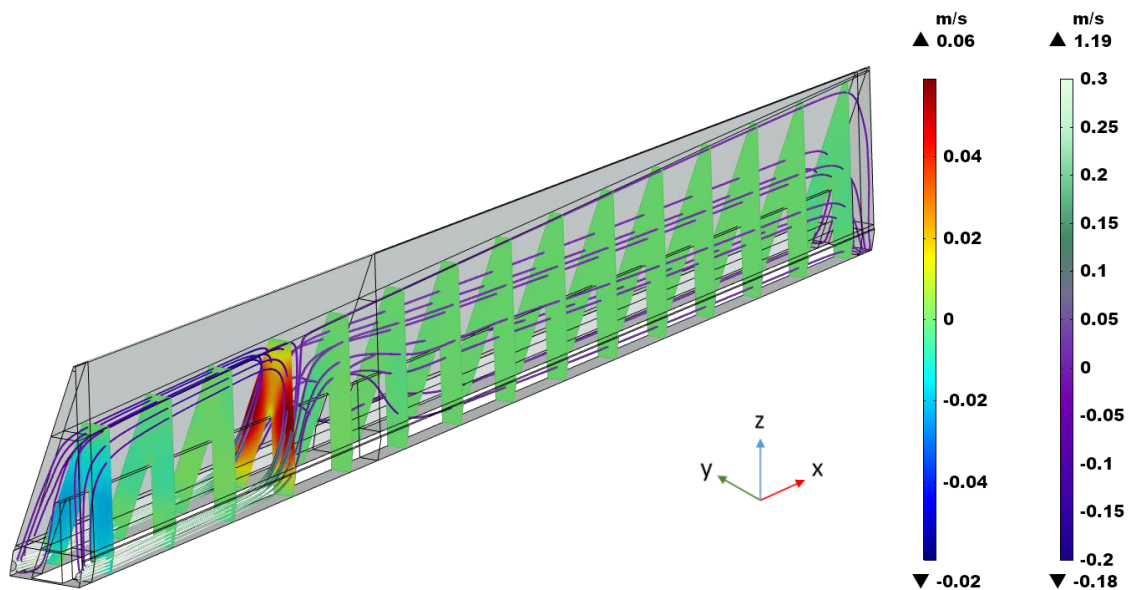


Abbildung 4.25: CFD-Simulation der Geschwindigkeiten in x und z-Richtung in einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Schnittebenen stellen die Geschwindigkeiten der Flüssigphase in z-Richtung dar (linke Legende); Die Stromlinien stellen das Geschwindigkeitsfeld und deren Einfärbung die Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung dar (rechte Legende)

In Abbildung 4.26 stellt die Einfärbung der Stromlinien die Zeitdauer der Turbulenz dar. Nach der Düse am Eintritt des Fluids bilden sich Wirbel mit einer minimalen Zeitdauer von $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ aus. Im laminaren Bereich des Reaktors bilden sich nur noch Verwirbelungen der Zeitdauer 15 – 33 s aus. Die in der Abbildung dargestellten y-z-Schnittebenen stellen die Geschwindigkeit der Flüssigphase in Richtung des Lichteintritts dar, bzw. in einem Winkel von 20° zur Reaktorwand. Der rückvermischende Wirbel erreicht die größten Geschwindigkeiten mit $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ an den Wänden der äußeren Zacken in Richtung der inneren Zacken. Bei der Rückströmung nach unten zeigen die Geschwindigkeitsvektoren der y-Achse in die entgegengesetzte Richtung zur äußeren Wand hin. Dies wird vor allem durch die Neigung der Zacken verursacht. Im restlichen Kultivierungsraum ist kaum konvektive Quervermischung feststellbar.

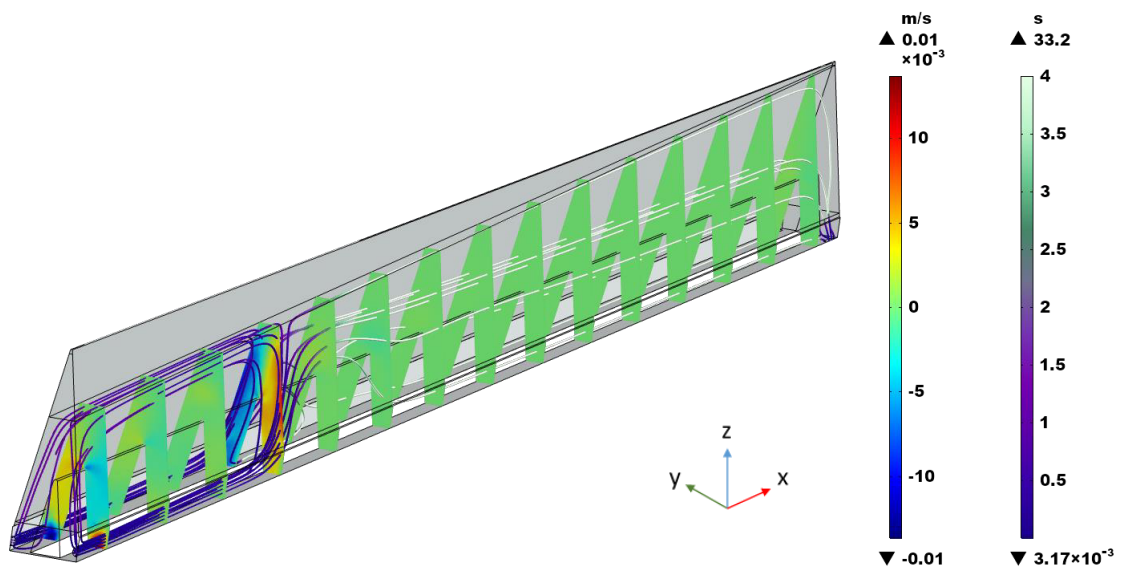


Abbildung 4.26: CFD-Simulation der Geschwindigkeiten in y-Richtung und der Zeitskala der Wirbel in einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Einfärbung der Schnittebenen zeigt die Geschwindigkeiten der Flüssigphase in y-Richtung (linke Legende); Die Stromlinien stellen das Geschwindigkeitsfeld und deren Einfärbung die Zeitdauer der Wirbel in Sekunden dar (rechte Legende)

Im Eintrittsbereich des Mediums wurden bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ maximale Scherraten von $3,54 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Algensuspensionen können, abhängig der Spezies, bis zu einer bestimmten Konzentration als newtonsch und darüber als scherverdünnend angenommen werden. Die Viskosität ist dabei abhängig von der Zellkonzentration und dem pH-Wert [141]. Im Fall des Zick-Zack-Reaktors kann newtonsches Verhalten angenommen werden. Mit der dynamischen Viskosität von Wasser $\eta_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}} = 0,891 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bestimmt sich die maximale Schubspannung am Eintrittsbereich zu $3,1 \text{ Pa}$.

4.3.2.2 Simulation des Stofftransports

Zur Veranschaulichung der Simulation des Stofftransports ist in Abbildung 4.27 das Konzentrationsprofil von O_2 von oben nach unten zu den Zeitpunkten $t = 0, 150$ und 300 s dargestellt.

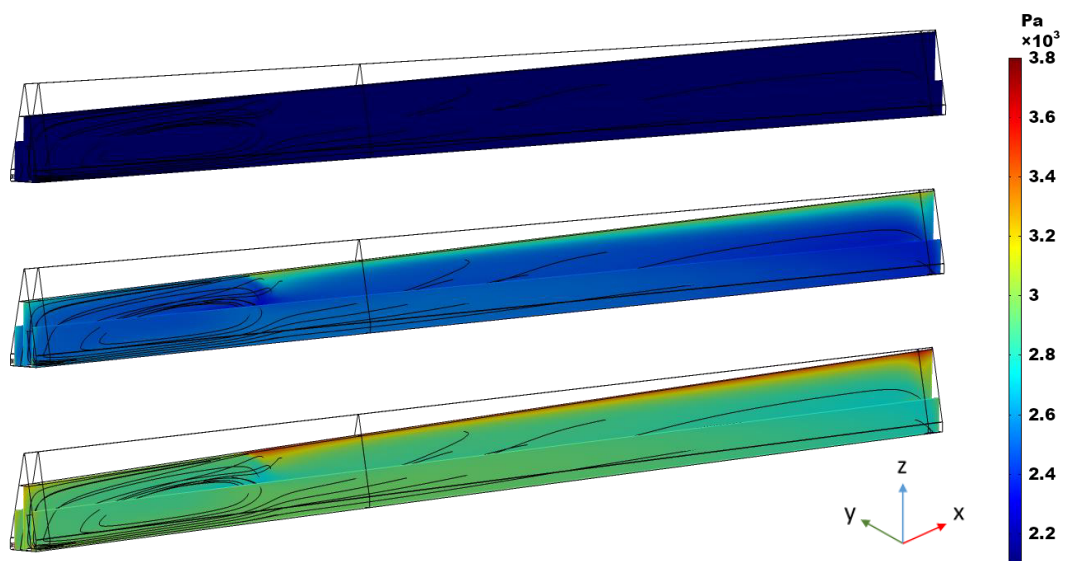


Abbildung 4.27: CFD-Simulation des Konzentrationsprofils von O_2 [10^3 Pa] in einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors zu den Zeitpunkten $t = 0 \text{ s}, 150 \text{ s}$ und 300 s bei $\dot{V}_L = 38 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ und $\dot{V}_G = 4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ bei Begasung mit Luft

Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wurde für die O_2 -Konzentration in der Flüssigphase $c_{O_2,L,in} = 0,027 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ gewählt. Dieser Wert entspricht 10 % der Luftsättigung in Wasser bei Atmosphärendruck und 25 °C. In der Gasphase beträgt die O_2 -Konzentration bei Atmosphärendruck und 25 °C $c_{O_2,G,in} = 8,45 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (= 20,95 % O_2). Die Zusammensetzung der Stoffkonzentrationen am Mediumaustritt wurde im folgenden Zeitschritt der Simulation als Zusammensetzung des Mediumseintritts definiert. Als Phasengrenze zwischen der Gas- und Flüssigphase wurde eine Diffusionsbarriere mit einer Dicke von 0,005 m definiert. Dieser Wert wird der Literatur zufolge für ähnliche Problemstellungen verwendet. [142,143] Über die Simulationszeit von 300 Sekunden und die mittleren Konzentrationen zum Zeitpunkt $t = 0$ s und $t = 300$ s, lässt sich über Formel (3.4) der k_La -Wert berechnen. Eine Übersicht, der über die CFD-Simulation errechneten und empirisch ermittelten Werte sowie deren Abweichung voneinander, ist in Tabelle 4.15 dargestellt.

Tabelle 4.15: Vergleich der empirisch mit der 'gassing out'-Methode ermittelten k_La -Werte und den über die CFD-Simulation bestimmten Werte; \dot{V}_W : Volumenstrom Umwälzung, \dot{V}_L : Volumenstrom Begasung, $k_{LA,exp}$: empirisch ermittelter k_{LA} -Wert, $k_{LA,sim}$: simulativ ermittelter k_{LA} -Wert

\dot{V}_L [$L\cdot\text{min}^{-1}$]	\dot{V}_G [$L\cdot\text{min}^{-1}$]	$k_{LA,exp}$ [h^{-1}]	$k_{LA,sim}$ [h^{-1}]	Abweichung [%]
22,8	2	0,80	0,31	61
32,8	2	0,86	0,35	59
37,0	2	1,1	0,37	66
37,0	4	1,4	0,37	74
37,0	8	1,8	0,37	79

Der k_La -Wert der Simulation ist bei Stripptgas im Überschuss nur vom Volumenstrom der Umwälzung \dot{V}_L abhängig. Das liegt zum einen an der höheren Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Spezies in Gas und zum anderen an der höheren Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase. Die Konzentration der Gaskomponenten über die Stofftransportfläche ändert sich nur geringfügig. Der limitierende Faktor ist der Stoffübergang an der flüssigseitigen Grenzfläche.

4.3.3 Evaluierung der Oberflächenbegasung

Der Zick-Zack-Reaktor war, wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, zunächst als oberflächenbegaster Reaktor konzipiert. Kultiviert wurde mit der ersten Version der Beleuchtungseinheit mit einer auf $I_{hv,max} = 500 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ beschränkten maximalen Photonenflussdichte. An einem wolkenlosen Sommertag mittlerer Breiten, beträgt $I_{hv,max} > 2000 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Die maximale O_2 -Produktionsrate OPR_{max} , wie auch die CO_2 -Aufnahmerate CUR verlaufen proportional zu $I_{hv,max}$. Die Umsatzraten und dementsprechend die Begasungsraten betragen demnach nur 25 % der im Freilandbetrieb erreichbaren maximalen Raten. Beispielhaft ist in Abbildung 4.28 eine Kultivierung mit dieser Begasungsart aufgeführt. Weitere Kultivierungsdaten finden sich in Anhang A3.1.4. Bei der Kultivierung mit Oberflächenbegasung war schon zu Beginn der exponentiellen Phase eine starke Erhöhung des p_{O_2} im Medium zu erkennen. Zu beachten ist, dass der eingesetzte optische p_{O_2} -Sensor eine Detektionshöchstgrenze von etwa 67 kPa hatte. Die volumetrische Produktivität $P_{X,v}$ erreichte $0,23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ mit einer $PCE = 2,7 \%$. Über die maximale Photonenflussdichte, unter der Annahme, dass alle Photonen absorbiert werden, die auf die Reaktoroberfläche treffen, konnte OPR_{max} zu $0,115 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ berechnet werden. Die experimentell ermittelten k_La -Werte lagen bei der Oberflächenbegasung im Bereich von $0,8 - 1,8 \text{ h}^{-1}$ und in dem in Abbildung 4.28 dargestellten Versuch bei $k_La = 1,1 \text{ h}^{-1}$. Da der maximale p_{O_2} während der Kultivierung nur geschätzt werden konnte, wurde die maximal mögliche O_2 -Transportrate OTR_{max} zu $0,035 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bestimmt. Die Transportleistung betrug demnach nur ein Drittel des benötigten Wertes. Eine Abreicherung des produzierten Sauerstoffs war mit dieser Methode der Entgasung dementsprechend nicht möglich.

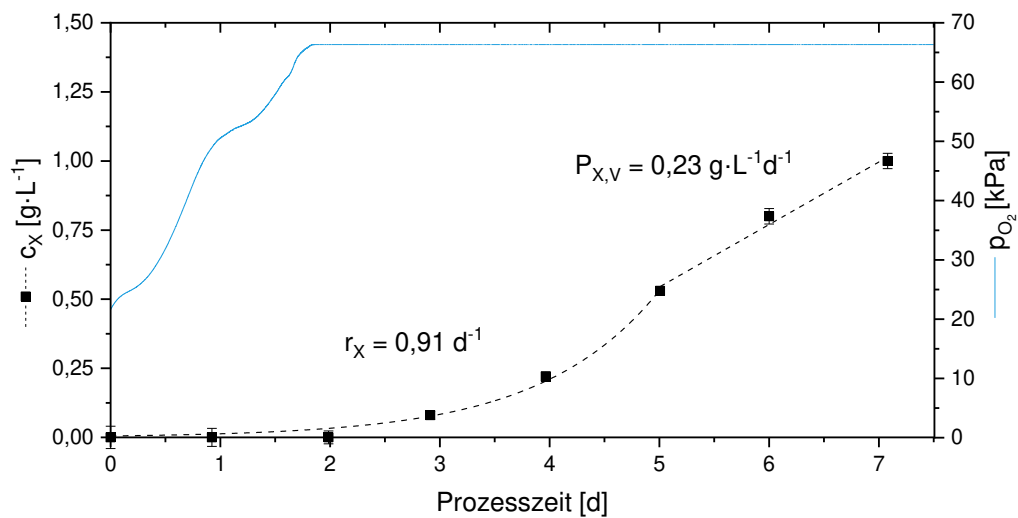


Abbildung 4.28: Kultivierung von *C. vulgaris* im Zick-Zack-Reaktor – Version 1c_x: Biotrockenmassekonzentration, $r_{x,max}$: maximale Wachstumsrate, $P_{x,v}$: volumetrische Produktivität, p_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck (Dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 0,125 vvm, 5 % CO₂, pH = 7,5, T = 25 °C, $I_{hv,0} = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Der $k_{La}(\text{CO}_2)$ -Wert berechnet sich zu $1,0 \text{ h}^{-1}$ und CTR bei einem minimalen gelösten CO₂-Anteil von 1 % und einem CO₂-Anteil von 5 % im Zugas zu $1,36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Dem gegenüber steht eine CUR in der linearen Phase von $0,42 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, was die CO₂-Versorgung mit der verwendeten Beleuchtung ($I_{hv,max} = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) sicherstellte, nicht aber die CO₂-Versorgung bei einem Freilandbetrieb. Bei der Berechnung der nötigen Gastransportleistung unter Freilandbedingungen, wurde die maximale Sauerstoffproduktionsrate (OPR_{max}) als Zielwert definiert. Die Berechnung ist in Kapitel 3.4.1 beschrieben. OPR_{max} bestimmt sich bei maximaler Sonneneinstrahlung von ca. $900 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (= $2070 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ PAR [144]) zur Mittagszeit im Sommer mittlerer Breiten zu ca. $0,48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Die Austauschfläche der Oberflächenbegasung im Zick-Zack-Reaktor betrug bei einem Füllvolumen von 50 L ca. $0,15 \text{ m}^2$, was einer volumenbezogenen Phasengrenzfläche a von $0,003 \text{ m}^{-1}$ entsprach. Bei einer Reduktion des Füllvolumens auf 45 L betrug die Austauschfläche ca. $0,3 \text{ m}^2$ mit $a = 0,0067 \text{ m}^{-1}$. Die Austauschfläche müsste bei einer Füllung von 50 L um den Faktor 14 vergrößert werden, um den produzierten Sauerstoff bei maximalem Konzentrationsgefälle abzureichern.

Eine weitere Überlegung war es den Stofftransport über eine in die inneren Zacken integrierte Membranen zu realisieren. Dies hätte den Vorteil einer nahezu konstanten CO₂- und O₂-Konzentration im Kultivierungsraum. Die Gesamtfläche der Zacken beträgt $4,8 \text{ m}^2$. Bei den im Kultivierungsraum gegebenen, meist laminaren Bedingungen, berechnete sich der $k_{La}(\text{O}_2)$ -Wert über die Membranbegasung zu $2,4 \text{ h}^{-1}$, was zu $\text{OTR}_{max} = 0,076 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ führt. Der $k_{La}(\text{CO}_2)$ -Wert berechnete sich zu $2,1 \text{ h}^{-1}$ und CTR bei einem gelösten CO₂-Anteil von 1 % in der Suspension und einem CO₂-Anteil von 5 % im Zugas zu $2,97 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Bei der gegebenen Zackengeometrie wäre diese Lösung für hochsommerliche Tage nicht ausreichend.

4.3.4 Auslegung von Membrankontaktoren

Eine Möglichkeit die Stoffaustauschfläche zu vergrößern ist der Einsatz von Membrankontaktoren, deren Funktionsweise und Berechnung in Kapitel 3.4.11 näher beschrieben ist. Mit den vom Hersteller zur Verfügung gestellten Daten und kultivierungsspezifischen Parametern wie Temperatur und Durchströmungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase, wurden die Transportkoeffizienten der gaseitigen Grenzschicht im Faserlumen (k_{Lumen}), der Membran ($k_{Membran}$) und der Grenzschicht im

Mantelraum (k_{Mantel}) sowie der resultierende Gesamttransportkoeffizient (K_{ges}) bestimmt. Über die Gesamtoberfläche der Fasern und das Füllvolumen des Reaktors konnte die volumenspezifische Phasengrenzfläche a und als Produkt mit dem flüssigseitigen Transportkoeffizienten $k_{\text{Mantel}} = k_L$ der $k_L a$ -Wert bestimmt werden. Eine Übersicht der einzelnen Werte bei Variation der Betriebsparameter ist in Tabelle 4.16 gelistet. Die Gasvolumenströme wurden der Vergleichbarkeit wegen im Bereich der Volumenströme der Oberflächenbegasung gewählt. Die Volumenströme der wässrigen Phase wurden entsprechend den Herstellerangaben des Membranoxygenators auf maximal $7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ begrenzt. Den Berechnungen zu Folge ist ausschließlich der flüssigseitige Transportwiderstand begrenzend. Der Einfluss des Gasphasenvolumenstroms ist vernachlässigbar gering. Es ergaben sich $k_L a$ -Werte im Bereich $20 - 24,2 \text{ h}^{-1}$. Dies entspricht einer theoretischen OTR_{max} von $0,64 - 0,77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tabelle 4.16: Berechnete reaktorspezifische Transportkoeffizienten des Membrankontaktors Hilite 7000 LT bei Variation der Betriebsbedingungen bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; \dot{V}_L : Fluidvolumenstrom, \dot{V}_G : Gasvolumenstrom, k_{Lumen} , k_{Membran} , k_{Mantel} : Transportkoeffizienten Lumen, Membran und Mantel, K_{ges} : Gesamttransportkoeffizient, Re : Reynolds-Zahl, $k_L a$: volumetrischer Stoffübergangskoeffizient

\dot{V}_L [L·min ⁻¹]	\dot{V}_G [L·min ⁻¹]	k_{Lumen} [m·s ⁻¹]	k_{Membran} [m·s ⁻¹]	k_{Mantel} [m·s ⁻¹]	$K_{\text{ges,W}}$ [m·s ⁻¹]	Re [-]	$k_L a(\text{O}_2)$ [s ⁻¹]	$k_L a(\text{O}_2)$ [h ⁻¹]	$k_L a(\text{CO}_2)$ [h ⁻¹]
4	4	0,023	0,055	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	2,3	0,0056	20,0	17,8
5	4	0,023	0,055	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	2,3	0,0060	21,6	19,2
6	4	0,023	0,055	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	2,3	0,0064	22,9	20,4
7	4	0,023	0,055	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	2,3	0,0067	24,1	21,5
4	8	0,028	0,055	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	4,5	0,0056	20,0	17,8
5	8	0,028	0,055	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	4,5	0,0060	21,6	19,2
6	8	0,028	0,055	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	4,5	0,0064	22,9	20,4
7	8	0,028	0,055	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	4,5	0,0067	24,2	21,5

Zur Validierung der Berechnungen wurde ein Membranoxygenator im Bypass-Betrieb mit einer separaten Pumpe entsprechend dem in Abbildung 3.7 dargestellten R&I-Fließschema installiert und eine $k_L a$ -Wert-Bestimmung entsprechend Kapitel 3.3.6 durchgeführt. Die resultierenden $k_L a$ -Werte sind in Tabelle 4.17 gelistet.

Tabelle 4.17: Empirisch ermittelte volumetrische Stoffübergangskoeffizienten ($k_L a$) eines Membrankontaktors Hilite 7000 LT im Verbund mit dem Zick-Zack-Reaktor bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; durchgeführt nach der ‚gassing out‘-Methode; $\dot{V}_{G,K}$: Gasvolumenstrom Kontaktor, $\dot{V}_{L,K}$: Fluidvolumenstrom Kontaktor, $\dot{V}_{L,R}$: Umwälzvolumenstrom Reaktor

$\dot{V}_{G,K}$ [L·min ⁻¹]	$\dot{V}_{L,K}$ [L·min ⁻¹]	$\dot{V}_{L,R}$ [L·min ⁻¹]	$k_L a$ [h ⁻¹]
6	4	23	4,67
8	4	23	4,65
6	4	30	4,77
6	5	23	5,18
6	5	30	5,30

Eine Kultivierung mit den Parametern $I_{\text{hv},0} = 500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $0,125 \text{ vvm}$; $\text{pH} = 7,5$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und Bypass-Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Bypass}} = 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Bei gleichen Bedingungen wie in Abbildung 4.28 ist eine deutliche Steigerung der maximalen Wachstumsrate und der volumetrischen Produktivität zu verzeichnen. In der linearen Phase wurde bei einer Produktivität $P_{X,V} = 0,426 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ eine PCE von $4,83 \text{ } \%$ erreicht. Der Sauerstoff in Lösung konnte mit einem einzelnen Membranoxygenator nicht abgereichert werden. Dies war nach den experimentellen Bestimmungen des $k_L a$ -Wertes zu erwarten. Eine OPR_{max} von $0,115 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ steht hier einer OTR_{max} von $0,186 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ gegenüber. Bei maximal gesättigter

Lösung ist eine Abreicherung möglich. Bei einem p_{O_2} von ca. 70 kPa entspräche $OTR = OPR$. Eine vollkommene Abreicherung hätte aufgrund des nicht mehr vorhandenen Konzentrationsgefälles eine unendlich große Austauschfläche zur Folge. CUR_{min} berechnet sich zu $0,033 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Der $k_{La}(CO_2)$ -Wert berechnet sich zu $4,7 \text{ h}^{-1}$ und CTR bei einem angenommenen minimalen $p_{CO_2} = 1 \%$ und einem CO_2 -Massenanteil von 2,5 % im Zugas berechnet sich zu $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

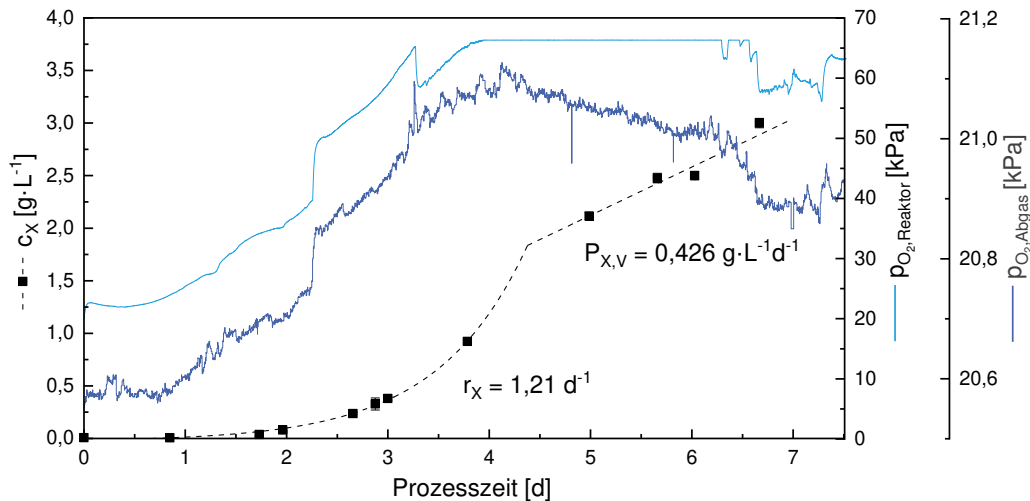


Abbildung 4.29: Kultivierung von *C. vulgaris* im Zick-Zack-Reaktor – Version 2 *cx*: Biotrockenmassekonzentration, r_{Xmax} : maximale Wachstumsrate, $P_{X,V}$: volumetrische Produktivität, $p_{O_2,Reaktor}$: Sauerstoffpartialdruck im Medium, $p_{O_2,Abgas}$: Sauerstoffpartialdruck im Abgas (Dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 0,125 vvm, 5 % CO_2 , $pH = 7,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_{hv,0} = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, $\dot{V}_{Bypass} = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 5-fach P-Medium

Neben der Verbesserung des Stoffaustauschs, wurde auch die Beleuchtungseinheit des Reaktors getauscht, um die Intensität der Sonnenstrahlung besser abbilden zu können. Wie schon zuvor beschrieben, bestimmt sich OPR_{max} zur Mittagszeit im Sommer mittlerer Breiten ($I_{hv} = 2070 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) zu $0,48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Es wurde angenommen, dass sich die Transportleistungen parallel geschalteter Membrankontaktoren addieren. Die theoretisch maximal erreichbaren Sauerstofftransportraten OTR_{max} und die minimal erreichbaren Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} bei optimalem Wachstum (OPR_{max}) und parallel geschalteten Membrankontaktoren unter Dauerbeleuchtung sind in Abbildung 4.30 aufgezeigt.

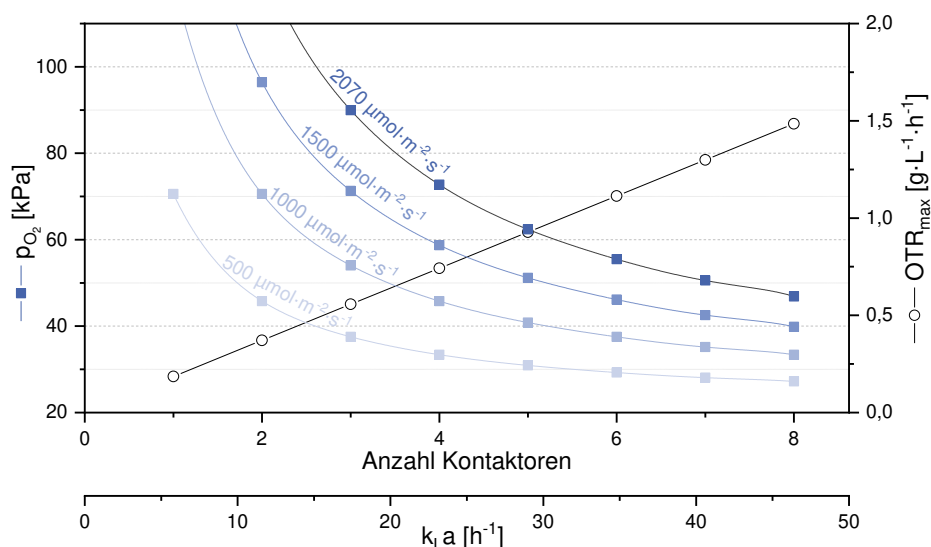


Abbildung 4.30: Maximal erreichbare Sauerstoffabreicherungsraten (OTR_{max}) parallel geschalteter Oxygenatoren bei optimalem Wachstum (OPR_{max}) und minimal erreichbare Sauerstoffpartialdrücke (p_{O_2}) bei Variation der Photonenflussdichten im stationären Zustand, k_{La} : volumetrischer Stoffübergangskoeffizient, p_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck

Im Freilandbetrieb ist die Abreicherungsleistung während eines kompletten Tageszyklus ausschlaggebend. In Abbildung 4.31 ist der PFD-Verlauf einer Simulation, aufgeteilt in Globalstrahlung und Diffusstrahlung, an einem wolkenlosen Tag (1. Juli 2018) im Hochsommer mittlerer Breiten (Eggenstein-Leopoldshafen) dargestellt. Die maximale PFD beträgt $1988 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und wird um 12:30 Uhr erreicht.

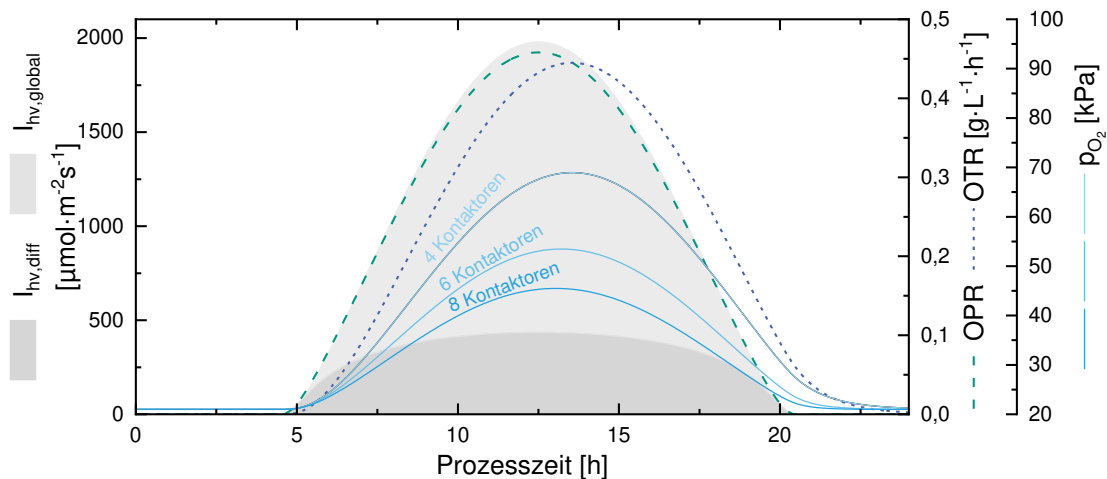


Abbildung 4.31: Simulation der globalen und diffusen Photonenflussdichte $I_{hv, glob}$ und $I_{hv, diff}$ sowie die resultierenden Sauerstoffproduktionsraten (OPR) bei einem Reaktorvolumen von 50 L und 1 m^2 horizontal ausgerichteter Fläche; Die Stofftransferleistungen wurden ausgehend von empirisch ermittelten Daten eines Oxygenatoren mit $\dot{V}_L = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ berechnet. Standort: Eggenstein-Leopoldshafen ($49^\circ 5' 42'' \text{ N}$, $8^\circ 25' 06'' \text{ O}$) Tag: 1. Juli 2018 Berechnung nach Bird et al. [145]

Im angenommenen optimal durchmischten Reaktor verläuft OPR_{\max} proportional zur PFD. OTR verläuft um ca. 1 h versetzt hinter OPR_{\max} . Der $p\text{O}_2$ verläuft proportional zu OTR und erreicht sein Maximum mit 68,9 % um 13:33 Uhr.

4.3.5 Validierung des Gesamtsystems

Für weitere Versuche wurde sich für eine Parallelschaltung von 4 Membrankontaktoren entschieden. Dies hat mehrere Gründe. Der Zick-Zack-Reaktor wurde in vorangehenden Versuchen mit einem Volumenstrom von $22,8 - 37 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ betrieben. Dies wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit vorangehenden Versuchen beibehalten. Die Membrankontaktoren waren vom Hersteller bis zu einem Volumenstrom von $7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ausgelegt. Ein geringerer Volumenstrom pro Kontaktor verringert seine Leistungsfähigkeit. Die in Abbildung 4.31 dargestellte OPR stellt das theoretische Optimum dar. Nach dem Aufbau des Gesamtsystems entsprechend Abbildung 3.9, wurde eine k_{La} -Wert Bestimmung durchgeführt. Eine Übersicht der Werte und verwendeter Parameter ist in Tabelle 4.18 gegeben.

Tabelle 4.18: Übersicht der volumetrischen Stofftransportkoeffizienten bei Variation der Durchströmung; Gas: Luft, Fluid: VE-Wasser bei 25° C ; \dot{V}_L : Fluidvolumenstrom, \dot{V}_G : Gasvolumenstrom, k_{La} : volumetrischer Stoffübergangskoeffizient, k_L : flüssigseitiger Transportkoeffizient

$\dot{V}_G [\text{L}\cdot\text{min}^{-1}]$	$\dot{V}_L [\text{L}\cdot\text{min}^{-1}]$	$k_{\text{La}}(\text{O}_2) [\text{h}^{-1}]$	$k_{\text{La}}(\text{CO}_2) [\text{h}^{-1}]$	$k_L [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
8	20	18,8	16,70	$1,37\cdot 10^{-4}$
10	20	21,7	19,28	$1,59\cdot 10^{-4}$
12	20	22,9	20,34	$1,67\cdot 10^{-4}$
8	30	26,5	23,54	$1,94\cdot 10^{-4}$
10	30	27,2	24,16	$1,99\cdot 10^{-4}$
12	30	27,8	24,70	$2,03\cdot 10^{-4}$

Bei den Ergebnissen mit einem Kontaktor war der Stofftransport hauptsächlich abhängig vom Volumenstrom bzw. den Transportkoeffizienten und der Flüssigphase. Bei der Anordnung mit vier parallel geschalteten Kontaktoren, wurde der Luftvolumenstrom zwischen 8 und 12 L·min⁻¹ variiert, entgegen der Herstellerangabe Strippgas im fünffachen Überschuss zum Volumenstrom der Flüssigphase einzusetzen. Der Volumenstrom pro Kontaktor fiel mit 2 - 3 L·min⁻¹ geringer als der Volumenstrom der Flüssigphase aus. Der Einfluss auf die k_La -Werte fällt dementsprechend größer aus.

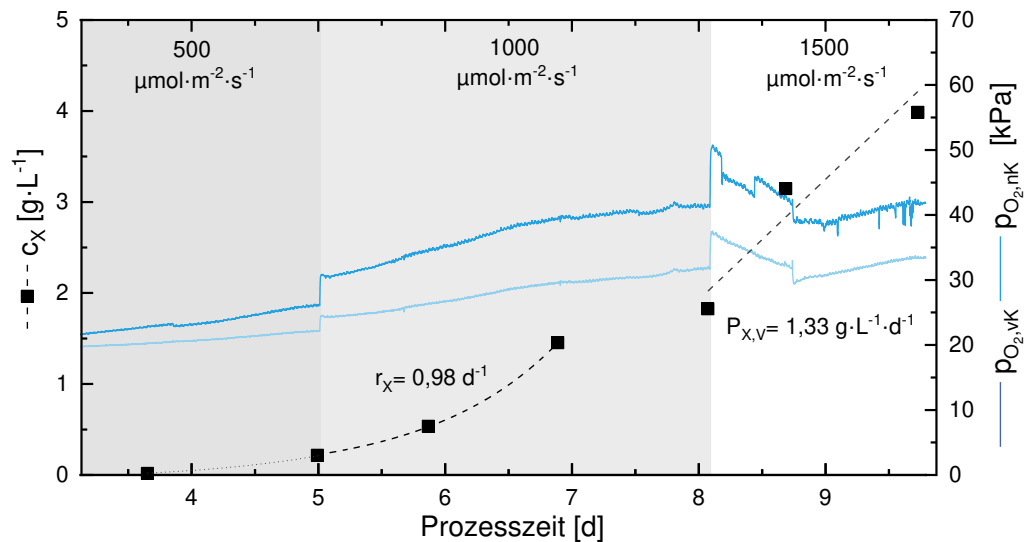


Abbildung 4.32: Kultivierung von *C. vulgaris* im Zick-Zack-Reaktor – Version 3; c_x : Biotrockenmassekonzentration, $r_{x,max}$: maximale Wachstumsrate, $P_{x,v}$: volumetrische Produktivität, $p_{O_2,vK}$: Sauerstoffpartialdruck im Medium vor Membrankontaktor, $p_{O_2,nK}$: Sauerstoffpartialdruck im Medium nach Membrankontaktor (Dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 0,2 vvm, pH = 7,5, T = 25 °C, 5-fach P-Medium

Bei der Kultivierung mit vier Membrankontaktoren wurde die Photonendichte sukzessiv gesteigert. In den Phasen 500 - 1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ scheint eine exponentielle Phase mit einer Wachstumsrate von 0,98 d⁻¹ zu verlaufen. Das p_{O_2} -Signal zeigt bei der Erhöhung der Photonendichte einen Sprung, was auf eine Erhöhung der Wachstumsrate hindeutet. Bei einer Bestrahlung mit 1500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ergab sich eine Produktivität von 1,33 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ bei Biomassekonzentrationen von 2 - 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Der mittlere Sauerstoffpartialdruck lag, bis auf kurze Spitzen nach der Erhöhung der PFD, bei unter 40 kPa. Die Sauerstofftransportrate (OTR) konnte über eine Bilanzierung der Kontaktoren bestimmt werden und betrug 0,33 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Dieser Wert stimmt in etwa mit dem stöchiometrisch ermittelten OPR überein. Diese berechnet sich unter der Annahme von zehn absorbierten Photonen pro mol O₂ zu 0,346 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Der Volumenstrom der Algensuspension fiel von initial 30 L·min⁻¹ um ca. 30 % zum Ende der Kultivierung ab. Der p_{CO_2} fiel von initial 5 % auf 3 % ab. CUR_{min} berechnet sich zu 0,101 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Für die einzelnen Phasen der Kultivierung wurde die PCE entsprechend Kapitel 3.4.5 bestimmt und die Leistungsdaten in Tabelle 4.19 zusammengetragen.

Tabelle 4.19: Leistungsdaten des Zick-Zack-Reaktors bei einer Kultivierung von *C. vulgaris* bei konstanter Beleuchtung Betriebsparameter: 0,2 vvm, pH = 7,5, T = 25 °C, 5-fach P-Medium; PFD: Photonendichte, $P_{x,v}$: volumetrische Produktivität, $P_{x,A}$: flächenbezogene Produktivität, E_x : Verbrennungsenthalpie der Biomasse, E_{hv} : Energie der eingestrahlten Photonen PCE: Photokonversionseffizienz

PFD [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$P_{x,v}$ [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$]	$P_{x,A}$ [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]	E_x [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	E_{hv} [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	PCE [%]
500	0,043	2,17	0,947	78,1	0,51
1000	0,523	26,6	11,4	156,2	3,1
1500	1,33	69,2	28,6	234,4	5,2

Die PCE in der exponentiellen Phase fiel mit 0,5 % und 3,1 % sehr gering aus. Nach Lambert-Beer transmittierten in der Phase mit $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei $\sigma_X = 0,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ noch bei $c_X = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Photonen oberhalb des Lichtkompensationspunktes auf die Kühlzacken, also durch die komplette Schichtdicke. Der Großteil der Photonen wurde demnach aufgrund der geringen Konzentration der Mikroalgen nicht umgesetzt.

4.3.6 Energetische Bilanzierung des Gesamtsystems

Zur energetischen Bilanzierung wurden die Druckverluste über der Pumpe und die Begasungseinheit, bestehend aus vier Oxygenatoren, bestimmt. Die sich ergebenden hydraulischen Druckverluste in Abhängigkeit des flüssigseitigen Volumenstroms \dot{V}_L sind in Abbildung 4.33 dargestellt.

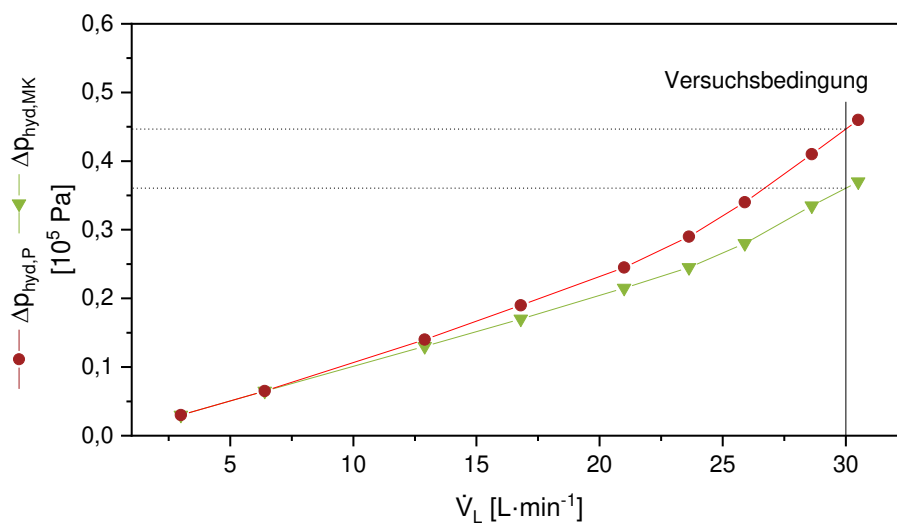


Abbildung 4.33: Hydraulischer Druckverlust über die Pumpe und die Membrankontaktoren in Abhängigkeit des Volumenstroms \dot{V}_L unter Betriebsbedingungen des Zick-Zack-Reaktors

Der Gesamtdruckverlust ist zu einem großen Teil der Begasungseinheit geschuldet und ergibt sich für die Versuchsbedingungen von $\dot{V}_L = 30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ zu 49 kPa. Der Druckverlust über die Membrankontaktoren macht 37 kPa aus. Die hydraulische Leistung der Pumpe bestimmt sich bei den in Kapitel 4.3.5 verwendeten Versuchsbedingungen zu 24,5 W. Bei linearer Skalierung des Systems berechnet sich die hydraulische Leistung zu $490 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, wobei $370 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ auf die Durchströmung der Begasungseinheit zurückzuführen sind.

Der gasseitige Druckverlust über die Begasungseinheit in Abhängigkeit des Volumenstroms eines Membrankontaktors $\dot{V}_{\text{G,MK}}$ ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Es wurde angenommen, dass sich der in den Versuchsbedingungen genutzte Volumenstrom von $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ gleichmäßig auf die vier Membrankontaktoren zu je $2,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ aufteilt. Der Druckverlust über die Membrankontaktoren bestimmt sich zu 5,4 kPa. Der Gesamtsystemdruck ohne angeschlossene Oberflächenbegasung wurde zu 6 kPa bestimmt.

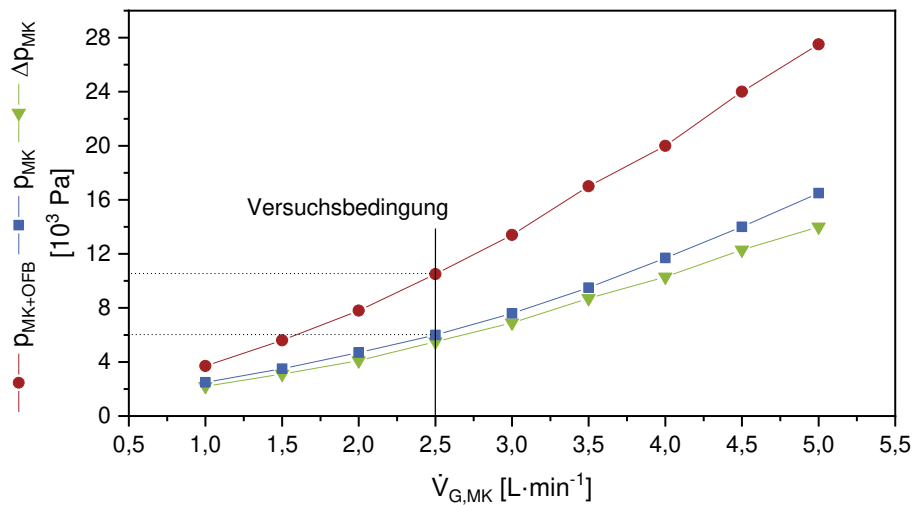


Abbildung 4.34: Gesamtdruck vor der Begasungseinheit mit (p_{MK+OFB}) und ohne (p_{MK}) angeschlossene Oberflächenbegasung sowie der Druckverlust (Δp_{MK}) über die Begasungseinheit in Abhängigkeit des Begasungsvolumenstroms \dot{V}_G unter Betriebsbedingungen des Zick-Zack-Reaktors

Bei angeschlossener Oberflächenbegasung erhöht sich der Gesamtsystemdruck auf 10,5 kPa. Die pneumatische Leistung P_{neu} berechnet sich ohne Oberflächenbegasung zu 1 W und mit Oberflächenbegasung zu 1,75 W. Wird von einer linearen Skalierung des Reaktorsystems ausgegangen, entspricht der Leistungseintrag durch die Begasung 20 bzw. 35 W·m⁻³. Der Energiebedarf für das Gesamtsystem ohne Oberflächenbegasung bestimmt sich somit zu 510 W·m⁻³ und mit Oberflächenbegasung zu 525 W·m⁻³.

4.3.7 Anpassungen des Kultivierungsraums

Für die Anpassung des Kultivierungsraums wurden mehrere Möglichkeiten ausgearbeitet, von denen zwei in diesem Kapitel dargestellt werden sollen. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.2 bescheinigen dem Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktor in der aktuellen Ausführung eine unzureichende Durchmischung und daraus resultierend einen schlechten Stofftransport durch unzureichende Konvektion zur Phasengrenzfläche Gas/Flüssig und zur Lichtquelle. Die Anpassung der Schichtdicke des Reaktors zu kürzeren Lichtwegen verringert den Einfluss der Quervermischung auf die Produktivität und erhöht die maximalen Biomassekonzentrationen. Eine Membranintegration in den beleuchteten Teil des Reaktors verringert die lokalen Gradienten von CO₂ und O₂ und ermöglicht somit eine Steigerung der Photosyntheseleistung durch die Reduktion inhibierender O₂-Konzentrationen.

4.3.7.1 Verringerung der Schichtdicke

Die optimale Biomassekonzentration bestimmt sich an dem Betriebspunkt, bei dem die Algen alle Photonen absorbieren, bis auf einen geringen Teil unterhalb des Lichtkompensationspunkts, der für den Erhaltungsstoffwechsel benötigt wird. Als konstante Parameter wurden gewählt: $I_{hv,K} = 15 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\sigma_x = 0,25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Die optimale Biomassekonzentration über die eingestrahlte Photonenflussdichte berechnet sich bei dem Lichtverdünnungsfaktor des Zick-Zack-Reaktors $\alpha = 5,73$ unter Variation der Schichtdicke nach Lambert-Beer entsprechend Abbildung 4.35.

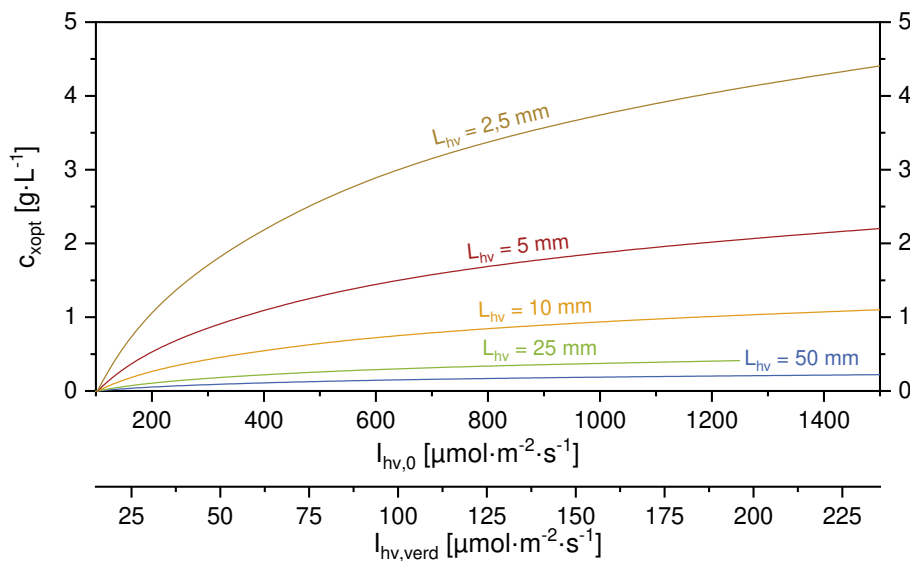


Abbildung 4.35: Optimale Biomassekonzentrationen c_{xopt} in Abhängigkeit der initialen Photonenflussdichte $I_{hv,0}$ bzw. der optisch verdünnten Photonenflussdichte $I_{hv,verd}$ und Schichtdicke des Zick-Zack-Reaktors L_{hv} ; Annahmen: $I_{hv,K} = 15 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\sigma_X = 0,25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

4.3.7.2 Membranintegration

Die Mikroalgen im Kultivierungsraum mit CO_2 zu versorgen und O_2 abzureichern, kann durch eine auf den inneren Zacken gelegene Membran bewerkstelligt werden. Zur Berechnung des Stofftransports werden die im vorigen Kapitel verwendeten Schichtdicken $L_{hv} = 2,5 \text{ mm}$ und 5 mm sowie die aktuell im Zick-Zack-Reaktor verwendete Schichtdicke $L_{hv} = 10 \text{ mm}$ verwendet. Die Berechnungen der Transportkoeffizienten wurden entsprechend Kapitel 3.4.11.1 durchgeführt. Die Dimensionen der äußeren Zacken wurden nicht verändert. Die Dimension der inneren Zacken und somit die Membranfläche wurde entsprechend der Schichtdicke angepasst. Es wurde mit einer dichten Membran mit der Dicke $\delta_M = 0,3 \text{ mm}$ gerechnet.

Tabelle 4.20: Berechnete reaktorspezifische volumetrische Transportkoeffizienten $k_{L,a}$ für Sauerstoff einer auf den inneren Zacken des Zick-Zack-Reaktors installierten Membran bei Variation der Schichtdicke des Strömungskanal und des Volumenstroms. Berechnung für $T = 25 \text{ °C}$; Membrandicke $\delta_M = 0,3 \text{ mm}$; L_{hv} : Schichtdicke Photobioreaktor, \dot{V}_L : Umwälzvolumenstrom des Photobioreaktors, u_L : Partikelgeschwindigkeit, Re : Reynolds-Zahl, A_M : Membranfläche, k_L : flüssigseitiger Transportkoeffizient, $OTR_{max,Luft}$: maximale Sauerstofftransportrate für Luft, $OTR_{max,VG}$: maximale Sauerstofftransportrate für ein theoretisches Verbrennungsgas (90 % N_2 / 10 % CO_2), $CTR_{min,Luft}$: Kohlendioxidtransportrate zur Aufrechterhaltung von 1 % CO_2 in Medium bei 5 % CO_2 in der Gasphase

L_{hv} [mm]	\dot{V}_L [L·min ⁻¹]	u_L [m·s ⁻¹]	Re [-]	A_M [m ²]	k_L [m·s ⁻¹]	$k_{L,a}$ [h ⁻¹]	$OTR_{max,Luft}$ [g·L ⁻¹ ·h ⁻¹]	$OTR_{max,VG}$ [g·L ⁻¹ ·h ⁻¹]	$CTR_{min,Luft}$ [g·L ⁻¹ ·h ⁻¹]
2,5	30	0,062	175	2,85	2.15E-06	0,43	0,014	0,017	0,022
5	30	0,034	188	2,39	1.58E-06	0,27	0,009	0,011	0,014
10	30	0,020	224	1,47	1.22E-06	0,13	0,004	0,005	0,007
2,5	50	0,104	291	2,85	2.77E-06	0,55	0,017	0,022	0,028
5	50	0,056	314	2,39	2.04E-06	0,34	0,011	0,014	0,018
10	50	0,033	374	1,47	1.57E-06	0,17	0,005	0,007	0,009

Die theoretischen $k_{L,a}$ -Werte für das Gesamtsystem bewegen sich mit einer im Kultivierungsraum integrierten Membranbegasung in Bereichen von 0,13 – 0,55 h⁻¹. Je geringer die Schichtdicke des Kultivierungsraums ausfällt, desto geringer ist das Gesamtvolumen des Reaktors. Die maximale O_2 -Produktionsrate und CO_2 -Aufnahmerate sind nicht vom Volumen abhängig, sondern von den absorbierten Photonen und damit von der bestrahlten Fläche. Zur Mittagszeit ($I_{hv,max} = 2070 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

im Sommer mittlerer Breiten beträgt $OPR_{\max} = 0,48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ und $CUR_{\max} = 0,66 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Bei einer Umwälzung mit $50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer Spaltweite von $2,5 \text{ mm}$ beträgt $k_L a = 0,53 \text{ h}^{-1}$. Bei einer Begasung mit einem Luft/ CO_2 -Gemisch beträgt $OTR_{\max, \text{Luft}} = 0,017 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ und bei Begasung mit einem theoretischen Verbrennungsgas ohne Sauerstoffanteil ($90 \% \text{ N}_2 / 10 \% \text{ CO}_2$) beträgt $OTR_{\max, \text{VG}} = 0,021 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. CTR fällt trotz der viel höheren Löslichkeit, aufgrund des geringen Konzentrationsgefälles niedrig aus. Eine Begasung des Reaktors mit Verbrennungsgas hebt CTR bei $\dot{V}_L = 30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ und $L_{\text{hv}} = 2,5 \text{ mm}$ auf $0,064 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Eine völlige Abreicherung von O_2 und Anreicherung auf minimal $1 \% \text{ CO}_2$ im Medium durch laminar überströmte integrierte Flachmembranen ist mit beiden Betriebsgasen nicht möglich.

5 Diskussion

5.1 Untersuchungen zur Photosyntheseleistung von *Chlorella vulgaris*

Im Folgenden soll der Einfluss der sprunghaften Variation der Photonenflussdichte auf den Katabolismus der Grünalge *C. vulgaris* betrachtet werden. Die aus den exponentiell gefitteten Sprüngen gewonnenen Zeitkonstanten dienten als Grundlage für ein Simulationsmodell. Alle Versuche wurden unter identischen Bedingungen in MIDI-Plattenreaktoren durchgeführt. Die Temperatur wurde per PI-Regler konstant auf 25 °C gehalten. Stichprobenartige Überprüfungen des Nährstoffgehaltes per Ionenchromatographie bestätigten eine ausreichende Versorgung der Kultur durch Makronährstoffe. Die Versorgung mit CO₂ wurde durch eine konstante Begasung mit 0,25 vvm und 2 % CO₂-Anteil bei k_{LA}-Werten von 1,22 min⁻¹ sichergestellt. Umgebungslicht wurde durch eine schwarze Verschattung über dem gesamten Reaktorsystem inkl. Beleuchtungseinheit ferngehalten.

5.1.1 PI-Kurve *Chlorella vulgaris*

Die in Abbildung 4.1 dargestellte PI-Kurve von *C. vulgaris* wurde bei geregelter Temperatur, konstanter Begasungsrate und unter adaptierten Bedingungen aufgenommen. Bei jedem Messpunkt konnten transmittierte Photonenflussdichten oberhalb des gemessenen Lichtkompensationspunkts I_{hv,K} bei 10 – 15 μmol·m⁻²·s⁻¹ gemessen werden. Degen et al. arbeiteten mit dem gleichen *C. vulgaris* Stamm und TP Kulturmedium. Sie bestimmten den Bereich von I_{hv,K} zu 5 – 10 μmol·m⁻²·s⁻¹. Der linearen Blackman-Kinetik nach liegt der Lichtsättigungspunkt I_{hv,S} bei ca. 180 μmol·m⁻²·s⁻¹. Der Punkt, ab dem die Mikroalgen komplett gesättigt sind, liegt den Messwerten zufolge im Bereich zwischen 220 und 250 μmol·m⁻²·s⁻¹. Degen et al. bestimmten I_{hv,K} zu 250 μmol·m⁻²·s⁻¹. Die maximale Wachstumsrate μ_{max} lag bei den Versuchen bei 2,63 ± 0,09 d⁻¹. Degen et al. erreichten in einem Airlift-Reaktor maximale Werte von 2,64 d⁻¹ bei I_{hv,0} = 980 μmol·m⁻²·s⁻¹. [146]

Bei einer Zunahme der Photonenflussdichte konnte unter dem Lichtmikroskop eine Zunahme der Zellgröße beobachtet werden. Messungen mit einem Durchflusszytometer bestätigten die Annahme. Die Zellgröße wird hierbei durch die Akkumulation von Stärke beeinflusst [59]. Durch die hohe Frequentierung der Probenahme, konnte die Biotrockenmasse nicht bei jeder Probenahme gravimetrisch bestimmt werden. Ein Großteil der Biomassekonzentrationswerte wurde deshalb linear mit der OD₇₅₀ korreliert. Durch eine Zu- oder Abnahme der mittleren Zellgröße kann es durch ein verändertes Streuverhalten der Zelle zu erhöhten Ungenauigkeiten bei einer Korrelation mit der optischen Dichte kommen. Ein Vergleich der Korrelationsgeraden bei unterschiedlichen Photonenflussdichten bestätigt diese Annahme. Die Korrelation wurde aufgrund dessen für jede Lichtintensität angepasst.

5.1.2 Photosyntheseinduktion

Die Zeitkonstanten des pO₂ bewegen sich bei einer Erhöhung der PFD zu 80 % in Bereichen von 0,92 – 1,39 min, Während bei einer Verringerung der PFD zu 80 % Zeitkonstanten im Bereich 1,28 – 1,76 min aufgenommen wurden. Die in dieser Zeitspanne aktivierten Regulationsmechanismen sind zum einen Zustandswechsel (state transition) der Photosysteme und zum andern der Zeaxanthin-Zyklus bei exzessiver Bestrahlung (beschrieben in Kapitel 2.2.1.1). Bei solch geringen Zeitspannen muss der Einfluss der Messtechnik und der Konvektion im Reaktor auf die Reaktionszeitkonstanten beachtet werden. Die

Sauerstoffsonden arbeiten nach dem Prinzip des Lumineszenzquenching und haben eine Antwortzeit ($t_{98\%}$) von unter 30 Sekunden für einen Sprung von Luft auf Stickstoff bei 25 °C. Die Partialdruckdifferenz bei den hier diskutierten Lichtsprüngen betrug maximal 3 %. Optische Sensoren, wie der benutzte Sauerstoffsensor, folgen einem Zeitverhalten erster Ordnung. Ein Großteil der Anpassung des Sensors geschieht demnach innerhalb der ersten Sekunden der Verzögerung. [147]

MacIntyre et al. bestimmten die Zeitkonstanten der Induktion der Photosynthese von zwei *Thalassiosira* Spezies zu 1,8 – 2,3 min [148]. Döhler et al. untersuchten die Kinetik der photosynthetischen CO₂-Aufnahme von *C. vulgaris 211-11f* bei Temperaturen zwischen 10 und 35 °C. Eine optimale Induktion stellten sie bei 25 °C fest mit einer Zeitkonstante (PT₁-Verhalten) von ca. 2 min bei Wechsel von Schwachlicht zu Starklicht [149]. Wird bei den in dieser Arbeit durchgeführten Sprüngen die lag-Phase vor der Änderung des pO₂ zu den Zeitkonstanten der Sprungantwort mit einbezogen, ergeben sich Zeiten in der gleichen Größenregion wie den von MacIntyre et al. und Döhler et al. bestimmten Zeiten.

5.1.3 Kohlenhydrat-Metabolismus

Stärke ist das primär vorkommende Polysaccharid in *C. vulgaris* und fungiert hauptsächlich als Speicherstoff. Die in dieser Arbeit verwendete Messmethode (Kapitel 3.3.3) analysiert den gesamten Kohlenhydratgehalt der Zelle und differenziert nicht zwischen Speicherstoffen und z.B. Strukturpolymeren [54]. Es wird davon ausgegangen, dass die Veränderung des spezifischen Kohlenhydratgehalts ausschließlich durch den Stärkemetabolismus verursacht wird.

Bei einer Erhöhung der Lichtintensität ist in allen Lichtsprüngen eine exponentielle Zunahme der spezifischen Kohlenhydratkonzentration zu verzeichnen. Das Maximum des spezifischen Stärkegehalts fällt mit dem Maximum des spezifischen Pigmentgehalts zusammen. Mit der Adaption des photosynthetischen Apparats an die erhöhte Lichtintensität und der dadurch erfolgten Abnahme der Pigmentkonzentration, nimmt die Stärkesyntheserate ab. Die in dieser Arbeit durchgeführten Lichtsprünge zu Schwachlicht führten zu einem exponentiellen Abfall des Stärkegehalts, dessen Minimum auf das Minimum des spezifischen Pigmentgehalts fällt. Es konnten Kohlenhydratgehalte von über 0,7 g·g⁻¹ nach Lichtsprüngen zu Starklicht innerhalb von 24 h nach dem Sprung gemessen werden. Derart hohe Konzentrationen wurden bisher nur unter Stickstofflimitierung beobachtet [58,59].

5.1.3.1 Kohlenhydratabbauraten

Bei Sprüngen in Dunkelphasen bildet sich kein exponentiell abfallender Verlauf aus, stattdessen kann ein zeitlich linearer Abbau der Kohlenhydrate beobachtet werden. Es wird angenommen, dass es sich bei diesen Kohlenhydraten hauptsächlich um Speicherstoffe handelt. Bei allen durchgeführten Sprüngen in Dunkelphasen bildet sich ein Plateau bei einem spezifischen Gehalt von $0,11 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ aus. Jin & Hu analysierten den Kohlenhydratanteil von drei Chlorellaspezies zu $0,11 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, $0,104 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,148 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [150]. Harun et al. bestimmten den Anteil der gebundenen Kohlenhydrate für *C. vulgaris* zu $0,12 - 0,17 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [151]. Ruppel ermittelte einen minimalen Kohlenhydratgehalt bei $0,1 - 0,12 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [152].

In der Literatur wird der Stärkeabbau bzw. die Zellatmung in Dunkelphasen oft mit dem Erhaltungsstoffwechsel gleichgesetzt. Es sollte generell zwischen Erhaltungsstoffwechsel und photoautotrophem Wachstum unterschieden werden. Mechanismen des Erhaltungsstoffwechsels sind u. a. die Reparatur geschädigter Komponenten des PS II durch exzessive Strahlung [153], aber auch die Erneuerung anderer Proteine, wie z.B. RuBisCO [154], sowie die Aufrechterhaltung von Gradienten über die Membranen [155]. Die Raten der Zellatmung sind von der Temperatur abhängig. Je weiter die Temperaturen vom Optimum abweichen, desto geringer fallen die Atmungsraten aus [156]. Des Weiteren sind die Atmungsraten abhängig von der in der Lichtphase applizierten Photonenflussdichte. Fällt diese

höher aus, sind auch die Raten in der Dunkelphase höher [1]. Dies konnte auch bei den Lichtsprüngen beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.6). Eine Kombination aus geringer Temperatur während der Dunkelphase und geringer Photonenflussdichte vor der Dunkelphase konnte während des Tagesversuchs am 27. Juli beobachtet werden. Die Stärkeabbauraten fielen mit $0,0036 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ viel geringer aus als die gemessenen Raten unter kontrollierten Bedingungen bei dem Temperaturoptimum von $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4 Verlauf der Proteingehalte nach Lichtsprüngen

Der Proteingehalt von *C. vulgaris* reichte von $0,15 \pm 0,03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ bei $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zu $0,55 \pm 0,05 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ bei $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Zeitkonstanten des Proteinmetabolismus betragen im Mittel $2,7 \text{ h}$ und sind damit kürzer als die Zeitkonstanten des Kohlenhydrat- und Pigmentmetabolismus mit $4,5$ und $9,5 \text{ h}$. Die Proteinbiosynthese stellt die notwendigen Enzyme und Strukturproteine für den weiteren Metabolismus bereit, weshalb eine geringere Zeitkonstante eine logische Schlussfolgerung darstellt. Die Proteingehalte bei adaptierten Photonenflussdichten variierten in den Versuchen bei gleichen Bedingungen stärker als die Gehalte der Kohlenhydrate. Bei den Lichtsprüngen $50 - 500$ und $200 - 500$ variierten die Proteingehalte bei $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und adaptierten Zuständen um bis zu $0,2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Der Proteingehalt von *C. vulgaris* wurde von diversen Arbeitsgruppen untersucht. Guccione erreichten bei nicht limitierten Freiland-Kulturen Proteingehalte von $0,35 - 0,45 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ [157]. Ruppel untersuchte die Änderung der Zellmetabolite in Hell-Dunkel-Phasen und registrierte für den Proteingehalt $0,33 - 0,6 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ [152]. Die während dieser Arbeit bestimmten maximalen und minimalen Proteingehalte während der Lichtsprünge liegen mit $0,1 - 0,7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ außerhalb dieser Bereiche. Die Proteingehalte bei adaptierten Zuständen bewegen sich im Mittel zwischen $0,23 - 0,63 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

5.1.5 Verlauf der Pigmentgehalte nach Lichtsprüngen

Die photometrisch nach der Methode von Wellburn [114] gemessenen Pigmentkonzentrationen weisen im lichtgesättigten Bereich maximale Gehalte von $q_{\text{Chla}} = 45,5 \pm 4,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $q_{\text{Chlb}} = 15,7 \pm 1,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ und $q_{\text{Car}} = 6,8 \pm 0,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Morris et al. nutzten ebenfalls die Methode nach Wellburn und bestimmten den Gesamtchlorophyllgehalt von *C. vulgaris* 87/1 zu $53 \pm 2,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ und den Carotenoidgehalt zu $22 \pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [158]. Laut Safi et al. beträgt der Anteil an Chlorophyll in *C. vulgaris* $10 - 20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [137]. Ruppel bestimmte den Chlorophyllanteil nach einer Methanol-Extraktion photometrisch nach Comar und Zscheile zu maximal $25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [152,159]. Mulders quantifizierte den Pigmentgehalt per HPLC nach vorheriger Extraktion mittels Chloroform/Methanol. Für *Chlorella zofingiensis* konnte ein Chlorophyllgehalt von $12 - 26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ und ein Carotenoidgehalt von $2 - 4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Die absoluten Pigmentgehalte nach Wellburn fallen im Vergleich zu anderen Messmethoden höher aus. Des Weiteren können strukturelle Veränderungen der Carotenoide mit dieser Messmethode nicht erfasst werden. Chlorophyllabbauprodukte, die durch Bestrahlung oder Lösungsmittel entstehen können, absorbieren bei ähnlichen Wellenlängen und verfälschen die gemessenen Konzentrationen [160]. Die gemessenen Konzentrationen liegen im Bereich der Literatur bei Verwendung des Messverfahrens nach Wellburn. In dieser Arbeit ist hauptsächlich der Verlauf der Pigmente über eine Kultivierung und die Vergleichbarkeit zwischen den Messungen von Bedeutung, was eine quantitative Abweichung zu anderen Messverfahren vernachlässigbar macht.

Für die Abhängigkeit des Chlorophyll a-Gehaltes von der initialen Photonenflussdichte wurde für adaptierte Zustände der lineare Zusammenhang $q_{\text{Chla}} = -0,0808 \cdot I_{\text{hv},0} + 51,2 \text{ [mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ berechnet. Die lineare Regression in Abhängigkeit der nach Lambert-Beer gemittelten Photonenflussdichte ergibt sich zu $q_{\text{Chla}} = -0,1453 I_{\text{hv,av}} + 50,78 \text{ [mg}\cdot\text{g}^{-1}]$.

Anhand des in Abbildung 4.8 dargestellten Chlorophyll a- zu Chlorophyll b-Verhältnisses kann eine Aussage über die Akklimation des photosynthetischen Apparates gegeben werden. Der größte Teil des Chlorophyll b sitzt in den Lichtsammelkomplexen. Wird die Lichtintensität erhöht, steigt das Chlorophyll a zu b-Verhältnis und somit die Größe des Lichtsammelkomplex. [161] Dies ist auch am Pigmentverlauf des Tagesversuchs in Abbildung 4.11 zu beobachten. Dort steigt das Pigmentverhältnis zu Zeiten der höchsten Direktbestrahlung innerhalb von ca. 2 h zwischen 10:00 Uhr bis 12:00 Uhr von 2,74 auf 3,03.

Fujita et al. stellt in seiner Arbeit die Hypothese auf, dass die Verkleinerung der Lichtsammelkomplexe auf der Hemmung der Chlorophyllsynthese beruht. Durch die abnehmende Affinität des Chlorophylls a zu den photosynthetischen Komplexen in aufsteigender Reihenfolge, LHC, PSI und PSII, nimmt bei einer Unterdrückung der Chlorophyll a-Synthese durch hohe Lichtintensitäten die Größe des Lichtsammelkomplexes durch eine fehlende Bereitstellung des Chlorophyll a ab. Als Indiz seiner Hypothese dient Fujita et al. unter anderem die Beobachtung, dass die Regulation der Größe von LHC nur in wachsenden Zellen von *Chlorella* stattfindet. Dies unterstützt die in dieser Arbeit gemachte Beobachtung. Beim Lichtsprung von 200 zu 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ wurde keine Veränderung des spezifischen Pigmentgehaltes festgestellt. [162]

Die Zeitdauer, die für die Veränderung des Pigmentgehaltes der Zelle benötigt wird, ist für jede Spezies spezifisch und kann von mehreren Stunden bis Tagen variieren [94]. Die Zeitkonstanten für die Änderung des spezifischen Gehaltes an Chlorophyll a lag bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zwischen 2 und 15 h. Diese Werte zeigen eine große Varianz auf. Die maximalen Zeitkonstanten lagen bei einer Abnahme der Lichtintensität (4,82 h - 15,52 h) und die minimalen Zeitkonstanten bei einer Zunahme der Lichtintensität (2,11 h - 8,3 h). Dieser schnellere Photoakklimationsprozess bei einer Zunahme der Lichtintensität resultiert nicht aus dem aktiven Abbau von Pigmenten durch die Zelle, sondern wird durch eine Verdünnung der Pigmente durch die Zellteilung verursacht [163]. Im Kontrast dazu ist bei der Photoakklimation von hohen zu niedrigen Lichtintensitäten die Abnahme der Wachstumsrate und der Zellteilung gegenläufig zum Anstieg der Pigmente [163]. Aus diesem Grund sind die Zeitkonstanten bei einer Zunahme von I_{hv} geringer als die Zeitkonstanten bei einer Verringerung von I_{hv} . Demzufolge kann auch die Abnahme des spezifischen Gehaltes an Chlorophyll a bei dem Sprung von 0 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ von ca. 3 % auf 1,6 % innerhalb von 14 h und der anschließenden Zunahme durch eine Verdünnung des Gehaltes durch den Anstieg des Zellwachstums erklärt werden. [94,163]

Sowohl Sanchez-Saavedra et al. und Seyafabadi et al. konnten eine Zunahme des Carotinoidgehaltes bei einer Erhöhung der Lichtintensität feststellen, was mit einem höheren Bedarf von photoprotektiven Pigmenten erklärt wurde [164,165]. Dieser Trend war in dieser Arbeit nicht zu beobachten. Der mittlere Carotinoidgehalt nimmt mit steigendem $I_{hv,0}$ von 50 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ um ca. 18 % ab und von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ um ca. 62 % ab. Durch eine Abnahme des Gesamtpigmentgehaltes erhöht sich der Anteil der Carotinoide von 10 % auf 14 %. Bei $I_{hv,0} = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ liegt eine mittlere Photonenflussdichte $I_{hv,avg} = 262 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ vor. Der Literatur und eigenen Messungen zufolge geht die verwendete Alge in diesem Bereich vom lichtlimitierten in den gesättigten Bereich über. Ein Schutz vor exzessiver Strahlung ist nicht nötig. Laut Quass et al. ist bei *C. vulgaris* SAG 211-12 der zeaxanthinabhängige NPQ-Apparat, aufgrund der zuvor durchgeführten Lichtadaptation, zwischen 250 und 400 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gesättigt [166]. Bei einem Photonenüberschuss wird Violaxanthin enzymatisch in Zeaxanthin umgewandelt. Zeaxanthin nimmt Energie von den Chlorophyllen auf und dissipiert sie als Wärme. [167] Für diesen Schutzmechanismus muss sich der Gesamtcarotinoidgehalt der Zelle nicht ändern.

5.1.6 Photokonversionseffizienz bei adaptierten Zuständen

Die PCE erreichte für adaptierte Zustände Werte zwischen 10 und 14,9 %. Je geringer die Lichtstärke, desto höher fällt die PCE aus. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Emerson und Evans [168,169]. Laut Mooij

et al. können Mikroalgen bei geringen Lichtintensitäten bis zu 80 % der theoretisch erreichbaren Quantenausbeute $Y_{S,hv} = 0,125 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreichen [170].

Der mittlere Energiegehalt der durch das LED-Panel emittierten Strahlung betrug $E_{hv,PAR} = 219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit liegt es in einem dem Energiegehalt des Sonnenlichts ($E_{hv,PAR} = 217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ähnlichen Bereich, aber mit einer anderen spektralen Verteilung der Photonen. Insbesondere das violette wird durch die LEDs nicht und das hellblaue und Teile des grünen Farbbandes zu 50 % abgebildet. Ein Vergleich des Absorptionsspektrum von *C. vulgaris* (Abbildung 0.15) mit dem Emmisionsspektrum der LEDs (Abbildung 0.11), bestärkt diese Behauptung.

Die PCE der Laborkultivierungen liegt mit über 10 % deutlich über den Kultivierungen im Freiland (Tabelle 2.1). Die Laborbedingungen sind zumeist optimal auf den Bedarf der Mikroalge angepasst. Die Haupteinflussfaktoren im Freiland sind Fluktuationen der Temperatur und Lichtintensität. Die Mikroalge muss ihren Metabolismus ständig auf neue Bedingungen einstellen, während Laborkultivierungen bei konstanter Beleuchtung und mit Temperaturregelung an die Bedingungen adaptiert sind.

5.1.7 Einfluss der Temperatur auf den Metabolismus

Das Temperaturprofil wurde bei einer konstanten Bestrahlung von $200 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bei Variation der Temperatur aufgenommen und spiegelt somit nicht die maximale Wachstumsrate bei der jeweiligen Temperatur wider. Steinbusch nutzte eine Anpassungsfunktion nach Yan [171] mit einer maximalen Temperatur von $32,4 \text{ }^\circ\text{C}$ [172]. In dem in dieser Arbeit durchgeführten Versuch konnte bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ noch bei zwei von drei Reaktoren eine minimale Wachstumsrate gemessen werden. Bei Temperaturen über $35 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zum Integritätsverlust der Thylakoidmembran und einem Ausbleiben der Zustandsänderungen zwischen PS I und PS II [42,43]. Die optimale Wachstumstemperatur liegt mit ca. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich der Literatur [172,173]. Die Temperaturabhängigkeit des Wachstums wird meist mit einer asymmetrischen Glockenkurve beschrieben, mit einem asymptotischen Anstieg unterhalb der Optimaltemperatur und einem steilen Abfall darüber [174]. Der Verlauf der Wachstumsrate über die Temperatur deckt sich mit den Beobachtungen von Doehler und Wegmann. Sie ermittelten für die CO_2 -Aufnahmekinetik in Abhängigkeit der Temperatur von *C. vulgaris 211-11f* einen ähnlich ausgeprägten Verlauf. [149] Da Temperaturen unter $20 \text{ }^\circ\text{C}$ reaktorbedingt nicht untersucht werden konnten, wurde die Minimaltemperatur an den Verlauf des Modells angepasst.

Neben dem Einfluss der Temperatur auf die Wachstumsrate wurde der Einfluss auf den Stärkegehalt und die Stärkebildungsrate untersucht. Steinbusch konnte bei Versuchen in baugleichen Reaktorsystemen ebenfalls einen Anstieg des Stärkegehaltes von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$ feststellen [172]. Carvalho et al. untersuchten die Synergie von Temperatur und Licht auf die Mikroalge *Pavlova lutheri* und stellten fest, dass eine temperaturabhängige Steigerung des Stärkegehalts sich bei einer anderen Photonenflussdichte zu einem Gefälle umkehren kann [175]. Ogbonda et al. beobachteten bei *Spirulina* einen Anstieg der Gesamtkohlenhydrate von 14 auf 21 % bei einer Temperatursteigerung von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [176]. Carcia et al. berichteten von höchsten Kohlenhydratgehalten der Kieselalge *Chaetoceros wighamii* bei den niedrigsten getesteten Temperaturen [177]. Der Literatur zufolge gibt es keinen allgemeingültigen Trend bzgl. der Temperaturabhängigkeit des Stärkegehalts.

5.2 Simulation phototropher Mikroalgenkulturen

Die Modelle zur Vorhersage des phototrophen Wachstums von Mikroalgen basieren meist auf heterotrophen Modellen und können in PI-Kurven basierte Modelle und empirisch angepasste Modelle unterteilt werden. [178] Die einfachsten Modelle darunter versuchen ausschließlich in Abhängigkeit der

initialen Photonenflussdichte auf der Oberfläche des Reaktors das Wachstum der Mikroalgen vorherzusagen. Etwas komplexere Modelle wie das von Geider et al. berücksichtigen einen Atmungsterm. [34] Eine mechanistische Beschreibung des Metabolismus ist durch solche Ein-Gleichungs-Modelle nicht möglich. In der hier vorgestellten Simulation wurde ein erster Schritt zu einer modularen Berechnung des Lichtteils und des heterotrophen Teils des Metabolismus gegangen.

5.2.1 Absorptionskoeffizient

Der Absorptionskoeffizient bestimmt die Menge an Algen, die auf einer bestimmten Querschnittsfläche das komplette einfallende Licht absorbieren. Für die in dieser Arbeit genutzte Anpassungsfunktion wurde der Absorptionskoeffizient bei adaptierten Zuständen über das Lambert-Beer'sche-Gesetz bestimmt und mit dem Chlorophyll a-Gehalt eine lineare Regression zu $\sigma_X = 4,3 \cdot q_{\text{Chla}} + 0,059 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gebildet. Es muss beachtet werden, dass das Lambert-Beer'sche Gesetz von molekulardispersen Systemen entlehnt ist und keine Seitwärtsstreuung berücksichtigt. Béchet et al. bestimmten σ_X für *C. vulgaris* in Abhängigkeit der Biomassekonzentration und unter Berücksichtigung der Seitwärtsstreuung zu $\sigma_X = 117,4 \cdot c_X^{-0,2} \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [179].

5.2.2 Chlorophyll a-Anteil adaptierter Wachstumsphasen

Für den Chlorophyll a-Gehalt adaptierter Zellen in Abhängigkeit der Photonenflussdichte wurden zwei lineare Anpassungsfunktionen ermittelt. Die in dem unter Kapitel 4.2.5 beschriebenen Simulationsmodell genutzte Regression bestimmt den Chlorophyll a-Gehalt in Abhängigkeit der initialen Photonenflussdichte. Für eine Kultivierung bei gleicher Biomassekonzentration und Reaktortiefe ist diese Abhängigkeit valide. Ändert sich einer der Parameter, ändert sich die mittlere Photonenverfügbarkeit und es kommt zunächst zu Zustandswechseln der Photosysteme und im weiteren Verlauf zur Akklimatisierung, also einer makromolekularen Anpassung des Organismus. Ab diesem Zeitpunkt ist eine Regression über die initiale Photonenflussdichte nicht mehr valide. Eine Maßnahme ist es den Chlorophyll-Anteil nach der Lambert-Beer gemittelten Photonenflussdichte zu modellieren oder noch genauer über eine Lichtintegration über die Tiefe des Reaktors.

Garcia Camacho et al. nutzten für die Anpassung der Chlorophyll a-Konzentration von der initialen Photonenflussdichte eine invers hyperbolische Funktion [140]. Als empirische Grundlage nutzten sie Daten mit relativ hoher Streuung von Fisher et al [180]. Für die während dieser Arbeit ermittelten Daten zeigte eine hyperbolische Regression keine gute Übereinstimmung.

5.2.3 Validierung des Simulationsmodells

In der hier vorgestellten Simulation wurden die Mechanismen der Lichtdistribution- und absorption sowie die Kohlenhydratproduktion modular berechnet. Im Modul Chloroplast wurde zunächst der Absorptionskoeffizient über den Chlorophyll a-Gehalt sowie der Chlorophyll a-Gehalt in Abhängigkeit der initialen Lichtintensität bestimmt. Über eine Lichtintegration konnte die Menge absorbierter Photonen und über $Y_{S,hv}$ die lokal produzierte Stärke bestimmt werden. Im Block Cytoplasma wurden die übergebenen Parameter mit Michaelis-Menten Kinetiken zur Berechnung der NH_3 -spezifischen und stärke-spezifischen Wachstumsraten sowie der Stärkeakkumulationsrate ergänzt. Diese Raten wurden an den Block Reaktor übergeben und dort bilanziert. Das Simulationsmodell spiegelt den Grundgedanken der modularen Lösung eines phototrophen Prozesses wider. Die einzelnen Module können an die Prozessbedingungen angepasst werden und stellen ein Grundgerüst für weitere Optimierungen dar.

Der Einfluss der CO₂-Konzentration im Medium auf den Organismus wurde im gezeigten Modell nicht behandelt und es wurde eine ausreichende Versorgung angenommen. Für zukünftige Modelle und insbesondere bei Reaktoren mit globaler CO₂-Versorgung ist eine Integration der CO₂-Kinetiken eine sinnvolle Erweiterung.

5.2.4 Modellierung einer Kultivierung im Tagesverlauf

Die in Kapitel 4.1.4 vorgestellte Freilandkultivierung wurde mit Matlab Simulink modelliert und mit den empirisch ermittelten Daten abgeglichen. Die Parameter für die Rayleighstreuung, den Trübungsfaktor nach Linke und der Clearsky-Index wurde den tatsächlichen atmosphärischen Bedingungen angepasst. Der Verlauf der in Abbildung 4.20 dargestellten Einstrahlung auf die Reaktoroberfläche konnte durch Messungen mit einem planaren Quantensensor validiert werden. Der mit Pyranometerdaten simulierte Verlauf zeigte bei der Globalstrahlung eine Abweichung von 4,8 % zu der Simulation ausgehend von der Solarkonstante. Diese Abweichung lässt sich hauptsächlich auf Verschattungen der Umgebung zurückführen. Der Gesamtenergieeintrag von fünf parallel angeordneten Reaktoren mit einer Gesamtreaktoroberfläche von 10 m² beträgt 2498 kWh·m⁻²·d⁻¹ bei einem Energieeintrag von 3080 kWh·m⁻²·d⁻¹ auf die horizontale Erdoberfläche. Der Energieverlust durch die Spalte zwischen den Reaktoren beträgt 19 %. Dieser Verlust an Direktstrahlung kann durch einfache Maßnahmen wie z.B. verspiegelter Folie zwischen den Reaktoren reduziert werden. Die Temperaturkorrelation zeigt einen geringen Einfluss auf den Verlauf, da der Einfluss der Temperatur auf die Wachstumsrate, bzw. Kohlenhydratbildungsrate, bei 20 °C etwa 75 % von $r_{X_{max}}$ beträgt und die Temperatur bis 11 Uhr das Optimum von 25 °C erreicht hat.

Die Simulation berechnet den Metabolismus über eine stöchiometrische Matrix und eine reaktorweite μ -Integration. Die maximale Stärkebildungsrate ist abhängig von der Photonenverfügbarkeit, der CO₂-Verfügbarkeit und der Photosynthesekapazität. Der Absorptionsquerschnitt wird in der Berechnung als konstant angenommen, in der Realität verändert er sich im Verlauf des Tages und beeinflusst die Photonenverfügbarkeit über die Tiefe des Reaktors und somit die lokalen Stärkebildungsraten. Regulationsmechanismen der Photosynthese wie Zustandsänderungen der Photosysteme werden ebenso nicht abgebildet. Direkt hinter den direkt bestrahlten Wandflächen des Reaktors können potenziell inhibierende Strahlungsintensität vorliegen. Das als ‚flashing-light effect‘ bekannte Phänomen von Fluktuationen der Algensuspension zwischen Hell- und Dunkelphase im Frequenzbereich von unter 10 Hz kann die Photosyntheserate wiederum steigern [12]. Weitere nicht berücksichtigte Einflüsse auf die PCE sind die Reflexion der Strahlung zwischen den Grenzflächen Luft/Reaktorwand und Reaktorwand/Wasser. Je flacher die Strahlung auf den Reaktor fällt, desto größer fällt der Reflexionsgrad aus. Dessen Abhängigkeit von dem Einfallswinkel der Strahlung ist im Anhang in Abbildung 0.44 dargestellt. Durch die zwei Phasengrenzen Luft/Reaktorwand und Reaktorwand/Algensuspension kommt es zu einer doppelten Lichtbrechung. Die Brechungsindizes von Luft, PE und Wasser bei T = 20 °C und $\lambda = 589$ nm betragen 1, 1,5 und 1,33. Die Strahlung beim Übergang von Luft in die Reaktorwand (PE) wird zum Lot hin und beim Übergang von der Reaktorwand in die Algensuspension zum Lot weggebrochen. Durch die stärkere Brechung zwischen Luft und der Reaktorwand, dringen flach einfallende Lichtstrahlen mit einem spitzeren Winkel und somit tiefer in die Algensuspension ein. Des Weiteren verschattet das Exoskelett des Reaktors ebenfalls abhängig vom Einfallswinkel ständig einen Teil der Oberfläche und es käme schon früher zu einem Ausbleiben der Direktstrahlung auf die Reaktoroberfläche, falls diese vollständig plan ausfallen würde. Die labile Reaktorwand wölbt sich infolge des hydrostatischen Drucks mit abnehmender Höhe des Reaktors weiter in die Struktur des Exoskelettes. Dieses ‚Taschen‘ erhöhen zum einen die Schichtdicke des Reaktors und zum anderen bilden sich Zonen mit geringer Durchmischung bis hin zu Totzonen aus. Infolgedessen kam es zu Ablagerungen der Algen an der Reaktorwand und somit zu einem verminderten Lichteintrag.

5.3 Zick-Zack-Reaktor

Photobioreaktoren werden zumeist in die Klassen Blasensäule/Airlift, vertikale Plattenreaktoren und Rohrreaktoren (vertikal/horizontal) eingeteilt [3,4,15]. Ausgehend von dem Wissen um die Nachteile dieser Reaktortypen wurde ein neuer Reaktor konzipiert. Durch die horizontale Bauweise des Reaktors bildet sich ein vergleichsweise geringes hydrostatisches Gefälle aus. Die nötige Pumpenergie zur Umwälzung der Algensuspension sollte so reduziert werden. Eine laminare Durchströmung des Bioreaktors sollte eine Sedimentation der Zellen vermeiden und eine ausreichende Durchmischung zur Vermeidung von pH- und Nährstoffgradienten gewährleisten. Die im Tagesverlauf nutzbare Strahlungsenergie sollte die klassischer Reaktorsysteme übersteigen. Es wurden experimentelle Untersuchungen zu dem Mischungsverhalten und dem Stofftransport des Photobioreaktors gemacht. Diese Untersuchungen wurden durch CFD-Simulationen bestätigt und ergänzt. Optimierungsmöglichkeiten wurden identifiziert und der Reaktor dementsprechend modifiziert.

5.3.1 Simulation der eingestrahnten Energie im Tagesverlauf

Durch die Zick-Zack-Struktur der Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors soll die Lichtenergie auf moderate Level verdünnt werden, sodass die Mikroalgen keinen inhibierenden Strahlungsintensitäten ausgesetzt sind und die Energie effizient umsetzen können.

Zur Validierung dieser Behauptung wurde eine Simulation der auf den Zick-Zack-Reaktor eingestrahnten Energie im Tagesverlauf durchgeführt. Diese Simulation wurde repräsentativ mit den simulierten und experimentell erhobenen Daten einer Kultivierung in einem Flachplattenreaktor am 27. Juli 2017 abgeglichen. An diesem relativ sonnigen Tag waren Photonendichten von über $2000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei leichter Bewölkung zu verzeichnen. Die mittlere orthogonal auf den Flachplattenreaktor fallende Lichtintensität betrug vor- und nachmittags maximal $380 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit maximalen potenziell inhibierenden Lichtintensitäten von über $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Ein Großteil der Algensuspension befindet sich schon bei geringen Biomassekonzentrationen in Dunkelzonen. Die Photonen, die mittags den Boden erreichen, werden zum Teil gestreut und gelangen so auf die Reaktoroberfläche. Zumeist wird als Untergrund für Produktionsanlagen Beton verwendet. Dieser besitzt einen Reflexionsgrad von 20 – 30 % [181]. Der Großteil der Photonen wird vom Boden absorbiert, dissipiert in Wärme und heizt die eng stehenden Reaktoren unter Umständen zusätzlich auf.

Die mittlere auf die Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors auftreffende Lichtintensität liegt zwischen 9 und 19 Uhr im lichtgesättigten Bereich. Die Mittagslücke wird vollkommen durch die Schrägstellung der Zacken vermieden, so dass alle Photonen genutzt werden können. Die in Abbildung 4.22 dargestellte Simulation zeigt während des Mittags einen leichten Einbruch mit einem Plateau. In die Simulation wurde keine Berechnung von Mehrfachreflexionen implementiert. Da der Reaktor bei Freilandversuchen (Version 1 in Anhang A3.1.4.1) und bei den in Kapitel 4.3 dargestellten Versuchen zu jeder Zeit sichtbar war, kann von einem geringen Photonenverlust durch Reflexionen ausgegangen werden.

5.3.2 Fluidynamik im Kultivierungsraum

Zur Aufrechterhaltung der Leistungsfähigkeit des Reaktorsystems ist eine möglichst homogene Durchmischung des Bioreaktors zur Verminderung von Konzentrations- und Temperaturgradienten anzustreben. Insbesondere die Quervermischung zur Reaktorwand bzw. zur Lichtquelle ist von großem Interesse, da mit Verwirbelungen der Algensuspension zwischen Hell-/Dunkelzonen im Frequenzbereich $< 10 \text{ Hz}$, auch bekannt als ‚flashing-light effect‘, die Photosyntheseleistung weiter erhöht werden kann [12].

Eine visuelle Untersuchung des Strömungsprofils (Abbildung 4.23) zeigte einen turbulenten Einlauf in den Kultivierungsraum mit starken Verwirbelungen im ersten Viertel des Reaktors und anschließend laminarer Durchströmung. Während im Bereich der turbulenten Durchmischung ein guter Stofftransport in alle Richtungen stattfand, war der Stofftransport im restlichen Teil des Reaktors in Richtung des Lichteinfalls orthogonal zu den Reaktorwänden weitestgehend diffusionsgetrieben. Dieses visuell dokumentierte Phänomen wurde mit einer CFD-Simulation (Abbildung 4.25) validiert. Hierzu wurde die Gasphase und die Flüssigphase durch eine statische Diffusionsbarriere getrennt und auf Grundlage der Zweifilm-Theorie simuliert. Dieses Vorgehen hat sich in der Literatur etabliert und reduzierte den Rechenaufwand erheblich. Aufgrund der Neigung des Reaktors ist dieser bei einer Füllung bis zum Arbeitsvolumen zu dreiviertel bis in die Spitzen der Zacken mit Flüssigkeit benetzt. Beim Start der Oberflächenbegasung wird die Flüssigkeit verdrängt und die Blasen ‚rollen‘ durch die Zacken. Dabei bilden sich Blasen von 5 – 10 cm Länge mit einer Höhe von etwa 2 cm aus. Die Strömung in der Gasphase kann somit nicht als kontinuierlich angenommen werden. Durch die Gasblasenbewegung können schwache turbulente Effekte im oberen Viertel der Zacken beobachtet werden. Der Großteil der Strömung in Längsrichtung ist durch die Blasen verursachte Verdrängung nicht beeinflusst und verläuft laminar mit geringer Quervermischung. Neben Fehlern durch physikalische Vereinfachungen, müssen auch die Fehler durch die Simulation selbst betrachtet werden. In allen Modellen wurde für die Strömung der jeweils stationäre Zustand ermittelt. Dieser stabile, zeitlich unabhängige Endzustand führt zu einem verhältnismäßig ungenauen Ergebnis, da das Strömungsbild eine Mittelung der tatsächlichen Strömung darstellt. Die Abweichung der Wirbelstrukturen ist auf die inkonsistente Stabilisierung, und numerische Fehler zurückzuführen. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und visuellen Beobachtungen in den Bereichen um den rückvermischenden Wirbel am Medieneintritt und der laminaren Strömung im restlichen Teil des Reaktors bilden die Grundlage weiterer Optimierungen auf Basis von CFD-Simulationen.

Durch die abrupte Querschnittsänderung am Einlauf des Reaktors werden die Mikroalgen hohen mechanischen Kräften ausgesetzt. Die maximale Schubspannung in diesem Bereich wurde zu 3,08 Pa bestimmt. Leupold et al. stellten in einem Rührkesselreaktor schon ab Schubspannungen von 0,9 Pa eine Abnahme der photosynthetischen Aktivität von *C. vulgaris* fest [13]. Oft werden die Untersuchungen der mechanischen Belastungen auf Mikroalgen auf die Scherraten an den Flügeln der Umwälzpumpe oder aufsteigende, bzw. an der Oberfläche platzende, Blasen und den dabei erzeugten Mikrokavitationen eingeschränkt [182,183]. Laut Henzler et al. herrscht in den meisten industriell genutzten Photobioreaktoren eine turbulente Durchmischung. Der mechanische Stress, der dabei auf die Mikroalgen wirkt, wird von den turbulenten Fluktuationen induziert, und zwar sobald die Wirbel in derselben Größenskala wie die Organismen sind. Größere Wirbel folgen den Zellen konvektiv und kleinere Wirbel besitzen eine zu geringe Energiedichte, um den Mikroalgen zu schaden. [184] Nach Sobczuk et al. verringern sich die Schubspannungen auf die Mikroalgen bei steigender Viskosität durch eine Änderung der Größe der Mikroverwirbelungen [185].

5.3.3 Stofftransport – von Oberflächenbegasung zu Membrankontaktoren

Der Stofftransport, genauer die CO₂-Versorgung und O₂-Abreicherung, ist ein wichtiger Faktor zur Produktivitätssteigerung. CO₂ ist ein essenzieller Grundbaustein in der Kohlenhydratsynthese und erhöhte O₂-Konzentrationen führen zu einer verminderten Photosyntheseleistung.

Die erste Version des Zick-Zack-Reaktor war mit einer Oberflächenbegasung ausgestattet, die mit einem $k_L a$ -Wert von maximal 1,8 h⁻¹ weit entfernt von den Werten kommerzieller Bioreaktoren mit 7,2 – 169 h⁻¹ (siehe Tabelle 2.2) ist. Die resultierende OTR_{max} lag mit 0,035 g·L⁻¹·h⁻¹ weit unter der OPR_{max} von 0,48 g·L⁻¹·h⁻¹ während einem wolkenlosen Mittag in mittleren Breiten. Der zwangsläufig akkumulierte Sauerstoff inhibiert die Carboxylase-Aktivität der RuBisCO und mindert die Photosyntheseleistung. Der

Mechanismus ist in Kapitel 2.2.1.3 erläutert. Ogawa et al. zufolge wirkt bereits Luftsauerstoff inhibierend auf das Wachstum von *C. vulgaris*. Sie untersuchten die Wachstumsraten von *C. vulgaris* bei Variation der Sauerstoffkonzentrationen und beschrieben bei $p\text{CO}_2 = 2,4\%$ eine Verringerung des Wachstums um 7 % bei $p\text{O}_2 = 20\%$ und um 17 % bei $p\text{O}_2 = 65\%$ zum Referenzwert bei $p\text{O}_2 = 0\%$ [5]. Die Carboxylierungs- und Oxygenierungsrate sind aber nicht nur abhängig von den stationären CO_2 - und O_2 -Konzentrationen. Nach Shiraiwa und Miyachi führt bei *C. vulgaris* eine Verringerung der CO_2 -Konzentration in der Gasphase von 3 % auf unter 1 % zu einem Absinken der CO_2 -Affinität. Die Hälfte der Affinität zu CO_2 wurde bei einer Gasphasenkonzentration von 0,5 % erreicht [52]. Es ist demnach notwendig das CO_2/O_2 -Verhältnis und die absolute CO_2 -Konzentration an der RuBisCO hoch zu halten [50].

Für eine optimale Produktivität sollte der Selektivitätsfaktor $S_{\text{C/O}}$ zwischen 35 und 90 liegen, was weit über den diffusionsgetriebenen Werten an Grenzflächen liegt. Eine Erhöhung der Stofftransportrate ist bei oberflächenbegasteten Systemen wie dem Zick-Zack-Reaktor im begrenzten Maß durch die Anpassung der hydrodynamischen Verhältnisse möglich. Wie bei der Berechnung des k_L -Wertes beschrieben (Kapitel 4.3.4), ist der Stofftransport in Gas-/Flüssigsystemen meist durch die sich ausbildende hydrodynamische Grenzschicht, also den flüssigseitigen Transportwiderstand limitiert. Dies liegt hauptsächlich an den Diffusionskoeffizienten der Spezies in der Flüssigphase, welche um den Faktor 10^{-5} kleiner sind als die Diffusionskoeffizienten in der Gasphase. [125] Die hohen Abweichungen zwischen empirisch und simulativ ermittelten Werten ist hauptsächlich durch die Vereinfachung der Grenzfläche mit einer statischen Barriere zu erklären. Im Kultivierungsraum des Reaktors bildet sich eine Art Gerinneströmung mit Rollwellen aus [186]. Eine Möglichkeit den flüssigseitigen Widerstand zu vermindern ist eine Erhöhung der Begasungsrate und der damit einhergehenden turbulenteren Durchströmung des Kopfraums. Sobald sich zu hohe Wellen ausbildeten, wurde ein Teil der Biomasse über den Gasausgang ausgetragen. Die Erhöhung des k_L -Wertes durch Anpassung der Fluidodynamik sind im gegebenen Kultivierungsraum somit stark begrenzt. Die volumenbezogene Phasengrenzfläche a lässt sich somit nur durch eine Erhöhung der Phasengrenzfläche vergrößern.

Die Ergebnisse der $k_{L,a}$ -Wert Berechnung der Membrankontaktoren (Tabelle 4.16) waren ca. um das Vierfache höher als die empirisch bestimmten Werte (Kapitel 4.3.4). Dies lag zum einen daran, dass hier die $k_{L,a}$ -Werte des Gesamtsystems aus Reaktor und Kontaktor verglichen wurden. Die hydrodynamischen Parameter des Reaktors wirken sich negativ auf den $k_{L,a}$ -Wert aus. Die ungleichmäßige Durchströmung des Systems wird deutlich bei einem direkten Vergleich der hydrodynamischen Verweilzeit $\tau_R = 81$ s und der Mischzeit $t_m = 117$ s. Zum andern wird Kreuzstrom im Kontaktor angenommen. Dieser stellt sich nicht über die komplette Oberfläche ein, wodurch die hydrodynamische Grenzschicht auf Teilen der Oberfläche stärker ausgeprägt ist und den $k_{L,a}$ -Wert verringert. Im System mit vier Kontaktoren konnten diese direkt durch die Umwälzpumpe durchströmt werden. Es ergaben sich $k_{L,a}$ -Werte zwischen $18,8 - 27,8 \text{ h}^{-1}$. Die Werte waren hauptsächlich vom flüssigseitigen Volumenstrom beeinflusst. Bei Rohrreaktoren wird von $k_{L,a}$ -Werten zwischen $14,4 - 21,6 \text{ h}^{-1}$ und bei Blasensäulen zwischen $7,2 - 21,6 \text{ h}^{-1}$ berichtet [76,89,100,102]. Im direkten Vergleich mit etablierten Photobioreaktorsystemen ist der Stofftransport des Membranbegasungssystems als überdurchschnittlich einzuordnen.

Ein von Kumar et al. entwickelter Photobioreaktor mit direkt im Reaktor integrierten Hohlfasermodul erreichte $k_{L,a}$ -Werte von 4 h^{-1} und k_L -Werte von $1,6 \cdot 10^{-6} - 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei Produktivitäten von bis zu $0,43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ mit *Spirulina platensis*. [187] Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten k_L -Werte liegen im Bereich $3,4 \cdot 10^{-5} - 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, also etwa um den Faktor zehn höher. Hier wird die Bedeutsamkeit einer geeigneten Strömungsführung über die Stofftransportfläche deutlich. Eine Installation von Membranen im Reaktor kann den Stoffaustausch lokal unterstützen, sollte zur Reduktion der fluidodynamischen Grenzschicht aber aktiv umströmt werden.

Ferreira et al. entwickelten ein im Kreuzstrom betriebenes Hohlfasermodul mit k_L -Werten von maximal $2,64 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Sie erstellten eine auf Formel (2.15) basierende Korrelation mit den Kennzahl Faktoren

$f(\text{Geometrie}) = 0,39$, $\alpha = 0,59$ und $\beta = 0,33$. Dabei nutzten sie eine relativ geringe Packungsdichte mit zehn Fasern mit einer volumenbezogenen Phasengrenzfläche von $2,53 \text{ cm}^{-1}$. [188] Die in dieser Arbeit genutzte Korrelation hatte die Faktoren $f(\text{Geometrie}) = 1,4$, $\alpha = 0$ und $\beta = 0,33$. Die Reynoldsbeziehung ist demnach nicht in die Berechnung mit einbezogen worden. Die für die Auslegung der Kontaktoren genutzte Kennzahlbeziehung basiert auf empirischen Bestimmungen und kann den Ergebnissen zu Folge nicht für die genutzten Membranoxygenatoren angewendet werden.

5.3.4 Energetische Bilanzierung

Die zur Umwälzung der Algensuspension benötigte Energie bestimmt sich aus dem hydrostatischen Gefälle, den Strömungswiderständen im Kreislauf und dem Wirkungsgrad der Pumpe. Das hydrostatische Gefälle fällt mit maximal 0,6 m im Vergleich zu vertikalen Reaktoren gering aus und kann in einem Produktionsreaktor noch weiter verringert werden. Die Verrohrung des Reaktors wurde rudimentär mit PVC realisiert und birgt durch plötzliche Querschnittsänderungen, Krümmer, Rohrverzweigungen und -vereinigungen sowie eingebrachte Messsonden hohe Reibungsverluste. Messungen über die Pumpe ergaben bei Versuchsbedingungen einen Druckverlust von $6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, was bei einem Volumenstrom von $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ einer hydraulischen Leistung von $P_{\text{hyd}} = 24,5 \text{ W}$ entspricht. Die verwendete Pumpe wurde bewusst überdimensioniert, um eine scherarme Förderung bei geringer Drehzahl zu ermöglichen. Laut Datenblatt des Herstellers bestimmt sich die erforderliche elektrische Leistung bei verwendetem Betriebspunkt zu $P_{\text{el}} = 60 \text{ W}$, was einem Wirkungsgrad von 0,41 entspricht. Der Pumpenwirkungsgrad steigt mit der spezifischen Drehzahl und Baugröße der Pumpe. In einer hochskalierten Anlage mit mehreren Kubikmetern Volumen, kann von Wirkungsgraden über 0,8 für die Umwälzung ausgegangen werden [189].

5.3.5 Anpassungen des Kultivierungsraums

Bei einer Anpassung des Kultivierungsraums sollte das grundlegende Konzept des Reaktors beibehalten werden. Erste Überlegungen zur Verbesserung der Quervermischung, und damit einer Steigerung des Stoffaustauschs im Kultivierungsraum war die Installation statischer Mischer. Diese wurden simulativ so realisiert, dass sich in der Richtung alternierende rückvermischende Wirbel ausbilden, ähnlich dem Wirbel, der sich bei der aktuellen Geometrie am Reaktoreingang ausprägt. Nach demselben Prinzip arbeitet ein von Bergmann et al. vorgestellter Flachplatten-Airliftreaktor [190]. Den Ergebnissen der durchgeführten CFD-Simulation zufolge sind die Mikroalgen nach der Querschnittserhöhung am Eingang des Kultivierungsraums potenziell schädliche Schubspannungen ausgesetzt. Eine wiederholte Erzeugung von turbulenten rückvermischenden Wirbeln erhöht die mechanische Belastung auf die Mikroalgen um ein Vielfaches, was nach Leupold et al. zu einer Verminderung der photosynthetischen Aktivität führt [13]. Ein weiterer großer Nachteil dieses Konzepts ist der stark erhöhte Druckverlust über den Kultivierungsraum, den es zur Reduktion des Energieeintrags zu vermindern gilt.

Mit der Optimierung der Schichtdicke an den Standort des Reaktors und der Integration von Flachmembranen in den Kultivierungsraum wurden zwei Verfahren zur Anpassung des Reaktors gewählt, die die Produktivität steigern und zur Senkung des Energieeintrags beitragen können.

5.3.5.1 Integration von Flachmembranen

Im Optimalfall wäre die CO_2 -Anreicherung und O_2 -Abreicherung genau dort lokalisiert, wo die Mikroalgen das CO_2 phototroph umsetzen. Durch eine Membranbegasung im Gegenstrombetrieb auf den inneren Zacken, kann dies prinzipiell umgesetzt werden. Die nötige Transportleistung ist dabei nicht vom Volumen der Algensuspension abhängig oder der Schichtdicke des Kultivierungsraums, sondern ausschließlich von der eingetragenen Strahlungsenergie im PAR-Bereich. Die Fläche der Membran wird im Betrieb laminar

überströmt. Im direkten Vergleich zu turbulent umströmten Hohlfasern ist die Transportleistung vergleichsweise gering, es muss an dieser Stelle aber keine zusätzliche Energie aufgewendet werden. Durch diese lokale CO₂-Versorgung kann der Volumenstrom in den Membrankontaktoren verringert werden, was eine Reduktion des Gesamtenergiebedarfs mit sich bringt.

Ein Punkt, der bei dem Einsatz von Membranen in biologischen Systemen bedacht werden muss, ist die Tatsache des Foulings. Bei laminar überströmten Membrankontaktoren bildet sich eine relativ breite fluiddynamische Grenzschicht aus. In dieser Grenzschicht wird über Diffusion eine erhöhte Konzentration von CO₂ angeboten. Die Gefahr, dass sich in dieser Schicht Mikroalgen ablagern und die Transportleistung mindern, ist größer als bei turbulent umströmten Systemen. [10]

5.3.5.2 Optimierung der Schichtdicke

Die berechneten optimalen Biomassekonzentrationen in Abhängigkeit der Schichtdicke L_{hv} und der Photonenflussdichte stellen die Konzentrationen dar, bei denen theoretisch alle Photonen genutzt werden und keine Photonen durch Transmission verloren gehen. Bei höheren Konzentrationen bilden sich Dunkelzonen aus und ein Teil der Kultur ist lichtlimitiert. Dieses theoretische $c_{X,opt}$ ist nicht gleichzusetzen mit der Biomassekonzentration, bei der ein Chargenprozess geerntet werden sollte. In diesem Fall müssen Rüstzeiten und die Kosten für die Aufarbeitung des Produktes bilanziert werden. Eine Verringerung der Schichtdicke ermöglicht eine Steigerung der maximalen Biomassekonzentration, da das Verhältnis zwischen Hell- und Dunkelzonen steigt. Gleichzeitig verringert sich aber das Volumen des Bioreaktors. Bei der Wahl der Schichtdicke eines Reaktors spielt demnach nicht nur die erreichbare Biomassekonzentration eine Rolle, sondern auch die volumetrische Produktivität und Flächenproduktivität. Je höher die Biomassekonzentration ausfällt, desto geringer fallen die Aufarbeitungskosten pro Mengeneinheit aus. Abhängig von dem Standort des Reaktors, kann ein Simulationstool (wie in Kapitel 4.2.6 vorgestellt) dazu genutzt werden die über den Jahresverlauf einfallenden Photonen zu berechnen und somit die optimale Schichtdicke für den spezifischen Standort zu ermitteln.

5.3.6 Evaluierung des Gesamtsystems

Der Zick-Zack-Reaktor muss sich gegen eine Vielzahl publizierter und etablierter Systeme behaupten. In Tabelle 2.1 sind die Vergleichsdaten dieser Systeme aufgelistet. Mit einer Flächenproduktivität von $> 69 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ liegt er über den dort gelisteten Systemen. Flachplattenreaktoren liegen mit $P_{X,A} = 51 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ an der Spitze. Die PCE erreicht mit 5,2 % nicht das gelistete Maximum von 9,6 %. Die volumetrische Produktivität liegt mit $1,33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ nur im Mittelmaß. Das Oberflächen/Volumenverhältnis liegt mit 19,2 unter dem von Röhrenreaktoren und Blasensäulen und im Bereich von Flachplattenreaktoren. Die Leistungsdaten dieser Vergleichssysteme wurden zumeist unter Freilandbedingungen und mit anderen Mikroalgenspezies aufgenommen, womit insbesondere die Produktivitäten nicht als Vergleichswert herangezogen werden sollten.

In der Literatur finden sich Vergleichsmessungen zwischen horizontal und vertikal ausgerichteten Reaktoren, die vertikal ausgerichteten Reaktorsystemen pauschal eine höhere Produktivität zuschreiben. Cuaresma et al. nutzten einen Flachplattenreaktor und reproduzierte auf diesem die Photonenflussdichte im Tagesverlauf eines horizontal und vertikal ausgerichteten Systems. Hierbei wies die nach einem vertikalen Tagesverlauf modellierte Kultivierung eine höhere Produktivität aus, da die Bestrahlung längere Zeit im moderaten Bereich stattfand und somit weniger Photonen durch Transmission und NPQ-Prozesse verloren gehen. [191] Der von Dogaris et al. veröffentlichte Horizontalreaktor mit einem Airliftsystem zur Begasung und Umwälzung erreichte unter Laborbedingungen bei Photonenflussdichten von $435 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ eine Flächenproduktivität von $12,9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Bei einer dreifachen Erhöhung der PFD stieg die Produktivität nur um den Faktor zwei an. Das System befand sich somit schon bei relativ geringen Photonenflussdichten im

Sättigungszustand. Die PCE vermindert sich bei steigender PFD. Die Photonen können nicht mehr umgesetzt werden und es kommt zu Limitierungen. [96] Im Vergleich zu diesen Systemen wird der große Vorteil des Zick-Zack-Reaktors deutlich. Bei einer PFD von $1500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und Biomassekonzentrationen von $> 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ sind durch die Lichtverdünnung auf moderate Intensitäten in Kombination mit der erhöhten Lichteintragsfläche noch hohe Produktivitäten möglich.

Der Energieeintrag durch die Begasung macht in den klassischen submers begasten Systemen einen Teil der eingebrachten Gesamtenergie aus. Röhrenreaktoren mit Begasungseinheiten nach dem Airlift-Prinzip haben typischerweise einen Energieverbrauch von ca. $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ nur für die Begasung. Plattenreaktoren werden typischerweise mit Begasungsraten zwischen 0,01 und 0,2 vvm betrieben. Dies entspricht einem Energieeintrag von $10 - 50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. [15] Prinzipbedingt wird bei einem Membrankontaktor zur Grenzflächenerzeugung keine Energie dissipiert [10]. Der pneumatische Druckverlust über einen Membrankontaktor fiel bei den durchgeführten Versuchen mit $5,5\cdot 10^3 \text{ Pa}$ vergleichsweise gering aus und entspricht einem Leistungseintrag von 0,92 W, bzw. $< 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. Eine weitere Reduktion des Energiebedarfs wäre durch eine modulare Betriebsweise und bedarfsgeregelte Ab- und Zuschaltung der Module, wie auch durch eine Anpassung der Module an die Größe und Morphologie der Mikroalgen möglich. Der Energiebedarf des Gesamtsystems bestimmt sich zu $525 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. Vergleichbare Energieeinträge liegen im Bereich von Röhrenreaktoren mit ca. $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ [15].

6 Ausblick

Das Konzept der Lichtverdünnung und die Umsetzung durch die Zick-Zack-Struktur sind ein vielversprechender Ansatz für zukünftige Photobioreaktorsysteme. Die Energie der Sonne kann in Zukunft aber noch im größeren Umfang genutzt werden. Das PAR-Spektrum macht nur einen geringen Teil der eingestrahlten Energie aus. Wünschenswert wären die Nutzung und bestenfalls Regulation des IR-Bereichs der Strahlung. Die Absorptionsbande von Wasser liegen größtenteils im IR-Bereich (siehe Abbildung 0.45) [17]. Eine Regulation dieses Bereichs könnte zur Temperaturregelung des Reaktors beitragen und eine Kühlung entlasten und bestenfalls obsolet machen. Steinbusch installierte zu diesem Zweck Folien vor Flachplattenreaktoren, die die Infrarotstrahlung abhalten sollten. Mit diesen IR-Schutzfolien konnten über 30 % der Temperierungsenergie eingespart werden. Die parallel betriebenen Kontrollreaktoren ohne Folie erzielten um über 20 % höhere Produktivitäten und Biomassekonzentrationen. Messungen zufolge führten die Folien zu einem Verlust von 30 % der Strahlungsintensität im PAR-Bereich. [172] Eine potenzielle zukünftige Möglichkeit der IR-Strahlungsnutzung stellen NIR-lumineszente Solarkonzentratoren dar. Diese besitzen eine Transmission von > 86 % im PAR-Bereich mit zurzeit noch geringen Wirkungsgraden von 0,4 – 10 %. [18] Unbeschichtetes PMMA erreicht Transmissionsgrade von 92 %. Eine von Pfeiffer und Paul vorgestellte PMMA-Beschichtung reduziert die Reflexion im Bereich 420 – 670 nm auf unter 1,2 % [19]. Denkbar wäre eine Kombination beider Technologien. Mit der durch die IR-Strahlung gewonnenen Energie und den folgenden Optimierungsmaßnahmen könnte der Reaktor völlig autark betrieben werden.

Da es sich bei dem Zick-Zack-Reaktor um einen Prototyp im Labormaßstab handelt, wurden bisher keine energetisch optimierenden Maßnahmen durchgeführt. Durch die modulare Bauweise des Reaktors sind Parallelschaltungen mehrerer Reaktormodule angedacht, sowie eine bedarfsgesteuerte Zu- und Abschaltung von Membrankontaktoren. Insbesondere während Zeitspannen geringer photosynthetischer Aktivität kann durch die Abschaltung von Membrankontaktoren und der Reduktion der Umwälzung Energie eingespart werden. Die gesamte Verrohrung des Reaktors sollte verlustärmer gestaltet werden, dazu zählt das Vermeiden abrupter Querschnittsänderungen und die Reduktion von Krümmern. Die Durchmesser der Verschlauchung und Verrohrung sollte zur Vermeidung eines zu großen photosynthetisch nicht aktiven Volumens, aber auch zur Vermeidung von unnötigen Turbulenzen, an den verwendeten Volumenstrom der Umwälzung angepasst werden. Die während dieser Arbeit genutzten Membrankontaktoren waren für die Herz-Lungen-Chirurgie entwickelte extrakorporale Membranoxygenatoren. Diese sind für den Einsatz mit Blut optimiert, das andere rheologische Eigenschaften als eine Mikroalgen-suspension aufweist. Das optimale Membranmodul ist immer ein Kompromiss. Es muss die geforderten Stofftransportleistungen erfüllen und gleichzeitig einen möglichst geringen Druckverlust und eine geringe Verblockungsgefahr aufweisen.

Der Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktor wird unzureichend im Querschnitt durchmischt. Dies wurde durch Messungen der Mischzeit und CFD-Simulationen bestätigt. Die in Kapitel 5.3.5 erläuterte Implementierung statischer Mischer sollte weiterhin verfolgt werden. Die während dieser Arbeit durchgeführte CFD-Simulation kann als Grundlage dienen. Ein weiterer Optimierungsschritt, der mit der Installation statischer Mischer einhergeht, ist die Anpassung der Schichtdicke des Zick-Zack-Reaktors. Diese sollte so ausgelegt werden, dass sich die Fluktuationen der Algensuspension zwischen Hell- und Dunkelphase im Frequenzbereich von unter 10 Hz bewegen. In diesem Bereich kommt es zum sogenannten ‚flashing-light effect‘, der die Effizienz der Photosynthese verstärkt. [12]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Schematische und vereinfachte Darstellung der Abläufe innerhalb eines Chloroplasts während der Licht- und Dunkelreaktion	4
Abbildung 2.2:	PI-Kurve mit den Bereichen I: Lichtlimitierung II: Lichtsättigung III: Lichtinhibierung	5
Abbildung 2.3:	Exponentielle Abnahme der Lichtintensität I_{hv} und des transmittierten Lichts $I_{hv,trans}$ sowie der Wachstumsrate r_x entlang des Lichtpfades	6
Abbildung 2.4:	Zeitkonstanten des Photosyntheseapparates bei Erhöhung und Verringerung der Photonendichte	7
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung des Zweifilmmodells	13
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung des Stofftransports in Membrankontakten [91]	15
Abbildung 3.1:	A: MIDI-Plattenreaktor befüllt mit installierter pH- und pO_2 -Sonde und angeschlossener Temperierung; B: drei MIDI Plattenreaktoren mit aufgedeckter Verschattung im Luminostat-Betrieb;	19
Abbildung 3.2:	R&I-Fließschema eines MIDI-Plattenreaktors im Luminostat-Betrieb	20
Abbildung 3.3:	FP500-Plattenreaktor im Betrieb mit installierter pH-Sonde, Temperatursonde und Stellmittelzugabe sowie integrierter Kühlung	21
Abbildung 3.4:	R&I-Fließschema FP500/FP1000/FP-PE-Plattenreaktor im Batch-Betrieb	22
Abbildung 3.5:	Zick-Zack-Reaktor A: seitliche Ansicht mit ersichtlicher Neigung der Algensuspension; B: Frontalansicht C: Dimensionierung der Zacken des Kultivierungsraums; D: Ansicht der Zacken mit Begasungseintritt	23
Abbildung 3.6:	R&I-Fließschema des Zick-Zack-Reaktors - Version 1 mit Oberflächenbegasung im Gegenstrombetrieb	24
Abbildung 3.7:	R&I-Fließschema des Zick-Zack-Reaktor - Version 2 mit Membranbegasung im Bypass und Oberflächenbegasung im Gegenstrombetrieb	24
Abbildung 3.8:	Detailaufnahmen der Begasungseinheit und Messstrecke des Zick-Zack-Reaktors - Version 3	25
Abbildung 3.9:	R&I-Fließschema Zick-Zack-Reaktor - Version 3 mit Membranbegasung über 4 Kontakten und Oberflächenbegasung im Gegenstrombetrieb	25
Abbildung 3.10:	Spektrale Verteilung der auf der Reaktoroberfläche (Zick-Zack-Reaktor – Version 2 & 3) auftreffenden Photonen.	32
Abbildung 3.11:	Simulationsmodell Photosynthese: Verknüpfung der Funktionsblöcke Reaktor, Chloroplast und Cytoplasma in Matlab Simulink	39
Abbildung 3.12:	Simulationsmodell Photosynthese: Stoffströme innerhalb der Funktionsblöcke;	40
Abbildung 4.1:	PI-Kurve von <i>C. vulgaris</i> , bestimmt in MIDI-Plattenreaktoren im Luminostat-Betrieb bei 25 °C	45
Abbildung 4.2:	Änderung des Sauerstoffpartialdrucks bei abrupter Änderung der Photonendichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ über die Prozesszeit bei Kultivierungen von <i>C. vulgaris</i> in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	46
Abbildung 4.3:	Änderung des Proteingehalts q_p von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonendichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	47

Abbildung 4.4:	Änderung des Kohlenhydratgehalts von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	48
Abbildung 4.5:	Änderung des Kohlenhydratgehalt q_K von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	49
Abbildung 4.6:	Kohlenhydratabbauarten r_K von <i>C. vulgaris</i> unter unlimitierten Bedingungen.....	50
Abbildung 4.7:	Änderung der Gehalte an Chlorophyll a, Chlorophyll b und Gesamtcarotenoide in <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	51
Abbildung 4.8:	Verhältnis des Chlorophyll a zu b-Gehalts nach einer abrupten Änderung der Photonenflussdichte von 50 auf 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	52
Abbildung 4.9:	Einfluss der Temperatur auf die spezifische Wachstumsrate r_X ■ die Stärkebildungsrate r_S und den Kohlenhydratgehalt q_S ● von <i>C. vulgaris</i> ;	53
Abbildung 4.10:	Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Plattenreaktor FP-PE am 27. Juli 2016 bei Eggenstein-Leopoldshafen.....	54
Abbildung 4.11:	Pigmentgehalt der Biotrockenmasse und Verhältnis des Chlorophyll a zu b-Gehalts einer Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> am 27. Juli 2016 bei Eggenstein-Leopoldshafen....	55
Abbildung 4.12:	Absorptionskoeffizient von <i>C. vulgaris</i> in Abhängigkeit des Chlorophyll a-Gehalts. Gemessen in MIDI-Flachplattenreaktoren bei vollständig adaptierten Zellen.....	56
Abbildung 4.13:	Lineare Regression des adaptierten Chlorophyll a-Anteils von <i>C. vulgaris</i> über die mittlerer Photonenflussdichte ● $I_{hv,av}$ und die initiale Photonenflussdichte ● $I_{hv,0}$	57
Abbildung 4.14:	Simulation des Chlorophyll a-Gehalts über die Prozesszeit nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 50 zu 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und der entsprechende Gegensprung mit einem Modell erster Ordnung ($q_{Chla,i}$) und einem logistischen Modell ($q_{Chla,i,log}$)	58
Abbildung 4.15:	Simulationsmodell - Einfluss der Erhöhung der maximalen Wachstumsrate r_{Xmax} auf die Wachstumsrate r_X und Stärkebildungsrate r_S über die Prozesszeit; $r_{Xmax} = 0,12; 0,2; 0,28$ in Pfeilrichtung steigend	59
Abbildung 4.16:	Simulationsmodell – Einfluss der Erhöhung der Halbsättigungskonzentration von Stärke in den Chloroplasten k_S auf die Wachstumsrate r_X und Stärkebildungsrate r_S über die Prozesszeit; $k_S = 0,2; 0,3; 0,4$ in Pfeilrichtung steigend.....	59
Abbildung 4.17:	Simulationsmodell - Einfluss der Erhöhung des Ausbeutekoeffizienten für Stärke auf Photonen $Y_{S,hv}$ auf die Wachstumsrate r_X und Stärkebildungsrate r_S über die Prozesszeit. $Y_{S,hv} = 2,0; 2,5; 3,0$ in Pfeilrichtung steigend	59
Abbildung 4.18:	Modellierung des Chlorophyll a-Gehalts von <i>C. vulgaris</i> über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 50 – 500 – 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{Chla,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{Chla,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	61
Abbildung 4.19:	Modellierung des Kohlenhydratgehalts von <i>C. vulgaris</i> über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 50 – 500 – 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{S,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{S,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	61
Abbildung 4.20:	Global-/Direkt- und Diffusstrahlung im Tagesverlauf orthogonal zur Reaktoroberfläche eines FP-PE Plattenreaktors am 27. Juli 2016 in NS-Ausrichtung;	63
Abbildung 4.21:	Vergleich des empirisch und simulativ ermittelten Verlaufs der Biotrockenmasse c_X und des Kohlenhydratgehalts q_K einer Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> in einem FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in NS-Ausrichtung	64

Abbildung 4.22: Global-/Direkt- und Diffusstrahlung im Tagesverlauf orthogonal zur Zick-Zack-Rektoroberfläche.....	66
Abbildung 4.23: Schematische Darstellung des Strömungsprofils längs des Kultivierungsraums des Zick-Zack-Reaktors.....	66
Abbildung 4.24: Strömungsteilung des Zick-Zack-Reaktors bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ in Frontalansicht; Schnittebene am Einlauf des Kultivierungsraums	67
Abbildung 4.25: CFD-Simulation der Geschwindigkeiten in x und z-Richtung in einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	68
Abbildung 4.26: CFD-Simulation der Geschwindigkeiten in y-Richtung und der Zeitskala der Wirbel in einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors bei $\dot{V}_{L,R} = 37 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	69
Abbildung 4.27: CFD-Simulation des Konzentrationsprofils von O_2 [10^3 Pa] in einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors zu den Zeitpunkten $t = 0 \text{ s}$, 150 s und 300 s bei $\dot{V}_L = 38 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und $\dot{V}_G = 4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ bei Begasung mit Luft	69
Abbildung 4.28: Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Zick-Zack-Reaktor – Version 1	71
Abbildung 4.29: Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Zick-Zack-Reaktor – Version 2	73
Abbildung 4.30: Maximal erreichbare Sauerstoffanreicherungsrate (OTR_{max}) parallel geschalteter Oxygenatoren bei optimalem Wachstum (OPR_{max}) und minimal erreichbare Sauerstoffpartialdrücke (p_{O_2}) bei Variation der Photonenflussdichten im stationären Zustand,	73
Abbildung 4.31: Simulation der globalen und diffusen Photonenflussdichte $I_{\text{hv, glob}}$ und $I_{\text{hv, diff}}$ sowie die resultierenden Sauerstoffproduktionsraten (OPR) bei einem Reaktorvolumen von 50 L und 1 m^2 horizontal ausgerichteter Fläche;	74
Abbildung 4.32: Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Zick-Zack-Reaktor – Version 3;	75
Abbildung 4.33: Hydraulischer Druckverlust über die Pumpe und die Membrankontakoren in Abhängigkeit des Volumenstroms \dot{V}_L unter Betriebsbedingungen des Zick-Zack-Reaktors	76
Abbildung 4.34: Gesamtdruck vor der Begasungseinheit mit ($p_{\text{MK}+\text{OFB}}$) und ohne (p_{MK}) angeschlossene Oberflächenbegasung sowie der Druckverlust (Δp_{MK}) über die Begasungseinheit in Abhängigkeit des Begasungsvolumenstroms \dot{V}_G unter Betriebsbedingungen des Zick-Zack-Reaktors.....	77
Abbildung 4.35: Optimale Biomassekonzentrationen c_{Xopt} in Abhängigkeit der initialen Photonenflussdichte $I_{\text{hv},0}$ bzw. der optisch verdünnten Photonenflussdichte $I_{\text{hv, verd}}$ und Schichtdicke des Zick-Zack-Reaktors L_{hv}	78
Abbildung 6.1: CFD-Modell einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors mit blau eingefärbter Phasengrenze Gas/Flüssig	123
Abbildung 6.2: Abbildung der linken Zackenseite des CFD-Modells einer Zick-Zack-Reaktor Zacke (von oben: Gasaustritt, Phasengrenze, Medium Eintritt).....	124
Abbildung 6.3: Abbildung der rechten Zackenseite des CFD-Modells einer Zick-Zack-Reaktor Zacke (von oben: Gaseintritt, Phasengrenze, Mediumaustritt).....	124
Abbildung 6.4: Diskretisierung des Medium Eintritts einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors. Grün: Symmetrieebene und Medium Eintritt	124
Abbildung 6.5: Diskretisierung des Mediumaustritts einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors. Grün: Symmetrieebene und Mediumaustritt	124
Abbildung 6.6: Verteilung der Photonenflussdichte auf der Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors – Version 1&2	125

Abbildung 6.7:	Verteilung der Photonenflussdichte auf der Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors – Version 3.....	125
Abbildung 6.8:	Pumpenkennlinie der Zentrifugalpumpe Verder Typ 2032	126
Abbildung 6.9:	Pumpenkennlinie und Kenndaten der Kreiskolbenpumpe AL 120-021-8	127
Abbildung 6.10:	Pumpenkennlinie der Zentrifugalpumpe Red Dragon 3 Mini.....	127
Abbildung 6.11:	normiertes Wellenlängenspektrum der LED-Beleuchtungseinheit von 1000 mL Schüttelkolben	129
Abbildung 6.12:	normiertes Wellenlängenspektrum der LED-Beleuchtungseinheit von 500 mL Schüttelkolben	129
Abbildung 6.13:	normiertes Wellenlängenspektrum der ersten Version der LED-Beleuchtungseinheit des Zick-Zack-Reaktors	130
Abbildung 6.14:	normiertes Wellenlängenspektrum der LED-Beleuchtungseinheit eines MIDI-Plattenreaktors	130
Abbildung 6.15:	Absorptionsspektrum von <i>C. vulgaris</i>	131
Abbildung 6.16:	Mit Phenolphthalein und einem pH-Shift visualisierte Strömung längs des Zick-Zack-Reaktors	136
Abbildung 6.17:	Mit Phenolphthalein und einem pH-Shift visualisierte Strömung des Zick-Zack-Reaktors von oben.....	137
Abbildung 6.18:	Hydraulische Druckverluste während des Betriebs des Zick-Zack-Reaktors in Abhängigkeit des Volumenstroms	138
Abbildung 6.19:	Pneumatischen Systemdrücke während des Betriebs des Zick-Zack-Reaktors mit und ohne Oberflächenbegasung	138
Abbildung 6.20:	Freiland-Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Zick-Zack-Reaktor am Standort Eggenstein-Leopoldshafen im September 2017.....	139
Abbildung 6.21:	Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Zick-Zack-Reaktor - Version 2	139
Abbildung 6.22:	Pigmentanteile über die Prozesszeit einer Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Zick-Zack-Reaktor behandelt in Kapitel 4.3.5.....	140
Abbildung 6.23:	Volumetrische Stoffübergangskoeffizienten (k_{La}) der MIDI-Plattenreaktoren bei Variation der Begasungsrate \dot{V}_G	140
Abbildung 6.24:	Blasengrößenverteilung in einem MIDI-Plattenreaktor nach Befüllung, 12 h und 24 h bei 0,4 vvm und 25 °C	141
Abbildung 6.25:	Korrelation der Photonenflussdichte vor dem Reaktor $I_{hv,vR}$ und im Reaktor $I_{hv,R}$. Messbedingungen: VE-Wasser bei 25 °C	141
Abbildung 6.26:	Änderung des Kohlenhydratgehalt von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	142
Abbildung 6.27:	Änderung des Proteingehalts von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	142
Abbildung 6.28:	Änderung der Gehalte an Chlorophyll a/b und Carotenoiden in <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	143
Abbildung 6.29:	Änderung des Kohlenhydratgehalt von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	144

Abbildung 6.30: Änderung des Proteingehalts von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	144
Abbildung 6.31: Änderung der Gehalte an Chlorophyll a/b und Carotenoiden in <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	145
Abbildung 6.32: Änderung des Kohlenhydratgehalt von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 500 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	146
Abbildung 6.33: Änderung des Proteingehalts von <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 500 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	146
Abbildung 6.34: Änderung der Gehalte an Chlorophyll a/b und Carotenoiden in <i>C. vulgaris</i> nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 500 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	147
Abbildung 6.35: Modellierung des Kohlenhydratgehalts von <i>C. vulgaris</i> über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 500 – 200 – 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{S,\text{SIM } 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{S,\text{SIM log}}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus zwei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	148
Abbildung 6.36: Modellierung des Chlorophyll a-Gehalts von <i>C. vulgaris</i> über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 500 – 200 – 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{\text{Chla},\text{SIM } 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{\text{Chla},\text{SIM log}}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus zwei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren	148
Abbildung 6.37: Modellierung des Kohlenhydratgehalts von <i>C. vulgaris</i> über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 200 – 50 – 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{S,\text{SIM } 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{S,\text{SIM log}}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus zwei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	149
Abbildung 6.38: Modellierung des Chlorophyll a-Gehalts von <i>C. vulgaris</i> über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 200 – 50 – 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{\text{Chla},\text{SIM } 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{\text{Chla},\text{SIM log}}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren.....	149
Abbildung 6.39: Verlauf der Photonenflussdichte (PFD) über die Tageszeit und die Reaktorhöhe der in Kapitel 4.1.4 behandelten Kultivierung im FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in Eggenstein Leopoldshafen.....	150
Abbildung 6.40: Ionenanalyse der Makronährstoffe des in Kapitel 4.1.4 dargestellten Tagesversuch im FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in Eggenstein Leopoldshafen.....	150
Abbildung 6.41: Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> in zwei parallel betriebenen FP500-Reaktoren; gekühlt ab 20 °C bzw. 25 °C.....	151
Abbildung 6.42: Gegenüberstellung zeitgleicher Kultivierungen in einem FP-PE und einem FP1000 Photobioreaktor	152
Abbildung 6.43: Verlauf der Ionenkonzentrationen c_i im Medium über die Prozesszeit einer parallelen Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> in einem FP-PE und einem FP1000 Plattenreaktor.....	152
Abbildung 6.44: Reflexionsgrad von unpolarisiertem Licht bei 588 nm in Abhängigkeit des Einfallswinkels von PMMA und PE [193]	153
Abbildung 6.45: Spektrale Verteilung der Solarstrahlung (schwarz: extraterrestrisch, olive: direkt, rot: global horizontale Ebene, blau: diffus) aus Solar Energy von C. Richter et al. [189] ..	153

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Leistungsdaten konventioneller Photobioreaktorsysteme im Überblick	12
Tabelle 2.2:	Übersicht der volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_{L,a}$ verschiedener Photobioreaktorsysteme	14
Tabelle 3.1:	Ausgangszusammensetzung P-Medium (modifiziertes TRIS-Acetat-Phosphat-Medium)	26
Tabelle 3.2:	Zusammensetzung der Kationen- und Anioneneluenten für die Ionenchromatographie	29
Tabelle 3.3:	Verwendete Leuchtmittel für die Bestrahlung der Photobioreaktorsysteme mit resultierendem mittlerem Energiegehalt der emittierten Photonen im PAR-Bereich $E_{hv,PAR}$ und maximaler Photonenflussdichte $I_{hv,max}$	33
Tabelle 3.4:	Stoffwerte für Wasser und Luft bei Laborbetriebsbedingungen des Zick-Zack-Reaktors	35
Tabelle 3.5:	Kenndaten des Membranoxygenators HILITE 7000 LT	36
Tabelle 3.6:	Parameter der Gas- und Flüssigphase zur Simulation der Strömung im Zick-Zack-Reaktor bei angenommener Inkompressibilität und Isothermie	38
Tabelle 4.1:	Übersicht der Zeitkonstanten des Sauerstoffpartialdrucks τ_{O_2} bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa	47
Tabelle 4.2:	Übersicht der Zeitkonstanten der Anpassung des Proteingehalts τ_P von <i>C. vulgaris</i> bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa	48
Tabelle 4.3:	Übersicht der Zeitkonstanten der Anpassung des Kohlenhydratgehalts von <i>C. vulgaris</i> bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa	49
Tabelle 4.4:	Kohlenhydratgehalte q_K von <i>C. vulgaris</i> im Gleichgewichtszustand (Luminostat-Betrieb) bei konstanter Lichtintensität	50
Tabelle 4.5:	Übersicht der Zeitkonstanten der Anpassung der Chlorophyll a-Gehalte τ_{Chla} in <i>C. vulgaris</i> bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte von Starklicht zu Schwachlicht und vice versa sowie die zugehörigen Damköhlerzahlen Da	52
Tabelle 4.6:	Mittelwerte der Pigmentgehalte von <i>C. vulgaris</i> , aus stationären Bereichen aller durchgeführten Lichtsprünge bei adaptierten Lichtintensitäten.	52
Tabelle 4.7:	Übersicht der Leistungsdaten von <i>C. vulgaris</i> bei adaptierten Zuständen kultiviert in MIDI-Plattenreaktoren	53
Tabelle 4.8:	Initiale Parameter eines Matlab-Simulink Modells zur Simulation des Metabolismus von <i>C. vulgaris</i> in einem Flachplattenreaktor	58
Tabelle 4.9:	Variablen der Simulation des Metabolismus von <i>C. vulgaris</i> bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte	60
Tabelle 4.10:	Konstanten der Simulation des Metabolismus von <i>C. vulgaris</i> bei abrupter Änderung der Photonenflussdichte	60
Tabelle 4.11:	Initiale Parameter für die Simulation einer Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> im Tagesverlauf	62
Tabelle 4.12:	Mittelwerte der simulierten Strahlungsdaten auf einen FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in NS-Ausrichtung	63

Tabelle 4.13:	Vergleich der Energieeinträge auf der horizontalen Erdoberfläche $E_{hv, glob, hor}$, der Oberfläche eines Flachplattenreaktors $E_{hv, glob, FP-PE}$ und des Zick-Zack-Reaktors $E_{hv, glob, ZZ}$65
Tabelle 4.14:	Zusammenfassung der Verweilzeiten τ_R , der empirisch t_m und simulativ $t_{m, sim}$ ermittelten Mischzeiten (Mischgüte: $\pm 5\%$), der Partikelgeschwindigkeiten u_p im Kultivierungsraum sowie der Zeiten im Kultivierungsraum t_{Hell} und im unbestrahlten Schlauch- und Pumpenraum t_{Dunkel} des Zick-Zack-Reaktor (Version 1) bei Variation des Fluidvolumenstroms $\dot{V}_{L,R}$67
Tabelle 4.15:	Vergleich der empirisch mit der 'gassing out'-Methode ermittelten k_{La} -Werte und den über die CFD-Simulation bestimmten Werte70
Tabelle 4.16:	Berechnete reaktorspezifische Transportkoeffizienten des Membrankontaktors Hilite 7000 LT bei Variation der Betriebsbedingungen bei $T = 25\text{ °C}$72
Tabelle 4.17:	Empirisch ermittelte volumetrische Stoffübergangskoeffizienten (k_{La}) eines Membrankontaktors Hilite 7000 LT im Verbund mit dem Zick-Zack-Reaktor bei $T = 25\text{ °C}$72
Tabelle 4.18:	Übersicht der volumetrischen Stofftransportkoeffizienten bei Variation der Durchströmung74
Tabelle 4.19:	Leistungsdaten des Zick-Zack-Reaktors bei einer Kultivierung von <i>C. vulgaris</i> bei konstanter Beleuchtung75
Tabelle 4.20:	Berechnete reaktorspezifische volumetrische Transportkoeffizienten k_{La} für Sauerstoff einer auf den inneren Zacken des Zick-Zack-Reaktors installierten Membran bei Variation der Schichtdicke des Strömungskanal und des Volumenstroms.78
Tabelle 8.1:	Geometrische Parameter des Zick-Zack-Reaktors.....122
Tabelle 8.2:	Auflistung der maximalen Fließgeschwindigkeiten der Gasphase und die auftretende Mach-Zahl in den Zacken des Zick-Zack-Reaktors.....123
Tabelle 8.3:	Geschwindigkeiten und resultierende Reynoldszahlen an den Zuläufen des Mediums und Gases des Zick-Zack-Reaktors123
Tabelle 8.4:	Zusammensetzungen der Kationen-Standardlösungen für die Ionenchromatographie.128
Tabelle 8.5:	Zusammensetzungen der Anionen-Standardlösungen für die Ionenchromatographie..128
Tabelle 8.6:	Übersicht der Volumenströme \dot{V}_L , mittlere Geschwindigkeiten v_R und Mischzeiten der Umwälzung t_m mit einer Mischgüte von $\pm 5\%$ bei unterschiedlichen Pumpleistungen des Zick-Zack-Reaktors Version 1.....136
Tabelle 8.7:	Gemittelte Strömungsgeschwindigkeiten und Turbulenzvariablen des Mediums im Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktors.....137
Tabelle 8.8:	Vergleich der volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten k_{La} der Begasungssysteme des Zick-Zack-Reaktors bei Variation des Gasvolumenstroms \dot{V}_G und des Fluidvolumenstroms \dot{V}_L137

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Dimension
a	volumenbezogene Phasengrenzfläche	$m^2 \cdot m^{-3}$
A	Oberfläche	m^2
A_G	Grundfläche	m^2
A_λ	Absorption der Wellenlänge λ	-
c_G	Konzentration gelöster Spezies in der Gasphase	$g \cdot L^{-1}$
c_{ij}	Konz. gelöster Spezies an der Grenzfläche i/j	$g \cdot L^{-1}$
c_L	Konzentration gelöster Spezies in der Flüssigphase	$g \cdot L^{-1}$
$c_{i\alpha}$ $c_{i\omega}$	Konzentration der gelösten Spezies i α : eintretende Stoffströme, ω : austretende Stoffströme	$g \cdot L^{-1}$
c_i^*	Sättigungskonzentration der gelösten Spezies i	$g \cdot L^{-1}$
c_P	Proteinkonzentration	$g \cdot L^{-1}$
c_S	Kohlenhydratkonzentration	$g \cdot L^{-1}$
c_X	Biotrockenmassekonzentration	$g \cdot L^{-1}$
CTR	Kohlendioxidtransportrate	$g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$
CUR	Kohlendioxidaufnahmerate	$g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$
d	Strecke, Durchmesser	m
d_{hyd}	hydraulischer Durchmesser	m
D	Durchflussrate	s^{-1}
$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient der Phase i und Spezies j	$m^2 \cdot s^{-1}$
δ_G	Grenzschichtdicke Gasphase	m
δ_L	Grenzschichtdicke Flüssigphase	m
δ_M	Dicke der Membran	m
δ_W	Dicke des Bereichs der Wandfunktion	m
ε	Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie	$m^2 \cdot s^{-1}$
E_{abs}	Energiegehalt der absorbierten Photonen	$kJ \cdot g^{-1}$
E_{hv}	Energie der Photonen	$kJ \cdot g^{-1}$
E_X	Verbrennungsenthalpie der Biotrockenmasse	$kJ \cdot g^{-1}$
g	Fallbeschleunigung	$m^2 \cdot s^{-1}$
η	dynamische Viskosität	$Pa \cdot s$
η_t	Wirbelviskosität	$Pa \cdot s$
H_{ij}	dimensionslose Henry-Löslichkeitskonstante, i : Abgeberphase, j : Aufnehmerphase	-
I_{hv}	Photonenflussdichte	$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$I_{hv,0}$	initiale Photonенflussdichte	$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$I_{hv,abs}$	absorbierte Photonенflussdichte	$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$I_{hv,avr}$	mittlere Photonенflussdichte	$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$I_{hv,Sat}$	Lichtsättigungspunkt	$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$I_{hv,Inh}$	Lichtinhibierungspunkt	$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

Symbol	Bezeichnung	Dimension
$I_{hv,K}$	Lichtkompensationspunkt	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$I_{hv,trans}$	transmittierte Photonenflussdichte	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{cat,C}$	maximale Aktivitätsrate der Carboxylase	s^{-1}
$k_{cat,O}$	maximale Aktivitätsrate der Oxygenase	s^{-1}
K_C	Halbsättigungskonstante der Carboxylierung	$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
K_O	Halbsättigungskonstante der Oxgenierung	$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$k_{hv,Inh}$	lichtspezifische Inhibierungskonstante	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{\mu,hv}$	lichtspezifische Halbsättigungskonstante	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k_i	Transportkoeffizient des Transportschritts i	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{LA}	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient	s^{-1}
k_v	von Kármán-Konstante	-
K_{ges}	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
L_{Licht}/L_{hv}	Lichtpfad orthogonal zur Reaktoroberfläche	m
L_{Omax}	maximale Löslichkeit von Sauerstoff bei 25 °C	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
N	Faseranzahl der Hohlfasermodule	-
OPR	Sauerstoffproduktionsrate	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
OTR	Sauerstofftransportrate	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
p	Druck	$\text{Pa} [\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}]$
PCE	Photokonversionseffizienz	%
$P_{X,V}$	volumetrische Biomasseproduktivität	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
$P_{X,A}$	flächenbezogene Biomasseproduktivität	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$
ϕ	Transportgröße	-
$\bar{\phi}$	Zeitliche Mittelung einer Transportgröße	-
ϕ'	Varianz der zeitlichen Mittelung einer Transportgröße	-
Re	Reynolds-Zahl	-
$r_{hv,abs}$	biomassespezifische Menge absorbiertes Photonen	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
r_S	Stärkeproduktionsrate	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
r_{Smax}	maximale Stärkeproduktionsrate	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
r_X	Wachstumsrate	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
$r_{X,m}$	Erhaltungsstoffwechsel	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
r_{Xmax}	maximale Wachstumsrate	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
S_{ij}	mittlere Deformationsgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Sh	Sherwood-Zahl	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
SC/O	Spezifitätsfaktor CO_2/O_2	-
σ_X	Absorptionskoeffizient	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
SVR	Surface-volume-ratio, Oberflächen/Volumen-Verhältnis	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$
t_m	Mischzeit eines Bioreaktorsystems	min
τ_i	Zeitkonstante der Anpassung einer Reaktion	s
τ_R	Verweilzeit des Bioreaktors	s
u_i	mittlere Geschwindigkeit der Phase i	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

Symbol	Bezeichnung	Dimension
\bar{u}	<i>Leerrohrgeschwindigkeit</i>	$m \cdot s^{-2}$
$u_{k,\tau}$	<i>Schergeschwindigkeit</i>	$m \cdot s^{-2}$
$\nu_{i,j}$	<i>kinematische Viskosität der Phase i und Spezies j</i>	$m^2 \cdot s^{-1}$
V_L	<i>Flüssigkeitsvolumen</i>	m^3
V_R	<i>Reaktorvolumen</i>	m^3
\dot{V}	<i>Volumenstrom</i>	$m^3 \cdot s^{-1}$

Abkürzungsverzeichnis

ADP	<i>Adenosindiphosphat</i>
ATP	<i>Adenosintriphosphat</i>
BTM	<i>Biotrockenmassekonzentration</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CTMI	<i>Cardinal temperature model with inflexion</i>
CTR	<i>Kohlendioxidtransportrate, carbon dioxide transfer rate</i>
CUR	<i>Kohlendioxid-Aufnahmerate, carbon dioxide uptake rate</i>
DMSO	<i>Dimethylsulfoxid</i>
ESRA	<i>europäischer Solarstrahlungsatlas</i>
FDM	<i>Finite-Differenzen-Methode</i>
FEM	<i>Finite-Elemente-Methode</i>
FP500	<i>Flachplattenreaktoren aus PMMA gefertigt mit der Höhe 500 mm</i>
FP-PE	<i>Flachplattenreaktor aus thermisch verschweißten PE-Folien</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform-Infrarot</i>
FVM	<i>Finite-Volumen-Methode</i>
G6P	<i>Glucose-6-Phosphatase</i>
GAP	<i>Glycerinaldehyd-3-Phosphat</i>
IC	<i>Ionenchromatographie</i>
IR-LED	<i>infra red light-emitting diode</i>
LED	<i>light-emitting diode</i>
LES	<i>Large Eddy Simulation</i>
LHC II	<i>Lichtsammelkomplex II, Light harvesting complex II</i>
MFC	<i>Massendurchflussregler, mass flow controller</i>
NADP ⁺	<i>Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (oxidiert)</i>
NADPH	<i>Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (reduziert)</i>
NaOH	<i>Natriumhydroxid</i>
NPQ	<i>nonphotochemical-quenching</i>
OTR	<i>Sauerstofftransportrate, oxygen transfer rate</i>
PAR	<i>Photosynthetisch aktive Strahlung, photosynthetically active radiation</i>
PBR	<i>Photobioreaktor</i>
PCE	<i>Photokonversionseffizienz, photoconversion efficiency</i>
PDMS	<i>Polydimethylsiloxan</i>
PFD	<i>Photonenflussdichte, photon flux density</i>
PGA	<i>3-Phosphoglycerat</i>
PMMA	<i>Polymethylmethacrylat</i>
PS I	<i>Photosystem I</i>
PS II	<i>Photosystem II</i>
PTFE	<i>Polytetrafluorethylen</i>
RANS	<i>Reynolds-Averaged-Navier-Stokes</i>
RuBisCO	<i>Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase/oxygenase</i>
RuBP	<i>Ribulose-1,5-bisphosphat</i>
TAP	<i>TRIS-Acetat-Phosphat</i>
TRIS	<i>Tris(hydroxymethyl)-aminomethan</i>
VDE	<i>Violaxanthin-Deepoxidase</i>
VE	<i>vollentsalzt</i>

Referenzen

- [1] M.A. Borowitzka, J. Beardall, J.A. Raven, *The physiology of microalgae*, Springer, Cham, 2016.
- [2] A. Pandey, C.R. Soccol, D.-J. Lee, J.-S. Chang, Y. Chisti (Eds.), *Biofuels from algae*, Elsevier, Amsterdam, 2018.
- [3] C.U. Ugwu, H. Aoyagi, H. Uchiyama, Photobioreactors for mass cultivation of algae, *Bioresource Technology* 99 (2008) 4021–4028. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.046>.
- [4] C. Posten, Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae, *Engineering in Life Sciences* 9 (2009) 165–177.
- [5] T. Ogawa, T. Fujii, S. Aiba, Effect of oxygen on the growth (yield) of *Chlorella vulgaris*, *Archives of Microbiology* 127 (1980) 25–31. <https://doi.org/10.1007/BF00414351>.
- [6] S. Hirayama, R. Ueda, K. Sugata, Evaluation of active oxygen effect on photosynthesis of *Chlorella vulgaris*, *Free Radic. Res.* 25 (1996) 247–254. <https://doi.org/10.3109/10715769609149050>.
- [7] W. Palz, J. Greif (Eds.), *European Solar Radiation Atlas: Solar Radiation on Horizontal and Inclined Surfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [8] M. Janssen, Microalgal Photosynthesis and Growth in Mass Culture, in: *Advances in Chemical Engineering*, pp. 185–256.
- [9] M.R. Tredici, Photobiology of microalgae mass cultures: understanding the tools for the next green revolution, *Biofuels* 1 (2010) 143–162.
- [10] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, third., aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [11] A. Moser, *Bioprozeßtechnik*, Springer Vienna, Vienna, 1981.
- [12] J.U. Grobbelaar, The influence of light/dark cycles in mixed algal cultures on their productivity, *Bioresource Technology* 38 (1991) 189–194. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90153-B](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90153-B).
- [13] M. Leupold, S. Hindersin, G. Gust, M. Kerner, D. Hanelt, Influence of mixing and shear stress on *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, and *Chlamydomonas reinhardtii*, *Journal of Applied Phycology* 25 (2013) 485–495.
- [14] C.U. Ugwu, J.C. Ogbonna, H. Tanaka, Improvement of mass transfer characteristics and productivities of inclined tubular photobioreactors by installation of internal static mixers, *Applied Microbiology and Biotechnology* 58 (2002) 600–607. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-0940-9>.
- [15] F.G. Acién, E. Molina, A. Reis, G. Torzillo, G.C. Zittelli, C. Sepúlveda, J. Masojídek, Photobioreactors for the production of microalgae, in: C. Gonzalez-Fernandez, R. Muñoz (Eds.), *Microalgae-based biofuels and bioproducts: From feedstock cultivation to end-products*, Woodhead Publishing an imprint of Elsevier, Kindlington, United Kingdom, 2017, pp. 1–44.
- [16] G.C. Zittelli, N. Biondi, L. Rodolfi, M.R. Tredici, Photobioreactors for Mass Production of Microalgae, in: *Handbook of microalgal culture*, pp. 225–266.
- [17] C. Richter, D. Lincot, C.A. Gueymard (Eds.), *Solar Energy*, Springer, New York, NY, 2013.

- [18] Y. Zhou, D. Benetti, Z. Fan, H. Zhao, D. Ma, A.O. Govorov, A. Vomiero, F. Rosei, Near Infrared, Highly Efficient Luminescent Solar Concentrators, *Advanced energy materials* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501913>.
- [19] P. Paul, K. Pfeiffer, A. Szeghalmi, Antireflection Coating on PMMA Substrates by Atomic Layer Deposition, *Coatings* 10 (2020) 64. <https://doi.org/10.3390/coatings10010064>.
- [20] Y. Chisti, Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–3060. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>.
- [21] E.M. Trentacoste, A.M. Martinez, T. Zenk, The place of algae in agriculture: policies for algal biomass production, *Photosynthesis research* 123 (2015) 305–315. <https://doi.org/10.1007/s11120-014-9985-8>.
- [22] Z. Lari, N. Moradi-kheibari, H. Ahmadzadeh, P. Abrishamchi, N.R. Moheimani, M.A. Murry, Bioprocess engineering of microalgae to optimize lipid production through nutrient management, *Journal of Applied Phycology* 28 (2016) 3235–3250. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0884-6>.
- [23] M. Morweiser, O. Kruse, B. Hankamer, C. Posten, Developments and perspectives of photobioreactors for biofuel production, *Applied Microbiology and Biotechnology* 87 (2010) 1291–1301.
- [24] Z. Li, S. Wakao, B.B. Fischer, K.K. Niyogi, Sensing and responding to excess light, *Annual Review of Plant Physiology* 60 (2009) 239–260. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.58.032806.103844>.
- [25] A. Melis, Solar energy conversion efficiencies in photosynthesis: Minimizing the chlorophyll antennae to maximize efficiency, *Plant Science* 177 (2009) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2009.06.005>.
- [26] D.L. Sutherland, J. Park, S. Heubeck, P.J. Ralph, R.J. Craggs, Size matters – Microalgae production and nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds of three different sizes, *Algal Research* 45 (2020) 101734. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101734>.
- [27] D.A. Martins, L. Custódio, L. Barreira, H. Pereira, R. Ben-Hamadou, J. Varela, K.M. Abu-Salah, Alternative sources of n-3 long-chain polyunsaturated fatty acids in marine microalgae, *Marine drugs* 11 (2013) 2259–2281. <https://doi.org/10.3390/md11072259>.
- [28] A.W.D. Larkum, S.E. Douglas, J.A. Raven, *Photosynthesis in Algae*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2003.
- [29] J.A. Raven, R.J. Geider, Adaptation, Acclimation and Regulation in Algal Photosynthesis: Photosynthesis in Algae. *Advances in Photosynthesis and Respiration* (2003) 385–412. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1038-2_17.
- [30] C. Posten, *Integrated bioprocess engineering*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2018.
- [31] R.J. Geider, H.L. MacIntyre, T.M. Kana, A dynamic regulatory model of phytoplankton acclimation to light, nutrients, and temperature, *Limnology and Oceanography* 43 (1998) 679–694. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.4.0679>.
- [32] P. Müller, X.-P. Li, K.K. Niyogi, Non-Photochemical Quenching. A Response to Excess Light Energy, *Plant Physiology* 125 (2001) 1558–1566. <https://doi.org/10.1104/pp.125.4.1558>.
- [33] H.L. MacIntyre, T.M. Kana, R.J. Geider, The effect of water motion on short-term rates of photosynthesis by marine phytoplankton, *Trends in Plant Science* 5 (2000) 12–17. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(99\)01504-6](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(99)01504-6).

-
- [34] R.J. Geider, H.L. MacIntyre, T.M. Kana, Dynamic model of phytoplankton growth and acclimation: responses of the balanced growth rate and the chlorophyll a: carbon ratio to light, nutrient-limitation and temperature, *Marine Ecology Progress Series* 148 (1997) 187–200.
- [35] J.J. Cullen, M.R. Lewis, The kinetics of algal photoadaptation in the context of vertical mixing, *Journal of Plankton Research* 10 (1988) 1039–1063.
- [36] M.W. Lomas, P.M. Glibert, Temperature regulation of nitrate uptake: A novel hypothesis about nitrate uptake and reduction in cool-water diatoms, *Limnology and Oceanography* 44 (1999) 556–572.
- [37] S.M. Whitney, T.J. Andrews, The CO₂/O₂ specificity of single-subunit ribulose-bisphosphate carboxylase from the dinoflagellate, *Amphidinium carterae*, *Functional Plant Biology* 25 (1998) 131–138.
- [38] W. Arsalane, B. Rousseau, J.-C. Duval, Influence of the pool size of the xanthophyll cycle on the effects of light stress in a diatom: competition between photoprotection and photoinhibition, *Photochemistry and photobiology* 60 (1994) 237–243.
- [39] Q. Béchet, A. Shilton, O.B. Fringer, R. Muñoz, B. Guieysse, Mechanistic modeling of broth temperature in outdoor photobioreactors, *environmental science & technology* 44 (2010) 2197–2203.
- [40] W.K.W. Li, Temperature adaptation in phytoplankton: cellular and photosynthetic characteristics, in: *Primary productivity in the sea*, Springer, 1980, pp. 259–279.
- [41] P.G. Falkowski, Light-shade adaptation in marine phytoplankton, in: *Primary productivity in the sea*, Springer, 1980, pp. 99–119.
- [42] A. Dongsansuk, C. Lütz, G. Neuner, Effects of temperature and irradiance on quantum yield of PSII photochemistry and xanthophyll cycle in a tropical and a temperate species, *Photosynthetica* 51 (2013) 13–21.
- [43] P. Mohanty, S.I. Allakhverdiev, N. Murata, Application of low temperatures during photoinhibition allows characterization of individual steps in photodamage and the repair of photosystem II, *Photosynthesis research* 94 (2007) 217–224.
- [44] A. Wahid, S. Gelani, M. Ashraf, M.R. Foolad, Heat tolerance in plants: an overview, *Environmental and experimental botany* 61 (2007) 199–223.
- [45] N.G. Bukhov, C. Wiese, S. Neimanis, U. Heber, Heat sensitivity of chloroplasts and leaves: leakage of protons from thylakoids and reversible activation of cyclic electron transport, *Photosynthesis research* 59 (1999) 81–93.
- [46] K. Gounaris, A.R.R. Brain, P.J. Quinn, W.P. Williams, Structural reorganisation of chloroplast thylakoid membranes in response to heat-stress, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* 766 (1984) 198–208.
- [47] C. Pastenes, P. Horton, Effect of high temperature on photosynthesis in beans (I. Oxygen evolution and chlorophyll fluorescence), *Plant Physiology* 112 (1996) 1245–1251.
- [48] S.I. Allakhverdiev, V.D. Kreslavski, V.V. Klimov, D.A. Los, R. Carpentier, P. Mohanty, Heat stress: an overview of molecular responses in photosynthesis, *Photosynthesis research* 98 (2008) 541.
- [49] J.V. Moroney, A. Somanchi, How do algae concentrate CO₂ to increase the efficiency of photosynthetic carbon fixation?, *Plant Physiology* 119 (1999) 9–16.

- [50] M. Giordano, J. Beardall, J.A. Raven, CO₂ concentrating mechanisms in algae: mechanisms, environmental modulation, and evolution, *Annual Review of Plant Physiology* 56 (2005) 99–131.
- [51] J. Beardall, A. Johnston, J. Raven, Environmental regulation of CO₂-concentrating mechanisms in microalgae, *Canadian journal of botany* 76 (1998) 1010–1017.
- [52] Y. Shiraiwa, S. Miyachi, Effects of Temperature and CO₂ Concentration on Induction of Carbonic Anhydrase and Changes in Efficiency of Photosynthesis in *Chlorella vulgaris* 11h, *Plant and Cell Physiology* 26 (1985) 543–549. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.pcp.a076938>.
- [53] M.E. Salvucci, S.J. Crafts-Brandner, Mechanism for deactivation of Rubisco under moderate heat stress, *Physiologia Plantarum* 122 (2004) 513–519. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2004.00419.x>.
- [54] M.R. Tredici, G.C. Zittelli, Efficiency of sunlight utilization: Tubular versus flat photobioreactors, *Biotechnology and Bioengineering* 57 (1998) 187–197. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19980120\)57:2<187:AID-BIT7>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19980120)57:2<187:AID-BIT7>3.0.CO;2-J).
- [55] A. Wingler, P.J. Lea, W.P. Quick, R.C. Leegood, Photorespiration: metabolic pathways and their role in stress protection, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* 355 (2000) 1517–1529.
- [56] W L Ogren, Photorespiration: Pathways, Regulation, and Modification, *Annual Review of Plant Physiology* (1984) 415–442.
- [57] A.J. Kliphuis, M. Janssen, E. van den End, D. Martens, R. Wijffels, Light respiration in *Chlorella sorokiniana*: *Journal of Applied Phycology*, *Journal of Applied Phycology* 23 (2011) 935–947. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9614-7>.
- [58] I. Branyikova, B. Marsalkova, J. Doucha, T. Branyik, K. Bisova, V. Zachleder, M. Vitova, Microalgae-Novel Highly Efficient Starch Producers, *Biotechnology and Bioengineering* 108 (2011) 766–776. <https://doi.org/10.1002/bit.23016>.
- [59] F.J. Choix, L.E. de-Bashan, Y. Bashan, Enhanced accumulation of starch and total carbohydrates in alginate-immobilized *Chlorella* spp. induced by *Azospirillum brasilense*: I. Autotrophic conditions, *Enzyme and Microbial Technology* 51 (2012) 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2012.07.013>.
- [60] M.J. Griffiths, R.P. van Hille, S.T.L. Harrison, The effect of nitrogen limitation on lipid productivity and cell composition in *Chlorella vulgaris*, *Applied Microbiology and Biotechnology* 98 (2014) 2345–2356. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5442-4>.
- [61] C. Baroukh, R. Munoz-Tamayo, J.-P. Steyer, O. Bernard, DRUM: a new framework for metabolic modeling under non-balanced growth. Application to the carbon metabolism of unicellular microalgae, *PLoS One* 9 (2014) e104499. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0104499>.
- [62] Anthony W.D. Larkum, Susan E. Douglas, John A. Raven (Ed.), *Photosynthesis in algae: Advances in Photosynthesis and Respiration*. Volume 14, Springer, 2003.
- [63] H. Chmiel, *Bioprozesstechnik*, Springer, 2011.
- [64] A.P. Carvalho, L.A. Meireles, F.X. Malcata, Microalgal reactors: A review of enclosed system designs and performances, *Biotechnology progress* 22 (2006) 1490–1506.
- [65] A.F. Clarens, E.P. Resurreccion, M.A. White, L.M. Colosi, Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks, *environmental science & technology* 44 (2010) 1813–1819. <https://doi.org/10.1021/es902838n>.

-
- [66] L. Lardon, A. Hélias, B. Sialve, J.-P. Steyer, O. Bernard, Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae, *environmental science & technology* 43 (2009) 6475–6481. <https://doi.org/10.1021/es900705j>.
- [67] Z.C.-W. Amos Richmond, Optimization of a flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. outdoors, *Journal of biotechnology* (2000) 259–269.
- [68] K.L. J. Doucha, Novel outdoor thin-layer high density microalgal culture system: Productivity and operational parameters, *Algological Studies* (1995) 129–147.
- [69] A. Richmond, Z. Cheng-Wu, Optimization of a flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. outdoors, *Journal of biotechnology* 85 (2001) 259–269. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00353-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00353-9).
- [70] Q. Lin, J. Lin, Effects of nitrogen source and concentration on biomass and oil production of a *Scenedesmus rubescens* like microalga, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1615–1621. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.008>.
- [71] J. Wolf, E. Stephens, S. Steinbusch, J. Yarnold, I.L. Ross, C. Steinweg, A. Doebbe, C. Krolovitsch, S. Müller, G. Jakob, O. Kruse, C. Posten, B. Hankamer, Multifactorial comparison of photobioreactor geometries in parallel microalgae cultivations, *Algal Research* 15 (2016) 187–201. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.02.018>.
- [72] G. Torzillo, B. Pushparaj, F. Bocci, W. Balloni, R. Materassi, G. Florenzano, Production of *Spirulina* biomass in closed photobioreactors, *Biomass* (1986) 61–74. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(86\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0144-4565(86)90021-1).
- [73] E. Molina Grima, J. A. Sanchez Prez, F. Garcia Camacho, J. M. FernAndez Sevilla & F. G. Ación Fernandez, Productivity analysis of outdoor chemostat culture in tubular air-lift photobioreactors, *Journal of Applied Phycology* (1996) 369–380.
- [74] D. Chaumont, C. Thepenier, C. Gudin, C. Junjas, Scaling up a tubular photoreactor for continuous culture of *Porphyridium cruentum* from laboratory to pilot plant (1981-1987), *Algal biotechnology* (1988).
- [75] P. Pérez-López, J.H. de Vree, G. Feijoo, R. Bosma, M.J. Barbosa, M.T. Moreira, R.H. Wijffels, A.J.B. van Boxtel, D.M.M. Kleinegris, Comparative life cycle assessment of real pilot reactors for microalgae cultivation in different seasons, *Applied Energy* 205 (2017) 1151–1164. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.102>.
- [76] F. G. Acien Fernandez, J. M. FernaH ndez Sevilla, J. A. Sanchez Perez, E. Molina Grima, Y. Chisti, Airlift-driven external-loop tubular photobioreactors for outdoor production of microalgae: assessment of design and performance, *Chemical Engineering Science* (2001) 2721–2732.
- [77] Yuan-Kun Lee,, Sun-Yeun Ding Chin-Seng Low Yoon-Ching Chang, Wayne L. Forday & Poo-Chin Chew, Design and performance of an alpha-type tubular photobioreactor for mass cultivation of microalgae, *Journal of Applied Phycology* (1995) 47–51.
- [78] C.-S.L. Yuan-Kun Lee, Effect of photobioreactor inclination on the biomass productivity of an outdoor algal culture, *Biotechnology and Bioengineering* (1991) 995–1000.
- [79] M.R. Tredici, P. Carlozzi, G. Chini Zittelli, R. Materassi, A vertical alveolar panel (VAP) for outdoor mass cultivation of microalgae and cyanobacteria, *Bioresource Technology* 38 (1991) 153–159. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90147-C](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90147-C).

- [80] Z. Cheng-Wu, O. Zmora, R. Kopel, A. Richmond, An industrial-size flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. (Eustigmatophyceae), *Aquaculture* 195 (2001) 35–49. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(00\)00533-0](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(00)00533-0).
- [81] J. Doucha, F. Straka, K. Lívanský, Utilization of flue gas for cultivation of microalgae *Chlorella* sp. in an outdoor open thin-layer photobioreactor, *Journal of Applied Phycology* 17 (2005) 403–412. <https://doi.org/10.1007/s10811-005-8701-7>.
- [82] A. Sánchez Mirón, A. Contreras Gómez, F. García Camacho, E. Molina Grima, Y. Chisti, Comparative evaluation of compact photobioreactors for large-scale monoculture of microalgae, *Journal of biotechnology* 70 (1999) 249–270. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(99\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(99)00079-6).
- [83] A. Sánchez Mirón, F. García Camacho, A. Contreras Gómez, E.M. Grima, Y. Chisti, Bubble-column and airlift photobioreactors for algal culture, *AIChE Journal* 46 (2000) 1872–1887. <https://doi.org/10.1002/aic.690460915>.
- [84] D. Chaumont, Biotechnology of algal biomass production: a review of systems for outdoor mass culture, *Journal of Applied Phycology* 5 (1993) 593–604. <https://doi.org/10.1007/BF02184638>.
- [85] A.S. Mirón, F.G. Camacho, A.C. Gómez, E.M. Grima, Y. Chisti, Bubble-column and airlift photobioreactors for algal culture, *AIChE Journal* 46 (2000) 1872–1893.
- [86] H.W. Milner, *Rocking tray, Algal Culture from Laboratory to Pilot Plant* (1953) 108.
- [87] M.R. Tredici, R. Materassi, From open ponds to vertical alveolar panels: the Italian experience in the development of reactors for the mass cultivation of phototrophic microorganisms, *Journal of Applied Phycology* 4 (1992) 221–231. <https://doi.org/10.1007/BF02161208>.
- [88] Q. Hu, H. Guterman, A. Richmond, A flat inclined modular photobioreactor for outdoor mass cultivation of photoautotrophs, *Biotechnology and Bioengineering* 51 (1996) 51–60. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960705\)51:1<51:AID-BIT6>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960705)51:1<51:AID-BIT6>3.0.CO;2-#).
- [89] K. Zhang, N. Kurano, S. Miyachi, Optimized aeration by carbon dioxide gas for microalgal production and mass transfer characterization in a vertical flat-plate photobioreactor, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 25 (2002) 97–101. <https://doi.org/10.1007/s00449-002-0284-y>.
- [90] E. Molina, J. Fernández, F.G. Acie'n, Y. Chisti, Tubular photobioreactor design for algal cultures, *Suchergebnisse Webergebnisse Journal of Biotechnology* (2001) 113–131.
- [91] S. John Pirt, Yuan Kun Leea, Marek R. Walach, Margaret Watts Pirt, Hushang H. M. Balyuzia and Michael J. Bazin, A tubular bioreactor for photosynthetic production of biomass from carbon dioxide: Design and performance, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 35–38.
- [92] H.S. Yoshitomo Watanabe, Development of a photobioreactor incorporating *Chlorella* sp. for removal of CO₂ in stack gas, *Energy Conversion and Management* 499–503.
- [93] A. Richmond, S. Boussiba, A. Vonshak, R. Kopel, A new tubular reactor for mass production of microalgae outdoors, *Journal of Applied Phycology* 5 (1993) 327–332. <https://doi.org/10.1007/BF02186235>.
- [94] A. Richmond, Q. Hu (Eds.), *Handbook of microalgal culture: Applied phycology and biotechnology*, 2nd ed., Wiley; Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ, Chichester, 2013.
- [95] Asterio Sánchez Mirón, Marie-Carmen Cerón Garcia, Growth and biochemical characterization of microalgal biomass produced in bubble column and airlift photobioreactors: studies in fed-batch culture, *Enzyme and Microbial Technology* (2002) 1015–1023.

-
- [96] I. Dogaris, M. Welch, A. Meiser, L. Walmsley, G. Philippidis, A novel horizontal photobioreactor for high-density cultivation of microalgae, *Bioresource Technology* 198 (2015) 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.030>.
- [97] W.K. Lewis, W.G. Whitman, Principles of Gas Absorption, *Industrial & Engineering Chemistry* 16 (1924) 1215–1220. <https://doi.org/10.1021/ie50180a002>.
- [98] W.G. Whitman, The two film theory of gas absorption, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 5 (1962) 429–433. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7).
- [99] J.C. Weissman, R.P. Goebel, J.R. Benemann, Photobioreactor design: Mixing, carbon utilization, and oxygen accumulation, *Biotechnology and Bioengineering* 31 (1988) 336–344. <https://doi.org/10.1002/bit.260310409>.
- [100] K. Miyamoto, O. Wable, J.R. Benemann, Vertical tubular reactor for microalgae cultivation, *Biotechnology Letters* 10 (1988) 703–708. <https://doi.org/10.1007/BF01025286>.
- [101] F.C. Rubio, F.G.A. Fernández, J.A.S. Prez, F.G. Camacho, E.M. Grima, Prediction of dissolved oxygen and carbon dioxide concentration profiles in tubular photobioreactors for microalgal culture, *Biotechnology and Bioengineering* 62 (1999) 71–86. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19990105\)62:1<71:AID-BIT9>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19990105)62:1<71:AID-BIT9>3.0.CO;2-T).
- [102] E. Sierra, F.G. Acién, J.M. Fernández, J.L. García, C. González, E. Molina, Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.004>.
- [103] J.C. Merchuk, A. Contreras, F. García, E. Molina, Studies of mixing in a concentric tube airlift bioreactor with different spargers, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 709–719. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00340-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00340-0).
- [104] M.J. Barbosa, M. Albrecht, R.H. Wijffels, Hydrodynamic stress and lethal events in sparged microalgae cultures, *Biotechnology and Bioengineering* 83 (2003) 112–120. <https://doi.org/10.1002/bit.10657>.
- [105] L.-H. Fan, Y.-T. Zhang, L. Zhang, H.-L. Chen, Evaluation of a membrane-sparged helical tubular photobioreactor for carbon dioxide biofixation by *Chlorella vulgaris*, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.044>.
- [106] R. Sarbatly, E. Suali, Indirect membrane-based bubbling as an alternative technique to increase the carbonation of microalgal media, *Algal Research* 5 (2014) 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.04.001>.
- [107] H. Oertel, M. Böhle, T. Reviol, *Strömungsmechanik: Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele*, sixth., überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2011.
- [108] R. Schwarze, *CFD-Modellierung: Grundlagen und Anwendungen bei Strömungsprozessen*, Springer-Verlag, 2012.
- [109] E. Laurien, H. Oertel Jr, *Numerische Strömungsmechanik*, Vieweg Teubner, Wiesbaden, Germany (2009).
- [110] D.C. Wilcox, *Turbulence modeling for CFD*, third ed., DCW Industries, La Cãnada Calif., 2006.
- [111] A.R. Paschedag, *CFD in der Verfahrenstechnik: Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen*, Wiley-VCH, 2004.

- [112] M. Fresewinkel, Effizienzsteigerung mikroalgenbasierter Energiegewinnung durch Prozessintegration - Prozessauslegung und Modellierung der Glycolatproduktion und Konstruktion eines Biofilmreaktors. Dissertation, Karlsruhe, Karlsruhe, 2016.
- [113] J.J. Middelburg, *Marine Carbon Biogeochemistry: A Primer for Earth System Scientists*, Springer International Publishing, Cham, 2019.
- [114] A.R. Wellburn, The Spectral Determination of Chlorophylls a and b, as well as Total Carotenoids, Using Various Solvents with Spectrophotometers of Different Resolution, *Journal of Plant Physiology* 144 (1994) 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2).
- [115] E.W. YEMM, A.J. WILLIS, The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone, *Biochem. J.* 57 (1954) 508–514.
- [116] S. Suresh, V.C. Srivastava, Im Mishra, Techniques for oxygen transfer measurement in bioreactors: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84 (2009) 1091–1103. <https://doi.org/10.1002/jctb.2154>.
- [117] S.J. Pirt, *Principles of microbe and cell cultivation*, Blackwell Scientific Publ, Oxford, 1975.
- [118] G. Talbot, Absorption of CO₂ in algal mass culture systems: A different characterization approach, *Biotechnology and Bioengineering* (1991) 834–842. <https://doi.org/10.1002/bit.260370907>.
- [119] P. Schlagermann, G. Göttlicher, R. Dillschneider, R. Rosello-Sastre, C. Posten, Composition of Algal Oil and Its Potential as Biofuel, *Journal of Combustion* 2012 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2012/285185>.
- [120] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2014-2015.
- [121] H. Takache, J. Pruvost, J.-F. Cornet, Kinetic modeling of the photosynthetic growth of *Chlamydomonas reinhardtii* in a photobioreactor, *Biotechnology progress* 28 (2012) 681–692. <https://doi.org/10.1002/btpr.1545>.
- [122] J.-W.F. Zijffers, K.J. Schippers, K. Zheng, M. Janssen, J. Tramper, R.H. Wijffels, Maximum photosynthetic yield of green microalgae in photobioreactors, *Marine biotechnology* 12 (2010) 708–718. <https://doi.org/10.1007/s10126-010-9258-2>.
- [123] O. Bernard, B. Remond, Validation of a simple model accounting for light and temperature effect on microalgal growth, *Bioresource Technology* 123 (2012) 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.022>.
- [124] T.R. Marrero, E.A. Mason, Gaseous Diffusion Coefficients, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1 (1972) 3–118. <https://doi.org/10.1063/1.3253094>.
- [125] E.L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, third ed., tenth printing, Cambridge University Press, Cambridge, 2016.
- [126] S.R. Wickramasinghe, M.J. Semmens, E.L. Cussler, Mass transfer in various hollow fiber geometries, *Journal of Membrane Science* 69 (1992) 235–250. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80042-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80042-I).
- [127] B.W. Reed, M.J. Semmens, E.L. Cussler, Membrane contactors, in: *Membrane separations technology*, pp. 467–498.
- [128] H.D. Baehr, S. Kabelac, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, sixteenth., aktualisierte Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [129] R.L. Panton, *Incompressible Flow*, Wiley, 2013.

-
- [130] E. Götsch, *Luftfahrzeug-Technik: Einführung, Grundlagen, Luftfahrzeugkunde*, first. Aufl., Motorbuch-Verl., Stuttgart, 2009.
- [131] K. Avila, D. Moxey, A. de Lozar, M. Avila, D. Barkley, B. Hof, The onset of turbulence in pipe flow, *Science* 333 (2011) 192–196. <https://doi.org/10.1126/science.1203223>.
- [132] P.W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie*, fifth. Aufl., Wiley-VCH Verl., Weinheim, 2013.
- [133] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, fourth., corr. print. with notes added., Wiley, New York, 1967.
- [134] W.M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 97th ed., CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2017.
- [135] R. Sander, Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015) 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>.
- [136] D. Kuzmin, O. Mierka, S. Turek, On the implementation of the κ - ϵ turbulence model in incompressible flow solvers based on a finite element discretisation, *International Journal of Computing Science and Mathematics* 1 (2007) 193. <https://doi.org/10.1504/IJCSM.2007.016531>.
- [137] C. Safi, B. Zebib, O. Merah, P.-Y. Pontalier, C. Vaca-Garcia, Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 35 (2014) 265–278. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.007>.
- [138] Y.-K. Lee, S.-Y. Ding, C.-H. Hoe, C.-S. Low, Mixotrophic growth of *Chlorella sorokiniana* in outdoor enclosed photobioreactor, *Journal of Applied Phycology* 8 (1996) 163–169. <https://doi.org/10.1007/BF02186320>.
- [139] M. Schirmer, C. Posten, Modeling of Microalgae Bioprocesses, in: *Advances in Chemical Engineering*, pp. 151–184.
- [140] F. Garcia-Camacho, A. Sanchez-Miron, E. Molina-Grima, F. Camacho-Rubio, J.C. Merchuck, A mechanistic model of photosynthesis in microalgae including photoacclimation dynamics, *J. Theor. Biol.* 304 (2012) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2012.03.021>.
- [141] T.M.M. Bernaerts, A. Panozzo, V. Doumen, I. Foubert, L. Gheysen, K. Goiris, P. Moldenaers, M.E. Hendrickx, A.M. van Loey, Microalgal biomass as a (multi)functional ingredient in food products: Rheological properties of microalgal suspensions as affected by mechanical and thermal processing, *Algal Research* 25 (2017) 452–463. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.05.014>.
- [142] S.V. Patankar, *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere Publ. Co, New York, 1980.
- [143] H. Brauer, Stoffaustausch beim Rieselfilm, *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 30 (1958) 75–84. <https://doi.org/10.1002/cite.330300205>.
- [144] K.J. McCree, Photosynthetically Active Radiation, in: *Physiological Plant Ecology I*, pp. 41–55.
- [145] R.E. Bird, R.L. Hulstrom, Simplified clear sky model for direct and diffuse insolation on horizontal surfaces, 1981.
- [146] J. Degen, A. Uebele, A. Retze, U. Schmid-Staiger, W. Trösch, A novel airlift photobioreactor with baffles for improved light utilization through the flashing light effect, *Journal of biotechnology* 92 (2001) 89–94. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00350-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00350-9).
- [147] R. Ramamoorthy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 4271–4282. <https://doi.org/10.1023/A:1026370729205>.

- [148] H.L. MacIntyre, R.J. Geider, Regulation of Rubisco activity and its potential effect on photosynthesis during mixing in a turbid estuary, *Marine Ecology Progress Series* 144 (1996) 247–264.
- [149] Guenter Doehler, Klaus Wegmann, Untersuchungen zur Photosynthese-Induktion bei *Chlorella* mit Hilfe von radioaktivem CO₂, *Planta* (1969) 266–274.
- [150] J. Liu, Q. Hu, *Chlorella* Industrial Production of Cell Mass and Chemicals, in: A. Richmond, Q. Hu (Eds.), *Handbook of microalgal culture: Applied phycology and biotechnology*, second. ed., [completely rev., updated and enl. ed., elektronische Ressource], Wiley; Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ, Chichester, 2013, pp. 327–338.
- [151] R. Harun, M.K. Danquah, G.M. Forde, Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 99 (2009) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/jctb.2287>.
- [152] H.-G. Ruppel, Untersuchungen über die Zusammensetzung von *Chlorella* bei Synchronisation im Licht-Dunkel-Wechsel, *Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung* 152 (1962) 113–138. [https://doi.org/10.1016/S0367-1615\(17\)32573-9](https://doi.org/10.1016/S0367-1615(17)32573-9).
- [153] G. Torzillo, A. Sacchi, R. Materassi, A. Richmond, Effect of temperature on yield and night biomass loss in *Spirulina platensis* grown outdoors in tubular photobioreactors, *Journal of Applied Phycology* 3 (1991) 103–109. <https://doi.org/10.1007/BF00003691>.
- [154] J.A. Raven, J. Beardall, Carbohydrate Metabolism and Respiration in Algae, in: *Photosynthesis in Algae*, pp. 205–224.
- [155] A. QUIGG, J. BEARDALL, Protein turnover in relation to maintenance metabolism at low photon flux in two marine microalgae, *Plant, cell & environment* 26 (2003) 693–703. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2003.01004.x>.
- [156] J.U. Grobbelaar, C.J. Soeder, Respiration losses in planktonic green algae cultivated in raceway ponds, *Journal of Plankton Research* 7 (1985) 497–506. <https://doi.org/10.1093/plankt/7.4.497>.
- [157] A. Guccione, N. Biondi, G. Sampietro, L. Rodolfi, N. Bassi, M.R. Tredici, *Chlorella* for protein and biofuels: from strain selection to outdoor cultivation in a Green Wall Panel photobioreactor, *Biotechnology for Biofuels* 7 (2014). <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-84>.
- [158] H.J. Morris, A. Almarales, O. Carrillo, R.C. Bermúdez, Utilisation of *Chlorella vulgaris* cell biomass for the production of enzymatic protein hydrolysates, *Bioresource Technology* 99 (2008) 7723–7729. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.080>.
- [159] C.L. Comar, F.P. Zscheile, Analysis of Plant Extracts for Chlorophylls a and B by a Photoelectric Spectrophotometric Method, *Plant Physiology* 17 (1942) 198–209. <https://doi.org/10.1104/pp.17.2.198>.
- [160] E. Christaki, E. Bonos, I. Giannenas, P. Florou-Paneri, Functional properties of carotenoids originating from algae, *Journal of the science of food and agriculture* 93 (2013) 5–11. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5902>.
- [161] M. Busheva, G. Garab, E. Liker, Z. Tóth, M. Szèll, F. Nagy, Diurnal Fluctuations in the Content and Functional Properties of the Light Harvesting Chlorophyll a/b Complex in Thylakoid Membranes Correlation with the Diurnal Rhythm of the mRNA Level, *Plant Physiology* 95 (1991) 997–1003. <https://doi.org/10.1104/pp.95.4.997>.

-
- [162] Yoshihiko Fujita, Yumi Iwama, Kaori Ohki, Akio Murakami, Naoki Hagiwara, Regulation of the Size of Light-Harvesting Antennae in Response to Light Intensity in the Green Alga *Chlorella pyrenoidosa*, *Plant and Cell Physiology* (1989) 1029–1037.
- [163] T. Fisher, T. Berner, D. Iluz, Z. Dubinsky, The kinetics of the photoacclimation response of *Nannochloropsis* sp.(Eustigmatophyceae): a study of changes in ultrastructure and PSU density, *Journal of Phycology* 34 (1998) 818–824.
- [164] Z. Amini Khoeyi, J. Seyfabadi, Z. Ramezanzpour, Effect of light intensity and photoperiod on biomass and fatty acid composition of the microalgae, *Chlorella vulgaris*, *Aquaculture International* 20 (2012) 41–49. <https://doi.org/10.1007/s10499-011-9440-1>.
- [165] Sánchez Saavedra, M. P., Voltolina, D., Effect of photon fluence rates of white and blue-green light on growth efficiency and pigment content of three diatom species in batch cultures, *Ciencias Marinas* (2002) 273–279.
- [166] T. Quaas, S. Berteotti, M. Ballottari, K. Flieger, R. Bassi, C. Wilhelm, R. Goss, Non-photochemical quenching and xanthophyll cycle activities in six green algal species suggest mechanistic differences in the process of excess energy dissipation, *Journal of Plant Physiology* 172 (2015) 92–103. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2014.07.023>.
- [167] S. Eberhard, G. Finazzi, F.-A. Wollman, The dynamics of photosynthesis, *Annual review of genetics* 42 (2008) 463–515.
- [168] Evans JR, The Dependence of Quantum Yield on Wavelength and Growth Irradiance, *Functional Plant Biol.* 14 (1987) 69. <https://doi.org/10.1071/PP9870069>.
- [169] R. Emerson, C.M. Lewis, The Dependence of the Quantum Yield of *Chlorella* Photosynthesis on Wave Length of Light, *American Journal of Botany* 30 (1943) 165. <https://doi.org/10.2307/2437236>.
- [170] T. de Mooij, G. de Vries, C. Latsos, R.H. Wijffels, M. Janssen, Impact of light color on photobioreactor productivity, *Algal Research* 15 (2016) 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.01.015>.
- [171] W.K. Yan, La Hunt, An equation for modelling the temperature response of plants using only the cardinal temperatures, *Annals of botany* 84 (1999) 607–614.
- [172] S. Steinbusch, Einfluss von Licht und Temperatur auf die Kultivierung von Mikroalgen: Auslegung und Betrieb von Freiland-Pilotanlagen zur Bestimmung prozessrelevanter Kinetiken. Dissertation, Karlsruhe, 2014.
- [173] A. Dauta, J. Devaux, F. Piquemal, L. Boumnic, Growth rate of four freshwater algae in relation to light and temperature, *Hydrobiologia* 207 (1990) 221–226.
- [174] M. Ras, J.-P. Steyer, O. Bernard, Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 12 (2013) 153–164. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9310-6>.
- [175] A.P. Carvalho, C.M. Monteiro, F.X. Malcata, Simultaneous effect of irradiance and temperature on biochemical composition of the microalga *Pavlova lutheri*, *Journal of Applied Phycology* 21 (2009) 543–552. <https://doi.org/10.1007/s10811-009-9415-z>.
- [176] K.H. Ogbonda, R.E. Aminigo, G.O. Abu, Influence of temperature and pH on biomass production and protein biosynthesis in a putative *Spirulina* sp, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2207–2211. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.028>.

- [177] S. de Castro Araújo, V.M.T. Garcia, Growth and biochemical composition of the diatom *Chaetoceros cf. wighamii* brightwell under different temperature, salinity and carbon dioxide levels. I. Protein, carbohydrates and lipids, *Aquaculture* 246 (2005) 405–412.
- [178] W. Blanken, P.R. Postma, L. de Winter, R.H. Wijffels, M. Janssen, Predicting microalgae growth, *Algal Research* 14 (2016) 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.020>.
- [179] Q. Béchet, P. Chambonnière, A. Shilton, G. Guizard, B. Guieysse, Algal productivity modeling: a step toward accurate assessments of full-scale algal cultivation, *Biotechnology and Bioengineering* 112 (2015) 987–996. <https://doi.org/10.1002/bit.25517>.
- [180] Tamar Fisher, Revital Shurtz-Swirski, Shimon Gepstein, and Zvy Dubinsky, Changes in the Levels of Ribulose-1,5-bisphosphate Carboxylase/Oxygenase (Rubisco) in *Tetraedron minimum* (Chlorophyta) during Light and Shade Adaptation, *Plant and Cell Physiology* (1989) 221–228.
- [181] Medgar L. Marceau and Martha G. Yangeem, Solar reflectance values for concrete, 2008.
- [182] R.S. Cherry, C.T. Hulle, Cell death in the thin films of bursting bubbles, *Biotechnology progress* 8 (1992) 11–18. <https://doi.org/10.1021/bp00013a003>.
- [183] S.J. Meier, T.A. Hatton, D.I.C. Wang, Cell death from bursting bubbles: Role of cell attachment to rising bubbles in sparged reactors, *Biotechnology and Bioengineering* 62 (1999) 468–478.
- [184] H.J. Henzler, Particle stress in bioreactors, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 67 (2000) 35–82. https://doi.org/10.1007/3-540-47865-5_2.
- [185] T.M. Sobczuk, F.G. Camacho, E.M. Grima, Y. Chisti, Effects of agitation on the microalgae *Phaeodactylum tricornutum* and *Porphyridium cruentum*, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 28 (2006) 243–250. <https://doi.org/10.1007/s00449-005-0030-3>.
- [186] G.H. Jirka, C. Lang, Einführung in die Gerinnehydraulik, second. Aufl., Universitätsverlag, Karlsruhe, 2009.
- [187] A. Kumar, X. Yuan, A.K. Sahu, J. Dewulf, S.J. Ergas, H. van Langenhove, A hollow fiber membrane photo-bioreactor for CO₂ sequestration from combustion gas coupled with wastewater treatment: A process engineering approach, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85 (2010) 387–394. <https://doi.org/10.1002/jctb.2332>.
- [188] B.S. Ferreira, H.L. Fernandes, A. Reis, M. Mateus, Microporous hollow fibres for carbon dioxide absorption: Mass transfer model fitting and the supplying of carbon dioxide to microalgal cultures, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71 (1998) 61–70.
- [189] H. Schulz, Die Pumpen: Arbeitsweise • Berechnung • Konstruktion, Zehnte neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, 1959.
- [190] P. Bergmann, P. Ripplinger, L. Beyer, W. Trösch, Disposable Flat Panel Airlift Photobioreactors, *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 85 (2013) 202–205. <https://doi.org/10.1002/cite.201200132>.
- [191] M. Cuaresma, M. Janssen, C. Vílchez, R.H. Wijffels, Horizontal or vertical photobioreactors? How to improve microalgae photosynthetic efficiency, *Bioresource Technology* 102 (2011) 5129–5137. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.078>.
- [192] R. Röttgers, C. Häse R. Doerffer, Determination of the particulate absorption of microalgae using a point-source integrating-cavity absorption meter: verification with a photometric technique... *Limnol. Oceanogr.: Methods* 5, 2007, 1–12, *Limnology and Oceanography* 2007.
- [193] M. N. Polyanskiy, Refractive index database, <https://refractiveindex.info>. Accessed on 2020-03-28.

Anhang

A1 Studentische Abschlussarbeiten

Marco Hertenstein: Untersuchungen zur Photosyntheseleistung der Grünalge *Chlorella vulgaris* in Outdoor Photobioreaktoren 2016

Bodil Reller: Aufnahme von Zeitkonstanten zur Untersuchung der Photosyntheseleistung der Grünalge *Chlorella vulgaris* 2016

Mathilde Piso: Modification of the Lowry assay to quantify intracellular proteins in *Chlorella vulgaris* by using 96-well plates 2016

Albin Faude: Untersuchungen zur Photosyntheseleistung der Grünalge *Chlorella vulgaris* in parallel betriebenen Plattenreaktoren 2016

Holger Neu: Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf das Wachstum phototropher Mikroorganismen -Erhebung von Prozessdaten zur Optimierung eines Photobioreaktors 2017

Adrian Schimek: Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf das Wachstum phototropher Mikroorganismen - Erhebung von Prozessdaten zur Optimierung eines Photobioreaktors 2017

Cedric van Lunteren: Numerische Simulation der Strömung und des Stofftransports in einem horizontalen Photobioreaktor mit Zick-Zack-Struktur 2017

Magdalena Stieß: Untersuchungen zur Photosyntheseleistung der Grünalge *Chlorella vulgaris* in Indoor- und Outdoor-Photobioreaktoren 2017

Christin Kubisch: Etablierung einer Membranbegasung in einem Photobioreaktor mit Zick-Zack-Struktur 2017

Pinar Atalay: Impact of the nutrient composition on the growth of *Chlorella vulgaris* 2017

Alexandra Hahn: Untersuchungen zur Produktivität der Grünalge *Chlorella vulgaris* in Flachplattenreaktoren bei Variation der Reflexionseigenschaften des Bodens 2018

Sarah Burger: Untersuchungen zur Photosyntheseleistung der Grünalge *Chlorella vulgaris* in Indoor-Photobioreaktoren 2018

Johanna Zander (geb. Bartsch): Untersuchungen zum Wachstum der Grünalgen *Parachlorella Kessleri*, *Dunaliella Salina* und *Chlorella vulgaris* bei Variation des CO₂-Anteils im Zugas 2018

Mirjam Kraus: Etablierung einer Membranbegasung in einem Photobioreaktor mit Zick-Zack-Struktur 2018

Lena de Groot: Simulation der Photosyntheseaktivität der Grünalge *Chlorella vulgaris* bei sprunghafter Änderung der Photonenflussdichte 2019

A2 Material und Methoden

A2.1 Zick-Zack-Reaktor

A2.1.1 Geometrische Parameter des Zick-Zack-Reaktors

Die in Tabelle 0.1 dargestellten geben die Geometrie einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors wieder

Tabelle 0.1: Geometrische Parameter des Zick-Zack-Reaktors

Bauteil	Dimension	Abkürzung	Wert [mm]
Obere Zacken	Länge	L	1906
	Höhe	H_{OIZ}	108,45
	Breite	B_{IZ}	34,73
Kühlzacken	Länge	L_{KZ}	1895
	Höhe	H_{KZ}	43,75
	Breite	B_{KZ}	15,43
	Offset	OS_{KZ}	5

Die Dimension Offset beschreibt den Versatz zwischen Kühlzacke und Reaktoraußenwand in Längsrichtung.

A2.1.2 Analyse der Strömung im Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktors

Zur Visualisierung der Strömung im Kultivierungsraum wurde der Reaktor mit VE-Wasser und 500 mL Phenolphthalein-Lösung befüllt. Die Lösung verfärbt sich im pH-Bereich 8,2 – 12 rosa und ist außerhalb des Bereichs farblos. Durch stetige Zugabe von 4M NaOH vor der Pumpe wurde der pH-Wert in den farbigen Bereich gebracht und die Ausbreitung der Strömung visualisiert und per Video dokumentiert.

A2.1.3 Ergänzendes zur CFD-Simulation

A2.1.3.1 Berechnung der Machzahlen

Die Machzahl Ma berechnet sich aus dem Verhältnis der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Gasphase v_G zur Schallgeschwindigkeit c . Die maximale Geschwindigkeit der Gasphase $v_{G,in}$ befindet sich an der Stelle mit dem geringsten Querschnitt, also am Gaseintritt. Trifft Inkompressibilität an dieser Position zu, kann sie für jeden Punkt im Reaktor angenommen werden. Die Geschwindigkeit der Gasphase berechnet sich wie folgt:

$$v = v_{G,in} = \frac{\dot{V}_G}{n_Z \cdot A_G} \quad (6.1)$$

Hierbei ist \dot{V}_G der Gasvolumenstrom, n_Z die Anzahl der Zacken des Zick-Zack-Reaktors und A_G die Querschnittsfläche des Gaseintritts. Tabelle 0.2 zeigt die resultierenden Machzahlen für die entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten der Gasphase.

Tabelle 0.2: Auflistung der maximalen Fließgeschwindigkeiten der Gasphase und die auftretende Mach-Zahl in den Zacken des Zick-Zack-Reaktors, c : Schallgeschwindigkeit von Luft bei 25 °C, \dot{V}_G : Volumenstrom Gasphase, $v_{G,in}$: Eintrittsgeschwindigkeit der Gasphase,

Gas	\dot{V}_G [L·min ⁻¹]	$v_{G,in}$ [m·s ⁻¹]	c [m·s ⁻¹]	Mach-Zahl
	1	0,25		0,00075
Luft	2	0,51	346	0,0015
	4	1,01		0,003

A2.1.3.2 Reynoldszahlen

Die resultierenden Geschwindigkeiten und Reynoldszahlen im Kultivierungsraum der Gas- und Flüssigphase bei Variation der Volumenströme sind in Tabelle 0.3 aufgeführt.

Tabelle 0.3: Geschwindigkeiten und resultierende Reynoldszahlen an den Zuläufen des Mediums und Gases des Zick-Zack-Reaktors

$\dot{V}_{L,R}$ [L·min ⁻¹]	$v_{M,in}$ [m·s ⁻¹]	v_G [m·s ⁻¹]	Re_M	Re_G
22,8	1,22	0,25	6790	48
32,8	1,58	0,51	8794	95
37,0	1,96	1,01	10909	191

A2.1.3.3 Geometrie und Diskretisierung

Abbildung 0.1 zeigt die Gas/Flüssig-Phasengrenze innerhalb des Zick-Zack-Reaktors. Abbildung 0.2 und Abbildung 0.3 zeigen Gasaustritt der Oberflächenbegasung und Mediumseintritt bzw. Gasaustritt der Oberflächenbegasung und Mediumsaustritt. Abbildung 0.4 und Abbildung 0.5 zeigen die Diskretisierung der Ein- und Austrittsbereiche der Gas- und Flüssigphase.

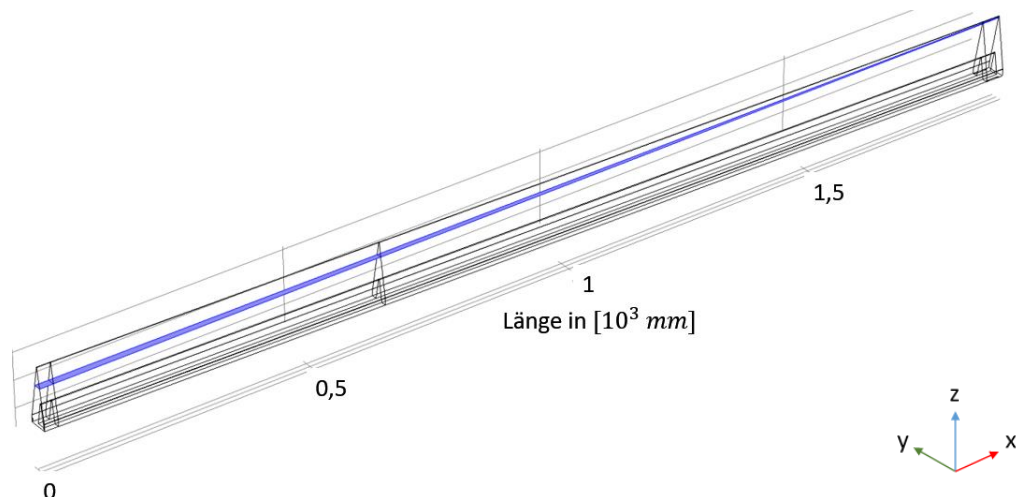


Abbildung 0.1: CFD-Modell einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors mit blau eingefärbter Phasengrenze Gas/Flüssig

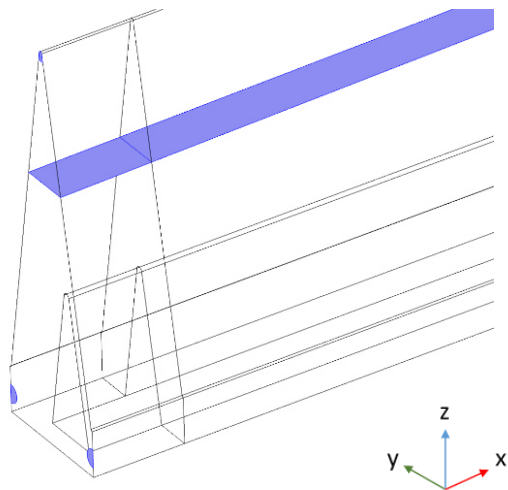


Abbildung 0.2: Abbildung der linken Zackenseite des CFD-Modells einer Zick-Zack-Reaktor Zacke (von oben: Gasaustritt, Phasengrenze, Medieneintritt)

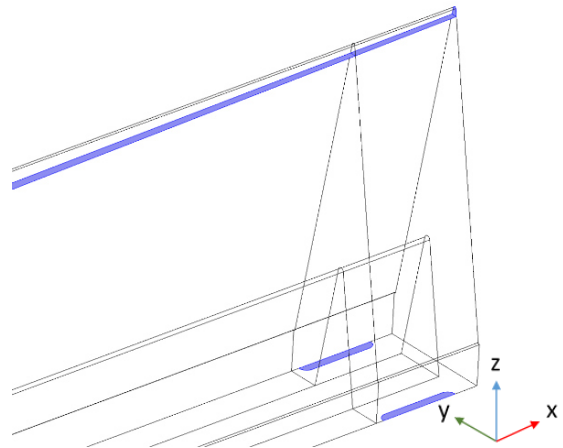


Abbildung 0.3: Abbildung der rechten Zackenseite des CFD-Modells einer Zick-Zack-Reaktor Zacke (von oben: Gaseintritt, Phasengrenze, Mediumaustritt)

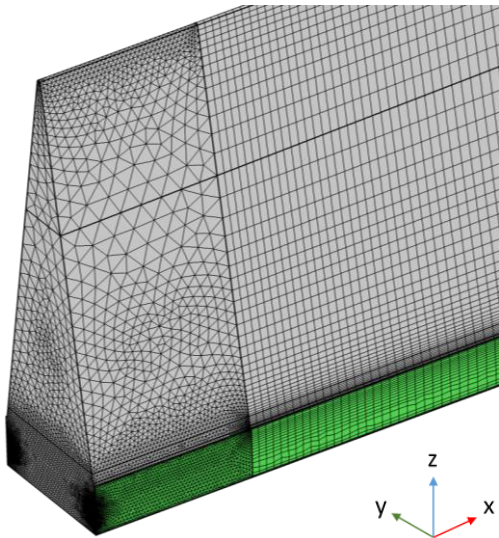


Abbildung 0.4: Diskretisierung des Medieneintritts einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors. Grün: Symmetrieebene und Medieneintritt

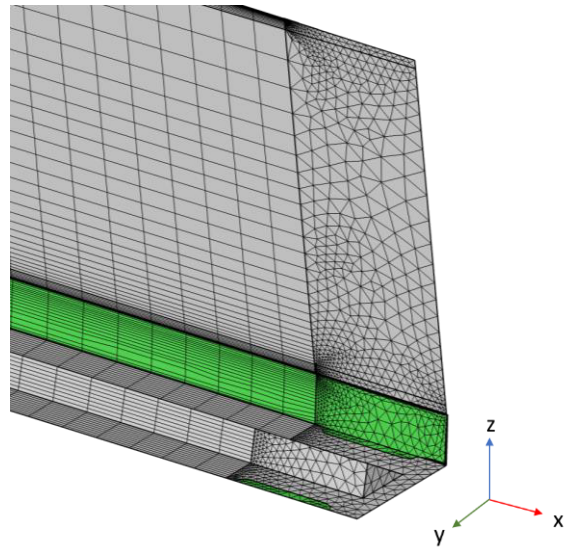


Abbildung 0.5: Diskretisierung des Mediumaustritts einer Zacke des Zick-Zack-Reaktors. Grün: Symmetrieebene und Mediumaustritt

A2.1.4 Lichtdistribution der künstlichen Beleuchtung

Die Lichtdistribution auf der projizierten horizontalen Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors sollte gleichmäßig ausfallen, um die homogene Verteilung der Sonne möglichst genau abzubilden. Bei Version 1 des Zick-Zack-Reaktors wurde die in Abbildung 0.6 dargestellte Lichtdistribution genutzt. Version 2 & 3 nutzten die in Abbildung 0.7 dargestellte Verteilung.

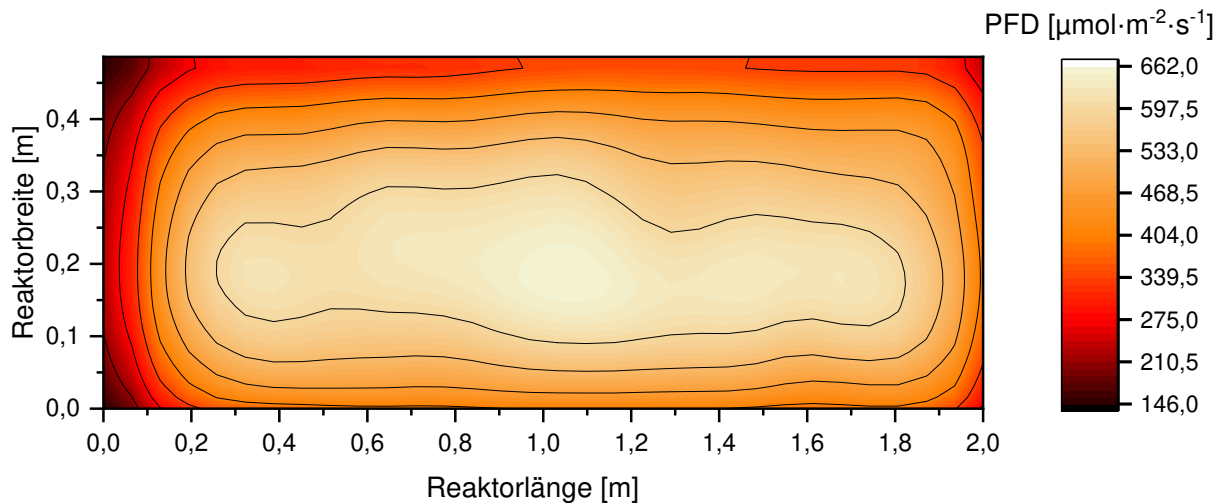


Abbildung 0.6: Verteilung der Photonflussdichte auf der Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors – Version 1&2, Lichtquelle: Array aus 108 LED-Birnen (Sygonix 28985, Sygonix GmbH, Nürnberg, Deutschland)

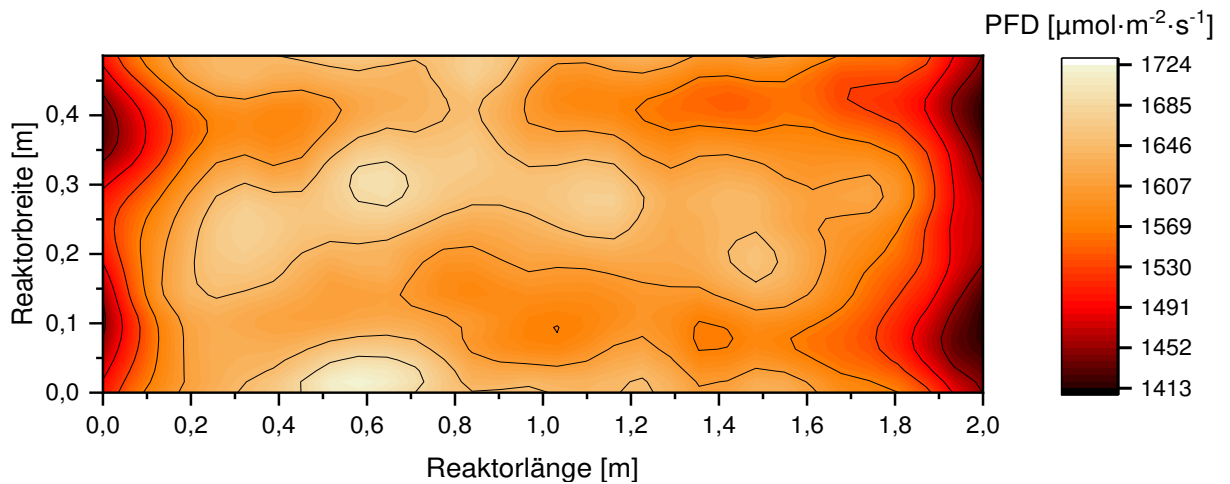


Abbildung 0.7: Verteilung der Photonflussdichte auf der Oberfläche des Zick-Zack-Reaktors – Version 3, Lichtquelle: Array aus 348 LED-Birnen (Philips MAS LEDspot CLA D 6-50W 840, Amsterdam, Niederlande)

A2.1.5 Pumpenkennlinien und Kenndaten

Im Folgenden werden die Pumpenkennlinien und Kenndaten der während dieser Arbeit genutzten Umwälzpumpen aufgeführt.

A2.1.5.1 Zentrifugalpumpe Verder Typ 2032

Die Zentrifugalpumpe Verder Typ 2032 wurde bei Version 2 des Zick-Zack-Reaktors als Bypass-Pumpe zur Durchströmung eines Membrankontaktors verwendet.

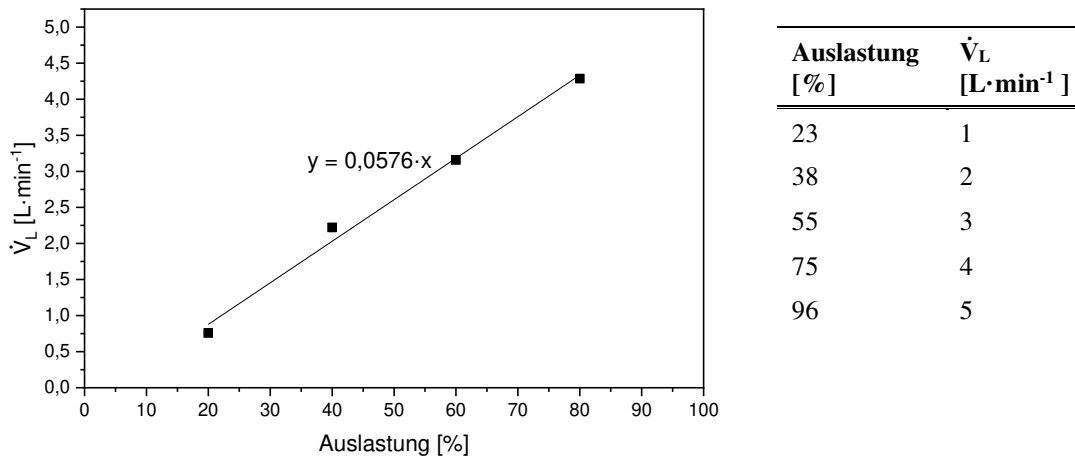
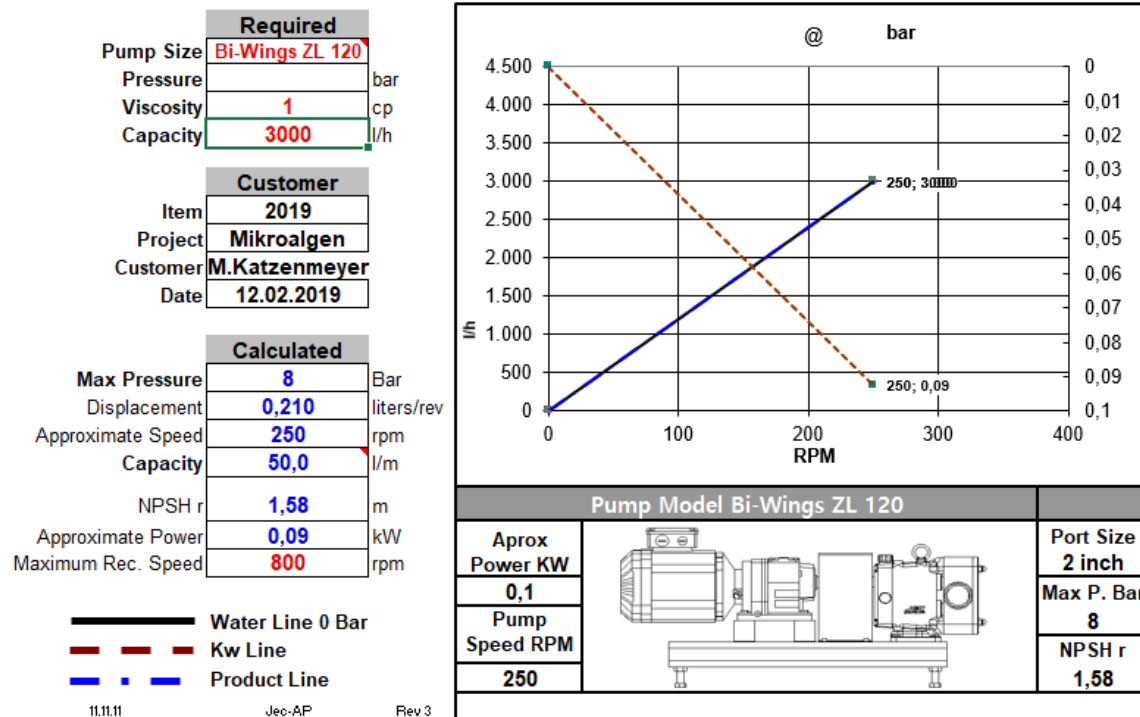
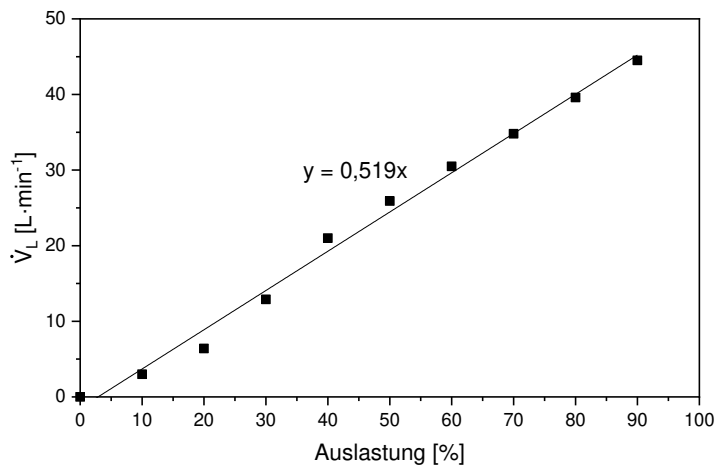


Abbildung 0.8: Pumpenkennlinie der Zentrifugalpumpe Verder Typ 2032

A2.1.5.2 Kreiskolbenpumpe AL 120-021-8

Die Kreiskolbenpumpe AL 120-021-8 wurde bei Version 3 des Zick-Zack-Reaktors als Umwälzpumpe genutzt. Die Pumpe ersetzte die Zentrifugalpumpe Red Dragon 3 Mini.



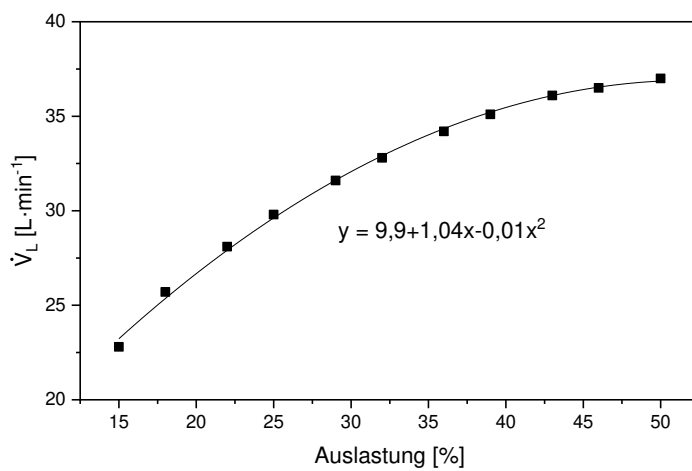


Auslastung [%]	\dot{V}_L [L·min ⁻¹]
29	15
39	20
48	25
58	30
67	35
77	40
87	45

Abbildung 0.9: Pumpenkennlinie und Kenndaten der Kreiskolbenpumpe AL 120-021-8

A2.1.5.3 Zentrifugalpumpe Red Dragon 3 Mini

Die Zentrifugalpumpe Red Dragon 3 Mini wurde in Version 1 & 2 des Zick-Zack-Reaktors als Umwälzpumpe genutzt.



Auslastung [%]	\dot{V}_L [L·min ⁻¹]
15	23
22	28
29	32
36	34
43	36
50	37

Abbildung 0.10: Pumpenkennlinie der Zentrifugalpumpe Red Dragon 3 Mini

A2.2 Ionenchromatographie

A2.2.1 Zusammensetzung der Messstandards

Die Messstandards wurden jeweils aus Stocklösungen mit Konzentrationen um $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Jede Charge konnte geringfügig abweichen. Das Pipettier-Schema musste demensprechend angepasst werden.

Kationenstandards

Tabelle 0.4: Zusammensetzungen der Kationen-Standardlösungen für die Ionenchromatographie

Standard	1 [mg·L ⁻¹]	2 [mg·L ⁻¹]	3 [mg·L ⁻¹]	4 [mg·L ⁻¹]	5 [mg·L ⁻¹]
Mg	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
K	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
NH ₄	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
Ca	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Na	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0

Anionenstandards

Tabelle 0.5: Zusammensetzungen der Anionen-Standardlösungen für die Ionenchromatographie

Standard	1 [mg·L ⁻¹]	2 [mg·L ⁻¹]	3 [mg·L ⁻¹]	4 [mg·L ⁻¹]	5 [mg·L ⁻¹]	6 [mg·L ⁻¹]	7 [mg·L ⁻¹]
Cl	1,00	10,01	25,03	50,05	75,08	100,10	150,15
NO ₃	1,00	9,95	24,88	49,75	74,63	99,50	149,25
PO ₄	1,00	10,01	25,03	50,05	75,08	100,10	150,15
SO ₄	0,10	0,50	5,01	20,04	40,08	60,12	80,16

A2.3 Wellenlängenspektren der LED-Einheiten

In den folgenden Abbildungen wird die relative Lichtintensität auf der Oberfläche der jeweiligen beleuchteten Reaktoren über die Wellenlänge dargestellt. Die Messung erfolgte bei den für die Kultivierung genutzten Photonenflussdichten. Bei mehreren genutzten Photonenflussdichten wurde ein Mittelwert gebildet. Die Ebene der Messung entsprach der bestrahlten Reaktorwand. Die hier abgebildeten Wellenlängenspektren wurden zur Berechnung der mittleren Energie der emittierten Photonen E_{hv} genutzt.

Abbildung 0.11: 1000 mL Schüttelkolben, genutzt als Vorkultur-Reaktor für Kultivierungen im Zick-Zack-Reaktor.

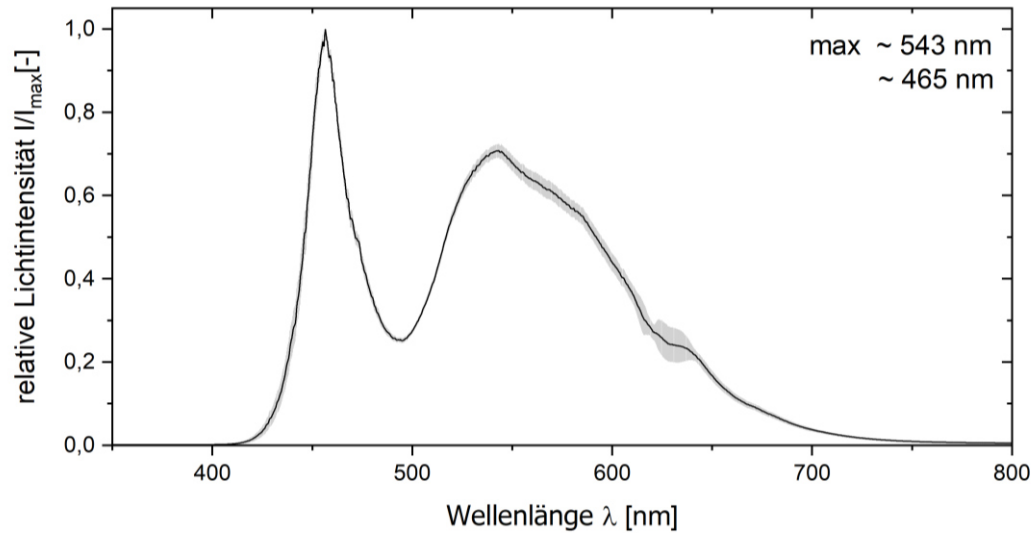


Abbildung 0.11: normiertes Wellenlängenspektrum der LED-Beleuchtungseinheit von 1000 mL Schüttelkolben

Abbildung 0.12: 500 mL Schüttelkolben, genutzt für die Stammhaltung und Vorkultur-Reaktor für MIDI-Platten.

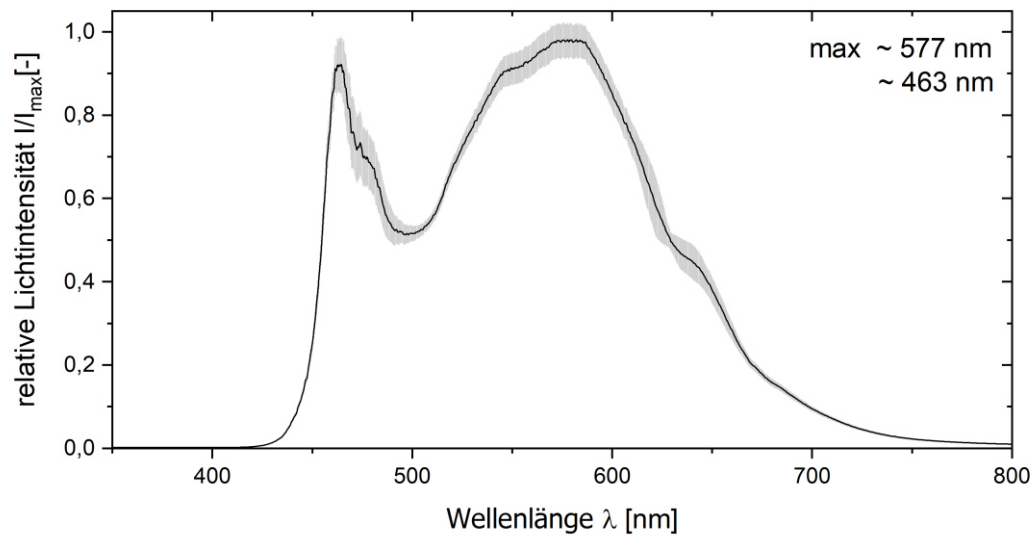


Abbildung 0.12: normiertes Wellenlängenspektrum der LED-Beleuchtungseinheit von 500 mL Schüttelkolben

Abbildung 0.13: LED-Panel Version 1 des Zick-Zack-Reaktors Version 1

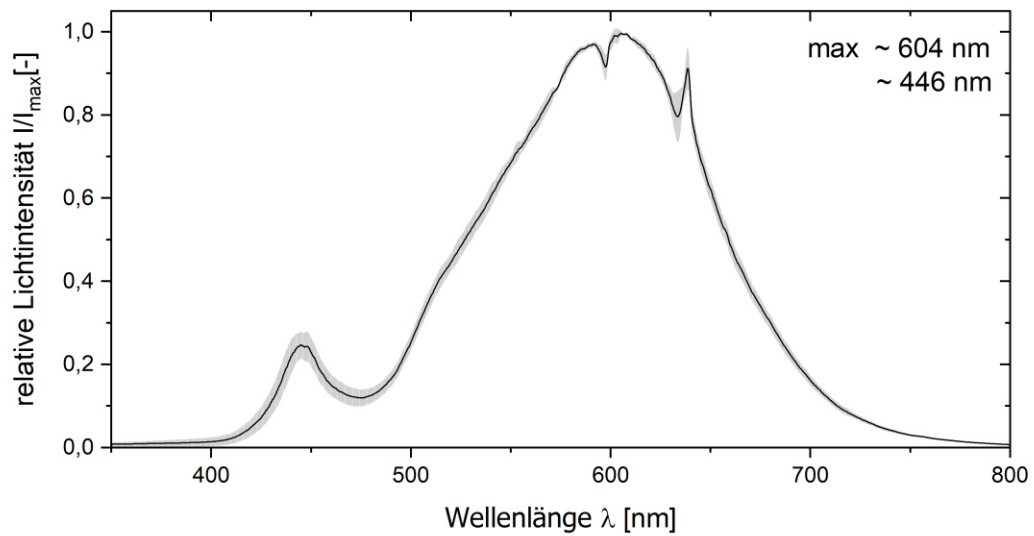


Abbildung 0.13: normiertes Wellenlängenspektrum der ersten Version der LED-Beleuchtungseinheit des Zick-Zack-Reaktors

Abbildung 0.14: MIDI-Plattenreaktoren, genutzt für die Lichtsprünge und Temperaturversuche in Kapitel 4.1

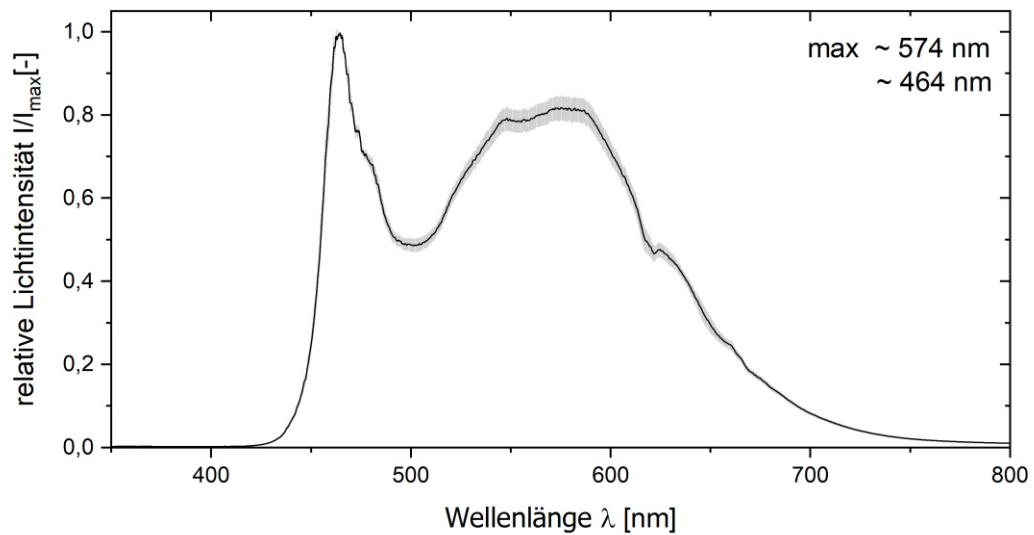


Abbildung 0.14: normiertes Wellenlängenspektrum der LED-Beleuchtungseinheit eines MIDI-Plattenreaktors

A2.4 Absorptionsspektrum *Chlorella vulgaris*

Das Absorptionsspektrum wurde mit einem Spektrometer mit Quarzglaszuvette (2 mm Spaltweite) aufgenommen. Die Biotrockenmassekonzentration wurde von 0,32 – 10,34 g·L⁻¹ variiert.

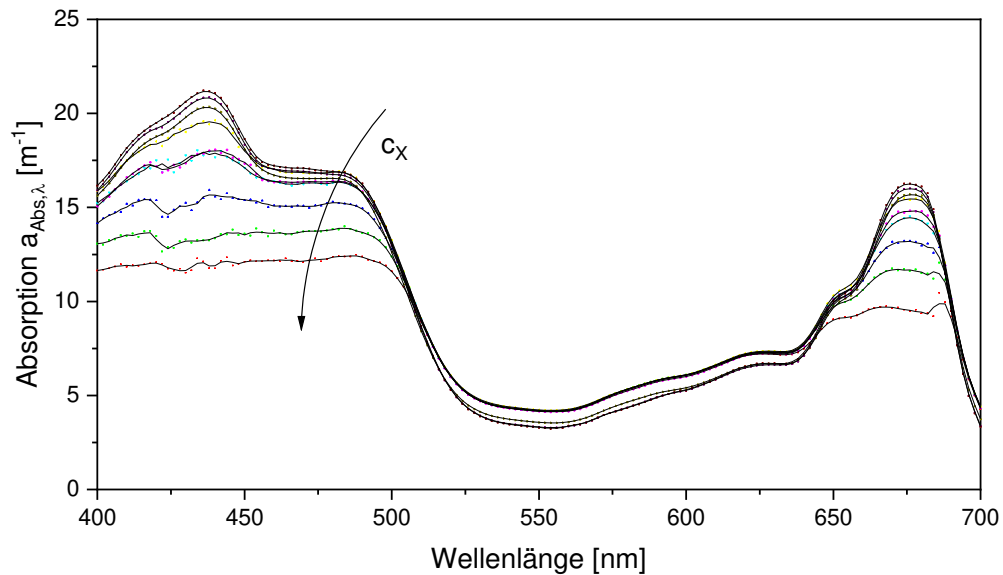


Abbildung 0.15: Absorptionsspektrum von *C. vulgaris*

Das Spektrum wurde mit Daten von Röttgers et al. abgeglichen. Sie arbeiteten mit ungebleichten und gebleichten Mikroalgen und konnten den Verlauf der dargestellten Messung mit den zwei Schultern zwischen 400 – 500 nm und 640 – 680 nm reproduzieren [192].

A2.5 Matlab Simulink Modell MIDI-Plattenreaktoren

A2.5.1 Block Reaktor

```
function [sys,x0,str,ts] = reactor(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0, D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);  
switch flag,  
case 0,  
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0, D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);  
case 1,  
    sys=mdlDerivatives(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0, D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);  
case 3,  
    sys=mdlOutputs(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0, D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);  
case {2, 4, 9}; %unused flags  
otherwise  
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);  
end  
%  
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0,  
D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);  
sizes = simsizes;  
sizes.NumContStates = 3;
```

```

sizes.NumDiscStates = 0;
sizes.NumOutputs    = 6;
sizes.NumInputs     = 6;
sizes.DirFeedthrough = 0;
sizes.NumSampleTimes = 1;
sys = simsizes(sizes);

%Initialize Starch
c_S_0 = q_S_0*c_X_0;

%Initialize active dry biomass
c_X_act_0 = c_X_0 - c_S_0;

x0 = [c_X_act_0 c_S_0 c_NH3_0];
str = [];
ts = [0 0];

function sys=mdlDerivatives(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0, D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);

% input of specific rates from data bus
r_X = u(1); %Specific growth rate [1/h]
r_S = u(2); %Starch accumulation rate [g/L/h]
r_NH3 = u(3); %NH3 fixation rate [1/h]
D = u(6); %dilution rate [1/h]

% state variables
c_X_act = x(1); %active biomass concentration [g/L]
c_S_acc = x(2); %accumulated starch concentration [g/L]
c_NH3 = x(3); %NH3 concentration [g/L]

% Reactor balances
c_X_dot = r_X * c_X_act - D * c_X_act;
c_S_dot = r_S * c_X_act - D * c_S_acc;
c_NH3_dot = -r_NH3 * c_X_act + D * c_NH3_feed - D * c_NH3;

% output
sys(1) = c_X_dot;
sys(2) = c_S_dot;
sys(3) = c_NH3_dot;

function sys=mdlOutputs(t,x,u,flag, c_X_0, c_NH3_0, D_R,c_NH3_feed,I_0,V_R,q_S_0);

% Concentration reactor
c_X_act = x(1); %active dry biomass [g/L]
c_S_acc = x(2); %starch [g/L]
c_NH3 = x(3); %NH3 [g/L]

% calculation of cell dry matter
c_X = c_X_act + c_S_acc; %bio dry matter [g/L]

% calculation of quota
q_S = c_S_acc/c_X; %starch quota [g/g]
q_P = (0.5*c_X_act)/c_X; %protein quota [g/g]

% output
sys(1) = c_X; %cell dry weight [g/L]
sys(2) = c_S_acc; %accumulated starch concentration [g/L]
sys(3) = c_NH3; %NH3 concentration [g/L]
sys(4) = q_S; %starch quota [g/g]
sys(5) = q_P; %protein quota [g/g]
sys(6) = D_R; %light path

```

A2.5.2 Block Chloroplast

```

% Calculates limiting kinetic steps as response to concentrations and light intensity

function [sys,x0,str,ts] = chloroplast(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2,
p_CO2,y_s_hv,tau_Chla,q_Chla_0);

switch flag,

case 0,
[sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2,
p_CO2,y_s_hv,tau_Chla,q_Chla_0);

case 1,
sys=mdlDerivatives(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2, p_CO2,y_s_hv,tau_Chla,q_Chla_0);

case 3,
sys=mdlOutputs(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2, p_CO2,y_s_hv,tau_Chla,q_Chla_0);

case {2, 4, 9}; %unused flags

otherwise
error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

function [sys,x0,str,ts] = mdlInitializeSizes(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2, p_CO2, y_s_hv,
tau_Chla, q_Chla_0);

sizes = simsizes;
sizes.NumContStates = 1;
sizes.NumDiscStates = 0;
sizes.NumOutputs = 10;
sizes.NumInputs = 7;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1;
sys = simsizes(sizes);

x0 = [q_Chla_0]; %Chlorophyll a initial
str = [];
ts = [0 0];

function [sys,x0,str,ts] = mdlDerivatives(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2,
p_CO2,y_s_hv,tau_Chla,q_Chla_0);
c_X = u(1); %bio dry matter [g/L]
D_R = u(6); %reactor depth [m]
I_N = u(7); %light intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]

q_Chla = x(1);

%light integration
sigma_X = 4.269*(-0.0000808*I_N+0.0512)+0.05912;
d_l = [0:0.01*D_R:D_R];
I_local = I_N.*exp(-sigma_X.*c_X.*1000.*d_l); %Local Light Intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]
I_av = sum(I_local)/length(I_local); %averaged light intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]
I_trans = I_N*exp(-sigma_X*c_X*1000*D_R); %Transmitted light intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]

%Chlorophyll acclimation kinetics

% rate konstant
k_Chla = 1/tau_Chla;

% linear regression
q_Chla_acc = -0.000076*I_N+0.048;
q_Chla_acc = -0.0001453*I_av+0.0508;

% first order kinetics

```

```

%dq_Chla_dt      = k_Chla*(q_Chla_acc-q_Chla);

% logistic approach
k_Chla_log      = (k_Chla*q_Chla)/q_Chla_acc;
dq_Chla_dt      = (k_Chla_log)*(q_Chla_acc-q_Chla);

sys(1)          = dq_Chla_dt;

function [sys,x0,str,ts] = mdlOutputs(t,x,u,flag, r_s_max, k_CO2, p_CO2,y_s_hv,tau_Chla,q_Chla_0);
c_X             = u(1);      %bio dry matter [g/L]
c_S_acc         = u(2);      %accumulated starch [g/L]
c_NH3           = u(3);      %NH3 [g/L]
q_S             = u(4);      %starch quota [g/g]
q_P             = u(5);      %protein quota [g/g]
D_R             = u(6);      %reactor depth [m]
I_N             = u(7);      %light intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]

q_Chla         = x(1);

sigma_X         = 4.269*(q_Chla)+0.05912;
d_l            = [0:0.01*D_R:D_R];
I_local        = I_N.*exp(-sigma_X.*c_X.*1000.*d_l);      %Local Light Intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]
I_av           = sum(I_local)/length(I_local);             %averaged light intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]
I_trans        = I_N*exp(-sigma_X*c_X*1000*D_R);          %Transmitted light intensity
[ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]
%production rates and photon absorption
r_s_max        = y_s_hv * sigma_X * 250 * 3600 * 10^(-6); %assumption with blackman kinetics
[g/g/h]

% local Production and Absorption
r_I_abs_local  = ((sigma_X) .* I_local .* 3600 .* 10.^(-6)); %Absorbed Photons [mol/g/h]
r_c_S_local    = (min(r_s_max,(r_I_abs_local .* y_s_hv))); %Local starch production [g/g/h]

% average Production and Absorption
r_c_S_avg      = sum(r_c_S_local)/length(r_c_S_local); %Average starch production
r_I_abs_avg    = sum(r_I_abs_local)/length(r_I_abs_local); %Average absorbed photons

% output
sys(1)         = c_X; %dry biomass [g/L]
sys(2)         = c_S_acc; %accumulated starch [g/L]
sys(3)         = c_NH3; %NH3 concentration [g/L]
sys(4)         = q_S; %starch quota [g/g]
sys(5)         = q_P; %protein quota [g/g]
sys(6)         = q_Chla; %Chlorophyll a quota [g/g]
sys(7)         = I_trans; %transmitted light [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]
sys(8)         = r_c_S_avg; %specific starch production chloroplast [g/g/h]
sys(9)         = r_I_abs_avg; %absorbed photons [ $\mu\text{mol}/\text{g}/\text{h}$ ]
sys(10)        = I_av; %average light intensity [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ]

```

A2.5.3 Block Cytoplasm

```

function [sys,x0,str,ts] = cytoplasm(t,x,u,flag, y_X_S, r_NH3_max, k_NH3, e_N_X, r_X_max, K_M,
m_s);

switch flag,

    case 0,
        [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes(t,x,u,flag, y_X_S, r_NH3_max, k_NH3, e_N_X, r_X_max,K_M,
m_s);

    case 3,
        sys=mdlOutputs(t,x,u,flag, y_X_S, r_NH3_max, k_NH3, e_N_X, r_X_max, K_M, m_s);

    case {1, 2, 4, 9},% unexpected flags

    otherwise
        error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

```

```

end

function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes(t,x,u,flag, y_X_S, r_NH3_max, k_NH3, e_N_X, r_X_max,
K_M, m_s);

sizes = simsizes;
sizes.NumContStates = 0;
sizes.NumDiscStates = 0;
sizes.NumOutputs = 4;
sizes.NumInputs = 10;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1;
sys = simsizes(sizes);

x0 = [];
str = [];
ts = [0 0];

function sys=mdlOutputs(t,x,u,flag, y_X_S, r_NH3_max, k_NH3, e_N_X, r_X_max, K_M, m_s);

% input signals from kinetics
c_NH3 = u(3); %NH3 [g/L]
q_S = u(4); %starch quota [g/g]
q_Chla = u(6);
r_c_S_avg = u(8); %specific starch production chloroplast [g/g/h]

M_N = 14; %[g/mol]
M_NH3 = 17; %[g/mol]

% NH3 Assimilation Kinetics
r_NH3 = r_NH3_max*(c_NH3/(k_NH3+c_NH3));

% Maximum growth rate dependent on NH3 assimilation
r_X_max_N = (M_N/M_NH3)*(1/e_N_X)*r_NH3;

% Growth rate Michaelis menten kinetics
r_X = r_X_max * (q_S)/(K_M+(q_S)); %[1/h]

if q_S <= 0.1
    r_X = 0.0;
end

r_X = min(r_X, r_X_max, r_X_max_N);
r_X_S = r_X *(1/y_X_S); %[g/g/h]
r_S_acc = r_c_S_avg - r_X_S - m_s; %[g/g/h]

% output
sys(1) = r_X; % specific growth rate [1/h]
sys(2) = r_S_acc; % specific starch accumulation rate [1/h]
sys(3) = r_NH3; % NH3 uptake [1/h]
sys(4) = q_Chla; % Chlorophyll a quota [1/h]

```

A3 Ergebnisse

A3.1 Zick-Zack-Reaktor

A3.1.1 Zick-Zack-Reaktor – Strömung und Durchmischung

Für die CFD-Simulation wurden Volumenströme gewählt, die der minimalen, mittleren und maximalen Auslastung der Pumpe entsprechen. Die daraus resultierenden Geschwindigkeiten im Kultivierungsraum v_R und Mischzeiten t_m sind in Tabelle 0.6 aufgeführt.

Tabelle 0.6: Übersicht der Volumenströme \dot{V}_L , mittlere Geschwindigkeiten v_R und Mischzeiten der Umwälzung t_m mit einer Mischgüte von $\pm 5\%$ bei unterschiedlichen Pumpleistungen des Zick-Zack-Reaktors Version 1

Auslastung Pumpe [%]	\dot{V}_L [L·min ⁻¹]	v_R [m·s ⁻¹]	t_m [min]
1	22,8	0,015	2,23
50	32,8	0,022	1,82
99	37	0,024	1,55

Die visuelle Analyse lieferte einen Eindruck über die Strömungsverhältnisse. Eine Seitenansicht des Reaktors ist in Abbildung 0.16 dargestellt. Die Grafik zeigt die Verfärbung des Reaktors bei minimaler Pumpleistung zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Zum ersten Zeitpunkt ist klar eine Rückvermischung zu erkennen.



Abbildung 0.16: Mit Phenolphthalein und einem pH-Shift visualisierte Strömung längs des Zick-Zack-Reaktors; Durchmischung einer Lamelle bei Sekunde 4, 15 und 40. $\dot{V}_L = 22,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\bar{v}_L = 0,015 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Bei der in Abbildung 0.17 dargestellten Sicht auf den Kultivierungsraum wird eine ungleichmäßige Durchströmung der Zacken erkennbar. Die äußeren Zacken werden schneller durchströmt. Es bildet sich ein V-Profil aus.



Abbildung 0.17: Mit Phenolphthalein und einem pH-Shift visualisierte Strömung des Zick-Zack-Reaktors von oben

A3.1.1.1 Parameter CFD-Simulation

Die für die CFD-Simulation genutzten mittleren Geschwindigkeiten und Turbulenzvariablen sind in Tabelle 0.7 in Abhängigkeit des Umwälzvolumenstroms \dot{V}_L aufgelistet.

Tabelle 0.7: Gemittelte Strömungsgeschwindigkeiten und Turbulenzvariablen des Mediums im Kultivierungsraum des Zick-Zack-Reaktors, \dot{V}_L : Umwälzvolumenstrom, $u_{R,in}$: Eintrittsgeschwindigkeit des Mediums, u_R : mittlere Geschwindigkeit des Mediums im Kultivierungsraum, ϵ : isotrope Dissipationsrate, k : turbulente kinetische Energie, η : dynamische Viskosität des Mediums bei 25 °C

\dot{V}_L [L·min ⁻¹]	$u_{R,in}$ [m·s ⁻¹]	u_R [m·s ⁻¹]	ϵ [m ² ·s ⁻³]	k [m ² ·s ⁻²]	η [Pa·s]
22,8	1,22	0,0178	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	$4,966 \cdot 10^{-3}$
32,8	1,58	0,0261	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$5,59 \cdot 10^{-5}$	$5,472 \cdot 10^{-3}$
37	1,96	0,0296	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{-5}$	$5,689 \cdot 10^{-3}$

A3.1.2 Zick-Zack-Reaktor – Stofftransport

A3.1.2.1 K_{La} -Wert Bestimmungen Zick-Zack-Reaktor

In Tabelle 0.8 sind die k_{La} -Werte der Oberflächenbegasung (Reaktor Version 1) und Membranbegasung (Reaktor Version 3) bei Variation der Fluid- und Gasvolumenströme dargestellt.

Tabelle 0.8: Vergleich der volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten k_{La} der Begasungssysteme des Zick-Zack-Reaktors bei Variation des Gasvolumenstroms \dot{V}_G und des Fluidvolumenstroms \dot{V}_L (VE-Wasser, 25 °C, $V_R = 50$ L)

Begasungsart	\dot{V}_G [L·min ⁻¹]	\dot{V}_L [L·min ⁻¹]	k_{La} -Wert [h ⁻¹]
Oberfläche	2	23	0,8
Oberfläche	4	23	1,0
Oberfläche	8	23	1,2
Oberfläche	2	37	1,1
Oberfläche	4	37	1,4
Oberfläche	8	37	1,8
Membran	8	20	18,8
Membran	10	20	21,7
Membran	12	20	22,9
Membran	8	30	26,5
Membran	10	30	27,2
Membran	12	30	27,8

A3.1.3 Zick-Zack-Reaktor – Druckverlustbestimmungen

Die hydraulischen Systemdrücke nach Pumpe p_{nP} , vor Pumpe p_{vP} und nach Membrankontaktoren p_{nMK} in Abhängigkeit des Volumenstroms werden in Abbildung 0.18 dargestellt.

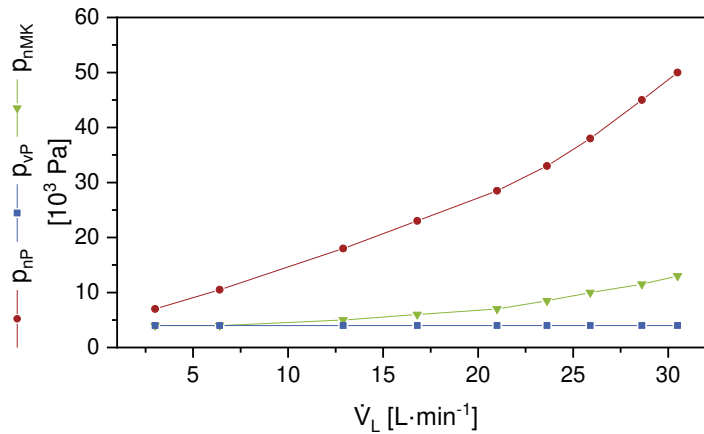


Abbildung 0.18: Hydraulische Druckverluste während des Betriebs des Zick-Zack-Reaktors in Abhängigkeit des Volumenstroms, p_{nP} : Druckverlust nach Pumpe, p_{vP} : Druckverlust vor Pumpe, p_{nMK} : Druckverlust nach Membrankontaktor

Abbildung 0.19 gibt die pneumatischen Systemdrücke vor den Membrankontaktoren p_{vMK} , nach den Membrankontaktoren p_{nMK} und über den Membrankontaktor Δp_{MK} in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms mit und ohne angeschlossene Oberflächenbegasung wieder.

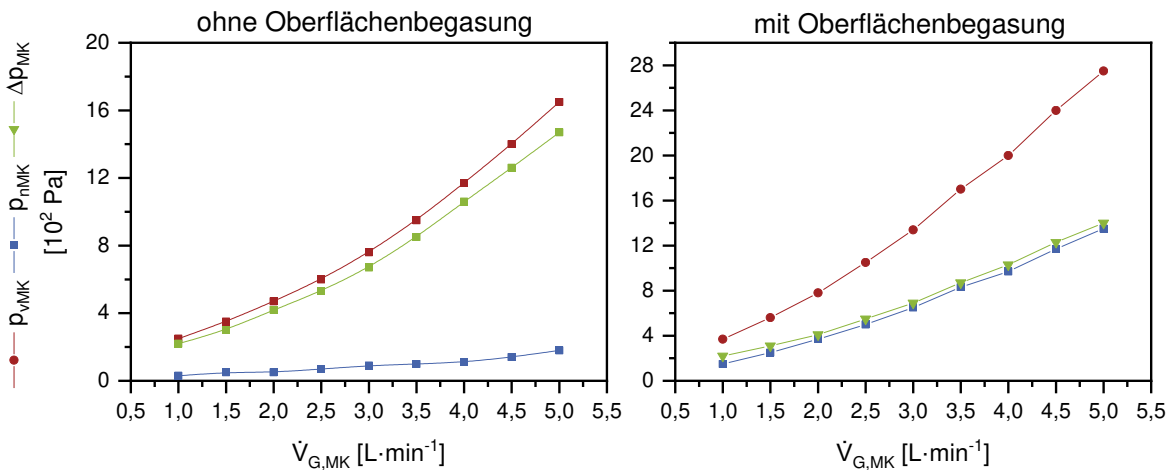


Abbildung 0.19: Pneumatischen Systemdrücke während des Betriebs des Zick-Zack-Reaktors mit und ohne Oberflächenbegasung, p_{vMK} : Systemdruck vor Membrankontaktor, p_{nMK} : Systemdruck nach Membrankontaktor, Δp_{MK} : Druckverlust über den Membrankontaktor

A3.1.4 Zick-Zack-Reaktor – Kultivierungen

A3.1.4.1 Version 1: Oberflächenbegast – Freiland

Die in Abbildung 0.20 dargestellte Kultivierung fand im September 2017 am Freilandstandort des Instituts für Bioverfahrenstechnik in Eggenstein-Leopoldshafen statt.

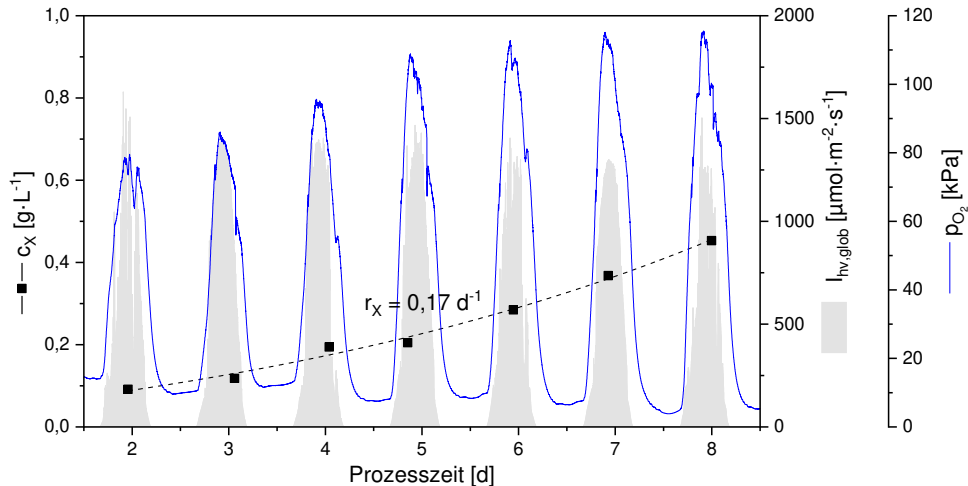


Abbildung 0.20: Freiland-Kultivierung von *C. vulgaris* im Zick-Zack-Reaktor am Standort Eggenstein-Leopoldshafen im September 2017, c_x : Biotrockenmassekonzentration, μ : Wachstumsrate, $I_{hv, glob}$: Globalstrahlung, p_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck

Dargestellt ist ein Ausschnitt der ersten Tage der Kultivierung. Die Biotrockenmasse steigt innerhalb von einer Woche um weniger als $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Der Sauerstoff im Medium steigt schon bei diesen geringen Biotrockenmassen auf überkritische Werte und gast infolgedessen aus.

A3.1.4.2 Version 2: Membrankontaktor im Bypass – Indoor

Eine weitere Kultivierung mit einem Membrankontaktor als Begasungseinheit im Bypass, entsprechend Version 2 des Zick-Zack-Reaktors, ist in Abbildung 0.21 dargestellt. Es ergibt sich eine volumetrische Produktivität $P_{X,V} = 0,376 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Ab Tag 6 ist die obere Grenze der optischen p_{O_2} -Sonde erreicht.

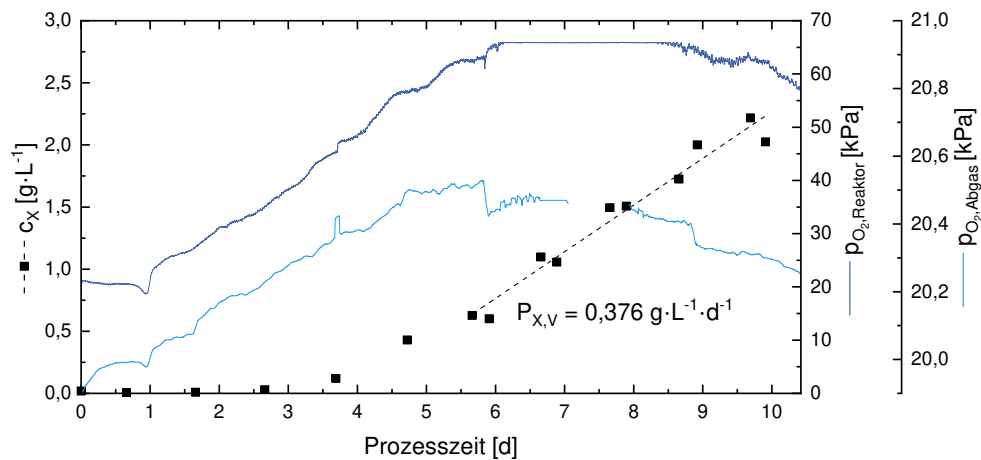


Abbildung 0.21: Kultivierung von *C. vulgaris* im Zick-Zack-Reaktor - Version 2 c_x : Biotrockenmassekonzentration, $P_{X,V}$: volumetrische Produktivität, $p_{O_2, Reaktor}$: Sauerstoffpartialdruck in der Algensuspension, $p_{O_2, Abgas}$: Sauerstoffpartialdruck im Abgas; Betriebsparameter: $I_{hv,0} = 500 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; $0,125 \text{ vvm}$; $pH = 7,5$; $T = 25 \text{ }^\circ$; $\dot{V}_{Bypass} = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

A3.1.4.3 Pigmentverlauf Zick-Zack-Reaktor Kultivierung Version 3

In Abbildung 0.22 ist der Pigmentverlauf der in Kapitel 4.3.5 beschriebenen Kultivierung mit vier Membranoxygenatoren dargestellt. Der spezifische Chla-Gehalt steigt in Folge der dichter werdenden Kultur bis zu der Erhöhung von $I_{hv,0}$ auf $1500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ an und fällt dann aufgrund der höheren Photonenverfügbarkeit von Tag 8 an ab.

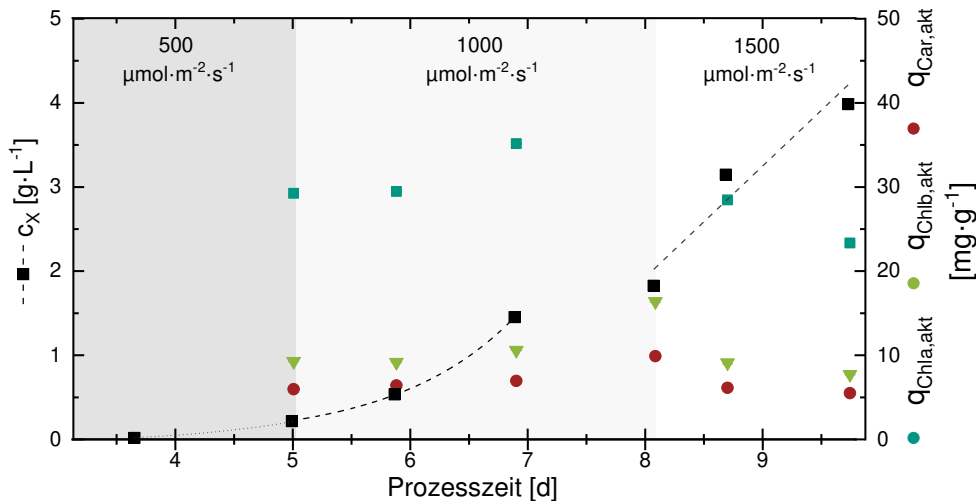


Abbildung 0.22: Pigmentanteile über die Prozesszeit einer Kultivierung von *C. vulgaris* im Zick-Zack-Reaktor behandelt in Kapitel 4.3.5, c_x : Biotrockenmassekonzentration, $q_{\text{Chla,akt}}$, $q_{\text{Chlb,akt}}$ und $q_{\text{Car,akt}}$: auf die aktive Biotrockenmasse bezogener Chlorophyll a-, Chlorophyll b- und Carotenoidgehalt

A3.2 MIDI-Plattenreaktoren

Nachfolgend finden sich eine Charakterisierung der MIDI-Plattenreaktoren sowie Diagramme zu weiteren Lichtsprüngen aus Kapitel 4.1.2.

A3.2.1 Charakterisierung der MIDI-Plattenreaktoren

A3.2.1.1 Korrelation des k_{La} -Werts mit der Begasungsrate

Der k_{La} -Wert ist bei Flachplattenreaktoren hauptsächlich von der Begasungsrate abhängig. In Abbildung 0.23 ist der k_{La} -Wert mehrerer Messungen über den Volumenstrom des Zugases aufgetragen. Der k_{La} -Wert ist näherungsweise linear mit dem Faktor 3,11 abhängig von der Begasungsrate. Die Streuung der einzelnen Werte ist hauptsächlich auf die zeitlich veränderliche Blasengrößenverteilung (A3.2.1.2) zurückzuführen.

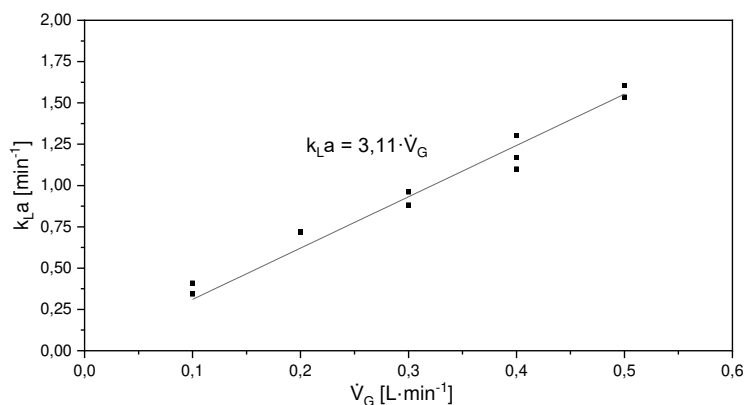


Abbildung 0.23: Volumetrische Stoffübergangskoeffizienten (k_{La}) der MIDI-Plattenreaktoren bei Variation der Begasungsrate V_G

A3.2.1.2 Blasengrößenverteilung im Verlauf einer Kultivierung

Nach Autoklavierung und Befüllung des Reaktors entstehen durch die gesinterte PTFE-Membran zunächst Blasen mit einem Durchmesser von 3 – 10 mm. Im laufenden Betrieb reduziert sich der Blasendurchmesser und die Blasengrößenverteilung auf Blasengrößen von ca. 0,5 – 3 mm. In Abbildung 0.24 sind exemplarische Aufnahmen zu Beginn, nach 12 h und nach 24 h zu sehen.

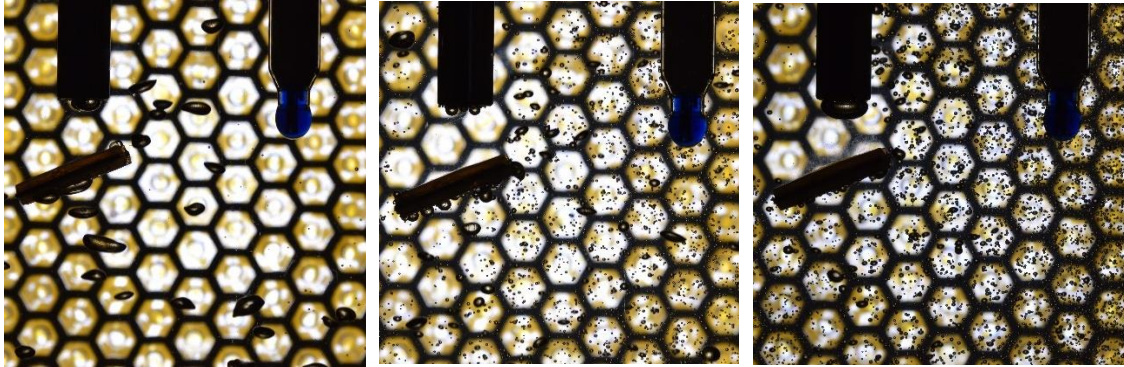


Abbildung 0.24: Blasengrößenverteilung in einem MIDI-Plattenreaktor nach Befüllung, 12 h und 24 h bei 0,4 vvm und 25 °C

A3.2.1.3 Korrelation der Photonenflussdichte vor dem Reaktor und im Reaktor

In Abbildung 0.25 ist die lineare Abhängigkeit der Photonenflussdichte im PAR-Bereich vor dem Reaktor zu der Photonenflussdichte im Reaktor dargestellt. Die Messung wurde an mehreren Messpositionen vor der Scheibe des Reaktors und an der Scheibe im Reaktor unter 25 °C temperiertem Wasser orthogonal zur Lichtquelle durchgeführt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang von $I_{hv,R} = 0,79 \cdot I_{hv,vR}$.

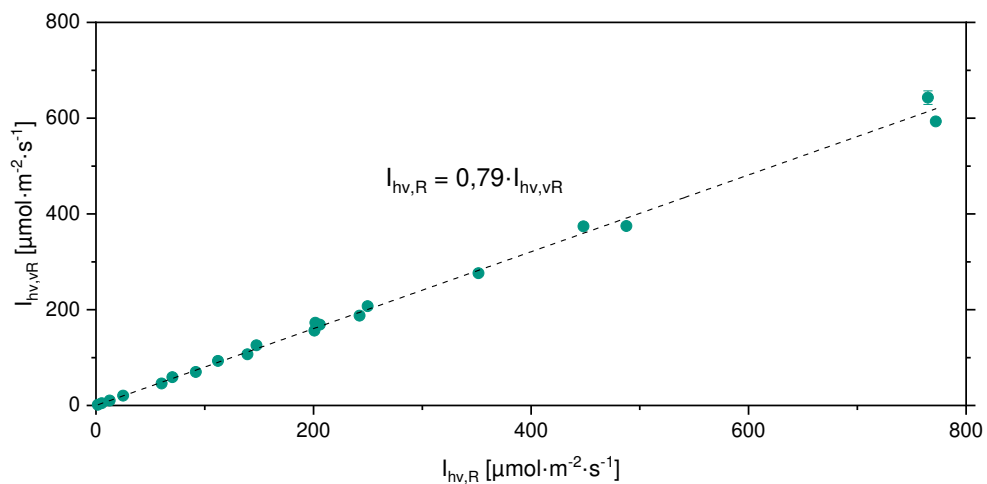


Abbildung 0.25: Korrelation der Photonenflussdichte vor dem Reaktor $I_{hv,vR}$ und im Reaktor $I_{hv,R}$. Messbedingungen: VE-Wasser bei 25 °C

A3.2.2 Ergänzende Diagramme zu den Lichtsprüngen aus Kapitel 4.1.2

Im Folgenden werden die Diagramme, aus denen die Zeitkonstanten für die Kohlenhydrat-, Protein- und Pigmentanpassungen extrahiert wurden, aufgeführt.

Lichtsprung 200-50-200

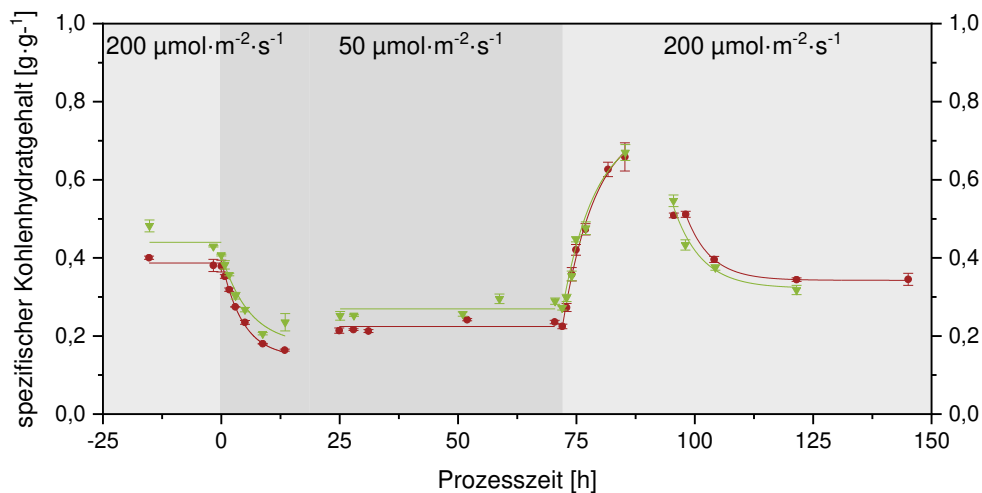


Abbildung 0.26: Änderung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (\bullet \blacktriangledown) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25°C ; $\text{pH} = 7,5$; $0,25 \text{ vvm}$; $2\% \text{ CO}_2$; $2,5x \text{ P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

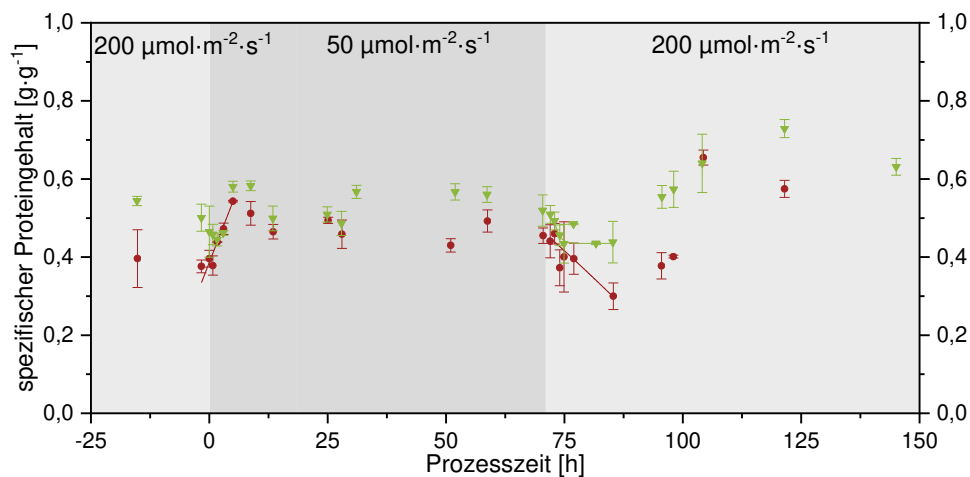


Abbildung 0.27: Änderung des Proteingehalts von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf $50 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (\bullet \blacktriangledown) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25°C ; $\text{pH} = 7,5$; $0,25 \text{ vvm}$; $2\% \text{ CO}_2$; $2,5x \text{ P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

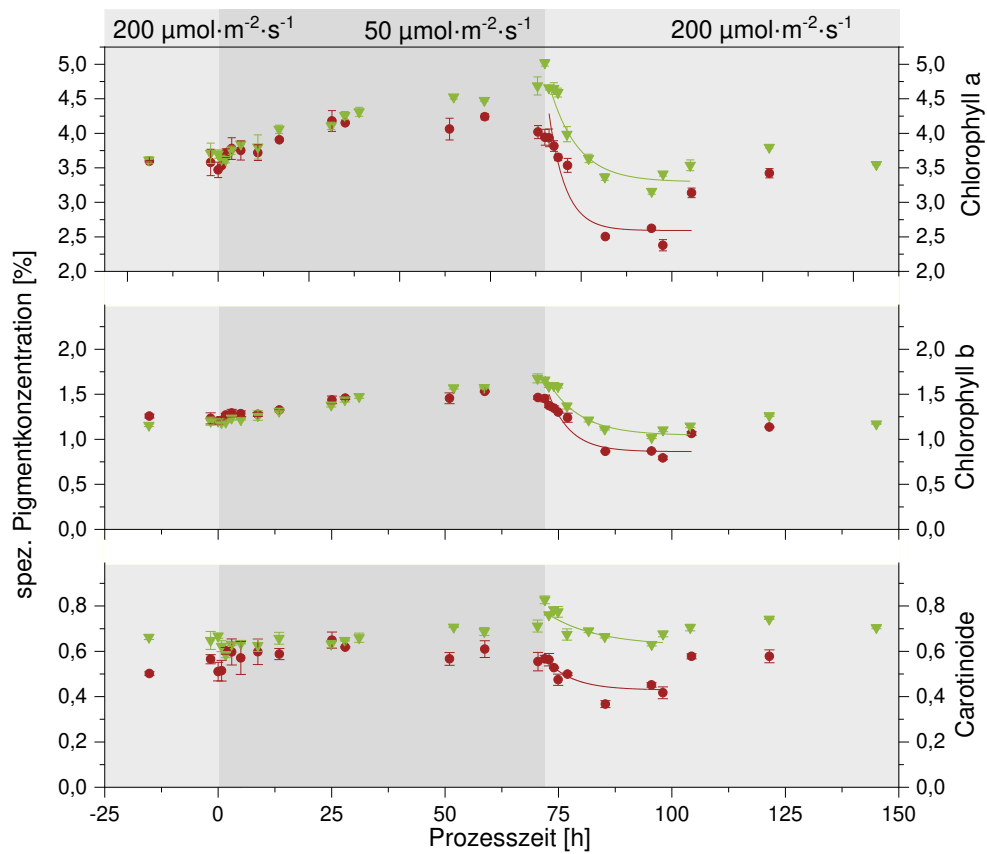


Abbildung 0.28: Änderung der Gehalte an Chlorophyll a/b und Carotenoiden in *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonendichte von 200 auf 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (●▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

Lichtsprung 200-0-200

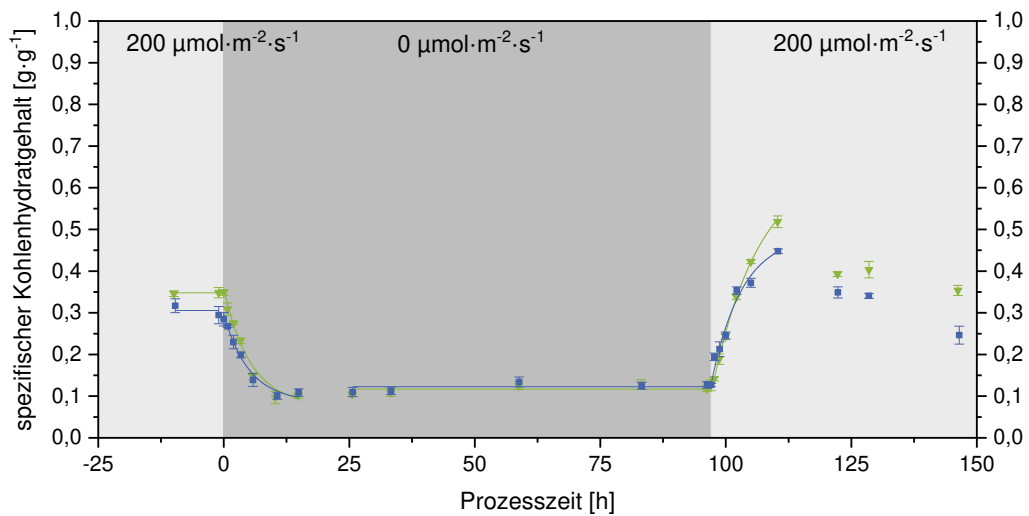


Abbildung 0.29: Änderung des Kohlenhydratgehalt von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf $0 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,5$; $0,25 \text{ vvm}$; 2 \% CO_2 ; $2,5\text{x P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

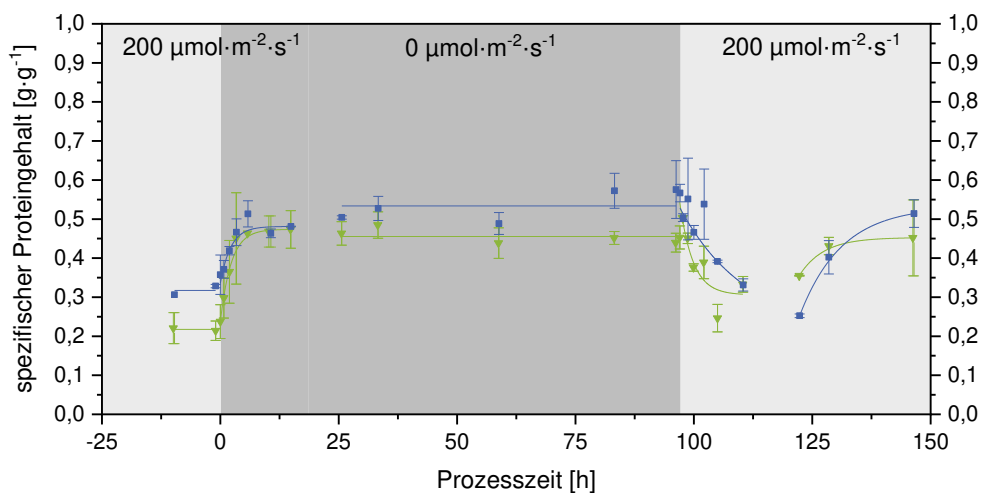


Abbildung 0.30: Änderung des Proteingehalts von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonenflussdichte von 200 auf $0 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,5$; $0,25 \text{ vvm}$; 2 \% CO_2 ; $2,5\text{x P-Medium}$, Luminostat-Betrieb

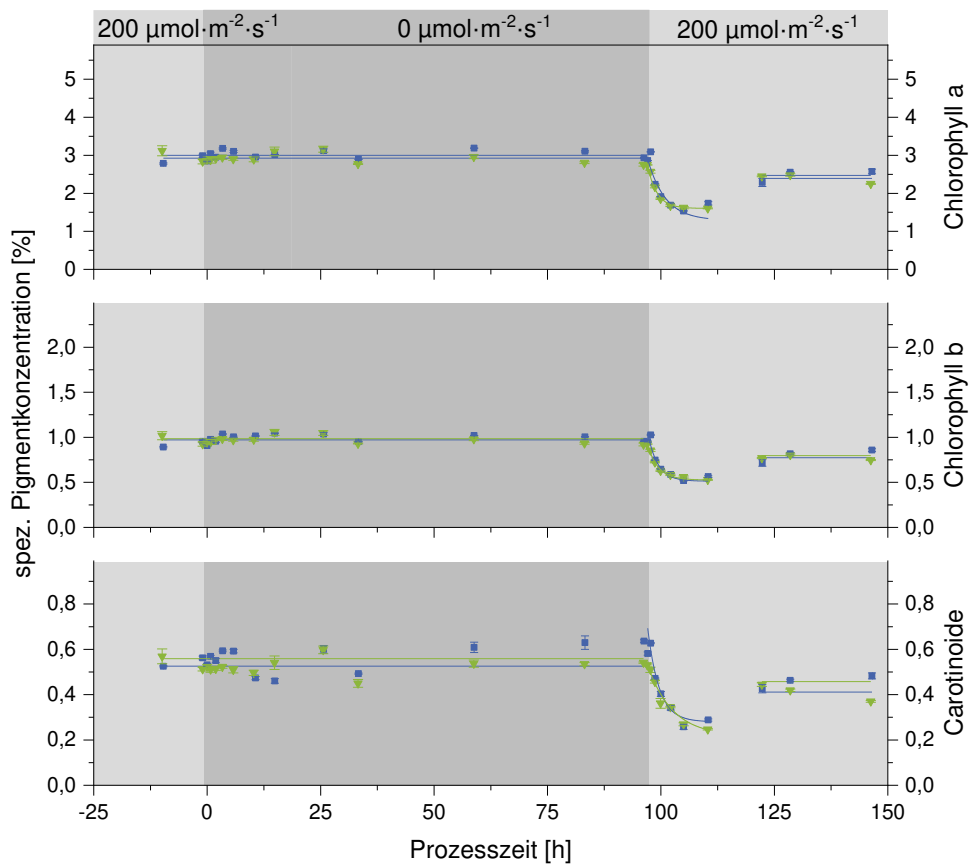


Abbildung 0.31: Änderung der Gehalte an Chlorophyll a/b und Carotenoiden in *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonendichte von 200 auf 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

Lichtsprung 500-200-500

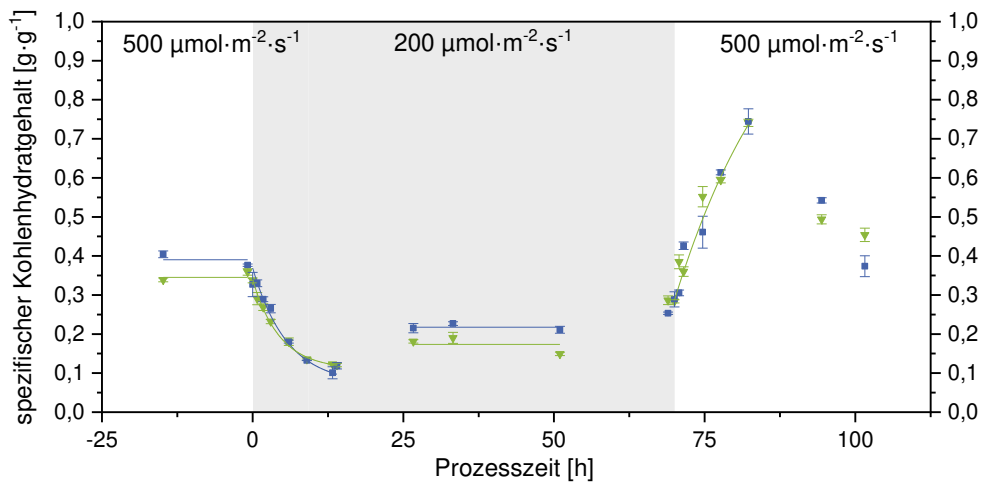


Abbildung 0.32: Änderung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonendichte von 500 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

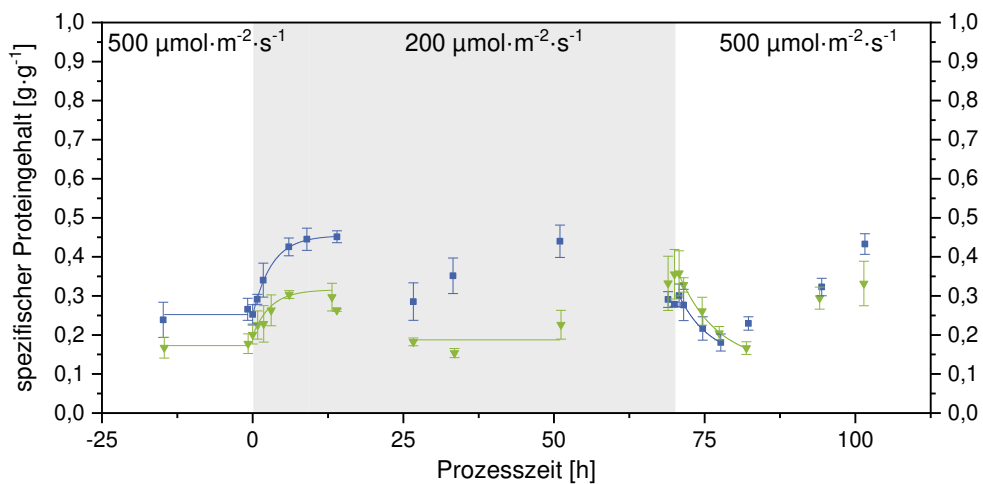


Abbildung 0.33: Änderung des Proteingehalts von *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonendichte von 500 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

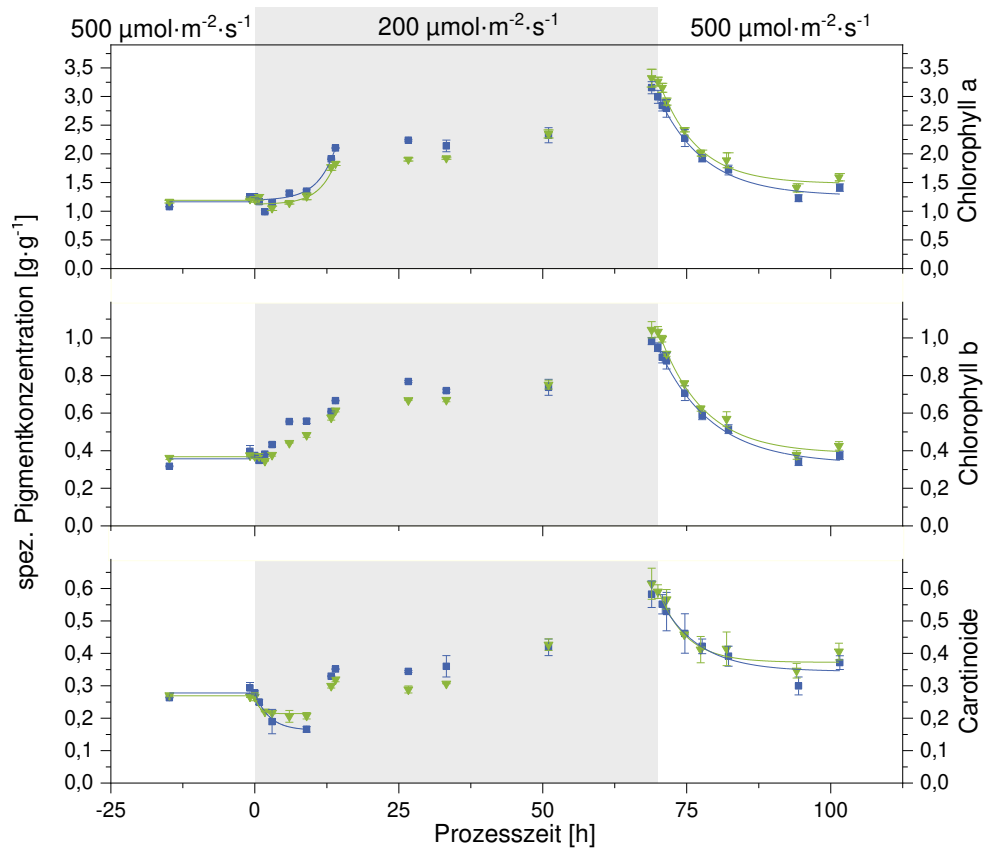


Abbildung 0.34: Änderung der Gehalte an Chlorophyll a/b und Carotenoiden in *C. vulgaris* nach abrupter Änderung der Photonendichte von 500 auf 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und vice versa in parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (dargestellt sind MW + SD) Betriebsparameter: 25 °C; pH = 7,5; 0,25 vvm; 2 % CO₂; 2,5x P-Medium, Luminostat-Betrieb

A3.2.3 Simulation weiterer Lichtsprünge

Lichtsprung 500 – 200 – 500

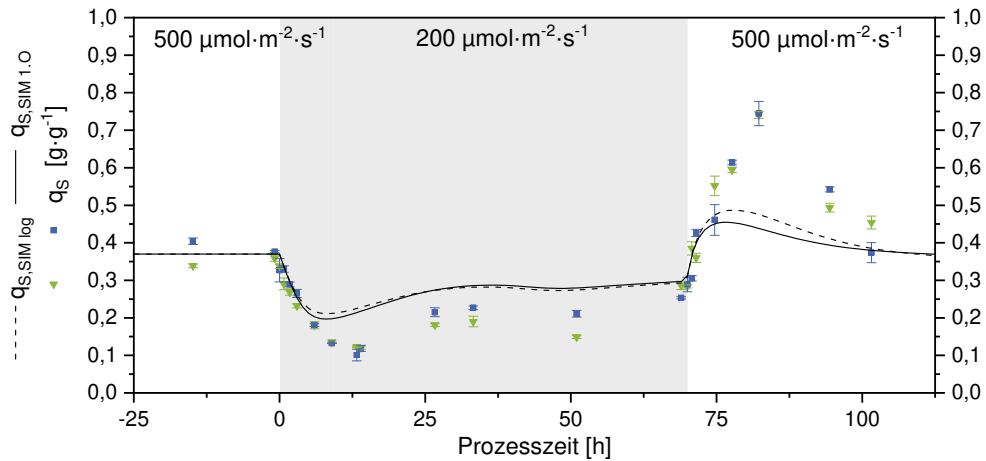


Abbildung 0.35: Modellierung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 500 – 200 – 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{s,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{s,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus zwei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (Kapitel 4.1.2) (dargestellt sind MW + SD)

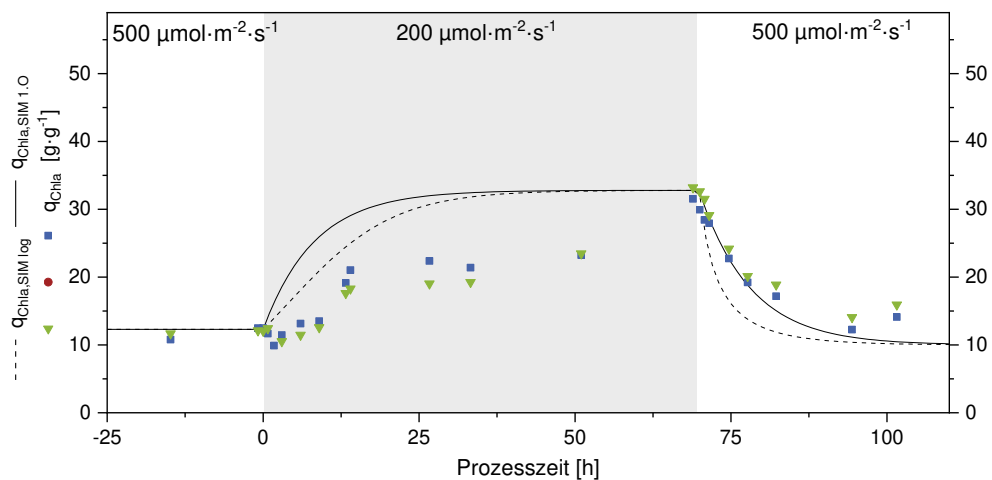


Abbildung 0.36: Modellierung des Chlorophyll a-Gehalts von *C. vulgaris* über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 500 – 200 – 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{Chla,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{Chla,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus zwei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (■▼) (Kapitel 4.1.2) (dargestellt sind MW + SD)

Lichtsprung 200 – 50 – 200

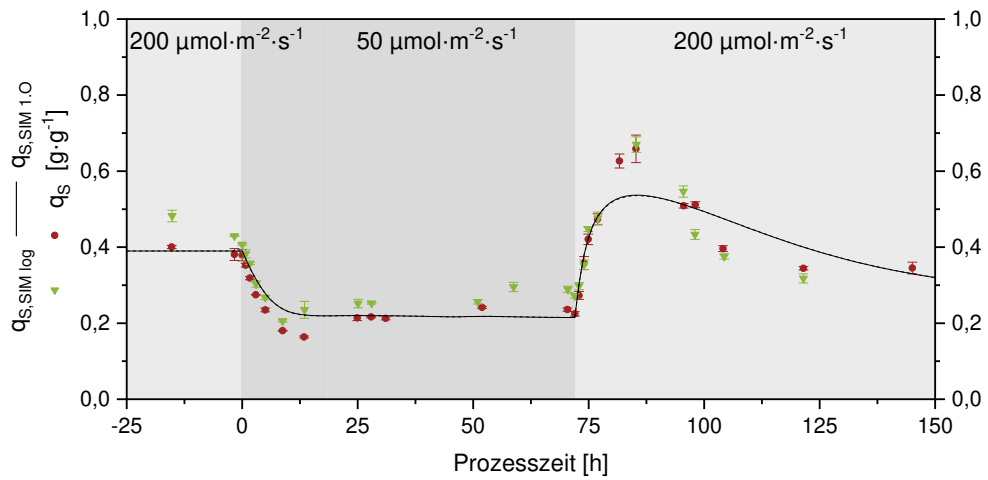


Abbildung 0.37: Modellierung des Kohlenhydratgehalts von *C. vulgaris* über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 200 – 50 – 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{s,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{s,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus zwei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (\bullet , \blacktriangledown) (Kapitel 4.1.2) (dargestellt sind MW + SD)

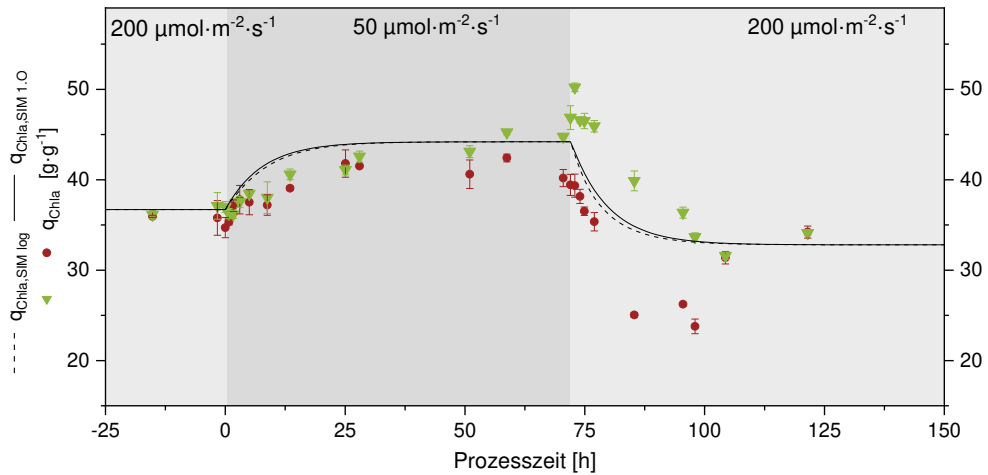


Abbildung 0.38: Modellierung des Chlorophyll a-Gehalts von *C. vulgaris* über die Prozesszeit bei einem Lichtsprung 200 – 50 – 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem Modell 1. Ordnung $q_{Chla,SIM 1.0}$ und einem logistischen Modell $q_{Chla,SIM log}$ sowie Abgleich mit empirisch ermittelten Daten aus drei parallel betriebenen MIDI-Plattenreaktoren (\bullet , \blacktriangledown) (Kapitel 4.1.2) (dargestellt sind MW + SD)

A3.3 Tagesversuch Juli 2016 – FP-PE-Reaktor

In Abbildung 0.39 ist die Photonenflussdichte über den Tagesverlauf und die Höhe des Reaktors aufgetragen. Zwischen den Zwei Maxima ist die Mittagslücke um ca 13:30 Uhr zu erkennen.

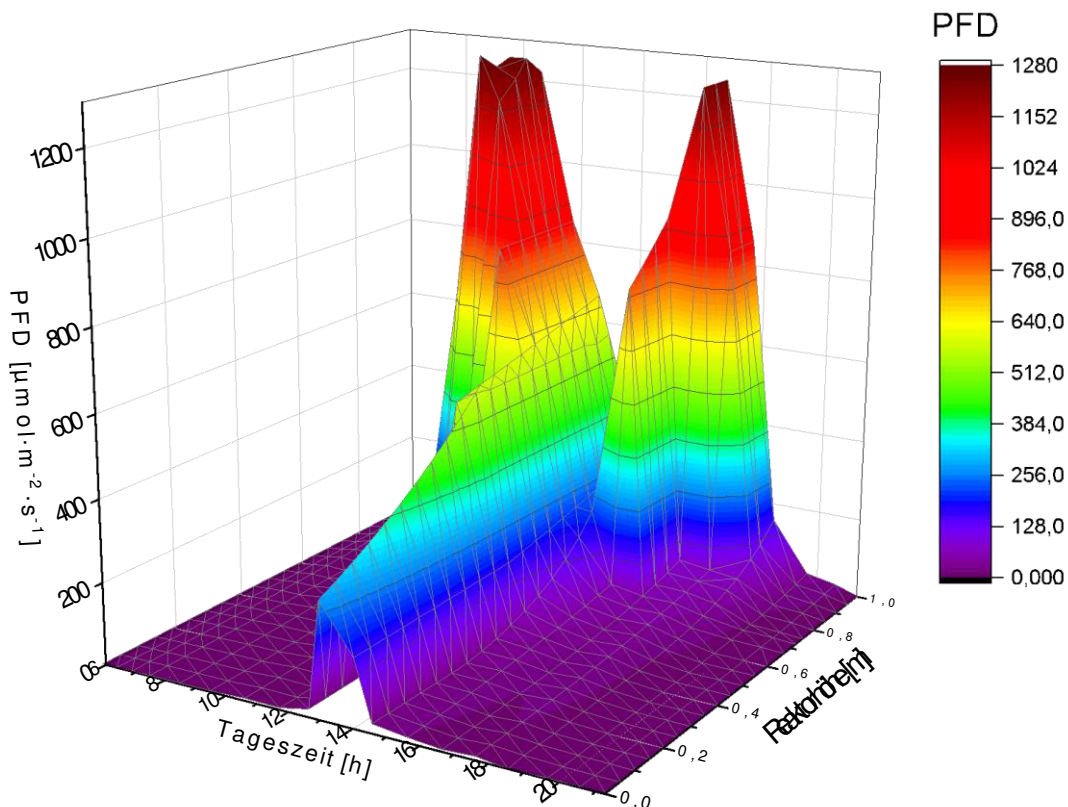


Abbildung 0.39: Verlauf der Photonenflussdichte (PFD) über die Tageszeit und die Reaktorhöhe der in Kapitel 4.1.4 behandelten Kultivierung im FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in Eggenstein Leopoldshafen

Die in Abbildung 0.40 dargestellte Ionenanalyse zeigt die wichtigsten Ionen der Makronährstoffe Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Keines der Elemente ist zum Versuchszeitpunkt limitierend.

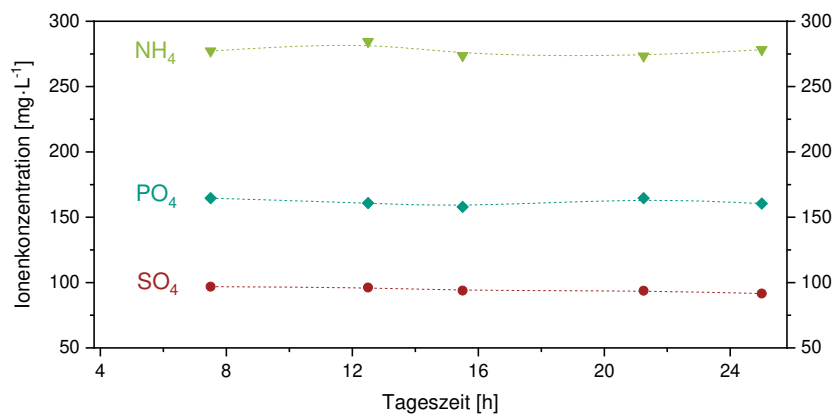


Abbildung 0.40: Ionenanalyse der Makronährstoffe des in Kapitel 4.1.4 dargestellten Tagesversuch im FP-PE Plattenreaktor am 27. Juli 2016 in Eggenstein Leopoldshafen

A3.4 Tagesversuch Oktober 2017 – FP500-Reaktor

Die im Folgenden beschriebene Kultivierung wurde am 15 Oktober 2017 auf dem Außengelände des Instituts für Bioverfahrenstechnik in Eggenstein-Leopoldshafen durchgeführt. Es wurden zwei FP_500 Reaktoren parallel beprobt. Der mit Index 20 gekennzeichnete Reaktor wurde bei Temperaturen über 20 °C konstant auf 20 °C gehalten. Der Reaktor mit Index 25 wurde analog bei 25 °C gehalten. Die wichtigsten Messdaten sind in Abbildung 0.41 dargestellt.

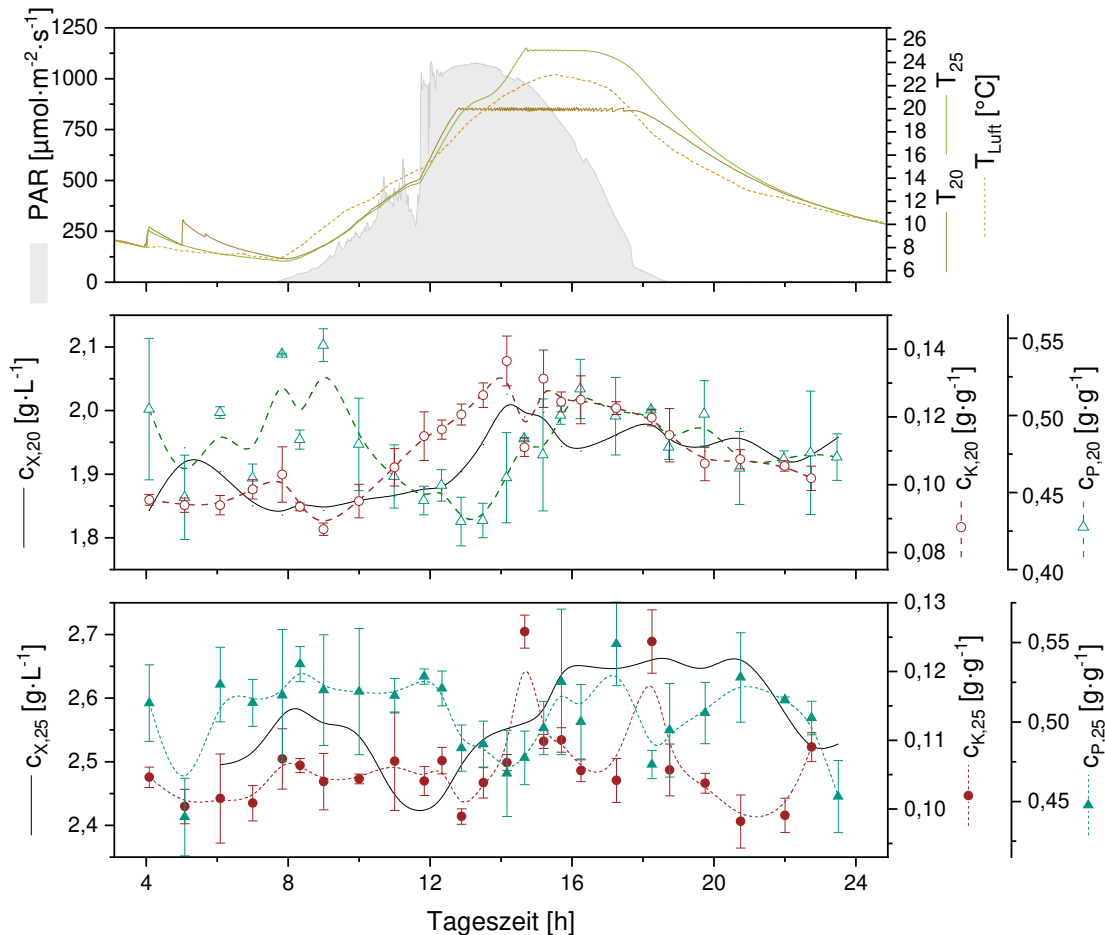


Abbildung 0.41: Kultivierung von *C. vulgaris* in zwei parallel betriebenen FP500-Reaktoren; gekühlt ab 20 °C bzw. 25 °C.

(pH = 7,5; 0,1 vvm; 0,5 – 2,5 % CO₂; 2,5x P-Medium)

Der Tag begann mit dichtem Nebel, der sich ab ca. 11:30 Uhr lichtete. Der restliche Tag war sonnig. Erreicht wurde eine maximale PFD von 1084 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Der Sonnenhöchststand war um 13:12 Uhr. Die Lufttemperatur lag mit maximal 23,4 °C unterhalb der maximalen Reaktortemperatur von 25 °C.

Der auf 20 °C temperierte Reaktor zeigt einen linearen Anstieg der Kohlenhydratkonzentration von 0,09 auf 0,13 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ von 9 – 14:30 Uhr. Die Proteinkonzentration verlief gegenläufig mit einer Abnahme von ca. 0,53 auf 0,43 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ um 14:00 Uhr, mit einer anschließenden Zunahme um 0,09 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf 0,52 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ um 16 Uhr. Die Kohlenhydratkonzentration sank ab 14:30 Uhr mit einer Rate von 0,004 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Ab 16 Uhr sank die Proteinkonzentration ebenfalls stetig um 0,007 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Biomassekonzentration schwankte bis um 12 Uhr um 1,85 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, stieg in der Zeit des Sonnenhöchststandes auf ca. 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ an und fiel zum Tagesende auf 1,95 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ab.

A3.5 Vergleichskultivierung FP1000 & FP-PE

In Abbildung 0.42 ist eine parallele Kultivierung eines FP-PE und eines FP1000. Die Reaktoren wurden einen Tag zuvor mit Medium befüllt und mit CO₂ (2,5%) begast. Am Tag der Inokulation wurden sie mit der gleichen Vorkultur beimpft. Der FP-PE hatte eine Lag-phase von über 5 Tagen, bevor er in eine exponentielle Phase mit $r_x = 0,8 \text{ d}^{-1}$ übergeht. Der FP1000 geht sofort in eine exponentielle Phase mit $r_x = 0,98 \text{ d}^{-1}$ über. Die volumetrischen Produktivitäten sind zwischen Tag 10 und 15 identisch. Nach Tag 15 fällt $P_{X,V}$ für den FP1000 mit 0,03 zu $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ geringer aus.

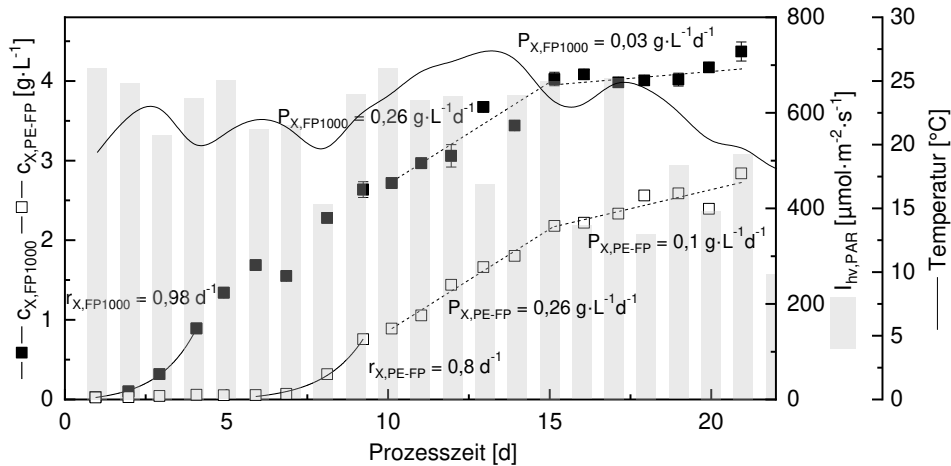


Abbildung 0.42: Gegenüberstellung zeitgleicher Kultivierungen in einem FP-PE und einem FP1000 Photobioreaktor

Der Verlauf der wichtigsten Ionen ist in Abbildung 0.43 dargestellt. Zwischen Tag 13 und 14 ist im FP1000 Sulfat aufgebraucht. Zwischen Tag 17 und 18 ist im FP1000 Phosphat aufgebraucht. Alle anderen Ionen sind in beiden Reaktoren bis zum Tag 20 im Überschuss vorhanden.

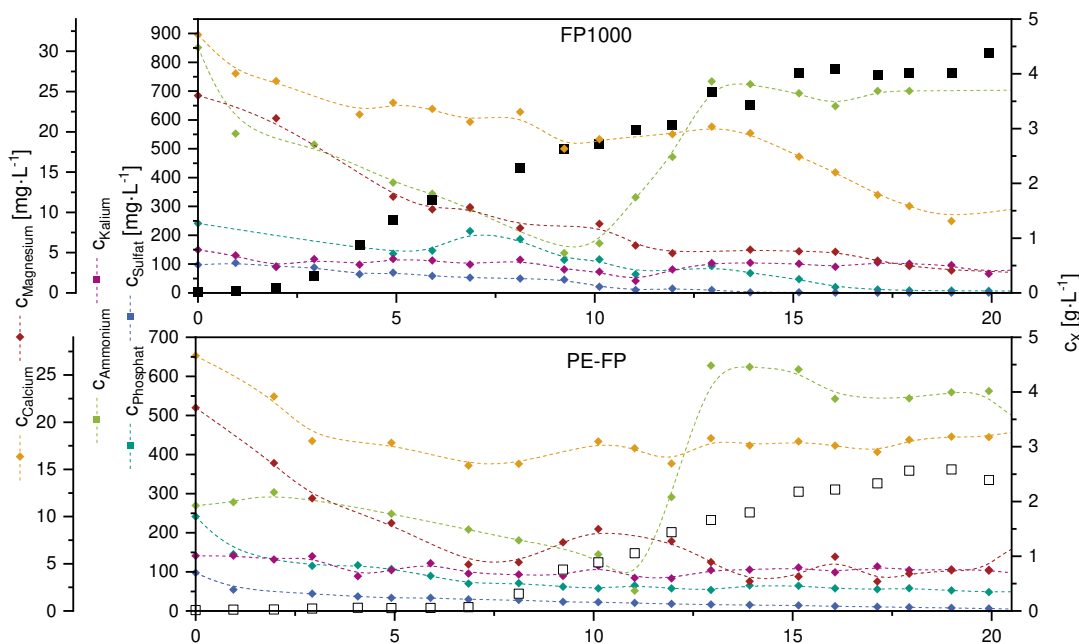


Abbildung 0.43: Verlauf der Ionenkonzentrationen c_i im Medium über die Prozesszeit einer parallelen Kultivierung von *C. vulgaris* in einem FP-PE und einem FP1000 Plattenreaktor c_x : Biotrockenmassekonzentration; Betriebsparameter: $\text{pH} = 7,5$; $0,1 \text{ vvm}$; $0,5 - 2,5 \%$ CO₂; $2,5x \text{ P-Medium}$

A3.6 Ergänzende Daten zur Sonnenverlaufssimulation

In Abbildung 0.44 ist der Reflexionsgrad von unpolarisiertem Licht in Abhängigkeit des Einfallswinkels für die Materialien PE und PMMA dargestellt.

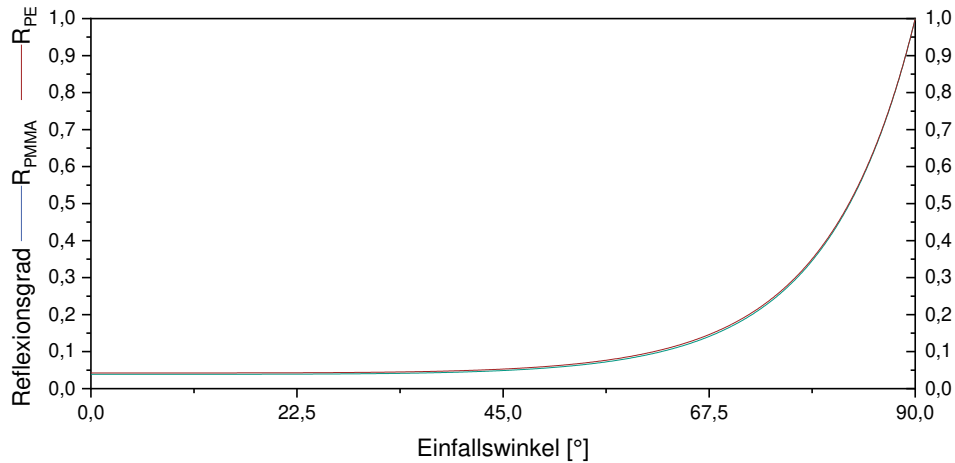


Abbildung 0.44: Reflexionsgrad von unpolarisiertem Licht bei 588 nm in Abhängigkeit des Einfallswinkels von PMMA und PE [193]

Die spektrale Verteilung der Solarstrahlung ist in Abbildung 0.45 dargestellt [17]. Hervorgehoben werden soll insbesondere die Energieverteilung zwischen PAR und NIR.

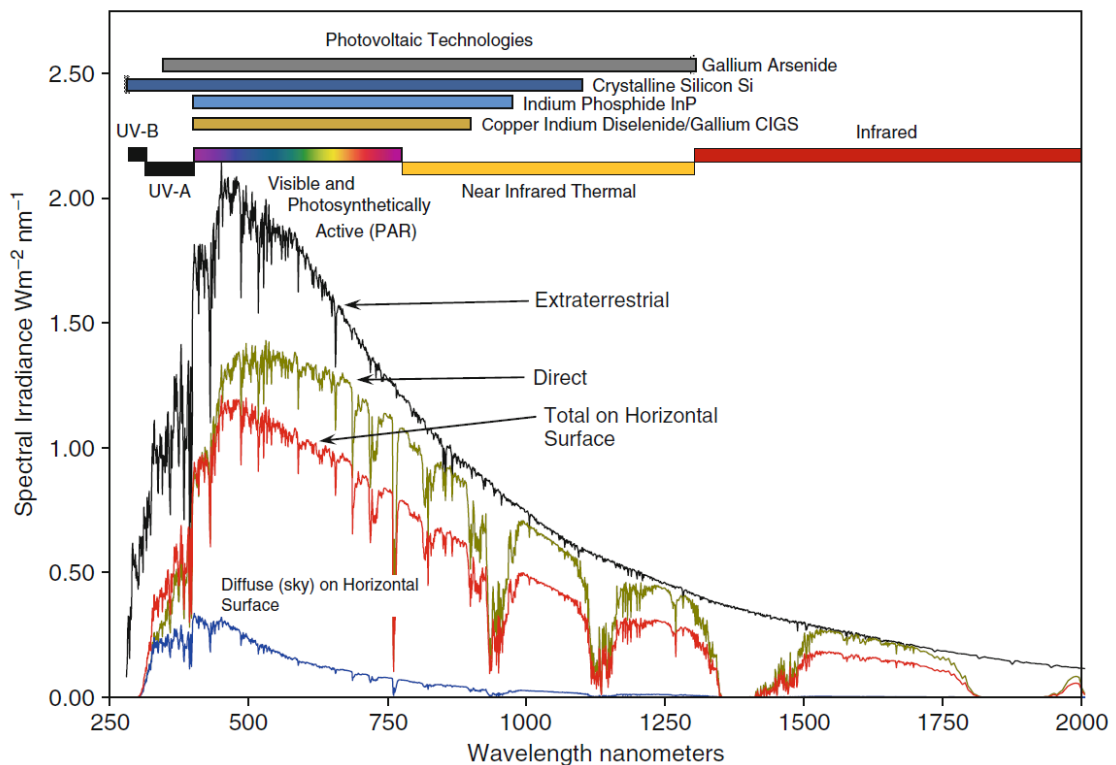


Abbildung 0.45: Spektrale Verteilung der Solarstrahlung (schwarz: extraterrestrisch, olive: direkt, rot: global horizontale Ebene, blau: diffus) aus Solar Energy von C. Richter et al. [17]